

氏 名	チャオ 喬	ホワン 歆
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)	
学位記番号	エネ博第70号	
学位授与の日付	平成15年3月24日	
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当	
研究科・専攻	エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻	
学位論文題目	Electrochemical Studies on Molten Fluoride Systems for Energy Conversion Related Applications (エネルギー変換への応用を目的とした、熔融フッ化物系に関する電気化学的研究)	
論文調査委員	(主査) 教授 伊藤靖彦 教授 片桐 晃 教授 尾形幸生	

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、エネルギー変換用機能性液体として種々の応用が期待されている「熔融フッ化物」について、電気化学の視点と方法論に基づいて研究をすすめる、熔融フッ化物中での「参照極の開発」、「水素電極反応の解明」、「酸化物イオンの電極挙動の解明」ならびに「Pd-希土類水素透過合金膜の形成」など多くの有用な知見を得た結果をまとめたものであり、全7章から成っている。

第1章は序論であり、エネルギー変換用機能性液体としての「熔融フッ化物」の次世代原子力、クリーンな水素エネルギーシステム、太陽熱エネルギー利用などの新規なエネルギー技術への応用の可能性を説明することにより、本研究の背景と目的を述べている。また、本論文の内容について総括的に説明している。

第2章では、フッ化物系に適用する新規な参照極としての(Au₂Na+Au)電極の開発について述べている。まず、熔融LiF-NaF-KF(773K)中で、Au電極を用いて電位走査法を用いて測定したところ、0.5 V(vs. K⁺/K)においてAu-Na合金の生成に起因するカソード電流ピークが観測された。0.3 Vで2時間の電解により試料を作成し、X線回折(XRD)を用いて分析した結果、Au₂Na合金が形成していることを見出した。また、開回路電位の経時変化測定の結果から、以下の平衡反応と平衡電位の対応関係を明らかにした。



さらに、773-860 Kの領域の種々の温度におけるAu₂Na合金の平衡電位の値から、Au₂Na合金の熱力学量を求めた。その結果を用いて、各温度でのAu₂Naの標準生成ギブス自由エネルギーを得た。最後に、(Au₂Na+Au)電極が、参照極として優れた再現性、可逆性および温度依存性をもつことを確認した。

第3章では、電気化学測定手法を用い、熔融LiF-NaF-KF中でのハイドライドイオン(H⁻)の電極挙動について検討している。熔融LiF-NaF-KF中にLiHを添加した浴中で、電位走査法により、ハイドライドイオンの酸化に起因するアノード電流が観測され、アノード電流ピークの半波電位は約0.38 V(vs. K⁺/K)であることが分かった。また、アノード反応で発生した気体をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、水素ガスの発生が確認された。さらに、電位走査法、クロノポテンシオメトリーなどの電気化学的測定により、ハイドライドイオンの酸化反応が反応電子数1の可逆な拡散律速反応であり、熔融LiF-NaF-KF中でのハイドライドイオンの拡散係数が773 Kにおいて1.0×10⁻⁵ cm²s⁻¹であることを明らかにした。

第4章では、第3章の結果に基づいて、電気化学測定手法を用い、熔融LiF-NaF-KF中でのデューテライドイオン(D⁻)の電極挙動について検討している。ここでは、デューテライドイオンのアノード電流ピークの半波電位はハイドライドイオンの場合とほぼ等しいことが分かった。また、デューテライドイオンの酸化反応も反応電子数1の可逆な拡散律速反応であり、熔融LiF-NaF-KF中でのデューテライドイオンの拡散係数が773 Kにおいて0.8×10⁻⁵ cm²s⁻¹であることを明らかにした。さらに、ハイドライドイオンおよびデューテライドイオンの拡散係数の相違が同位体効果に基づくものである

ことを指摘した。この結果は、トリタイドイオン (T^-) の電気化学的挙動の解明に有用である。

2. 第5章では、熔融 $LiF-NaF-KF$ 中におけるグラッシーカーボン電極での酸化物イオン (O^{2-}) の挙動について検討している。まず、電位走査法により、酸化物イオンの酸化に起因するアノード電流が観測され、アノード電流ピークの電位は約 3 V(vs. K^+/K) であることが分かった。また、アノード反応で発生した気体を赤外分光法およびガスクロマトグラフィーにより分析し、生成物が CO_2 及び CO であることを明らかにした。さらに、電位走査法、クロノポテシヨメトリーなどの電気化学的測定により、浴中の酸化物イオンの酸化反応は不可逆であることを示すと同時に、酸化物イオンの拡散係数が 773 K において $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であることを明らかにした。最後に、アノードピーク電流と浴中の酸化物イオン濃度が直線関係にあることを見出し、電気化学的手法により、酸化物イオン濃度の測定が可能であることを明らかにした。

第6章では、活性の高い希土類金属元素を含む水素透過合金膜である Pd-希土類合金の形成に向けた基礎研究として、熔融 $LiF-NaF-KF$ (773 K) 中における Pd-La 合金の形成について検討している。 LaF_3 を含む熔融 $LiF-NaF-KF$ (773 K) で、Pd 電極上でのランタンイオンの陰極還元挙動を明らかにした。さらに、定電位電解により試料を作成し、X 線回折、走査型電子顕微鏡 (SEM)、電子プローブ微小部分分析 (EPMA) を用いて分析した結果、 Pd_3La 合金の形成を確認した。また、0.25 V(vs. K^+/K) における 1 時間の定電位電解により、厚さ 30 μm の緻密で密着性の良い Pd_3La 膜を形成することに成功した。

第7章は、結論であり、本論文で得られた成果および今後の展望について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、エネルギー変換用機能性液体として種々の応用が期待されている「熔融フッ化物」について、電気化学の視点と方法論に基づいて研究をすすめる、熔融フッ化物中での「参照極の開発」、「水素電極反応の解明」、「酸化物イオンの電極挙動の解明」ならびに「Pd-希土類水素透過合金膜の形成」など多くの有用な知見を得た結果をまとめたものであり、主な成果は以下のとおりである。

1. 熔融 $LiF-NaF-KF$ 系において Au 電極を陰分極すると、Au-Na 合金が形成することを明らかにした。また、773-860 K における Au_2Na 合金の平衡電位測定により、各温度での Au_2Na の標準生成ギブス自由エネルギーを得た。さらに、Au-Na 合金電極が、広い温度範囲にわたって参照極としての優れた再現性と可逆性を示すことを立証した。

2. 電気化学測定手法を用い、熔融 $LiF-NaF-KF$ (773 K) 中でのハイドライドイオン (H^-) およびデューテライドイオン (D^-) の電極挙動を明らかにした。ハイドライドイオンおよびデューテライドイオンそれぞれについて、アノード反応が可逆であることを確かめ、さらに、反応電子数、ボルタンメトリーにおける半波電位および浴中の拡散係数を求めることができた。また、両イオンの拡散係数の相違が同位体効果に基づくものであることを指摘した。この結果は、トリタイドイオン (T^-) の電気化学的挙動の解明に有用である。

3. 熔融 $LiF-NaF-KF$ (753-823 K) 中におけるグラッシーカーボン電極での酸化物イオン (O^{2-}) の挙動を明らかにした。アノード反応で発生した気体の分析により、生成物が CO_2 および CO であることを見出した。電気化学測定により、浴中の酸化物イオンの酸化反応は不可逆であることを示すと同時に、酸化物イオンの拡散係数を得ることができた。さらに、アノードピーク電流と浴中の酸化物イオン濃度が直線関係にあることを見出し、電気化学的手法により、酸化物イオン濃度の測定が可能であることを明らかにした。

4. LaF_3 を含む熔融 $LiF-NaF-KF$ 系 (773 K) において、Pd 電極上でのランタンイオンの陰極還元挙動を明らかにした。また、0.25 V(vs. K^+/K) における 1 時間の定電位電解により、厚さ 30 μm の緻密で密着性の良い Pd_3La 膜を形成することに成功した。

以上要するに本論文は、エネルギー変換用機能性液体としての「熔融フッ化物」を、次世代原子力、クリーンな水素エネルギーシステム、太陽熱エネルギー利用などの新規なエネルギー技術へ応用することを目的として研究をすすめる、これらの研究の基礎となる新規な参照極の開発をはじめ、多くの成果を得たものであり、学術上、実際に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (エネルギー科学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成15年2月25日に実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。