

氏 名	錦 織 徳 二 郎
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学 位 記 番 号	エ ネ 博 第 31 号
学位授与の日付	平成 13 年 3 月 23 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 High Temperature Metal-Hydrogen Systems and Hydrogen Impermeable Materials (高温での金属—水素系および水素遮断材料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 尾 形 幸 生 教 授 木 村 晃 彦

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、熔融塩系を用いた電気化学的手法による「金属—水素系の研究法の確立」、並びに「高温水素遮断材料の開発」に関する研究の成果をまとめたもので、7章から成っている。

第1章は序論であり、熔融 LiCl-KCl に LiH を添加した系において存在する H^- イオンと水素吸蔵金属との電気化学反応の工学的応用に関して、従来の知見と新たな可能性を整理して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、水素吸蔵金属の一例として選んだ Ti に関して、本研究全般を通じての基礎的知見となる、 H^- イオンと Ti との電気化学反応について述べている。まず、熔融 LiCl-KCl-LiH 中においては、Ti 電極上での H^- イオンの陽極酸化反応によって電極中に水素が吸蔵されること、また、吸蔵水素は H^- イオンへの陰極還元反応によって放出されることを明らかにしている。さらに、約 0~0.5V (vs. Li^+/Li) の電位領域においては、水素ガスの発生を伴うことなく Ti 電極中へ水素が吸蔵されることから、金属中への水素の吸蔵放出挙動を定量的に把握する場合にはこの電位領域が適しているとしている。

第3章では、前章の結果を用いて、 H^- イオンの関与する電気化学反応を応用して 673-773K における Ti-H 系の熱力学パラメータを求めている。まず、様々な組成の TiH_x 電極の平衡電位を種々の温度で測定することにより、詳細な「電極電位—吸蔵水素濃度—温度」の関係を得ている。これをもとに、各相領域における相対部分モル量 ($\Delta \bar{G}_H$, $\Delta \bar{H}_H$, $\Delta \bar{S}_H$) を求め、次に Duhem-Margules の式を用いて、 TiH_2 に関する積分生成自由エネルギー (ΔG_f^0) 等を求めている。ここで求められた値を、他の方法を用いて求められた報告値と比較した結果、良い一致を見たことから、金属—水素系の熱力学的研究において本方法が有効であることを立証している。

第4章では、前章までの結果をもとに、723K での種々の TiH_x 中における水素の拡散係数を求めている。まず、様々な水素濃度の TiH_x 電極を用いてクロノポテンシオメトリーを適用することにより、相変化を伴う場合の水素の拡散係数を求めている。次に、AC インピーダンススペクトロスコピー及びポテンシャルステップクロノアンペロメトリーによって、相変化を伴わない場合の各単相中における水素の拡散係数を求めている。ここで求められた値は報告値と良く一致していたことから、金属内水素拡散挙動を研究する場合にも本方法が有効であることを立証している。

第5章では、水素遮断材料の候補として選んだ窒化チタンについて、前章までの電気化学反応を応用して、高温水素遮断能を調べている。まず、ガス窒化法により表面を窒化したチタン電極を用いて電気化学測定を行い、窒化チタン薄膜が高い水素遮断能を持つことを確かめている。次に、このガス窒化法で作成した窒化チタン層が窒素濃度の傾斜を持つことを利用して、表面研磨により表面窒素濃度の異なる窒化チタン電極を作成し、これを用いて水素遮断能の窒素濃度依存性を調べている。その結果、表面窒素濃度が高くなるほど水素遮断能が向上することを明らかにしている。また、弾性反跳粒子検出 (ERD) 法により、窒素濃度が高くなるほど吸蔵水素濃度が減少することも見出している。さらに、イオンプレーティング

法により Ti 基板上に種々の厚みの TiN 薄膜を作成し、これを電極として用いることで、水素遮断能の膜厚依存性についても検討している。その中で、水素遮断能は膜厚だけでなく、膜の形態や構造にも大きく依存することを明らかにしている。

第 6 章では、前章までの研究の過程で新たに見出した、熔融塩中の N^{3-} イオンの陽極酸化反応を利用した Ti の表面窒化の際に、同じ浴中に H^- イオンを溶解させることで窒化物の成長が促進される現象について述べている。さらに、種々の吸蔵水素濃度の TiH_x を基板としてその表面を窒化することで、この促進効果が吸蔵水素に由来している可能性が高いこと、また極微量の水素添加によっても発現することを明らかにしている。

第 7 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、熔融塩系を用いた電気化学的手法による「金属—水素系の研究法の確立」、並びに「高温水素遮断材料の開発」に関する知見をまとめたものであり、主な成果は以下の通りである。

1. 熔融 LiCl-KCl 中の H^- イオンの陽極酸化反応、および吸蔵水素の H^- イオンへの陰極還元反応を応用して、熔融塩中の電気化学測定による、高温領域での金属—水素系の新たな研究方法を提案している。
2. この方法を用いて、Ti-H 系の種々の熱力学量ならびに水素拡散挙動についての定量的知見を集積するとともに、他の方法によって得られた結果と比較することにより、この方法の有効性を実証している。
3. 上記で確立した方法論に基いて、高温水素遮断材料として有望な窒化チタン薄膜に関して、水素拡散挙動や高温水素遮断能について定量的評価を行っている。特に、水素遮断能の窒素濃度依存性・膜厚依存性について系統的な検討を加え、表面窒素濃度が高くなるほど、また膜厚が大きくなるほど高い水素遮断能を持つことを明らかにしている。
4. 上述の電気化学的手法に加え、弾性反跳粒子検出 (ERD) 法を用いて種々の窒素濃度の窒化チタン薄膜中における吸蔵水素濃度を定量的に評価することに成功している。
5. 熔融塩中の N^{3-} イオンの陽極酸化反応を利用した Ti の表面窒化において、これを H^- イオンを含む浴で行った場合に窒化物の成長が促進される現象を見出している。さらに、種々の水素濃度の TiH_x を窒化することで、この促進効果が吸蔵水素に由来している可能性が高いこと、また極微量の水素添加によっても発現することを明らかにしている。

以上要するに本論文は、高温下での金属内の水素挙動の把握に、熔融塩中の H^- イオンの関与した電気化学反応を応用する新しい方法を提案し、Ti-H 系の熱力学量ならびに水素拡散挙動の検討を通して、この方法の持つ有効性を立証し、さらに、この方法に基いて、窒化チタン薄膜の水素遮断材料としての特性を定量的に明らかにしたものであり、学術上、実際上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のあるものと認める。また、平成13年 2 月 5 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。