

氏 名	こにしひろかず 小西宏和
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学 位 記 番 号	エ ネ 博 第 58 号
学位授与の日付	平成 15 年 1 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	Formation of Dy Alloy Films by Molten Salt Electrochemical Process (熔融塩電気化学プロセスによる Dy 合金薄膜の形成)
論文調査委員	(主 査) 教 授 伊 藤 靖 彦 教 授 八 尾 健 教 授 尾 形 幸 生

論 文 内 容 の 要 旨

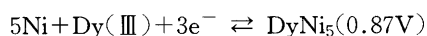
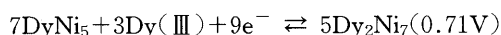
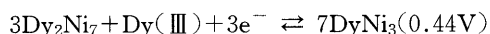
本論文は、熔融塩化物系での Dy の電析による Dy 合金薄膜の形成反応および Dy 合金薄膜からの選択的アノード溶出による種々の組成の合金薄膜の形成反応に関する知見を得るとともに、種々の組成の Dy-Ni 合金の熱力学特性値を求め、さらには Dy-Ni 合金形成の速度論的研究を行った結果をまとめたものであり、全 7 章から成っている。

第 1 章は序論であり、希土類一遷移金属合金薄膜の多様な機能性および応用例について述べるとともに、これらの新たな形成法としての熔融塩電気化学プロセス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、Dy(Ⅲ) イオンを添加した熔融 LiCl-KCl (700K) 中における、Ni 電極上での電気化学的な Dy-Ni 合金の形成について述べている。まず、Dy 原子が Ni 電極上に析出し、その温度域としては非常に大きい速度で電極基板内へ拡散して短時間で DyNi₂ 薄膜が選択的に形成される、という新しい反応過程を見出した。具体的には、0.55V(vs. Li⁺/Li) で 2 時間の電解を行うことにより、厚さ 60μm の密着性の良い DyNi₂ 薄膜を形成することができた。さらに、この種の反応過程では、薄膜成長速度が電気化学パラメーター（電位、電流密度）に大きく依存することから、これを「電気化学インプランテーション」という新たなカテゴリーに属する過程であることを明らかにした。

一方、一度形成させた DyNi₂ 薄膜から、Dy をアノード溶出させ、選択的に除去することが可能であることを見出し、これを「電気化学ディスプレイテーション」と命名した。具体的には、一度数十 μm の DyNi₂ 薄膜を形成させた後、合金中の Dy をアノード溶出させると、DyNi₂ が電位に応じて DyNi₃, Dy₂Ni₇, DyNi₅, Ni へ変化していくことを見出した。これらの結果から、電位による組成制御が可能であることを示した。

第 3 章では、Dy-Ni 金属間化合物の熱力学的考察について述べている。第 2 章までに得られた結果と開回路電位の経時変化測定の結果から、700K において、以下のような平衡反応と対応する電位の関係を明らかにした。



さらに、673-773K における同様の測定から、上記の平衡電位の温度依存性を求めた。以上の結果をもとに、DyNi₂, DyNi₃, Dy₂Ni₇, DyNi₅ について、Dy および Ni の相対部分モル熱力学量を見積もり、最終的に、標準生成ギブス自由エネルギーを得ている。

第 4 章では、DyNi₂ 薄膜成長の速度論的考察について述べている。具体的には、0.55V(vs. Li⁺/Li), 0.62V および 0.70V において、種々の電解時間で DyNi₂ 薄膜を形成させ、その薄膜成長速度を求めたところ、0.47μm min⁻¹(0.55V), 0.32μm min⁻¹(0.62V) および 0.14μm min⁻¹(0.70V) となった。これらの結果から、卑な電位ほどその薄膜成長速度が

大きく、電位による薄膜成長速度の制御が可能であることを示した。また、 DyNi_2 薄膜の成長が初期の放物線則から直線則に移行するメカニズムを、一旦形成された緻密な DyNi_2 層が原子の拡散速度の大きな外部の DyNi_2 層へ変化することにより説明している。一方、形成させた DyNi_2 中の Dy の拡散係数を電気化学的手法によって見積もり、700K において $2.4 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ と非常に大きな値であることを示した。

第5章では、電気化学ディスプレイーションによる Dy-Ni 合金薄膜の形成と形態制御の可能性、さらに、電気化学ディスプレイーションのメカニズムについての考察を述べている。具体的には、一度 DyNi_2 薄膜を形成させた後、合金中の Dy をアノード溶出させると、アノード溶出の電位が貴なほど、形成した多孔質薄膜の孔径が大きくなることを見出した。これらの結果から、電位による形態、孔径制御の可能性が示された。一方、1073K でアニーリング処理した DyNi_2 薄膜をアノード溶出の電位に保持したところ、その薄膜の組成、形態変化の速度が小さくなることがわかった。得られた結果にもとづいて、 DyNi_2 薄膜の組成、形態変化の速度が、その薄膜中のクラックおよび粒界に依存することを明らかにした。

第6章では、超磁歪材料である $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_2$ の形成に向けた基礎研究として、熔融 LiCl-KCl-DyCl_3 中 (773K) において Dy-Fe 合金の形成を試みた結果と、その形成反応についての考察を述べている。その中で、Fe 電極を用いて数回の Dy 析出と溶出を繰返すことにより、合金形成速度が増大することを見出した。さらに、その Fe 電極を Dy 析出電位よりも貴な電位で保持することにより、 DyFe_2 を形成することができた。一方、定電位電解により Fe 電極表面に金属 Dy を析出させた後、貴な電位で保持すると、基板との密着性の良い DyFe_2 薄膜を形成することができた。さらに、一度形成させた DyFe_2 薄膜から選択的に Dy を溶出させると、 $\text{Dy}_6\text{Fe}_{23}$ が形成することを見出した。これらの結果から、電位による組成制御の可能性を明らかにした。

第7章は、結論であり、本論文で得られた成果を要約するとともに、熔融塩電気化学プロセスによる希土類-遷移金属合金薄膜の形成の可能性および今後の展望を述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、熔融塩化物系での Dy の陰極還元による Dy 合金薄膜の形成反応および Dy 合金薄膜からの選択的アノード溶出による種々の組成の合金薄膜の形成反応についての知見を得るとともに、種々の組成の Dy-Ni 合金の熱力学特性値を求め、さらには Dy-Ni 合金薄膜の形成に関する速度論的研究を行っ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 LiCl-KCl-DyCl_3 中において、Ni 電極上で Dy(III) イオンが陰極還元反応を受け、電極面に Dy 原子が析出すると同時に、その温度域としては非常に大きい速度で電極内へ拡散して、短時間で選択的に DyNi_2 薄膜が形成される、という新しい反応過程を見出した。さらに、この種の反応過程では、薄膜成長速度が電気化学パラメーター（電位、電流密度）に大きく依存することから、これを「電気化学インプランテーション」という新たなカテゴリーに属する過程であることを明らかにした。具体的には、700K、0.55V(vs. Li^+/Li) における2時間の定電位電解により、厚さ $60\mu\text{m}$ の密着性の良い DyNi_2 薄膜が形成することを見出した。さらに、卑な電位ほどその薄膜成長速度が大きく、電位による薄膜成長速度の制御が可能であることも明らかにした。
2. 一度形成させた DyNi_2 薄膜から、選択的に Dy をアノード溶出させ得ることを見出し、これを「電気化学ディスプレイーション」と命名した。具体的には、一度形成させた DyNi_2 薄膜から、選択的に Dy をアノード溶出させると、 DyNi_2 が電位に応じて DyNi_3 、 Dy_2Ni_7 、 DyNi_5 、Ni へ変化していくことを見出した。また、形成させた薄膜が多孔質へ変化すること、さらに、その孔径がアノード溶出の電位が貴なほど大きくなることも明らかにした。これらの結果から、電位による組成・孔径制御が可能であることを示した。
3. Dy-Ni 金属間化合物に関して、673-773K における開回路電位の経時変化測定の結果から、Dy-Ni 金属間化合物の平衡反応と対応する電位の関係を明らかにした。また、それらの平衡電位の温度依存性を求めた。これらの結果をもとに、 DyNi_2 、 DyNi_3 、 Dy_2Ni_7 、 DyNi_5 について、Dy および Ni の相対部分モル熱力学量、さらには、標準生成ギブス自由エネルギーを得ることができた。
4. 熔融 LiCl-KCl-DyCl_3 中 (773K) において、Fe 電極を用いて、数回の Dy 析出と溶出を繰返すことにより、Dy-Fe

合金形成の速度が増大することを見出した。この現象を利用して、Fe 電極を Dy 析出電位よりも貴な電位で保持することにより、 DyFe_2 を選択的に形成することができた。一方、一度形成させた DyFe_2 薄膜から選択的に Dy をアノード溶出させると、 $\text{Dy}_6\text{Fe}_{23}$ が形成することを見出した。これらの結果から、電位による組成制御の可能性を明らかにした。

以上要するに本論文は、希土類 - 遷移金属合金薄膜の形成法として、電気化学インプラメンテーションおよび電気化学ディスプレイメンテーションを利用した新たな方法を提案し、具体例をもってその有効性を立証するとともに、この方法の基礎となる反応のメカニズムを解明したものであり、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14年12月16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。