

氏 名	いい だ たか ひさ 飯 田 貴 久
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学 位 記 番 号	エ ネ 博 第 71 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	Formation of Sm and Yb Alloy Films by Molten Salt Electrochemical Process (溶融塩電気化学プロセスによる Sm および Yb 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 吉 田 起 國

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、溶融塩を電解浴に用い、電気化学的手法によって希土類-遷移金属合金薄膜を形成させる場合、単体では析出しないとされる Sm および Yb を含む合金をも形成させたいとの目的で研究をすすめ、多くの有用な知見を得た結果について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、本研究の背景と目的について述べている。その中で、希土類-遷移金属合金薄膜磁性材料についての現状と問題点を論じるとともに、これら磁性材料の新たな形成法としての溶融塩電気化学プロセスの可能性を説明している。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、溶融 LiCl-KCl-SmCl₃ 系 (723 K) において、Sm との間に複数の金属間化合物の存在が報告されている Ni を陰極として用い、Sm-Ni 合金の電解形成について検討した結果について述べている。リチウム金属が析出しない 0.05 V (vs. Li⁺/Li) においては、SmNi₂ の合金薄膜が形成するものの、その形成速度は72時間で約 0.1 μm と非常に小さいことがわかった。一方、定電流電解により、リチウムを析出させながら Sm-Ni 合金の形成を試みたところ、1時間の電解により、厚さ 20 μm の SmNi₂ が得られることを見出した。そこで、この手法を新たな合金形成法として「リチウム共析法」と命名した。さらに、この「リチウム共析法」により形成した SmNi₂ から Sm を選択的にアノード溶出させることで、より Sm 濃度の低い SmNi₃, SmNi₅, 固溶限の Sm を含む α-Ni を容易に形成できることも見出し、それらの反応式と対応する反応電位についても明らかにした。

第3章では、ラザフォード後方散乱分光法 (RBS) を用いた表面分析による形成合金の表面組成に関する検討を行っている。「リチウム共析法」の場合では成長時に Sm : Ni の比率が 1 : 2 であるが、リチウムを共析しない場合では SmNi₂ が形成しているにもかかわらず Sm : Ni が 1 : 3 であることを明らかにした。これにより、リチウムの共析をしない場合では、SmNi₂ と Ni が 1 : 1 で存在するような Sm-Ni 合金薄膜が得られることを明らかにした。

第4章では、溶融 LiCl-KCl-YbCl₃ 系 (723 K) において、Ni を陰極に用いて Yb-Ni 合金の電解形成について検討した結果について述べている。リチウムが析出しない 0.1 V では、YbNi₂ が形成するものの膜厚は24時間で約 0.1 μm 程度と小さいことがわかった。一方、「リチウム共析法」によれば1時間という短い時間に、膜厚 10 μm 程度の YbNi₂ が得られることを見出した。また、その後、Yb を選択的にアノード溶出することにより Yb₂Ni₁₇ 及び固溶限の Yb を含む α-Ni を任意に形成させることが可能であることを見出した。

第5章では、4章までの結果に基づいて、溶融 LiCl-KCl-SmCl₃ 系 (723 K) において Co を陰極として用い、Sm-Co 合金の電解形成について検討した結果について述べている。リチウムが析出しない 0.1 V では、SmCo₂ が形成するものの膜厚は24時間で約 0.1 μm 程度と小さいことがわかった。一方、「リチウム共析法」によれば Li-Sm-Co 三元系合金が形成されることが示唆された。この合金の組成式は、RBS により Sm : Co の比率が 2 : 3 であることがわかったため、格子体積を考慮すると、Li_xSm₄Co₆ (x ~ 3) が妥当であると結論づけた。この Li_xSm₄Co₆ の膜厚は X 線の浸透深さから 5 μm 以上

であると見積もられた。さらに、「リチウム共析法」により形成した $\text{Li}_x\text{Sm}_4\text{Co}_6$ から Li と Sm をアノード溶出させることで、より Sm 濃度の低い SmCo_2 , SmCo_3 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ および、実験温度で固溶限の Sm を含む α -Co を容易に形成できることも見出し、それらの反応式と対応する反応電位について明らかにした。

第6章では、5章までに示した手法では優れた磁性を持つ $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ を直接には形成できないこと、また、実際に応用する際にはさまざまな基板上に形成する必要があることから、新たに Co 以外の基板を用いた Sm と Co の共析による Sm-Co 合金の形成について検討している。具体的には、熔融 LiCl-KCl (723 K) 中に SmCl_3 と CoCl_2 を添加した系において、Cu 基板を陰極に用いて検討を行った。その結果、0.8 V よりも卑な電位では SmCo_3 が、0.9~1.6 V では $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ が形成すること、また 1.8 V では六方晶の Co が析出することを見出し、電位による形成相の制御が可能であることを明らかにした。

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、熔融塩を電解浴に用い、電気化学的手法によって希土類-遷移金属合金薄膜を形成させる場合、単体では析出しないとされる Sm および Yb を含む合金をも形成させたいとの目的で研究をすすめ、多くの有用な知見を得た結果について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-SmCl_3 系で Sm(III) を陰極還元することにより、Ni 基板上に SmNi_2 を形成できることを見出した。しかしながら、その形成速度が 72 h で $0.1\mu\text{m}$ と非常に小さいことから、より優れた形成法として新たに「リチウム共析法」を開発し、密着性のよい緻密な SmNi_2 を 1 h で $17\mu\text{m}$ という大きい速度で形成させることに成功した。
2. 「ラザフォード後方散乱分光法 (RBS)」により上記1で得た試料表面を分析し、リチウムを共析させた場合には、均一な SmNi_2 のみの薄膜が形成し、リチウムを共析しない場合では SmNi_2 と Ni が 1:1 で存在するような Sm-Ni 合金薄膜が得られることを明らかにした。
3. 上記1で「リチウム共析法」により形成した SmNi_2 から Sm を選択的にアノード溶出させることで、 SmNi_3 , SmNi_5 , 固溶限の Sm を含む α -Ni などを任意に形成できることを明らかにした。
4. 熔融 LiCl-KCl-YbCl_3 系で「リチウム共析法」を適用することにより、Ni 基板上に YbNi_2 合金薄膜を 1 h で $10\mu\text{m}$ という大きい速度で形成できることを明らかにした。また、その後のアノード電解により $\text{Yb}_2\text{Ni}_{17}$ および固溶限の Yb を含む α -Ni が形成可能であることを明らかにした。
5. 熔融 LiCl-KCl-SmCl_3 系で Co 基板を用いて「リチウム共析法」により試料を作成し、RBS および X 線回折法で解析した結果、 $\text{Li}_x\text{Sm}_4\text{Co}_6$ ($x \sim 3$) が形成されていることを見出した。また、形成した $\text{Li}_x\text{Sm}_4\text{Co}_6$ から Li と Sm を選択的にアノード溶出させることにより、 SmCo_2 , SmCo_3 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ を任意に形成し、実験温度において固溶限の Sm を含む α -Co を形成できることも明らかにした。
6. さらに、「リチウム共析法」とは異なる原理に基づいた形成法として、Sm と Co を共析することによって、Sm-Co 合金を Cu 基板上に形成させることに成功した。すなわち、熔融 $\text{LiCl-KCl-SmCl}_3\text{-CoCl}_2$ 中で、 SmCo_3 と $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ が電析することを確認し、電位によって、形成合金相の制御が可能であることを明らかにした。

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、「リチウム共析法」および、これとは異なる原理による「Sm と Co の共析による合金形成法」の二つの新たな方法を提案・開発し、具体例をもってその有効性を立証したものであり、学術上、實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。