

Title	遷移金属窒化物薄膜の電気化学的特性及び電極触媒活性
Author(s)	東, 正志
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2178
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【4】

氏名・(本籍)	あずま 東	まさ 正	し 志
学位の種類	工	学	博 士
学位記番号	第	7903	号
学位授与の日付	昭和62年10月21日		
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系専攻 学位規則第5条第1項該当		
学位論文題目	遷移金属窒化物薄膜の電気化学的特性及び電極触媒活性		
論文審査委員	(主査)		
	教授	坪村	宏
	(副査)		
	教授	齋藤 太郎	教授 今中 利信 教授 米山 宏
	助教授	中戸 義禮	

論 文 内 容 の 要 旨

電気化学的エネルギー変換系の開発における重要な課題は電極材料の開発である。我々は高活性で安価な電極を開発する目的で遷移金属窒化物を取り上げ、その電気化学的挙動を検討した。遷移金属窒化物は高融点・高硬度の物質で種々の分野で新材料として注目されているが、この材料は高い導電性を有し、また薄膜として容易に作製でき、新しい電極材料としても期待される。これまで遷移金属窒化物の電気化学的特性についてはいくつかの研究があり、遷移金属自身の特性と殆ど同じであると報告されている。しかし、これらの研究では遷移金属の表面を熱窒化した亀裂の多い多結晶膜が用いられており、下地の金属の特性が表れている可能性がある。我々は、電気化学的に安定な炭素基板上に窒化物薄膜を作製し、その電気化学的挙動を調べることにより、窒化物自身の特性を明らかにし、いくつかの窒化物が元の金属とは異なった興味深い性質を示すことを見出した。

窒化物薄膜は金属板をターゲットとし、窒素気流中で反応性RFスパッタ蒸着法により作製した膜厚約1 μ mのアモルファス膜で、膜内部の化学組成は、TiN_{0.9}、VN_{1.5}、ZrN_{0.95}、NbN_{0.9}、Co₃Nと表され、表面はうすく酸化されていた。以下これらをTiN_x、VN_x……のように書くこととする。

上の窒化物のうちNbNxとZrNxは電気化学的に安定で、酸素発生を起こした。酸素発生に関する電極触媒活性は非常に高く、ほぼNiに匹敵した。これらの窒化物の電気化学的安定性について検討した結果、NbNxとZrNxの表面にはごく薄い酸化物が生成し、この酸化膜と窒化物の格子定数がほぼ等しく、これらの界面に歪がないため、酸化物の成長に大きな活性化エネルギーが必要となり酸化物が成長しないため電気化学的に安定であると結論できた。

またCo₃N上での酸素還元について検討した結果、4電子酸素還元が効率よく起こることがわかった。

以上のように、いくつかの遷移金属窒化物は元の金属と異なった。優れた性質を示し、新しい電極材料として有望であることが明らかとなった。

論文の審査結果の要旨

本論文は遷移金属（とくにジルコニウム, Zr, ニオブ, Nb, バナジウム, V, チタン, Ti, コバルト, Co）の窒化物薄膜を合成し、その構造と電気化学的性質を論じたものである。

窒化物はそれぞれの金属をターゲットとする RF スパッタリングにより炭素基板上に生ぜしめた。X線回析、およびX線電子分光法（ESCA）によりその構造および組成をしらべ、ごくうすい酸化膜が表面に出来ているが、内部はほぼ純粋の窒化物であることをたしかめている。

えられた結果のうちとくに興味あるものとしては、Zr, Nbの窒化物が水からの酸素発生を安定に持続的に行い、かつこれらの反応に対する電極触媒活性も大きいことが挙げられる。一方、これらの金属そのもの、およびTiの窒化物、Vの窒化物はこれらの反応に関し、不安定であることがわかった。これらの結果は、Zr, Nbの場合に表面に出来た酸化膜がごくうすい状態にとどまり、酸化が内部へむけて進行しないためと考えられ、その原因として窒化物と酸化物の格子定数がZr, Nbの場合とくに近いことをあげた。

次にCo窒化物を電極とした酸素の電解においては酸素の4電子還元による水の生成反応が高い活性で進行することを見出し、その原因についても考察している。大部分の金属電極による酸素の電解では2電子還元がおこることから、このCo窒化物による結果は数少ない例外的なものとして興味をもたれる。

以上の結果は水の電解、新型二次電池、水素-酸素燃料電池などの電極としてこれらの窒化物が用いられる可能性を示したものであり、応用面でも興味深いものであって、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。