

Title	Study of the Formation of Metal Nitrides by Use of NH <sub>3</sub>
Author(s)	中川, 貴
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3169532">https://doi.org/10.11501/3169532</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏 名	中 川 貴 <sup>なか がわ たかし</sup>
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 5 0 0 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 1 1 年 1 1 月 2 5 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 名	Study of the Formation of Metal Nitrides by Use of NH <sub>3</sub> (NH <sub>3</sub> を用いた金属窒化物生成に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 桂 正 弘 (副査) 教 授 山 中 伸 介 助 教 授 山 本 孝 夫

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、主として、NH<sub>3</sub> の分解を抑制した場合に生じる高い窒化能力と水素化能力に着目し、NH<sub>3</sub> を用いてこれまで報告されているよりも低い温度での、或いは、金属などと比較してより安定な物質である酸化物からの金属窒化物生成を目的として、気相-固相反応中の気相の組成分析の結果に基づきその反応を熱力学的に解析したものである。さらに、反応物、中間生成物、及び最終生成物の XAFS 解析の結果を示している。以下の六章により構成されている。

第一章では、序論として本研究の背景及び目的について述べている。長半減期の超ウラン元素を短半減期の元素に転換する消滅炉用の燃料として窒化物が注目されていることを述べ、窒化物燃料の新しい生成法の開発と、核分裂生成物に多量に存在する希土類元素の燃料中での化学的挙動の調査の重要性を指摘している。

第二章では、これまで報告されているより低い温度での希土類窒化物生成法について言及している。希土類金属と NH<sub>3</sub> の反応により、LaN を 500°C、CeN を 200°C、PrN を 600°C、NdN を 700°C で作成し、NN<sub>3</sub> が N<sub>2</sub> に比べ優れた窒化剤であることを実験的に確認している。さらに、希土類金属と N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> の混合気体の反応でも、N<sub>2</sub> との反応より低温で希土類窒化物が生成することを明らかにし、これらの窒化物生成法が AmN 合成に応用できることを提案している。

第三章では、炭素熱還元法でまず希土類炭化物を合成し、その炭化物と NH<sub>3</sub> 気流の反応により、酸化物から希土類窒化物を作成できることを述べている。炭化物と NH<sub>3</sub> の反応では、NH<sub>3</sub> は窒化剤としてのみならず水素化剤としても作用し、窒化によって析出する炭素をメタンに転換して固相から取り除けることを記している。さらに、この窒化物生成法を応用し、希土類窒化物固溶体の合成を行っている。

第四章では、希土類化合物中の希土類元素の K 吸収端 XAFS 測定の結果を示している。注目すべき結果として、希土類元素の K 吸収端のような高エネルギー領域の X 線吸収スペクトルにも明らかな化学シフトが観測されることを述べている。

第五章では、様々な遷移金属酸化物と NH<sub>3</sub> 気流との反応によって、金属窒化物を直接合成できることを実験的に明らかにしている。NH<sub>3</sub> 気流と酸化物の反応における気相の酸素ポテンシャルを温度、H<sub>2</sub>O 分圧及び NH<sub>3</sub> の解離度の

関数として評価している。この考察を基に、 $\text{NH}_3$  気流によって  $\text{UO}_2$  が金属に還元できる条件を求めている。

第六章は結論であり、本研究で得られた成果を要約している。

## 論文審査の結果の要旨

窒化物核燃料は、燃料元素密度が高い、熱伝導度が大きい、アルカリ金属との両立性が良いことなど高速炉、消滅炉用燃料として優れた性質を備えているので、次世代原子炉用核燃料として有望視されている。現在、主に検討されている窒化物燃料製造方法は  $\text{N}_2$ - $\text{H}_2$  混合気体を用いた炭素熱還元法である。この方法に関しては、高温反応であること、猛毒気体が生成すること、不純物として炭素が混入すること、などの問題点がある。それ故、これらの問題を解決する新しい窒化物核燃料製造法の開発が強く望まれている。また、窒化物燃料を用いた場合の核分裂生成物の燃料中での化学的挙動に関する基礎データは、酸化物の場合と比較して圧倒的に不足しているのが現状で、核分裂生成物が窒化物を形成する条件や、燃料母体への固溶性或いは生成した種々の窒化物間の固溶性を詳しく調査する必要がある。希土類元素は f 軌道電子を有し、アクチニド元素との化学的挙動の類似点が多いので、核燃料元素の模擬物質としてしばしば用いられる。また、核分裂生成物には多量の希土類元素が含まれるので、希土類窒化物生成に関する熱力学的な知見は、窒化物燃料の安全設計上欠くことのできない有用な情報となる。さらに、希土類窒化物を含む金属窒化物は、磁性材料や超伝導材料として非常に注目されつつある。従って、工業的に優れた金属窒化物製造法の開発が強く望まれている。

本研究は、 $\text{NH}_3$  の分解を平衡解離度以下に抑制すると、気相が高い窒化能力と水素化能力を持つことに着目し、反応中の気相分析の結果に基づき、 $\text{NH}_3$  による金属窒化物の生成を熱力学的に解析したものである。また、反応物、中間生成物及び最終生成物の XAFS 測定の結果について言及している。主な成果は以下のように要約できる。

(1) 希土類金属と  $\text{NH}_3$  または  $\text{N}_2$ - $\text{H}_2$  混合気体との反応により、従来報告されている希土類金属と  $\text{N}_2$  の反応と比較してより低い温度で希土類窒化物が生成することを見出している。これらの窒化物生成方法は、蒸気圧が高く高温での合成が困難な  $\text{AmN}$  合成に応用できることを提案している。

(2) これまで報告のない希土類炭化物と  $\text{NH}_3$  気流の反応による希土類窒化物生成法を確立し、さらにこの方法が希土類窒化物固溶体作成法に応用できることを実証している。希土類炭化物と  $\text{NH}_3$  気流との反応では、 $\text{NH}_3$  気流が水素化剤としても作用することを明らかにし、固相に析出する炭素と  $\text{NH}_3$  気流の反応によるメタンの生成を熱力学的に評価している。

(3) 希土類化合物中の希土類元素の  $K$  吸収端 XAFS 測定を行い、希土類元素の  $K$  吸収端のような高エネルギー領域の X線吸収スペクトルにも明らかな化学シフトが観測されることを述べている。また、これらの測定結果は、使用済燃料中の核分裂生成物の化学形態を調査する為の基礎データとなり得る。

(4)  $\text{NH}_3$  気流と遷移金属酸化物の反応により窒化物が生成することを明らかにし、その反応過程を  $\text{NH}_3$  気流による酸化物の還元と金属の窒化の二段階に分け、酸化物が  $\text{NH}_3$  気流によって金属へ還元される条件を酸化物の生成自由エネルギー、 $\text{H}_2\text{O}$  分圧、 $\text{NH}_3$  の解離度、温度を用いて熱力学的に評価している。この考察を基に  $\text{NH}_3$  気流によるウラン酸化物の金属への還元可能な条件、即ち、 $\text{NH}_3$  気流を用いてウラン酸化物を窒化物に転換できる条件を予測している。

以上のように、本論文は金属窒化物の新たな生成法とその熱力学的評価、分光学的評価に関する非常に有益な知見を提供している。本研究で得られた知見は、原子力工学の発展に重要な寄与をするもので、加えて、材料科学の進展にも寄与するものであると評価される。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。