

審査の結果の要旨

氏 名 東 喜三郎

核融合炉を実現するためには、ブランケットで増殖材料と中性子との反応でトリチウムを生産し、確実に回収する必要がある。固体増殖材料中で生成されたトリチウムは、バルク拡散、表面脱離により回収される。これらの過程は原子空孔との相互作用によって影響される。これらの背景のもとに、本研究の目的は、三元系Li化合物中の原子空孔と、材料中を拡散・脱離する水素同位体との相互作用を原子レベルで明らかにすることとしている。特にバルク中のLi空孔と表面のO空孔に着目し、これらが水素同位体の拡散障壁あるいは脱離障壁に与える影響を評価することを目指している。

本論文は5つの章で構成されている。第1章では研究の背景と目的が述べられている。第2章では実験および計算手法の原理が説明されている。

第3章では熱的に重水素を導入したLiNbO₃試料を対象として、雰囲気制御下で昇温脱離(TDS)法と赤外吸収分光(IR)による水素同位体放出挙動の解析を行い、水素同位体の拡散についてのマクロスケールでの知見を得ている。単結晶LiNbO₃を対象として、TDSとIRによる水素同位体の拡散・脱離挙動を評価した結果、水素同位体の放出挙動は、(1)表面に吸着した水素同位体と気相との同位体交換(室温～)、(2)表面水酸基の再結合脱離(600 K～)、(3)バルクから拡散した水素同位体の表面での再結合脱離の3つに大別されることを示している。このとき、(3)のバルク中の水素同位体の拡散挙動には、気相の影響が見られないことよりバルクに存在する水素同位体の挙動は拡散モデルのみで表せることを示している。

また、バルクでのH原子の安定サイトをDFT計算により原子スケールで分析した結果では、水素同位体はLi空孔に捕捉され、隣接するO原子と結合することで安定化することを示している。Li置換型サイトは既往の赤外吸収分光で確認されているサイトとも良く一致することから、LiNbO₃中の水素同位体は主にLi置換型のサイトに存在するということや、拡散障壁の評価からH⁺がLi置換型として拡散する場合、格子間型として拡散するよりも障壁が大きいことを示している。これらよりH⁺は移動障壁の低い格子間型のサイトを経由しながら拡散する可能性が高いという結論を導き出している。

第4章ではLi₂TiO₃(001)表面の表面構造解析について記述している。ここでは、DFTによる表面エネルギー計算と、LEED、STMによる表面構造解析の実験結果とを相補的に組み合わせて、その末端構造を明らかにし、その構造を基に、Li₂TiO₃(001)表面におけるH₂O分子とH₂分子の脱離・吸着メカニズムと、O空孔との相互作用を評価している。DFTで計算した表面エネルギーの比較から、表面法線方向の双極子モーメントが相殺す

るとともに、ダングリングボンドが生じない $\text{Li}_3\text{-O}_6\text{-Li}_2\text{Ti}_4$ 終端および $\text{Li}_3\text{-O}_6\text{-Li}_4\text{Ti}_2$ 終端構造(LiTi_2 終端面が緩和した構造)が安定であることを明らかにしている。最表面のLi濃度は変化することや、第一層のLi原子配置に由来するエンタルピー変化に対し、エントロピーの寄与は無視できないほどに大きいため、様々なLi原子配置を取りうることも示している。次に、 Ar^+ スパッタリングと1223 K以上でアニーリングした単結晶 $\text{Li}_2\text{TiO}_3(001)$ 表面のSTM像から、表面近傍の原子は自由エネルギーが高いキंकサイトを減少するように拡散し再配列することを確認し、表面はバルクに近い特定の構造に終端されていると考え、計算で得られた表面終端構造との一致を得ている。

次に、最安定の $\text{Li}_3\text{-O}_6\text{-Li}_2\text{Ti}_4$ 終端構造を対象として、 H_2O 分子と、 H_2 分子のH原子の、電気陰性度の高いO原子への吸着メカニズムを研究している。その結果、 H_2O 分子の吸着では表面のLi原子と分子中のO原子間にも静電相互作用が働くため、 H_2 分子よりも強く吸着すること、及び、水酸基が形成されるサイトとそのO-H結合の配向性も、表面の静電ポテンシャルから説明できることを示すとともに、最表面にO空孔が存在する場合には、 H_2O 分子中のO原子が捕捉されることで、水酸基形成により系が安定になることを示している。このO空孔への H_2O 分子の捕捉は活性化障壁無しで進むため、表面水酸基形成の主要な反応経路であることを明らかにしている。さらに、Li空孔濃度が高い表面($\text{Li-O}_6\text{-Li}_2\text{Ti}_4$)においても吸着エネルギーの増加が確認されている。以上から、 $\text{Li}_2\text{TiO}_3(001)$ 表面においてはLi空孔(Li原子濃度)およびO空孔のいずれもが、水素同位体の脱離挙動に影響を及ぼすという興味深い結果を示している。

第5章では結論と今後の課題が記述されている。

以上、要するに、この研究は核融合炉固体増殖材料である三元系リチウム酸化物について材料中を拡散・脱離する水素同位体と原子空孔との相互作用を、実験と計算によって評価し、原子空孔の有無で水素同位体の拡散挙動、脱離・吸着の反応性が異なることを示すと共に、その相互作用のメカニズムを説明している。これらは学術上重要な知見を与えると同時に、原子力工学、特に核融合材料工学への貢献も大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。