

審査の結果の要旨

氏 名 朱 徳 琮

核融合炉燃料サイクルを確立するにはブランケットにおけるトリチウムインベントリーを小さくすることが重要である。そのためにリチウム酸化物を用いる固体ブランケットにおいては、トリチウム移行、放出プロセスを正しく知る必要がある。リチウム酸化物固体増殖材料において生成されたトリチウムは、バルク内拡散、及び表面脱離、結晶粒界にそっての移動、連結された空孔に沿ってのパーコレーション、パージガスによる脱離などの素過程から構成されている。既往の研究ではトリチウム放出挙動は温度、パージガスの化学組成、照射、材料のマイクロ構造などによって影響されることが示されている。この中で材料のマイクロ構造（結晶粒サイズ、表面状態、通気孔、孤立気孔）の影響については十分に研究が行われていないとの認識のもとに、本論文の研究目的は、三元系リチウム酸化物における水素同位体放出挙動に及ぼすマイクロ構造の影響を、試料を単結晶から多結晶と変化させること等によって系統的に明らかにすることとしている。

論文は7章より構成されている。第1章は研究の背景と目的が記されている。

第2章は実験方法について記されている。試料として、 LiNbO_3 単結晶の立方体試料（ $4.7 \times 4.7 \times 4.7 \text{mm}^3$, $1.5 \times 1.5 \times 1.5 \text{mm}^3$, $0.46 \times 0.46 \times 0.46 \text{mm}^3$ ）、及び LiNbO_3 単結晶粉末（平均粒径 $50 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$ ）、 LiNbO_3 多結晶粉末（平均粒径 $50 \mu\text{m}$ ）、 Li_2TiO_3 単結晶板（厚み $0.2\text{--}0.4 \text{mm}$ ）、 Li_2TiO_3 単結晶粉末（平均粒径 $50 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$ ）、 Li_2TiO_3 多結晶粒子から焼結作成された Li_2TiO_3 多結晶ペレットなど、多くの異なるマイクロ構造を持つ試料を用いていることが本研究の大きな特徴である。実験ではまず 1073K で1時間、 100Pa の D_2O 蒸気にさらすことにより重水を吸収させる。その後試料を室温まで冷却後、真空中でTDS(thermal desorption spectroscopy)装置に移し、 $5 \text{K}/\text{min}$ の昇温速度で 1173K まで加熱し放出される水素同位体をQMSで観測することが示されている。

第3章は LiNbO_3 単結晶立方体試料および LiNbO_3 単結晶粉末試料についての実験結果が示されている。大きなサイズの単結晶立方体試料では化学吸着された表面水酸基の再結合脱離によるピーク（ $590\text{--}600 \text{K}$ ）とバルク中での水酸基の拡散によるピーク（ $>800 \text{K}$ ）が観察されている。拡散によるピークは単結晶立方体試料の大きさと拡散係数から計算されるピーク温度と一致するという興味深い結果が示されている。 LiNbO_3 単結晶粉末試料では物理吸着された重水の脱離ピーク（約 350K ）と化学吸着された表面水酸基の再結合脱離ピーク（ 635K ）が観察されたとしている。

第4章は Li_2TiO_3 単結晶板及び Li_2TiO_3 単結晶粉末での実験結果が示されており、物理吸

着された水蒸気の脱離（約345K）、及び表面水酸基の再結合脱離（約625K）、バルクでの拡散による脱離（約1000K）の3つのピークが観察されたとしている。また、5 μm の単結晶粉末試料においては新たに400–600Kにブロードな放出ピークが観察されており、これは内部の通気孔表面に吸着された重水蒸気の細孔チャンネルを通しての移行によるものと結論づけている。また、 LiNbO_3 単結晶試料と Li_2TiO_3 単結晶試料のTDS結果を比較し、表面重水酸基の存在状態はいずれの材料においてもLi原子に結合したものであると考えている。

第5章は LiNbO_3 試料について表面状態の影響に着目しての実験結果を示している。ここではSEMによる表面観察や、BETによる表面積測定結果との比較も行われておる。 LiNbO_3 単結晶立方体試料（1.5x1.5x1.5 mm^3 ）で、高温前処理（1233K、1h）した後は、表面水酸基再結合によるピークは小さくなった。これは、高温前処理により表面が平滑になったことによると結論している。また、50 μm の単結晶および多結晶粉末試料では表面水酸基の再結合放出量はBET表面積に比例することが示されている。しかし、5 μm 単結晶粉末試料では、放出量は表面積から予測されるものよりも小さいことが示され、これは微小粒子の凝集によると結論している。また、表面水酸基の再結合によると考えられる600K付近のピークが H_2O によるものが主になっておること、及びその量が表面積から推定される量よりも大きいことについて検討を加え、実験システム内での H_2O との交換反応、及び表面層内での水酸基の存在とそれとの交換反応によるものと考察している。

第6章は、 Li_2TiO_3 多結晶体ペレットについてのTDS実験結果を示すとともに、SEM表面観察、水銀注入法による空孔率測定結果を用いて検討している。その結果、表面物理吸着水蒸気の脱離、表面水酸基の再結合脱離ピーク以外に、400–600Kに内部の通気孔表面に吸着された重水蒸気の細孔チャンネルを通しての移行によるブロードなピーク、及び650–900Kに結晶粒内に吸収された重水酸基の多回の拡散、脱離、細孔移動によるブロードなピークが観察されたとしている。

第7章は結論と今後の研究の展望が述べられている。

以上要するに、本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、水素同位体の移行・放出の基礎過程を、結晶状態、試料形状、前処理条件などを変えることによるマイクロ構造の観点から体系的に調べ明らかにしたものである。これらは学術上重要な知見を与えるものであるとともに原子力工学、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。