

氏 名 大島 智子

学位（専攻分野） 博士（工学）

学位記番号 総研大甲第 1411 号

学位授与の日付 平成 23 年 3 月 24 日

学位授与の要件 物理科学研究科 核融合科学専攻  
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 核融合炉液体ブランケット用耐食性水素センサに関する研究

論文審査委員 主 査 教授 佐藤 元泰  
教授 室賀 健夫  
教授 宇田 達彦  
教授 深田 智 九州大学  
准教授 土屋 文 名城大学

## 論文内容の要旨

核融合炉のトリチウム増殖ブランケットシステムに関しては、液体増殖材を循環してトリチウムと熱を回収する液体増殖ブランケットと、熱回収とは別にヘリウムガスを循環させて、ブランケット内に充填した固体増殖材から発生したトリチウムを回収する固体増殖ブランケットの二つの方式が検討されている。いずれの方式においても、ブランケットで発生したトリチウムを回収系に輸送する過程において、循環流体に含まれるトリチウム量を連続モニタリングすることが必要である。気体・液体中の水素・水素同位体濃度を測定する方法には、ガスクロマトグラフィーなどいくつかの方法があるが、高温雰囲気下でオンライン測定できる方法は極めて限られている。プロトン導電性を持つ固体電解質セラミックスを用いた水素センサは、高温雰囲気下で固体電解質両面の水素濃度差によって起電力を発生する機能を利用したもので、気体・液体中の水素濃度のオンライン測定が可能である。特に自己冷却液体ブランケットでは、流動する高温液体増殖材中の溶存水素濃度を連続して計測する必要があり、液体中に浸漬して測定できる固体電解質水素センサが最も有力な方法として期待されている。固体電解質を用いた水素センサは、熔融アルミニウムの水素濃度を測定する方法として既に実用化されている。しかし、リチウムを含む液体金属あるいは熔融塩からなる液体増殖材は強い腐食性・還元性を有するため、酸化物セラミックスからなる固体電解質において使用中に構成元素の溶出や還元による組織の変質が生じ、水素センサとしての機能が低下することが懸念される。従って、固体電解質を腐食・還元雰囲気から保護する構造が必要となる。しかし、これまで、より耐食性の高い固体電解質の探索の例はあるが、電極構造まで含めたセンサの改良は行なわれていない。

本研究の目的は、高温液体増殖材の腐食・還元雰囲気能耐える水素センサを開発することである。本研究は以下の段階を踏んで行なった。

第1段階では緻密な保護電極の開発を行なった。これまでのセンサは、白金(Pt)多孔質の電極を固体電解質に塗布することにより、雰囲気・電極・固体電解質の三相からなる界面での電極反応を用いたものであったが、緻密な保護膜電極によるセンサの製作を目標とし、電極材料の選定、コーティング方法・熱処理条件の最適化、及び電子顕微鏡(SEM)による表面観察を行なった。

第2段階では緻密保護膜電極を塗布したセンサの電極特性を求めるとともに、その発現原理を明らかにする為に、ガス雰囲気中での発生起電力の測定パラメータ依存性を求め、電極反応モデルを考察した。

最終段階では液体増殖材中への水素センサの浸漬測定試験を行なった。ここでは比較的取り扱いの容易な熔融塩 Flinak を取り上げ、緻密膜の耐食性の評価と、水素センサを浸漬して水素濃度測定が可能かどうかの検証を行なった。

研究結果を以下に示す。

### (1) 緻密保護電極の開発

緻密保護電極を用いた水素センサは、膜内に水素を透過させて測定する方法で、求める材料は水素透過性が十分に高い必要がある。本研究では、これまでの Pt 電極を緻密膜化することを試みると共に、よりすぐれた可能性を持つ材料として、水素透過係

数が Pt より遥かに高く、かつ耐酸化性にも優れるパラジウム(Pd)による緻密膜作製を行なった。

固体電解質表面への塗布方法として、ペースト塗布と無電解めっきを行ない、それぞれ各温度で熱処理を行ない比較した。その結果、Pd ペーストを塗布し 1673K で熱処理を行なったサンプルで、孔が貫通しない緻密膜を形成していることが確認できた。一方、Pd 無電解めっきでは、熱処理時の熱膨張・収縮により亀裂が発生し、緻密膜の完全な被覆はできなかった。また、Pt に関してはペーストによる緻密膜製作を試みたが、固体電解質を変質させない熱処理温度範囲では、固体電解質に対する濡れ性が不十分で均一膜を形成できなかった。以上の結果から Pd ペースト塗布による緻密膜を使用して研究を行なった。

## (2) 緻密膜の電極特性評価

固体電解質の表面に取り付けた緻密膜の電極特性を調べるために、水素センサを組み立て、水素ガスの混合比率が異なるガスを切り替えながらセンサ起電力の測定を行なった。固体電解質は熔融金属用の水素センサで用いられている  $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$  を使用した。

緻密膜を取り付けた水素センサは、773~973K の Ar - H<sub>2</sub> 混合ガス雰囲気下で起電力を測定することができた。また雰囲気ガスを切り替えたときの応答速度は、多孔質 Pt 電極とほぼ同じだった。従来の多孔質 Pt 電極の電極反応は、固体電解質・電極・気相が接する点(三相界面)で起こる。一方、緻密膜が電解質と完全に密着、面接触しているときは、界面で電極反応が起こる(二相界面電極)。この場合、電極中の水素濃度は気相の濃度と Sievert 則で関連付けられる。実験の結果、Pd 緻密膜でも各水素濃度において多孔質 Pt 電極と同じ三相界面の理論起電力と等しいセンサ起電力値を示した。これは、緻密膜と固体電解質の界面にところどころ観察された微小空隙が、三相界面の形成場所となり、電極反応を起こしていると考えられる。本センサの測定誤差は Nernst の式から得られる理論起電力に対して 3%以内であった。

## (3) 液体増殖材中への水素センサ浸漬

緻密な Pd 膜を取り付けた水素センサを熔融塩 Flinak 中に浸漬しその適用性を検証した。

まず Pd 緻密膜の Flinak への耐食性を調べるために、固体電解質表面に Pd 緻密膜と Pt 多孔質電極を取り付け、Flinak と接触させ Ar ガス雰囲気下で 873K、5 時間保持し、電極成分及び固体電解質成分の溶出量を測定した。Pd 緻密膜を取り付けたサンプルからの固体電解質の構成成分の溶出量は Pt 多孔質電極サンプルよりもはるかに少なく、膜の剥離もなかったことから、Pd 緻密膜は固体電解質の保護膜として有効であることを確認した。

次に、センサを Flinak 中に浸漬し、雰囲気に Ar - H<sub>2</sub> 混合ガスを流して Flinak に溶解する水素濃度を制御し、温度を変化させて水素センサの起電力応答を測定した。

その結果水素センサは起電力応答を示し、水素濃度の連続測定が可能であることが示された。測定中温度を変えると、起電力が時間遅れを伴って徐々に変化した。これは温度変化により水素の溶解量の変化が起こり、水素濃度が安定するまでに時間がかかることが原因であり、温度変化による水素濃度の均一化過程を連続測定することが

できた。

#### (4)核融合炉への適用に関する考察

固体電解質水素センサの核融合炉ブランケットへの適用について考察し、センサ特性に同位体効果があるが、起電力差を考慮することによりトリチウムの計測が高い精度で可能と見込まれること、トリチウムの回収効率測定、漏洩検知、液体増殖材中のトリチウム濃度制御のための流量調整などに有効に利用できると見込まれること、Pt 緻密電極の製作技術が開発され、Pt 膜の水素透過能がセンサとして十分であることを確認することにより、一層の耐食性を有するセンサの実現が可能であることが導かれた。

#### まとめ

核融合炉液体ブランケット用のオンライン測定ができる水素センサを開発するために、従来の多孔質金属電極を用いたプロトン導電体水素センサを改良し、耐食性に優れた緻密な保護電極を有するセンサを試作し、特性評価を行なった。また熔融塩 Flinak 中に浸漬し、センサの適用性を評価した。

Pd ペーストを固体電解質表面に塗布し、大気雰囲気下 1673K で熱処理することで、緻密な膜状の電極を得ることができた。緻密電極を取り付けた水素センサの電極特性評価を Ar - H<sub>2</sub> ガス雰囲気下で行ない、Pd 緻密膜電極が水素センサの電極として使用できること、電極反応が電極と固体電解質との界面の微小空隙で形成される三相界面における反応であることが分かった。

液体増殖材中への Pd 緻密膜電極水素センサの適用性評価として液体増殖熔融塩 Flinak 中での浸漬測定試験を行ない、耐食性の向上を実証すると共に、溶存水素濃度のオンライン測定が可能であることを示した。

本研究及び考察により、固体電解質水素センサを用いた液体増殖ブランケットのオンライントリチウムモニタリングの可能性が実証されると共に、一層の高度化への指針が示された。

核融合炉の増殖ブランケットは、燃料トリチウムの増殖と回収、発生熱エネルギーの取り出し、超伝導マグネットの放射線遮蔽、という役割を持つ重要なコンポーネントである。ブランケットで発生したトリチウムの輸送、回収を効率良く進めるためには、回収ループにおけるトリチウムを含む水素同位体のオンライン計測が不可欠である。特に液体増殖ブランケットでは、500℃以上の高温で、腐食性の強い流動液体増殖材の溶存水素同位体を連続モニタリングすることが必要である。

大島智子氏はこのモニタリング法として、固体電解質セラミックスを用いた水素センシング技術を適用することを目標に、センサの耐食性向上に関する研究を進めた。このセンシング法は、固体電解質が表面での電極反応により水素イオンを取りこみ、取り込まれた水素イオンが分圧差で移動するのに伴い起電力を生じる特性を利用するものである。この方法により高温で液体中の水素濃度を連続的に測定でき、熔融アルミの水素濃度測定などですでに実用化されている。しかし従来のプラチナ多孔質電極を用いたセンサでは、基板の固体電解質が雰囲気に出露するため雰囲気との反応による劣化が起りやすく、腐食性の強い液体増殖材中での測定には耐食性の向上が不可欠であった。これまで耐食性向上のため、固体電解質材料の改良などが試みられていたが、大島氏は、表面電極の構造をこれまでの多孔質金属から保護性の高い緻密膜被覆電極に変える、という新しい試みを行った。電極候補材の比較と製作条件の最適化を進め、ペーストの熱処理により形成した緻密パラジウム膜電極を有する固体電解質センサにおいて、ガス雰囲気では従来のセンサと同じ機能が発現すること、ネルンストの式に基づく理論値に対して3%以内の誤差で測定できることを示した。大島氏は、センサ応答特性を詳細に調べることで、緻密膜における電極反応が、多孔質電極の場合と同様、電極、基板固体電解質、雰囲気の三相により形成される界面における電極反応であることを明らかにした。この三相界面は、電子顕微鏡観察から、電極-固体電解質界面に分散する空隙により形成されると推定された。緻密膜により内部を保護した電極によるセンサの製作と機能の検証は初めてであり、独創性の高い研究と認められる。大島氏は、このセンサを液体増殖材の一つである熔融塩 Flinak に適用し、耐食性の向上を確かめるとともに、溶存水素濃度の連続モニタリングに成功した。これらの成果及び、水素の同位体による起電力の差の影響の考察などを通じ、固体電解質セラミックスを用いた水素センサが、液体増殖ブランケットに溶存する水素同位体の連続モニター法として適用できる可能性を示した。これは、基礎研究を基にして工学的応用を進めたものであり高く評価できる。

以上本研究は、固体電解質水素センサの耐食性向上のため、電極の緻密化により固体電解質を保護する構造を考案するとともに、最適な製作条件を求め、その作動機構を明らかにしたものであり、独創性を有するとともに、学術的に価値のある研究である。さらに液体増殖材での機能の実証と、同位体効果に関する考察を加え、核融合炉液体ブランケットのトリチウム制御システムの設計に具体的に貢献するものである。以上により、本論文は学位論文として十分に価値があると判断した。