

Title	Photoelectrochemical properties of Zirconium based oxides
Author(s)	奥井, 美帆子
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/45015">https://hdl.handle.net/11094/45015</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	おく い み ほ こ 奥 井 美 帆 子
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 1 8 7 3 4 号
学位授与年月日	平成 16 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科原子力工学専攻
学位論文名	Photoelectrochemical properties of Zirconium based oxides (ジルコニウム系酸化物の光電気化学特性)
論文審査委員	(主査) 教授 山中 伸介 (副査) 教授 西嶋 茂宏 助教授 山本 孝夫 助教授 宇埜 正美

#### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、様々なジルコニウム系酸化物の基礎特性を光電気化学的手法により評価し、将来の原子力発電の安全性向上や水素エネルギーの安定供給に貢献することを目的としている。本論文は以下の四章から構成されている。

第一章では、導入部として本研究の背景と目的、さらに光電気化学の原理について述べている。世界的に急増するエネルギー需要とそれに伴う地球温暖化の防止に向けた国際的な取組みの中で我が国の状況を述べ、現在の電力需要における原子力発電の重要性と将来の新エネルギー開発の重要性を指摘している。

第二章では、原子炉被覆管材料であるジルカロイの酸化膜について、酸化膜内の水素及び添加元素の化学状態について述べている。種々の酸化膜について光電気化学測定と電気化学測定の Mott-Schottky 関係式を用いた解析により実験的に評価し、第一原理分子軌道法を用いた量子化学計算により解析を行っている。高燃焼度時には被覆管への水素吸収量の増大が予想され、深刻化する水素脆化により被覆管の強度降下が懸念されている。水素添加ジルコニウム酸化膜とジルカロイ酸化膜において、酸化膜に含有された水素はジルコニア本来の禁制体内に不純物準位を形成することを指摘している。また、高燃焼度化による被覆管の炉内滞在時間の増加は、被覆管のさらなる高耐食性を要求し、ジルカロイの添加元素の影響を解明することは耐食性の向上を目指す上で重要である。ジルコニウムと錫や鉄の 2 元合金酸化膜、種々の添加元素量を持つジルカロイ酸化膜、膜厚の異なるジルカロイ酸化膜の測定から、酸化膜内の錫は酸化膜内に固溶し、鉄は金属間化合物の状態が存在することを裏付ける結果を示し、酸化膜に含有された添加元素もまたジルコニア本来の禁制体内に不純物準位を形成することを指摘している。耐食性の直接関連を示す結果は示されないが、酸化膜内の水素や添加元素の化学状態を評価できたことは今後の被覆管開発には重要である。

第三章では、ジルコニウムとランタノイドの複合酸化物の光触媒性能について述べている。光触媒性能は水分解による水素の発生を測定し、電子状態計算によりバンド構造の解析から評価を行っている。太陽光を光源とする光触媒反応を用いた水素製造は、将来のエネルギー需要の要求に即したものである。ジルコニアは可視光応答を示さないが安定な光触媒材料であり、4f 軌道を有するランタノイドはジルコニウムと複合酸化物となることでジルコニア本来の禁制帯内に 4f 軌道由来の軌道形成し、光応答波長端は長波長側へとシフトし、サマリウムとネオジウムのジルコニウムとの複合酸化物は可視光応答を示す光触媒材料となることを指摘している。

第四章は結論であり、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

本論文は、様々なジルコニウム系酸化物の特性を光電気化学的手法により評価し、将来の原子力発電の安全性向上や水素エネルギーの安定供給に貢献することを目的としている。世界的に急増するエネルギー需要とそれに伴う地球温暖化の防止に向けた国際的な取組みの中で我が国では、原子力発電による安定した電力供給や将来の新エネルギー開発は重要である。しかしながら、現在および将来にわたって原子力発電が解決すべき技術的課題は多く、また新エネルギー製造についての有効な技術開発はなされていない。本論文は、これらの技術的課題の中で核燃料の高燃焼度化への対策を取り上げ、その解決に向けた研究の成果と、光触媒による水素製造の研究の成果をまとめたものである。

主な成果は以下のように要約できる。

高燃焼度時の信頼性向上に向けた対策の一環として、ジルカロイ酸化膜中での水素や添加元素の化学状態に関する研究を行い、酸化膜に含有された水素はジルコニア本来の禁制体内に不純物準位を形成することを指摘し、ジルコニウムと錫や鉄の2元合金酸化膜、種々の添加元素量を持つジルカロイ酸化膜、膜厚の異なるジルカロイ酸化膜の測定から、酸化膜内の錫は酸化膜内に固溶し鉄は金属間化合物の状態が存在することを裏付ける結果が示され、酸化膜に含有された添加元素もまたジルコニア本来の禁制体内に不純物準位を形成することを指摘している。耐食性の直接関連を示す結果は示されないが、酸化膜内の水素や添加元素の化学状態を評価できたことは今後の被覆管開発には重要である。

光触媒による水素の製造への研究開発について、ジルコニウムとランタノイドの複合酸化物の水分解による水素発生を測定し、電子状態計算によりバンド構造の解析から光触媒性能評価を行っている。ジルコニアは可視光応答を示さないが安定な光触媒材料であり、4f軌道を有するランタノイドはジルコニウムと複合酸化物となることでジルコニア本来の禁制帯内に4f軌道由来の軌道形成し、光応答波長端は長波長側へとシフトし、サマリウムとネオジウムのジルコニウムとの複合酸化物は可視光応答を示す光触媒材料となることを指摘している。

以上のように、本論文は原子炉被覆管の健全性向上の評価、及びジルコニウム複合酸化物の光触媒性能の評価に関して、重要な知見を与えている。さらに、ジルコニウム系酸化物の光電気化学特性に関して多くの基礎的知見を提供している。これらの知見は、原子力工学及び環境材料工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。