

論文の内容の要旨

論文題目 先進トリチウム増殖材用過定比メタチタン酸リチウムの
結晶構造と高温化学特性に関する研究

氏名 向井 啓祐

本論文では、将来的な核融合炉ブランケットへ装荷が期待される先進トリチウム増殖材として、リチウム含有量の高い、過定比メタチタン酸リチウムを扱った。本研究では過定比メタチタン酸リチウム挙動の説明性向上を研究目的とし次の 3 点についての研究を実施した：(1)結晶構造の解明、(2)高温活性化機構の解明、(3)熱力学的評価。

1. 序論

核融合炉中でトリチウム生産の機能を果たす増殖材として、Li 含有量の高い過定比メタチタン酸リチウムは以下の 2 つの優位性を持つと期待されている：(i)高いトリチウム生産能力、(ii)高温還元雰囲気中での安定性。ペブル製造技術開発やトリチウムの生産・放出試験など、DEMO 炉導入に向けた研究開発が精力的に進められてきたが、新材料故に結晶構造や高温特性といった最も基本的な情報に乏しく、その特異な高温特性についての理解は乏しい。その一例として、高温での他材料との反応性増加、蒸発反応の促進、熱処理に伴う異常粒成長、トリチウム拡散係数の低下などが挙げられる。このような新材料では、その特性の不確実さから、炉への導入が忌避されるリスクを有している。そこで本研究では、基礎的な知見の解明による、高温挙動の説明性向上が応用上不可欠であると考えられた。本研究では、過定比メタチタン酸リチウムの結晶構造解析、高温活性化機構の解明、熱力学的な評価によって、本材料の説明性向上に資することを研究目的に設定した。

本論文の構成を図 1 に示す。第二章と第三章ではそれぞれ、試料合成・分析による基礎構造解析、密度汎関数法 (DFT 計算) による詳細構造解析を行い、これによって過定比メタチタン酸リチウムの結晶構造の解明を目指した。第四章では、実験 (高温中性子回折と最大エントロピー法解析) と計算 (Nudged Elastic Band 法) を相互補完的に実施し、高温での活性化機構の解明を目標とした。第五章では、高温質量分析によって、本材料のマクロな特性、つまり熱力学的諸量を評価する。第六章では、総合的に議論し、今後の課題を抽出する。第七章で、得られた知見を整理し、本論文のまとめとする。

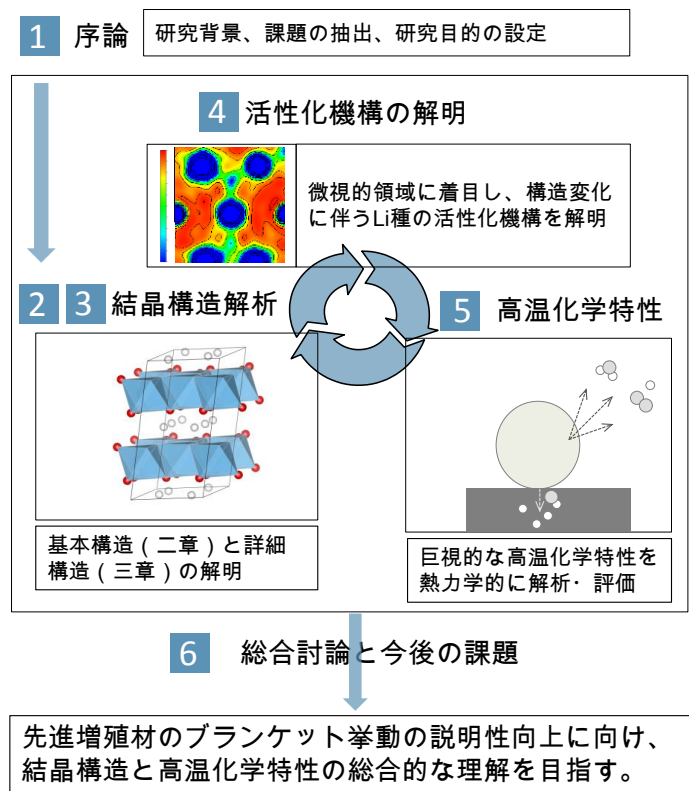


図1 本研究の構成と流れ

2. 過剰比メタチタン酸リチウムの基礎構造解析

本章では、増殖材料の標準的な合成手法となりつつある中和法を用い、様々な条件でメタチタン酸リチウム試料を合成した。X線回折とリートベルト解析を用い、試料分析構造を体系的に整理することで過剰比メタチタン酸リチウムの基礎構造の理解を目指した。この結果、これまでに報告されている α 相と β 相に加え、 $\text{Li/Ti} > 2.0$ の組成の試料をorder-disorder温度（約 1150°C ）以上で熱処理することで、高温相の γ 相が室温で存在することを示した。また、組成を $\text{Li/Ti} \leq 2.5$ （つまり固溶体生成範囲以上）で変化させた場合でも、格子定数がほとんど変化しないことを示した。これらの室温で合成され得る相のうち、正方晶型の高温相温度は緩やかに単斜晶方に転移することを確認し、核融合ブランケット中では過剰比メタチタン酸リチウムが単斜晶型で存在することを示した。

3. 過剰比メタチタン酸リチウムの詳細構造解析

第三章ではDFT計算により、実験では解明が困難な、過剰比メタチタン酸リチウムの詳細構造の解明を目指した。はじめに、セラミックスの一般的な固溶体生成機構から7つの構造を検討し、これらの検証を行った。ここでは、過剰なLiが安定的に単斜晶型構造の中で存在すること、実験結果の格子定数にほとんど変化が生じないことを判断材料として解析を進めた。この結果、過剰比メタチタン酸リチウムの結晶構造は、単斜晶構造を基本構

造とし、四面体サイト（格子間隙間）の Li、Ti サイトに置換された Li 及び O の欠陥を有すること示した（構造 4）。この時、過剰比メタチタン酸リチウムの化学組成 $\text{Li}_{2+2x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x}$ と書ける。

4. 過剰比メタチタン酸リチウムの詳細構造

第四章では、微視的領域の高温挙動に焦点を当て、高温中性子回折結果の最大エントロピー法と Nudged Elastic Band (NEB) 法によって相互補完的に過剰比メタチタン酸リチウムの高温活性化機構の解明を目指した。まず、最大 900°C の高温中性子回折を実施し、これまでに得られた結晶構造情報を用いてリートベルト解析及び最大エントロピー法 (MEM) を行った。この結果、 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 中には、純 Li 層と LiTi_2 層間の c 軸方向の Li 拡散経路（移行エネルギー $E_m = 0.52 \text{ eV}$ ）と四面体を經由する純 Li 層内拡散経路 ($E_m = 0.57 \text{ eV}$) が存在することを明らかにした。過剰比メタチタン酸リチウム高温の活性化機構は Li がこの四面体サイトまたは、四面体 Ti サイトに存在し得る。従って、過剰比メタチタン酸リチウムの高温活性化機構は (1) Li イオンの拡散距離の減少 (2) 拡散経路密度の増加 (3) 欠陥生成エネルギーの減少によって説明できると考察された。ただし、(3) については第五章の実験結果を要したため、欠陥生成エネルギーは第六章で求められた。

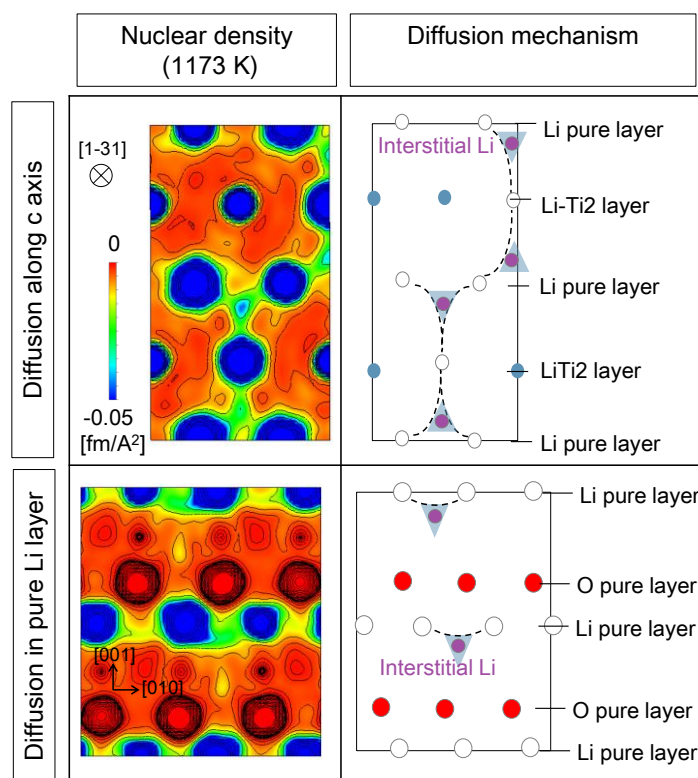


図2 1173 Kにおける過剰比メタチタン酸リチウムの純 Li 層内拡散経路または層間拡散経路中の核密度分布（負の中性子散乱長密度 $-0.05 \text{ fm}/\text{\AA}^2$ ）と Li 拡散機構（右）

5. 高温化学特性

第五章では、高温質量分析により、過定比メタチタン酸リチウムの熱力学的諸量（活量、標準エンタルピー変化）を評価した。測定した温度範囲の Li 活量は、 $a_{\text{Li,Li}_2\text{TiO}_3} < a_{\text{Li,Li}_2+2x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3-x} < a_{\text{Li,Li}_2\text{O}(\text{or Li}_4\text{TiO}_4)}$ と求まり、過定比メタチタン酸リチウムの高温での反応性は Li_2TiO_3 と他のリチウムリッチセラミックス (Li_2O と Li_4TiO_4) の間の値となり、これらの差が約 1 桁あることを示した。また、ブランケット中で存在する単斜晶型の蒸発反応に伴う標準エンタルピー変化 ΔH_{298} を算出した。熱量の一例として、 $\text{Li}(\text{g})$ と $\text{O}_2(\text{g})$ が生じる蒸発反応では、 Li_2TiO_3 で $\Delta H_{298} = 1004.6 \pm 50.2 \text{ kJ/mol}$ 、過定被組成で $\Delta H_{298} = 937.3 \pm 46.9 \text{ kJ/mol}$ と求められた。これらの熱力学量算出により、過定比組成では巨視的に安定性が低下していることを定量的に示した。この結果により、過去の高温化学特性に報告されている特性を説明出来ると考えられる。

6. 総合討論と今後の課題

ここでは物量の補足、総合討論、今後の課題の抽出を行った。まず、各 Li サイトの欠陥生成エネルギー E_f を計算した。この結果、1000 K、酸素分圧 0.2 atm の条件で八面体サイト約 2.1 eV、四面体サイト 0.70 eV と求まり、四面体サイトの安定性の低さを定量した。また、平衡定数の実験値と DFT 結果を用い、高温での蒸発挙動を予測した。この結果、過定比メタチタン酸リチウムではブランケットの充填層中心 ($T = 900^\circ\text{C}$) 付近で顕著に Li の損失が生じる ($P_{\text{Li}^{\text{total}}} > 0.01 \text{ Pa}$) ことを示した。従って開発上の課題として以下を考察した。

- ・開発上の課題：「水蒸気圧制御による Li 種損失量低減と蒸発した Li 種の挙動理解」

過定比メタチタン酸リチウムを使用する場合、トリチウム放出特性とのバランスを見ながら、最適な水蒸気圧を決定する必要がある（蒸発に最適な水蒸気分圧は 1 Pa 前後）。また、蒸発した Li 種は腐食性 LiOH ガスを含むため、蒸発後の挙動や構造材や配管への影響を明らかにする必要がある。

また、学術的な課題として、実験的な熱力学パラメータの取得と計算による特性のシミュレーションが必要になることを述べた。本実験では熱力学データの不足により、近似や DFT 計算結果を使用した。本アプローチの正確性には限界がある。過定被組成が生成する際の部分モルエンタルピー等が正確な値の算出に不可欠である。また、本研究では DFT 計算を用いたが、速度的な挙動を扱う場合に、分子動力学法が有効であると考えられる。

7. 結論

本研究により、過定比メタチタン酸リチウムの結晶構造の変化が高温特性を変化させるメカニズムや、高温挙動や反応性を定量的に説明する結果を得たと考えられる。今後の研究開発では、より実機環境に近い挙動 (ex. トリチウム挙動) や高温反応性に伴う他部材との反応性に関する研究が導入に向けた課題となるであろう。