

審査の結果の要旨

氏名 向井 啓祐

将来的なエネルギー源として開発が進められる核融合炉において、過定比メタチタン酸リチウムはその Li 含有率の高さから、高いトリチウム生産能力及び高温還元雰囲気中での安定性等の面で優位性を持つ先進増殖材として注目を集めている。このため、ペブル製造技術やトリチウムの生産・放出試験など、導入に向けた研究開発が急速に進められてきた。その一方、本材料は結晶構造や高温化学特性といった最も基本的な情報に乏しく、その特異な高温化学挙動が必ずしも十分に理解されているわけではない。本研究は、そのような状況を鑑み、過定比メタチタン酸リチウム ($\text{Li/Ti} > 2.0$) の結晶構造と高温化学特性を研究対象として行った研究を取りまとめたものであり、全体で7章から構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第2章は、過定比メタチタンリチウムの結晶構造の温度による変化について述べている。中和法を用いて様々な組成を持つ試料を合成し、合成試料の粉末 X 線回折及びリートベルト解析によって基本構造の同定、結晶相の定量化、格子定数の精密化を行った。実験の結果、(1) α 相と β 相に加え、 $\text{Li/Ti} > 2.0$ の組成の試料を order-disorder 温度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、(2)過定比メタチタン酸リチウムは組成変化した場合でも格子定数がほとんど変化しないこと、(3)高温 X 線回折により、室温に残った γ 相が緩やかに β 相に転移すること、を確認している。その結果、合成時に γ 相が室温に残った微小球を用いた場合であっても、ブランケット温度では緩やかに β 相に転移すると予想されるとしている。

第3章では、密度汎関数法 (DFT) 及び室温中性子回折により、単斜晶型を基本構造として持つ過定比メタチタン酸リチウムの詳細構造の解明を行った結果について述べている。第2章の実験結果との整合性、熱力学的安定性、中性子回折結果との整合性を検討し、構造モデルを検証している。その結果、過定比メタチタン酸リチウムの結晶構造が、(1)格子間サイトに Li が存在し、周辺酸素と四面体結合する、(2)八面体 Ti サイトを Li が置換する、(3)酸素欠陥を持つ、といったことで特徴付けられる $\text{Li}_{2+2x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x}$ の構造を持つと結論している。

第4章では、雰囲気制御可能な高温質量分析を用いたペブル試料の平衡蒸気圧測定により、過定比メタチタン酸リチウムの熱力学量を評価した結果について述べている。まず、高温質量分析によって真空条件/還元雰囲気条件で平衡蒸気圧を測定し、仮定した蒸発反応の平衡定数から蒸発反応の標準エンタルピー変化 ΔH_{298} と過定比メタチタン酸リチウム中の Li 活量の評価を行った。測定温度範囲での Li 活量は、 $\text{Li}_2\text{TiO}_3 < \text{Li}_{2+2x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x} < \text{Li}_4\text{TiO}_4$ の順であり、 ΔH_{298} と同様の関係性が得られた。また、平衡定数を用いてブランケット温度及び雰囲気における Li 種の総蒸発量を見積もった結果、蒸発量を低減できる条件を明らか

にしている。

第5章では、総合討論として、結晶構造と高温化学特性の関係性の解明を目指し、高温大気雰囲気または高温還元雰囲気下での挙動観測及び欠陥生成エネルギー算出を行った結果について述べている。その結果、過定比メタチタン酸リチウムでは高温蒸発が顕著に生じることや、Ti の還元に伴う色の変化をほとんど示さないことを確認した。一方、高温大気雰囲気及び高温還元雰囲気における Li イオン空孔と酸素イオン空孔の生成エネルギーの計算によって、構造的な安定性を議論した。その結果、過定比メタチタン酸リチウムに存在する格子間 Li サイトが $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 中の欠陥生成エネルギーの大小関係を変化させることを示したことから、上記の関係性が過定比メタチタン酸リチウム中の不安定な（欠陥生成エネルギーの低い）格子間四面体 Li に起因することを示している。

第6章は結論であり、本研究によって得られた成果を総括するとともに、第7章で、今後の課題について述べている。

以上を要すれば、本研究は、核融合炉トリチウム増殖材料として検討がなされている過定比メタチタン酸リチウム ($\text{Li/Ti} > 2.0$) の結晶構造と高温化学特性を実験と計算科学的アプローチにより明らかにした結果を取りまとめたものであり、原子力工学、特に核融合炉工学に対する貢献するところが少なくない。

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。