

博士論文（要約）

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

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従来材（定比メタチタン酸リチウム: Li_2TiO_3 ）と比較して以下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。このため、本材料は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。しかしながら、本材料は新材料故に、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が十分に得られていないのが現状である。その特性の一例として、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。そのため、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言える。そこで、本研究では過定比メタチタン酸リチウムについて、以下の三点を研究目的とした。

- (1) 過定比メタチタンリチウムの結晶構造の解明
- (2) 過定比メタチタンリチウムの熱力学諸量の評価
- (3) 過定比メタチタンリチウムの結晶構造と高温化学特性の関係性の解明

第二章と第三章ではそれぞれ、過定比メタチタン酸リチウムの基本構造と詳細構造について調べ、研究目的(1)の達成を目指す。第二章では結晶構造解析の第一段階として、様々な条件（組成と熱処理温度）で合成した試料の粉末 X 線回折及びリートベルト解析により、過定比メタチタンリチウムの基本構造情報（結晶相及び格子定数）を得る。第三章では、第二章で得られた基本構造の情報を元に、密度汎関数法（Density Functional Theory, DFT）計算及び室温中性子回折試験によって、実験では解析が困難な微視的な構造情報（過剰 Li の原子位置、過剰/欠損酸素、結合状態、空孔生成の有無、金属イオン還元の有無等）を得る。最終的に第二章で得られた結果との比較により、過定比メタチタン酸リチウムの構造の解明を目指す。第四章では(2)を研究目的とし、高温質量分析装置を用いた蒸気圧測定を実施する。過定比メタチタン酸リチウムの高温挙動の理解に不可欠な熱力学量（活量、蒸発反応の標準エンタルピー変化）を測定する。ここでは不足した熱力学量を DFT 計算等で補完しつつ、これらの熱力学量の算出を目指す。また、第二章と第三章で得られた結晶構造情報を用い、得られた実験値と計算値によってその整合性を確認する。第五章では、(3)を目的とし、これまでに得られた結晶構造情報や熱力学量をもとに高温挙動と微視的領域の安定性を総合的に議論した。ここでは、高温化学挙動として、高温蒸発反応と高温還元挙動を観察し、微視的領域における安定性（DFT 計算を用いた欠陥生成エネルギーの算出）との比較を行う。第六章では本研究を統括し、本論文の結論とする。第七章では、六章までに得られた知見と熱力学諸量を用いた高温蒸発挙動予測結果を踏まえ、過定比メタチタンリチウムを先進増殖材料として利用を検討する上での、今後の課題を述べる。

2. 過定比メタチタン酸リチウムの基礎構造解析

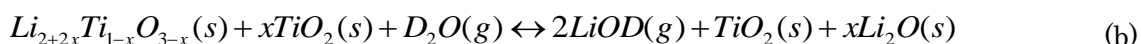
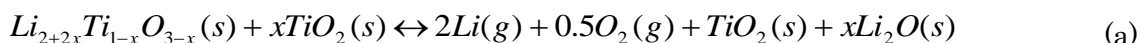
本章では、増殖材料の標準的な合成手法となりつつある中和法を用い、様々な条件（熱処理温度・化学組成組成）でメタチタン酸リチウム試料（混合時比 $2.0 \leq \text{Li}/\text{Ti} \leq 2.5$ ）を合成した。試料の X 線回折とリートベルト解析の結果、これまでに報告されている α 相と β 相に加え、 $\text{Li}/\text{Ti} > 2.0$ の組成の試料を order-disorder 温度（約 1150°C ）以上で熱処理することで、高温相の γ 相が室温で存在することを示した。また、組成を $\text{Li}/\text{Ti} \leq 2.5$ （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定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. 過定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、過定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、過定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。

4. 高温質量分析による蒸気圧測定と熱力学諸量の評価

クヌーセンセル質量分析法により、メタチタン酸リチウム試料から生じる平衡蒸気圧の絶対圧を測定した。得られた蒸気圧から、以下の蒸発反応を検討し、第三法則処理によって蒸発反応に伴うエンタルピー変化 ΔH_{298} を評価した。



得られた過定比メタチタン酸リチウムの標準エンタルピー変化 ΔH_{298} は、式(a)及び(b)のいずれの蒸発の場合も、 Li_2TiO_3 と Li_2O の中間的な値を示した。また、得られた(a)(b)式の平衡定数を用い、酸素分圧で規格化した過定比メタチタン酸リチウム中の Li 活量を求めた。この結果、測定温度範囲では $a_{\text{Li,Li}_2\text{TiO}_3} < a_{\text{Li,Li}_{2+2x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x}} < a_{\text{Li,Li}_2\text{O}(\text{or Li}_4\text{TiO}_4)}$ と求まり、 ΔH_{298} の結果と同様に定比組成と他の Li リッチセラミックス (Li_2O 及び Li_4TiO_4) との中間的な Li 活量を示した。また、ブランケット内の温度と雰囲気を考慮し、増殖材ペブルから生じる Li 種の総蒸発量 $p_{\text{Li}}^{\text{total}}$ を見積もった。この結果、過定比メタチタン酸リチウムでは顕著に Li 種の蒸発が生じることを示し、増殖材充填層の最高温度である 900°C では、要求値 ($p_{\text{Li}}^{\text{total}} < 0.01 \text{ Pa}$) を超える Li 種総蒸気圧 $p_{\text{Li}}^{\text{total}}$ が予測された。

5. 結晶構造と高温化学特性の関係性

過剰比メタチタン酸リチウムの結晶構造と高温化学特性の関係性について検討した。まず、組成の異なる試料を用い、高温における蒸発挙動を観測した。過剰比メタチタン酸リチウムではLi種蒸発が顕著に生じ、試料のLi/Ti比が2.0となった試料は Li_2TiO_3 と同等の蒸発速度を示した(図1)。また、高温還元雰囲気での熱処理試料から、過剰比メタチタン酸リチウム試料でTi還元(Ti^{4+} から Ti^{3+} へ変化)を示す色の変化が生じにくいことを確認した。次に、これらのマクロな挙動理解と微視的領域の安定性を比較するために、DFT計算によって欠陥生成エネルギーを求めた。ここではLiとOの点欠陥を対象とし、広範囲の ϵ_F (ただし、 $0 < \epsilon_F < E_g$)で最も生成しやすい V_{Li} と $V_{\text{O}^{2+}}$ を検討した。定比メタチタン酸リチウム中の V_{Li} と $V_{\text{O}^{2+}}$ の欠陥生成エネルギーは、大気雰囲気では同程度の値(V_{Li} : 1.31-1.41 eV、 $V_{\text{O}^{2+}}$: 1.27 eV)を、還元雰囲気では酸素欠陥が相対的に低い値(V_{Li} : 1.91-2.00 eV、 $V_{\text{O}^{2+}}$: 0.08 eV)を示した。この結果は高温大気雰囲気Li種の蒸発が、高温還元雰囲気ではTi還元が優先的に生じることを示唆していると考えられる。一方、過剰比メタチタン酸リチウムでは対照的に、高温大気雰囲気では格子間Liサイトで相対的に低い値(V_{Li} : -0.31 eV、 $V_{\text{O}^{2+}}$: 1.69 eV)、高温還元雰囲気下では格子間Liと酸素で同等の値(V_{Li} : 0.28 eV、 $V_{\text{O}^{2+}}$: 0.50 eV)を示した。つまり、過剰比メタチタン酸リチウムは不安定な格子間Liの存在によって、欠陥生成エネルギーの大小関係が変化する。このことに起因して、高温反応性や高温還元雰囲気中の挙動が変化していると考えられる。

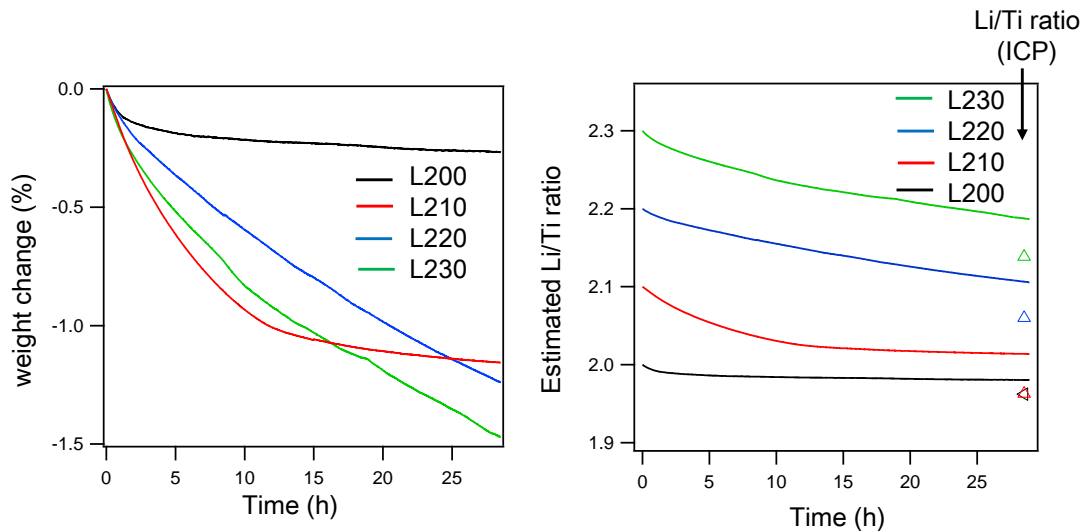


図1 (左) 900 °C の熱重量測定による L200、L210、L220 及び L230 試料の重量変化率 (%) の時間変化。(右) 重量減少から換算した Li/Ti 比の時間変化と測定後試料の Li/Ti 比 (図中の三角形は誘電結合プラズマ発光分光分析による Li/Ti 比を示す)。

6. 結論

本研究では先進トリチウム増殖材として期待される過定比メタチタン酸リチウムの結晶構造（第二章及び第三章）の解明及び熱力学諸量の評価（第四章）を目指した研究を実施した。そして、それらの関係性について、定性的な理解が得られた。本研究で得られた知見を元に、実験と計算の化学的物量を定量的に比較することで、これらの関係性についての説明性を更に向上させることができると考えられる。

7. 今後の課題

化学的反応性の高い過定比メタチタン酸リチウムを先進トリチウム増殖材として使用する場合、特に高温蒸発への対策が開発上の課題になる。Li 種蒸気圧は水蒸気分圧の制御によって抑制できるが、増殖材ペブルのトリチウムの脱離速度も水蒸気分圧に影響を受けるため、これらをバランスよく達成するブランケット条件の決定が必要となる。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、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。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。また、本研究では DFT 計算を用いたが、微細領域の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。