

令和 2 年 6 月 24 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04624

研究課題名(和文) リチウム6吸着イオン伝導体による革新的同位体分離に関する研究

研究課題名(英文) Research and Development of Innovative Lithium Isotope Separation Using an Ionic Superconductor with Lithium-6 Adsorption

研究代表者

星野 毅 (Hoshino, Tsuyoshi)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・六ヶ所核融合研究所 ブランケット研究開発部・首席研究員(定常)

研究者番号：80370469

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：核融合炉燃料として必要なトリチウムは、リチウム6(6Li)と中性子との核反応により生産する。天然のリチウムには 6Li が最大で約7.8%(残りはリチウム7(7Li))しか存在せず、核融合炉では 6Li を約90%に濃縮する必要がある。本研究では、イオン伝導体中における 6Li と 7Li の移動メカニズムを計算シミュレーションにて探索し、イオン伝導体中を Li イオンが透過する際、 6Li 、 7Li の移動速度に差があることを明らかにした。次に、実験にて、イオン伝導体を 6Li 分離膜とし、 6Li 分離回収試験を行った結果、高い 6Li 同位体分離係数(約1.05)が得られ、革新的 6Li 分離回収法としての基盤技術を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

核融合炉は重水素と三重水素(トリチウム)を燃料とする。重水素は海水にほぼ無尽蔵に含まれている。一方、トリチウムは自然界にほとんど存在しないため、リチウムに中性子を当て、人工的に製造する。このリチウムは海水にほぼ無尽蔵に含まれることから、海水から回収したリチウムより、核融合炉燃料トリチウム製造に必須なリチウム同位体であるリチウム6を分離できれば、核融合のエネルギー源はほぼ無尽蔵となり、資源に乏しい日本が将来安定したエネルギーを得ることができる、重要な研究開発テーマである。

研究成果の概要(英文)：The tritium needed as a fuel for fusion reactors is produced by the neutron capture reaction of lithium-6 (6Li), and enrichment of 6Li up to 90% is required for adequate tritium breeding in fusion reactors. In this project, new Li isotope separation method have been developed.

First of all, we investigated the ionic mobility of lithium isotopes in ionic superconductor. Combining the first principle and the kinetics Monte Carlo simulation, we calculate the diffusion constant of 6Li and 7Li . We show the two important effects for the difference in the mobility between isotope of lithium.

Furthermore, preliminary examination of Li isotope separation using lithium ion conductor with electro dialysis were performed. As a result of using LLTO as the lithium isotope separation membrane, we obtained a high value of 1.05 for the 6Li isotope separation coefficient.

研究分野：核融合エネルギー

キーワード：核融合炉 トリチウム リチウム 同位体分離 電気透析 イオン伝導体

1. 研究開始当初の背景

核融合炉の燃料として必要なトリチウムは、核融合炉ブランケット内に装荷されるトリチウム増殖材料中のリチウム 6 (${}^6\text{Li}$) と中性子との核反応により生産する (図 1)。また、核融合発電に使用する熱は、主に ${}^6\text{Li}$ と中性子の核反応により生じる反応熱を利用することから、リチウム同位体である ${}^6\text{Li}$ の役割は大きい。しかしながら、天然のリチウムには ${}^6\text{Li}$ が最大で約 7.8% (残りはリチウム 7 (${}^7\text{Li}$)) しか存在せず、核融合炉の定常運転に必要なトリチウム量を確保するためには、 ${}^6\text{Li}$ の存在比を天然より高い 90% に濃縮したリチウムが必要となる。

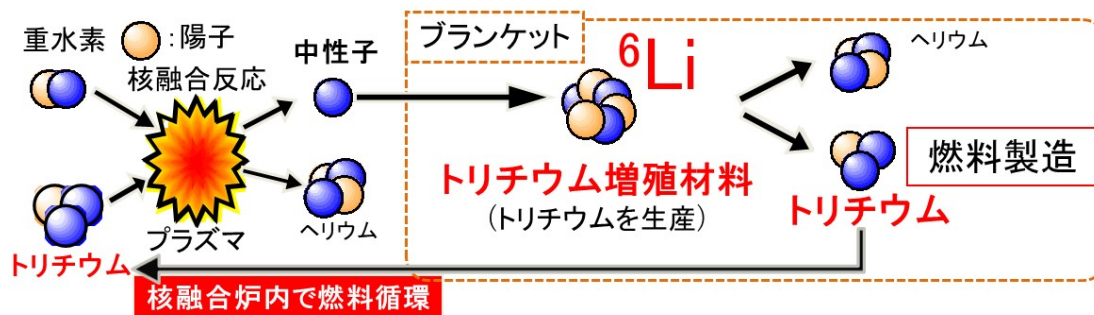


図 1 ${}^6\text{Li}$ と中性子の核反応による核融合炉燃料トリチウムの生産

現在、実用化されている唯一の ${}^6\text{Li}$ 同位体分離技術として、水銀を用いたアマルガム法が存在するが、水銀は有害金属のため、世界に類を見ない脱水銀国の日本では工業化できない技術である。そこで、我が国ではこれまで様々な ${}^6\text{Li}$ 同位体分離法が検討されたが、その中でも最新の ${}^6\text{Li}$ 同位体分離技術である、クラウンエーテルを ${}^6\text{Li}$ 選択的吸着材として用いた研究においても、安定した高い同位体分離係数は得られず、実用化へ向けた多くの課題を有している。従って、日本は ${}^6\text{Li}$ 同位体分離技術を有しておらず、希少で高価なリチウム 6 の海外からの大量輸入も困難であることから、日本独自の ${}^6\text{Li}$ 同位体分離技術の確立は、核融合炉早期実現に向けた最重要課題の一つである。

また、文部科学省の原子力科学技術委員会・核融合研究作業部会においても、「ロジスティックスの確保観点から、 ${}^6\text{Li}$ 分離技術は国産化を進めるべき。」「製造プロセスを選定し、スケールアップに向けた研究開発に至急着手することが必要。」

(http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/gijyutu/gijyutu2/056/shiryo/1350763.htm より抜粋)

等が報告書に記載されており、技術開発の重要性は、核融合コミュニティの共通認識である。

2. 研究の目的

本研究は、天然のリチウムから ${}^6\text{Li}$ のみを選択的に分離する機能を有する、革新的なリチウムイオン伝導体を開発するとともに、最適なリチウム 6 同位体の分離条件を探索し、日本独自の実用化を見通せる ${}^6\text{Li}$ 同位体分離技術を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

研究代表者は、これまでに、セラミックス製のイオン伝導体をリチウム分離膜とした、海水からのリチウム回収技術を発案した。イオン伝導体中をリチウムのみが透過することに着目した技術である。 ${}^6\text{Li}$ は ${}^7\text{Li}$ より移動度が高いことから、原理的には本技術を発展させることで、 ${}^6\text{Li}$ と ${}^7\text{Li}$ の分離が可能となる。そこで本研究では、イオン伝導体中における ${}^6\text{Li}$ と ${}^7\text{Li}$ の移動メカニズムを計算シミュレーションにより探索するとともに、 ${}^6\text{Li}$ と ${}^7\text{Li}$ の分離に適した実験条件最適化を行った。

4. 研究成果

第一原理計算 (vasp コードを使用) 及びキネティクス・モンテカルロ法を用い、イオン伝導体中における ${}^6\text{Li}$ 、 ${}^7\text{Li}$ 拡散定数の計算を行った。イオン伝導体中における Li イオンの移動に必要な活性化エネルギーは nudged elastic band 法を使って Li 拡散経路を探索し計算した。次にフォノン計算を行うことにより、単位時間当たり一つの Li イオンがサイト間をジャンプする頻度 Γ の導出を行った。また、第一原理計算から求めたジャンプ頻度 Γ を用い、キネティクス・モンテカルロ法を実行することにより ${}^6\text{Li}$ 、 ${}^7\text{Li}$ の自己拡散定数を評価した。

イオン伝導体 LiTi_2O_4 及び LiC_6 における ${}^6\text{Li}$ 、 ${}^7\text{Li}$ ジャンプ頻度比 Γ_6/Γ_7 (図 2(a)) は、高温では共に一定値 (1.08 程度) に近づくが、その温度依存性は異なる。温度依存性は量子効果によるものであり、室温 (300K) において $\Gamma_6/\Gamma_7(\text{LiTi}_2\text{O}_4) \approx 1.1$ 、 $\Gamma_6/\Gamma_7(\text{LiC}_6) \approx 1.06$ となることから、結晶構造の違いにより有為な差として表れることが解る。 LiTi_2O_4 では Li イオンは狭い領域から広い領域へ向かい移動する構造となっている (図 2(b))。一方、 LiC_6 においては広い領域から狭い領域に向かって Li イオンは移動する (図 2(c))。この構造の違いは活性化エネルギーに対するゼロ点振動 ($h\omega$) の寄与の違いとして表れることが理解できる。 LiTi_2O_4 ではゼロ点振動は Li イオンの移動に必要な活性化エネルギー $\Delta E = E_2 - E_1$ を下げる方向に働き ($h\omega_2 - h\omega_1 < 0$, 図

2(a)上)、結果として質量差による移動度の違いを大きくする。対して、 LiC_6 ではゼロ点振動は活性化エネルギーを大きくするため($\hbar\omega_2 - \hbar\omega_1 > 0$, 図2(a)下)、移動度の違いは量子効果により小さくなる。キネティクス・モンテカルロ法により求めた LiTi_2O_4 中の ${}^6\text{Li}$ 、 ${}^7\text{Li}$ 拡散定数比 D_6/D_7 は1.05~1.06程度の値となった(図2(d)-(e))。これは単一イオンの動きやすさを表すジャンプ頻度 Γ の計算から予見される比($\Gamma_6/\Gamma_7 \approx 1.11$)をかなり下回る値である。我々は相関因子等の計算から、空孔を介して生じた ${}^6\text{Li}$ 、 ${}^7\text{Li}$ 間の相関効果が同位体間の移動度の違いを小さくする方向に働くことを明らかにした。このことは、仮に相関効果を弱くできれば、拡散比自体もジャンプ頻度比(Γ_6/Γ_7)程度の値が得られることを意味している。

計算科学によりLi同位体拡散に関して得られた知見は以下の二つである。①: Liイオンが狭い領域から広い領域に移動する結晶構造の場合に量子効果は同位体拡散比を上昇させる方向に働く。②: 空孔拡散機構が支配的な物質では ${}^6\text{Li}$ 、 ${}^7\text{Li}$ と空孔間に相関効果が働き同位体拡散比が減少する。つまり、①を満たす構造であり、且つ空孔機構が弱くなる物質においてLi同位体効果が大きく表れることが期待される。候補物質の一つとして、イオン伝導体 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO)が挙げられる。LLTOはヘブロスカイト型構造を持つ物質であり、Aサイトと呼ばれる位置からズレた狭い領域がLiイオンの安定サイトとなり易い。この時、Liイオンは狭い領域から広い領域を通過することになるため(図2(f))、量子効果により同位体拡散比は増加することになる。また、Li組成量 x を小さくすることにより、LLTOにおける空孔拡散の寄与を少なくすることが出来る。例えば、 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ にLiが少し入った物質(図2(f))では、Liは格子間機構により拡散することとなり、且つ量子効果が働くことから、大きな同位体効果を得られることが期待できる。

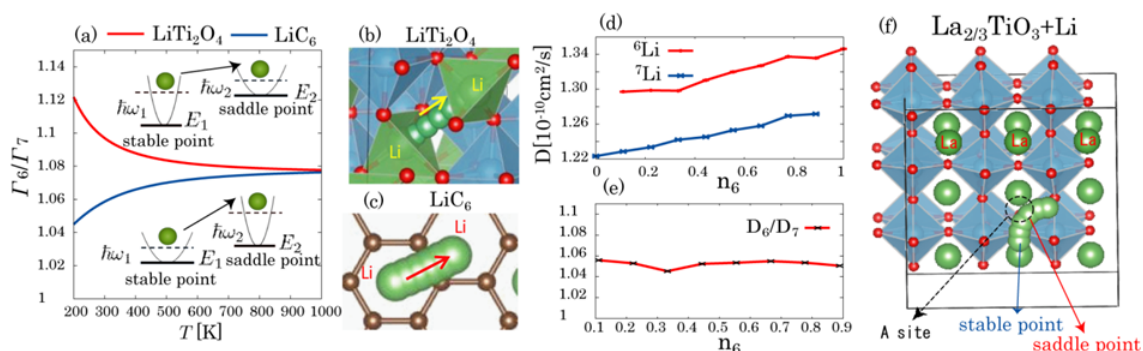


図2 (a) LiTi_2O_4 (b), LiC_6 (c)における ${}^6\text{Li}$ 、 ${}^7\text{Li}$ のジャンプ頻度比 Γ_6/Γ_7 の計算結果. (d)-(e)キネティクス・モンテカルロ法により計算した ${}^6\text{Li}$ 、 ${}^7\text{Li}$ の拡散定数(d), 及び拡散定数比(e). 横軸は結晶中の ${}^6\text{Li}$ 濃度である. (f) $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3+\text{Li}$ におけるLiの拡散経路. 狭い安定点から広い領域を通過しLiイオンが移動していくことが解る

次に、実験により、 ${}^6\text{Li}$ 、 ${}^7\text{Li}$ の同位体分離効果を検証した。計算科学より明らかな点は、 ${}^6\text{Li}$ 、 ${}^7\text{Li}$ の同位体分離係数は様々な要因により変化はあるものの、イオン伝導体中をLiイオンが透過する際、 ${}^6\text{Li}$ 、 ${}^7\text{Li}$ の移動速度に差があることである。そこで、天然同位体比のLi含有溶液として、0.1MのLiOH水溶液10Lを原液として用い、リチウムイオン伝導体に電圧を5V印加し、Liを原液側から回収液側へ移動させた後、回収液中の ${}^6\text{Li}$ の割合を分析し、 ${}^6\text{Li}$ 同位体分離係数を評価した(図3)。

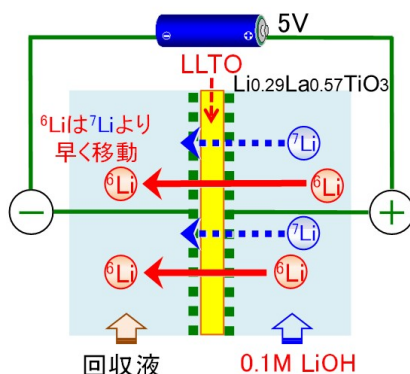


図3 イオン伝導体をリチウム同位体分離膜とした革新的 ${}^6\text{Li}$ 同位体分離技術の原理

Liイオン伝導体 $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ (LLTO)を ${}^6\text{Li}$ 分離膜とし、132日間の ${}^6\text{Li}$ 分離回収試験を行った結果、天然同位体比を有するLi原液からのLi回収率が47.6%時においても、高い ${}^6\text{Li}$ 同位体分離係数(約1.05)が得られ(図4)、計算シミュレーション等から予測される同位体拡散定数比の平方根(D_6/D_7)^{1/2}に近い値を得た。また、 ${}^6\text{Li}$ の割合は天然比の7.8%を大きく上回る約8.0%を維持しており、安定的に ${}^6\text{Li}$ 同位体を分離回収可能な有望で技術であることを明らかにし、革新的 ${}^6\text{Li}$ 分離回収法としての基盤技術を確立した。

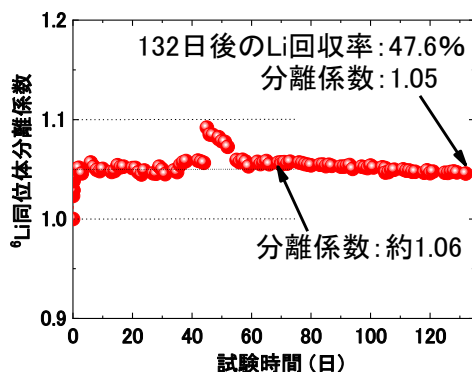
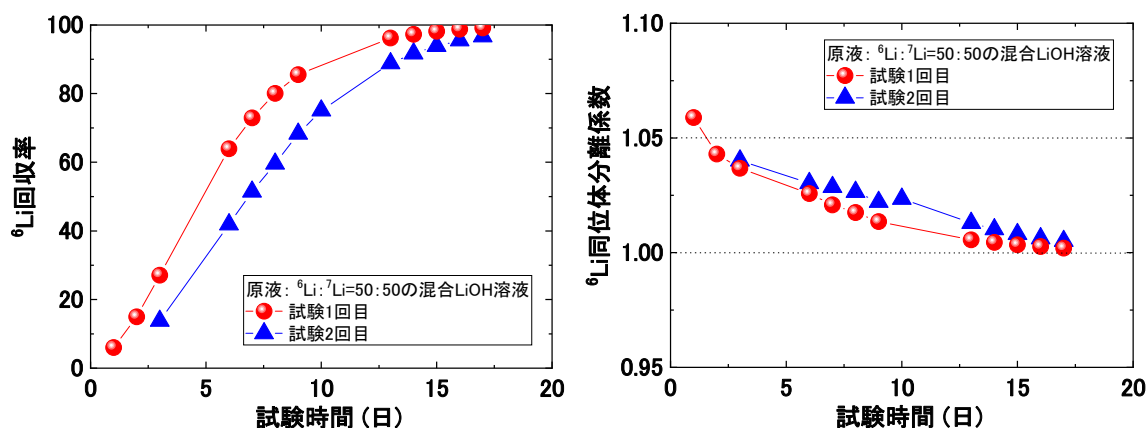


図4 ${}^6\text{Li}$ 同位体分離係数の試験日数依存性 (Li 回収率 47.6%においても高い分離係数 1.05 を示す)

また、先の実験の回収液中に含まれる ${}^6\text{Li}$ の割合は約 8.0%であり、目標とする約 90%まで濃縮するためには、回収液を原液とし、更に ${}^6\text{Li}$ 同位体を分離回収する繰り返しの操作 (${}^6\text{Li}$ 同位体分離装置の多段化)が必要である。この多段 ${}^6\text{Li}$ 同位体分離の可能性を検討するため、イオン伝導体 $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ (LLT0) を ${}^6\text{Li}$ 分離膜とし、予め ${}^6\text{Li}$ と ${}^7\text{Li}$ の比を等量 (${}^6\text{Li} : {}^7\text{Li} = 50 : 50$) に調整した LiOH 水溶液 1L を用意し、電圧 5V 印加時における ${}^6\text{Li}$ 回収率及び ${}^6\text{Li}$ 同位体分離係数を評価する試験を行った。

${}^6\text{Li}$ 回収率は時間とともに増加し、17 日後には、原液中の ${}^6\text{Li}$ すべてが回収液側に移動したことを示す、ほぼ 100%回収を達成した (図 5(a))。また、本試験時における ${}^6\text{Li}$ 同位体分離係数は、最大 1.05 と水銀アマルガム法 (${}^6\text{Li}$ 同位体分離係数 1.06) とほぼ同等の高い値が得られ、 ${}^6\text{Li}$ 回収率 70% (約 10 日後) においても、 ${}^6\text{Li}$ 同位体分離係数 1.02 付近の高い値を得ることに成功した (図 5(b))。更に、再現性の確認のため、同条件の試験を 2 回行ったが、同じ傾向を示唆する結果が得られ、リチウムイオン伝導体を ${}^6\text{Li}$ 分離膜とした ${}^6\text{Li}$ 同位体分離装置を多段化することで、約 90%濃縮 ${}^6\text{Li}$ の達成可能性に見通しを得た。



(a) ${}^6\text{Li}$ 回収率

(17 日後にほぼ 100%回収)

(b) ${}^6\text{Li}$ 同位体分離係数

(10 日後の回収率 70%でも高い値を維持)

図 5 ${}^6\text{Li} : {}^7\text{Li}$ が等量 (=50:50) の LiOH 原液を用いた際の ${}^6\text{Li}$ 同位体分離試験結果

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

① Chang Yong Lik, Sasaki Takehiko, Ribas-Arino Jordi, Machida Masahiko, Shiga Motoyuki, Understanding Competition of Polyalcohol Dehydration Reactions in Hot Water, The Journal of Physical Chemistry B, 査読有, 123 (2019) 1662-1671.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11615>

② Fedkin Mark V., Shin Yun Kyung, Dasgupta Nabankur, Yeon Jejoon, Zhang Weiwei, van Duin Diana, van Duin Adri C. T., Mori Kento, Fujiwara Atsushi, Machida Masahiko, Nakamura Hiroki, Okumura Masahiko, Development of the ReaxFF Methodology for Electrolyte-Water Systems, The Journal of Physical Chemistry A, 査読有, 123 (2019) 2125-2141.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b10453>

③ S. Honda, K. Shin-mura, K. Sasaki, Lithium isotope enrichment by electrochemical pumping using solid lithium electrolyte, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, 126 [5] (2018) 331-335.

<https://doi.org/10.2109/jcersj2.17229>

④ K. Kobayashi, T. Hoshino, Numerical Investigation for Lithium Isotope Effect in Ionic Superconductor, Fusion Engineering and Design, 査読有、136 (2018) 205-209.
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2018.01.052>

[学会発表] (計 21 件)

① 本多駿資、佐々木一哉、星野毅、固体電解質セルの電気透析によるリチウム同位体濃縮、電気化学会固体化学の新しい指針を探る研究会、2018 年。

② 新村潔人、佐々木一哉、星野毅、三電極型固体電解質セルを用いる電気透析によるリチウム回収、電気化学会固体化学の新しい指針を探る研究会、2018 年。

③ 新村潔人、本多駿資、佐々木一哉、リチウムイオン固体電解質を用いた三極式電気化学的セルによるリチウム回収の電位及び Li イオンの伝導挙動、電気化学会春の年会、2018 年。

④ T. Hoshino, Lithium Recovery and Lithium-6 Enrichment using Innovative Electrodialysis with Lithium Ionic Conductor Membrane, The Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science (招待講演) (国際学会)、2018 年。

⑤ K. Sasaki, S. Honda, K. Shin-mura, T. Hoshino, Lithium isotope enrichment by electrodialysis using solid lithium electrolyte, 30th Symposium on Fusion Technology (国際学会)、2018 年。

⑥ T. Hoshino, Innovative Technology for ${}^6\text{Li}$ Enrichment using Electrodialysis, 30th Symposium on Fusion Technology (国際学会)、2018 年。

⑦ K. Sasaki, S. Honda, K. Shin-mura, T. Hoshino, Lithium isotope enrichment by electrodialysis using solid electrolyte, 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (国際学会)、2018 年。

⑧ K. Shin-mura, K. Sasaki, T. Hoshino, Lithium recovery by electrodialysis using three electrode electrochemical cell with $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3$ electrolyte membrane, 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (国際学会)、2018 年。

⑨ T. Hoshino, Lithium Recovery and Lithium-6 Enrichment using Innovative Electrodialysis Method with Lithium Ionic Conductor, 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (国際学会)、2018 年。

⑩ 小林恵太、星野毅、イオン伝導体を用いたリチウム同位体分離条件に対する数値解析、日本原子力学会 2018 年春の年会、2018 年。

⑪ 星野毅、イオン伝導体によるリチウム同位体分離技術の長時間評価試験、日本原子力学会 2018 年春の年会、2018 年。

⑫ 本多駿資、新村潔人、佐々木一哉、リチウムイオン導電性解質を用いた気化学的手法による同位体分離における電圧印加条件の影響、電気化学会第 85 回大会、2018 年。

⑬ T. Hoshino, Innovative Technology for ${}^6\text{Li}$ Enrichment using Electrodialysis with Lithium Ionic Superconductor, 42nd International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (招待講演) (国際学会)、2018 年。

⑭ T. Hoshino, Innovative Separation Technology for Lithium-6 Enrichment using Electrodialysis with Lithium Ionic Superconductor, 232nd ECS MEETING (国際学会)、2017 年。

⑮ 本多駿資、新村潔人、星野毅、佐々木一哉、リチウム 6 濃縮のためのリチウムイオン伝導性固体電解質を用いた電気化学的方法、第 37 回エレクトロセラミックス研究討論会、2017 年。

⑯ K. Kobayashi, T. Hoshino, Numerical Investigation for Lithium Isotope Effect in Ionic Superconductor, 13th International Symposium on Fusion Nuclear Technology (国際学会)、2017 年。

⑰ T. Hoshino, Innovative Technology for Lithium-6 Enrichment Using a Lithium Ionic Superconductor, 13th International Symposium on Fusion Nuclear Technology (国際学会)、2017 年。

⑱ 小林恵太、星野毅、第一原理計算によるイオン伝導体におけるリチウム同位体効果の解析、日本原子力学会 2017 年秋の大会、2017 年.

⑲ 星野毅、イオン伝導体による革新的リチウム同位体分離技術の開発、日本原子力学会 2017 年秋の大会、2017 年.

⑳ T. Hoshino、Lithium-6 Enrichment using Innovative Electrodialysis Method with Lithium Ionic Superconductor、68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (国際学会)、2017 年.

㉑ T. Hoshino、Development of Lithium-6 Separation Technology for Fusion Reactor Fuel using Mesoporous Adsorbent、EMN Meeting on Mesoporous Materials (招待講演)(国際学会)、2016 年.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

①名称：リチウム同位体濃縮装置および多段式リチウム同位体濃縮装置、ならびにリチウム同位体濃縮方法

発明者：佐々木一哉、本多駿資、新村潔人

権利者：弘前大学

種類：特許

番号：特願 2018-30219

出願年：2018 年

国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

特になし

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：佐々木 一哉

ローマ字氏名：SASAKI Kazuya

所属研究機関名：弘前大学

部局名：理工学研究科

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：70631810

研究分担者氏名：町田 昌彦

ローマ字氏名：MACHIDA Masahiko

所属研究機関名：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

部局名：システム計算科学センター

職名：研究主席

研究者番号 (8 桁)：60360434

(2) 研究協力者

特になし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。