

平成 22 年 6 月 4 日現在

研究種目：若手研究 (A)

研究期間：2007～2009

課題番号：19686057

研究課題名 (和文) 液相法による超リチウムイオン伝導体の創製に関する研究

研究課題名 (英文) R&amp;D of super lithium ion conductor using liquid phase method

研究代表者

星野 毅 (HOSHINO TSUYOSHI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・核融合研究開発部門・研究員

研究者番号：80370469

研究成果の概要 (和文)：チタン酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ) は核融合炉におけるトリチウム増殖材料の第 1 候補材料であるが、化学的安定性等の観点から、 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  より  $\text{Li}/\text{Ti}$  比が大きい ( $\text{Li}/\text{Ti} > 2$ )、結晶構造を持つ超リチウムイオン伝導体  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$  が望まれている。これまで  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$  の合成は極めて困難であったが、始発原料に水酸化リチウム一水和物 ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) とメタチタン酸 ( $\text{H}_2\text{TiO}_3$ ) を用いることで、常温にて始発原料同士のゲル化反応が生じ、結晶構造安定性が高いと考えられる  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$  単一相が大量合成できることを世界で初めて明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：Lithium titanate ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ) is one of the most promising candidates among tritium breeding materials. In order to decrease the mass-change at high temperature, lithium ion conductor with added Li should be developed to improve the physical and chemical stability. In this study, synthesis methods of lithium ion conductor with added Li such as  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$  have been extensively investigated by liquid phase method.  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  were proportionally mixed with the molar ratio  $\text{Li}/\text{Ti}$  of 2.2. The results of XRD measurement showed that the synthesis material existed as super lithium ion conductor  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ .

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	17,000,000	5,100,000	22,100,000
2008 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
総計	19,800,000	5,940,000	25,740,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・核融合学

キーワード：燃料・ブランケット

### 1. 研究開始当初の背景

(1)核融合炉は、重水素とトリチウムを燃料とするが、トリチウムは自然界には存在しない。このため、核融合炉のプラズマの廻りを覆うように設置しているブランケット領域に、リチウム(Li)を含んだトリチウムを生産する機能材料、即ちトリチウム増殖材料を装荷し、核融合反応により生じる中性子を当ててトリチウムを人工的に生産する必要がある。

(2)日本におけるトリチウム増殖材料の第一候補材料である  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  は、核融合発電炉の使用環境下において水素雰囲気中にて高温(900°C以上)で約1.5~2年間使用され、同時に中性子の照射を受ける。この条件下では、水素により  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  が還元されるだけでなく、Liの蒸発、さらには中性子照射によるLi燃焼(トリチウムへ変換)によりトリチウム増殖材料中のLiが損失し、トリチウム燃料の生産性が低下する等、トリチウム増殖材料を核融合炉にて使用する際における問題克服が重要課題として挙げられている。

### 2. 研究の目的

(1)本研究にて従来の材料よりも多くのLi原子を挿入した超リチウムイオン伝導体  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$  の創製が可能となれば、水素により還元されにくい特性を持つ材料が創製できると共に、核融合炉運転中における蒸発や燃焼に伴うLi損失量分のLi原子を予め挿入することができるため、従来の  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  より高温での化学的・物理的安定性に優れ、十分に、かつ、安定的にトリチウム生産が可能となる革新的なトリチウム増殖材料が実現できる。

(2) $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  を合成する際の出発原料としては、炭酸リチウムと二酸化チタンを用いた固相反応により合成を行うが、これらの原料では未反応の炭酸リチウムが残るため、超リチウムイオン伝導体  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$  を合成できない。そこで、これまでとは異なる出発原料を使用し、革新的な材料開発が見込まれる、液相法による超リチウムイオン伝導体  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$  の合成を試みる。

### 3. 研究の方法

(1)従来の  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (Li/Ti=2) より多くのLi原子を挿入(Li/Ti>2)した超リチウムイオン伝導体  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$  になるよう出発原料の混合を行う。

(2)出発原料として水酸化リチウム( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )とメタチタン酸( $\text{H}_2\text{TiO}_3$ )を用い、ゲル化反応による液相合成を行うことで、従来法では合成できないLiを多く含む超リチウムイオ

ン伝導体  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$  の合成条件を探索する。

(3)超リチウムイオン伝導体  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$  の結晶構造解析をエックス線回折(XRD)にて同定すると共に、Li/Ti比を誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)にて分析する。

### 4. 研究成果

(1)出発原料は乳鉢等で混合するのが一般的であるが、水酸化リチウム( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )とメタチタン酸( $\text{H}_2\text{TiO}_3$ )を出发原料とした場合、回転混合を続けることにより常温で出発原料の反応が進み、ゲル状となる特徴を発見した(図1)。



図1 出発原料の常温ゲル化

(2)Li/Ti=2.2の割合で混合したゲル状出発原料について、希ガス中・1200°Cにて焼成を行った。得られた試料のエックス線回折(XRD)測定を行ったところ、この超リチウムイオン伝導体  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$  合成試料は  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  の回折ピーク位置と一致し、他の相( $\text{Li}_4\text{TiO}_4$ 等)による回折ピークは観察されなかった(図2)。

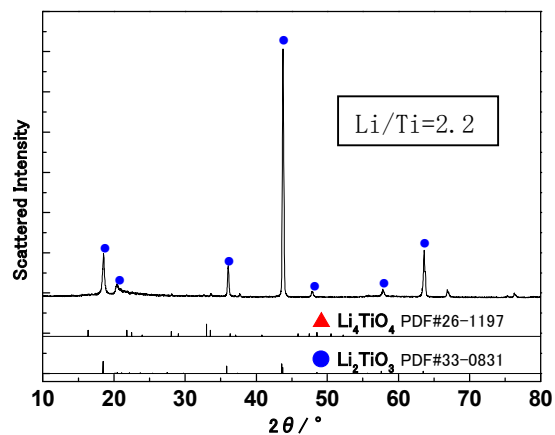


図2 超リチウムイオン伝導体  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$  合成試料のXRD測定結果

(3) 発案した常温ゲル化反応により、様々な始発原料の混合比 (Li/Ti=2.0, 2.2, 2.4) にて合成した超リチウムイオン伝導体  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$  の合成前後の Li/Ti 比を比較したところ、合成後は 1~2%程度 Li/Ti 比が減少することがプラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) における分析により分かった (表 1)。これは合成過程で Li の一部が蒸発したものと考えられる。

表 1 合成前後の Li/Ti 比の変化

Li/Ti 比	
合成前	合成後 (ICP 測定結果)
2.0	1.97
2.2	2.15
2.4	2.34

(4) Li 原子の挿入量の限界を調べるため、始発原料の様々な混合比 (Li/Ti=2.0, 2.2, 2.4) にて合成した超リチウムイオン伝導体  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$  のエックス線回折 (XRD) 測定を行ったところ、合成前の Li/Ti 比が 2.2 の試料は本合成法の目的である単一相の超リチウムイオン伝導体  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$  が得られることが分かった。しかしながら、XRD 測定では微量の Li を含む第二相成分 ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{TiO}_4$  等) は検出されないため、Li を含む成分を確実に検出できる中性子回折測定も行った結果、第二相成分は全く検出されず、単一相の超リチウムイオン伝導体  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$  を得たことが証明された。また、合成前の Li/Ti 比が 2.4 の試料は、XRD 測定及び中性子回折測定共に、 $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$  と  $\text{Li}_4\text{TiO}_4$  の二相混合物となり、単一相超リチウムイオン伝導体  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$  が得るための Li/Ti 比を明らかにした (表 2 及び図 3)。

表 2 各 Li/Ti 比における合成後の結晶構造

Li/Ti 比	結晶構造	
	XRD 測定	中性子回折測定
合成前		
2.0	$\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 単一相	$\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 単一相
2.2	$\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ 単一相	$\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 単一相
2.4	$\text{Li}_2\text{TiO}_3+\text{Li}_4\text{TiO}_4$ 二相混合物	$\text{Li}_2\text{TiO}_3+\text{Li}_4\text{TiO}_4$ 二相混合物

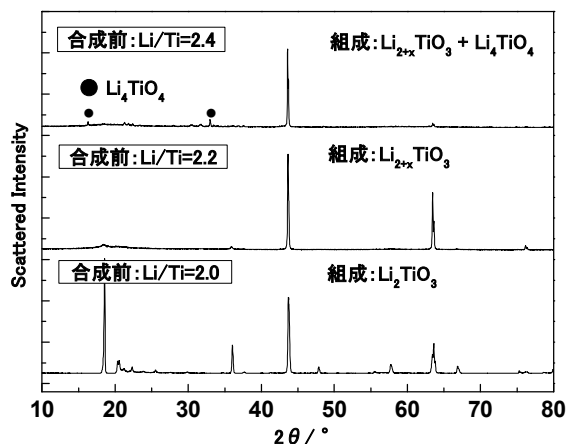


図 3 各 Li/Ti 比における合成後の XRD 測定結果

(5)  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (Li/Ti = 2.0) 及びより Li 含有量の多い超リチウムイオン伝導体  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$  (Li/Ti > 2.0) の試料色は白色である。トリチウム増殖材料は高温、水素雰囲気中で使用し、この環境では  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  中の Ti が還元され、結晶構造変化を伴う色の変化 (黒化) が生るが、超リチウムイオン伝導体  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$  では色の変化は全く無く、還元されにくい試料となることを発見した (図 4)。

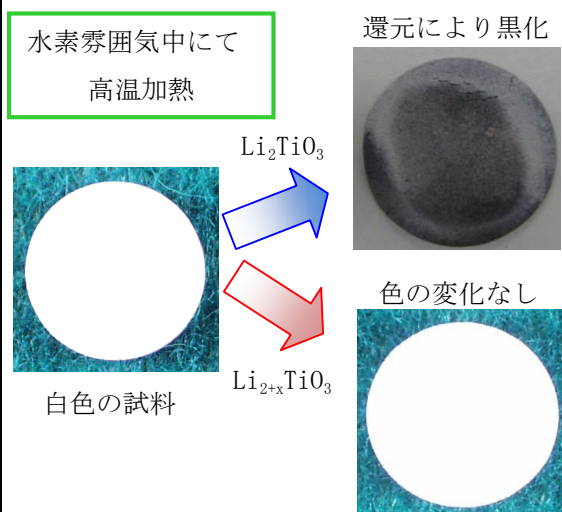


図 4 水素雰囲気中における高温加熱前後の試料色変化

(6) 研究代表者は  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  の高温特性向上に有効な手法として新規に超リチウムイオン伝導体  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$  を用いることを自ら考案し、従来法では不可能であった Li 超リチウムイオン伝導体  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$  の合成法を確立し、結晶構造解析、高温における水素との反応性 (還元されにくさ) 等について基礎的な特性を明らかにした。その結果、高温特性が飛躍的に改善され、高温・長期使用条件下においても、

十分なトリチウム生産性を維持できることを明らかにし、従来の  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  より高温での化学的・物理的安定性に優れた革新的なトリチウム増殖材料である超リチウムイオン伝導体  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$  の大量合成に世界で初めて成功した。これらの成果は、超リチウムイオン伝導体  $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$  の核融合炉材料への利用という独創的な着眼に基づくものであり、今後の核融合発電炉の開発にとって極めて大きな貢献となるとともに、目先では国際熱核融合実験炉 (ITER) テストブランケットモジュール用トリチウム増殖材料への適用も可能にするものであり、日本の核融合研究の優位性を提示でき、ITER 加盟国のみならず、全世界に対して核融合発電炉の実現に向けた大きな期待と将来性を示すことができた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- ① T. Hoshino et al., New synthesis method of advanced lithium titanate with  $\text{Li}_4\text{TiO}_4$  additives for ITER-TBM, Fusion Engineering and Design, 査読有, 84 巻, 2009, 956-959
- ② T. Hoshino et al., Crystal structure of advanced lithium titanate with lithium oxide additives, Journal of Nuclear Materials, 査読有, 386-388 巻, 2009, 1098-1101
- ③ T. Hoshino et al., Materials Necessary for Stably Supplying Fuel Tritium to Fusion Reactors, JAEA R&D Review, 査読有, 2008 巻, 2008, 40-40
- ④ T. Hoshino et al., Non-stoichiometry and vaporization characteristic of  $\text{Li}_{2.1}\text{TiO}_{3.05}$  in hydrogen atmosphere, Fusion Engineering and Design, 査読有, 82 巻, 2007, 2269-2273

[学会発表] (計7件)

- ① T. Hoshino et al., Development of advanced tritium breeding material with added lithium for ITER-TBM, 14th International Conference on Fusion Reactor Materials, 2009年9月6-11日, 札幌コンベンションセンター(札幌市), 日本
- ② T. Hoshino et al., Development status of advanced tritium breeding material for ITER-TBM, 15th International Workshop on Ceramic Breeder Blanket Interactions, 2009年9月3-5日, 札幌市産業振興センター(札幌市), 日本
- ③ T. Hoshino et al., Synthetic

experiments of Advanced Lithium Titanate with  $\text{Li}_4\text{TiO}_4$  Additives, 25th Symposium on Fusion Technology, 2008年9月15-19日, Rostock, Germany

- ④ 星野毅 他, ITER-TBM 用先進トリチウム増殖材料の量産技術開発, 日本原子力学会 2008 年秋の大会, 2008 年 9 月 4-6 日, 高知, 日本
- ⑤ 星野毅 他,  $\text{Li}_4\text{TiO}_4 + \text{Li}_2\text{TiO}_3$  二相混合先進固体トリチウム増殖材料, 日本原子力学会 2008 年春の年会, 2008 年 3 月 26-28 日, 大阪, 日本
- ⑥ T. Hoshino et al., Crystal Structure of Advanced Lithium Titanate with Lithium Oxide Additives, 13rd International Conference on Fusion Reactor Materials, 2007 年 12 月 10-14 日, Nice, France
- ⑦ 星野毅 他,  $\text{Li}_2\text{O}$  添加固体トリチウム増殖材料の熱物性, 日本原子力学会 2007 年秋の大会, 2007 年 9 月 27-29 日, 北九州, 日本

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

名称: リチウム造粒体製造用粉末の製造方法、この方法によって製造されたりチウムセラミックス微小球およびリチウムセラミックス微小球製造用の転動造粒装置

発明者: 星野毅, 林君夫, 中村和, 根本忠洋, 蓼沼克嘉

権利者: 独立行政法人日本原子力研究開発機構, 株式会社化研

種類: 特許

番号: 102009016179.1

出願年月日: 2009年4月3日

国内外の別: 国外(ドイツ)

名称: リチウム造粒体製造用粉末の製造方法、この方法によって製造されたりチウムセラミックス微小球およびリチウムセラミックス微小球製造用の転動造粒装置

発明者: 星野毅, 林君夫, 中村和, 根本忠洋, 蓼沼克嘉

権利者: 独立行政法人日本原子力研究開発機構, 株式会社化研

種類: 特許

番号: 特願 2008-97866

出願年月日: 2008年4月4日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

[http://jolisfukyu.tokai-sc.jaea.go.jp/fukyu/mirai/2008/3\\_8.html](http://jolisfukyu.tokai-sc.jaea.go.jp/fukyu/mirai/2008/3_8.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

星野 毅 (HOSHINO TSUYOSHI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・

核融合研究開発部門・研究職

研究者番号：80370469