

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2008～2011

課題番号：20246131

研究課題名（和文） 固体増殖材料中でのトリチウム素過程の解明およびプロセス過程との体系化

研究課題名（英文） The evaluation for elementary step of tritium migration in solid breeder materials and the modeling with tritium processing

研究代表者

奥野 健二 (OKUNO KENJI)

静岡大学・理学部・教授

研究者番号：80293596

研究成果の概要（和文）：

本研究は核融合炉固体増殖材料中におけるトリチウム挙動のモデル化を達成するものである。中性子照射した Li_2TiO_3 からのトリチウムは材料全体に分布するため、拡散律速で放出することが明らかとなった。また、トリチウムは照射欠陥による捕捉や水酸基を形成し滞留することが示された。最終的に拡散過程を含めたこれらの捕捉状態からのトリチウム放出過程の速度論を明らかにした。また、リチウム濃度の高いチタン酸リチウムについてもトリチウム放出挙動を解明し、先進材料におけるトリチウム移行挙動を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Establishment of tritium migration model in solid breeder materials was purposed. Tritium release from Li_2TiO_3 was controlled by diffusion process due to uniform tritium distribution in Li_2TiO_3 . Tritium trapping processes by irradiation defects and as hydroxyl groups were also found. The kinetics of tritium migration in these processes was evaluated. Tritium release behaviors for lithium enriched Li_2TiO_3 were also evaluated to understand tritium migration processes in advanced breeder material.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	13,300,000	3,990,000	17,290,000
2009年度	11,700,000	3,510,000	15,210,000
2010年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
2011年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
総計	34,100,000	10,230,000	44,330,000

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：トリチウム、固体増殖材料、ブランケット、照射欠陥、中性子照射、核融合

1. 研究開始当初の背景

D-T 核融合炉のブランケットシステムでは、トリチウム増殖材としてリチウム化合物の導入が考えられている。核融合炉の持続的な運転にはリチウムと中性子との核反応によりトリチウム増殖材中で生成したトリチウムの挙動を制御し、定常的に回収する技術の確立が必要である。また、ブランケットシ

ステムは、トリチウム滞留量が多くなる機器のひとつとあることからトリチウムのハードポテンシャルを評価する上でも、生成から回収までのトリチウムの移行挙動に関する基礎的メカニズムを明らかにし、その包括的データベースの確立および移行挙動のモデル化が必須である。

2. 研究の目的

本研究の目的は国際核融合実験炉でのトリチウム増殖候補材のひとつであるチタン酸リチウム (Li_2TiO_3) をモデル材料として用い、中性子照射・イオン照射によりトリチウム(水素同位体)を材料中に注入し、その結果起こる材料の変化(表面化学状態、損傷、トリチウムの捕捉)を明らかにし、それらの昇温下での挙動とトリチウム放出挙動との相関関係からトリチウム移行過程を明らかにするとともに、先進材料であるリチウム濃度の高いチタン酸リチウム ($\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$) におけるトリチウムの放出挙動を明らかにすることで、トリチウム移行過程におけるリチウムの影響を解明するである。

3. 研究の方法

試料である Li_2TiO_3 粉末は約 $3 \cdot \mu\text{m}$ の結晶粒同士が集まったものと、個々にばらばらになっているものが混在していた。リチウム濃度の高いチタン酸リチウムとして、 $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_3$ 粉末を用いた。これらの試料の結晶粒径は $1 \cdot \mu\text{m}$ であった。試料表面・内部に存在する水などの不純物を除去するため、石英管に 0.3 g 詰めた試料を He 減圧下にて室温から 1173 K まで3時間かけて加熱を行った。石英管に封入した試料を、京都大学原子炉実験所圧気輸送管(KUR Pn-2)にて熱中性子照射を行った。熱中性子フラックスは $5.5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2}$ で熱中性子フルエンス $3.3 \times 10^{15} \text{ n cm}^{-2}$ まで照射を行った。その後中性子照射試料からのトリチウム放出挙動を TDS(Thermal desorption spectroscopy)法を用いて測定した。特に、等温加熱・等速昇温下でのトリチウム放出過程から、トリチウム移行過程を明らかにした。さらにイオン照射実験のため、 Li_2TiO_3 試料をペレット状に圧縮し、大気下で 1173 K で3時間加熱することで焼結材を作成した。真空下で不純物を除去後に重水素イオン (D_2^+) 照射をイオンエネルギーを 3 keV D_2^+ , フルエンスを $1.0 \times 10^{22} \text{ D}^+ \text{ m}^{-2}$ まで行った。イオン照射後の試料からの重水素放出を TDS 測定より明らかにした。 D_2^+ 照射前後の試料の化学状態変化を XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)法にて明らかにすると共に、FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy) 測定により重水素の化学状態を明らかにした。また、試料内部に欠陥を生成させるため、 γ 線照射を行い、欠陥の定量測定を ESR(Electron spin resonance)測定にて行った。

4. 研究成果

図 1 に中性子照射した Li_2TiO_3 の、昇温速度 0.5 K/min 及び 5 K/min におけるトリチウム TDS スペクトルを示す。 500 K 付近からトリチウム放出が観測された。 0.5 K/min の昇

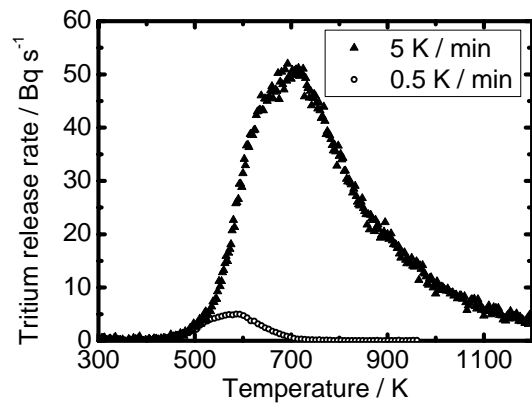


図 1 中性子照射した Li_2TiO_3 の各昇温速度

におけるトリチウム TDS スペクトル

温速度では 600 K にピークが存在し、 700 K 付近までにほとんどのトリチウムが放出した。一方で 5 K/min では 750 K 付近にピークがあり、 1100 K 付近までトリチウムの放出が観測された。高温領域までのトリチウムの放出はメモリ効果の影響が示唆された。次にトリチウム放出の律速段階の解明を試みた。はじめに拡散律速の場合を検討した。試料である Li_2TiO_3 の結晶粒は球と見なすことが出来、一定温度下での球状媒体中の物質(トリチウム)拡散はフィックの拡散方程式から式 1 のように表すことが出来る。

$$\alpha = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{a^2}\right) \quad (1)$$

ここで α はトリチウム放出率[単位なし]、 D は拡散速度 [$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$]、 a は球の半径 [m]、 t が経過時間 [s] である。 a の値は結晶粒径である $1.5 \times 10^{-6} \text{ m}$ とした。各温度下での等温加熱におけるトリチウム放出と式 1 を比較することで律速段階の評価を行った。図 2 に各温度での等温加熱下におけるトリチウム放出挙動と式 1 から求められた拡散律速でのトリチウム放出曲線を示す。この結果から $500\text{--}600 \text{ K}$ におけるトリチウム放出挙動と拡散律速モ

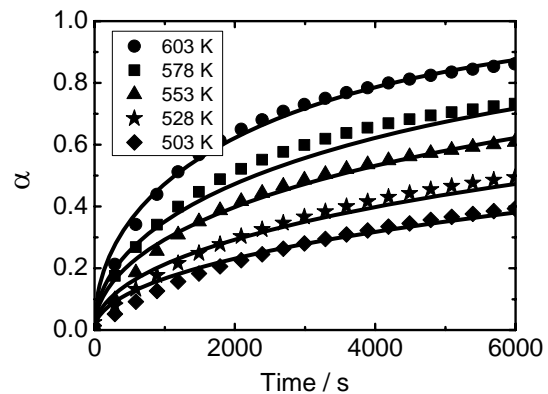


図 2 中性子照射した Li_2TiO_3 の

各温度での等温加熱実験の結果

デルでのシミュレーションの結果は良く一致し、 Li_2TiO_3 からのトリチウム放出は拡散過程により支配されていることが分かった。次に各温度でのトリチウム拡散速度からトリチウム拡散の活性化エネルギーを求めた。一般に単一反応の速度論はアレニウス式により表現することが出来、特に拡散に関するアレニウス式は式2で表される。

$$D = D_0 \exp(-E_a/kT) \quad (2)$$

ここで、 D_0 は拡散係数、 k はボルツマン定数、 T は温度、 E_a は拡散の活性化エネルギーである。図2で求められた各温度における拡散速度を式2に代入することで以下の式3を得た。

$$4.9 \times 10^{-12} \exp(-0.59 \text{ eV} / kT) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (3)$$

式3から Li_2TiO_3 構造中でのトリチウム拡散の活性化エネルギーは約0.6 eVであると分かった。密度汎関数法を用いた量子科学計算から求められたリチウム空孔からリチウム空孔へのジャンプのエネルギーは0.5-1.0 eVと見積もられ、本研究で得られた拡散の活性化エネルギーが妥当であることが示された。

図3に D_2^+ 照射した Li_2TiO_3 の昇温速度5 K/minにおける D_2 TDSスペクトルを示す。300-900 Kに重水素の脱離が見られた。同じ昇温速度でも、中性子照射材からのトリチウム放出と比較して放出挙動が大きく異なることが分かった。この違いは水素同位体(トリチウム・重水素)の分布及び欠陥密度の差異に因るものと考えられた。 D_2 TDSスペクトルは3つのピークに分離することが出来、それぞれPeak 1 (460 K), Peak 2 (520 K), Peak 3 (680 K)とした。これらのピークからの重水素の放出過程を理解するため、昇温速度を変化させたTDS測定の結果から各ピークにおける重水素放出の活性化エネルギーを算出した。図4に5-30 K/minと昇温速度を変化させた際の D_2 TDSスペクトルを示す。昇温速度が増加するに伴い重水素の放出温度は高温領域にシフトした。それぞれの昇温速度におけるTDSスペクトルを3つのピークに分離

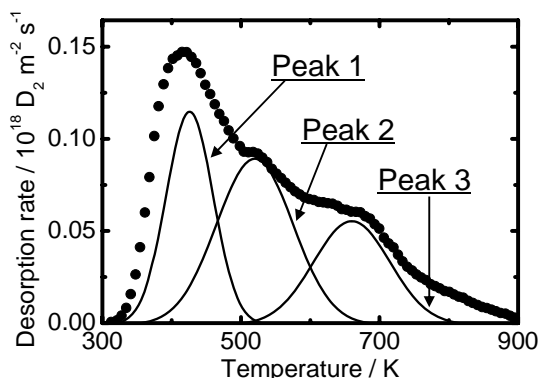


図3 Li_2TiO_3 の昇温速度5 K/minにおける D_2 TDSスペクトルとピーク分離結果

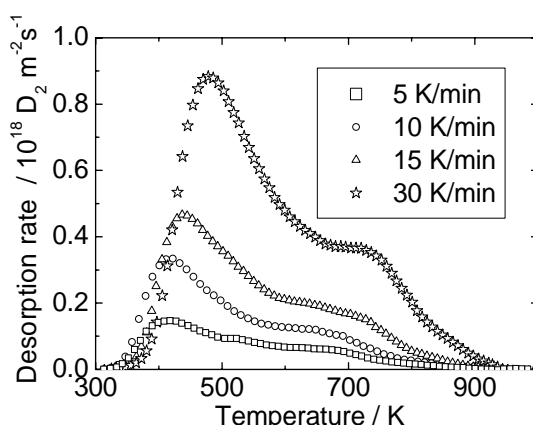


図4 各昇温速度における D_2 TDSスペクトル

し、各ピークの温度から活性化エネルギーの算出を行った。図5に各ピークにおけるアレニウスプロットを示す。アレニウスプロットの傾きから活性化エネルギーを算出した。その結果、Peak 1, Peak 2, Peak 3における重水素の放出の活性化エネルギーはそれぞれ0.6 eV, 0.7 eV, 1.0 eVと算出された。特にPeak 1に関しては中性子照射試料で得られた拡散の活性化エネルギーと一致した。中性子照射とは異なり、イオン照射では重水素の分布は試料表面に限定されるため重水素の拡散距離は打ち込み深さに相当することになる。SRIM (Stopping range of ions in matter) コード計算から、3 keV D_2^+ (1.5 keV D^+)の平均打ち込み深さは約25 nmと見積もられた。算出された打ち込み深さは試料の結晶粒径と比較して大幅に小さいため、拡散律速による重水素放出が低温領域に出現したと考えられた。

Peak 1より高温領域で現れたPeak 2, Peak 3は拡散が律速段階ではなく、試料内部での重水素の捕捉サイトからの脱捕捉が律速段階であると考えられた。重水素の捕捉サイトとして照射欠陥と酸素の影響が考えられた。まず、照射欠陥に関してはESR測定により明らかにした。 D_2^+ 照射では試料表面にのみ欠陥が生成することから、欠陥量が限られるため、ESR測定ではほとんど欠陥が検出されなかった。そのため γ 線により試料全体に欠陥を

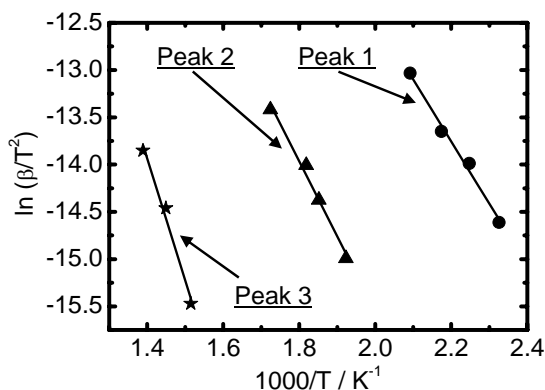


図5 各ピークのアレニウスプロット

形成させ、その消滅挙動をアニーリング実験から明らかにした。ESR 測定の結果、試料内部に照射欠陥として酸素正孔中心などの格子間酸素原子と酸素空孔 (E' -center) が形成していた。また、XPS 測定からも酸素空孔の生成が確認された。特にこれまでの研究から E' -center による水素同位体の捕捉が考えられた。 E' -center の消滅温度は 500–650 K で Peak 2 の消滅温度領域と一致した。(図 6) また、等温加熱アニーリング実験から E' -center 消滅の活性化エネルギーは 0.68 eV と算出され欠陥消滅の活性化エネルギーと Peak 2 における重水素放出エネルギーが一致した。この結果から、これらの現象は同じ過程で進行することが考えられた。即ち、 E' -center に捕捉されていた重水素が E' -center の消滅に伴い脱捕捉・放出していることが考えられた。

0-D 結合として酸素に捕捉された重水素は赤外光吸収を示すため FT-IR 測定からその挙動を明らかにした。FT-IR 測定から複数の 0-D 結合が観測され、表面の 0-D 結合や、格子間の 0-D 結合などと帰属された。一方、これらの 0-D 結合の消滅挙動は種類に依らずほとんど変化なかった。図 6 に赤外吸収スペクトルのピーク面積の温度による変化を示す。また、ESR 測定から得られた E' -center の消滅挙動も併せて示した。0-D 結合は 600–900 K で消滅することが図から示された。この温度領域は Peak 3 における重水素の放出温度領域とほぼ一致した。以上の結果から Peak 3 は 0-D 結合を形成していた重水素が 0-D 結合の解離に伴う脱捕捉過程が律速となり放出しているものであると考えられた。

以上の結果をまとめると、 Li_2TiO_3 からのトリチウムの放出には大きく分けて拡散・脱捕捉 2 つの律速過程が存在し、特に中性子照射環境では試料全体にトリチウムが分布するため、結晶粒径が大きくなるほど拡散距離が大きくなり、トリチウム放出は拡散過程に支配されることが考えられた。一部のトリチウムは欠陥による捕捉、または 0-T 結合として

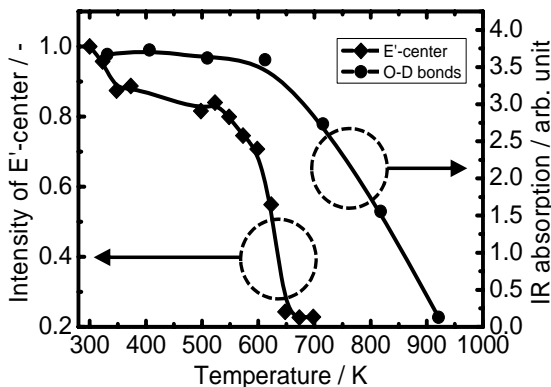


図 6 温度の増加に伴う E' -center の消滅と O-D 結合の分解

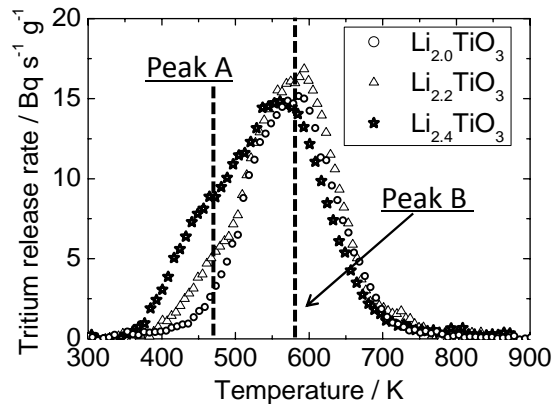


図 7 昇温速度 0.5 K/min における

$Li_{2+x}TiO_3$ のトリチウム TDS スペクトル

滞留することが示された。これらの捕捉サイトは高エネルギーのトリチウムの衝突に起因することが考えられ、核融合炉の運転時間が増加するほど滞留量は増加すると考えられる。本研究で得られた拡散、脱捕捉反応の物理定数はトリチウム増殖材内部におけるトリチウム移行過程のモデル化における重要な知見であると共に、実機におけるトリチウムリサイクリング制御評価にも有用であると考えられる。

さらに、先進材料である $Li_{2.2}TiO_3$, $Li_{2.4}TiO_3$ についても中性子照射を行い、トリチウム放出挙動を明らかにした。図 7 に $Li_{2+x}TiO_3$ における昇温速度 0.5 K/min でのトリチウム TDS スペクトルを示す。 Li_2TiO_3 と比較して 480 K 付近の低温領域にトリチウムの放出が確認された (Peak A)。またすべての試料で 580 K 付近にもピークが確認された (Peak B)。特に Peak A はリチウム濃度の増加に伴いその割合が増加したことから過剰なリチウムに起因するトリチウムの放出であると考えられた。構造解析の結果から過剰なリチウムは Li_4TiO_4 構造として材料中に存在することが分かり、Peak A は Li_4TiO_4 中の拡散過程が影響したトリチウム放出であると考えた。一方で Peak B に関してはすべての試料で確認された。 $Li_{2+x}TiO_3$ に対して等温加熱実験を行ったところ、拡散律速でのトリチウム放出が確認され、拡散の活性化エネルギーも約 0.6 eV と算出された。この結果からリチウム濃度の高い試料でも Li_2TiO_3 中のトリチウム拡散がトリチウム放出の律速段階であり、TDS スペクトルでは Peak B として出現していると考えられた。

また実際に先進増殖材を核融合炉で使用する際に大気下での長期間の材料保管が予想されるため、材料の水分との相互作用についても調べた。 Li_2TiO_3 は湿潤雰囲気下でも構造に変化は起こらないことが明らかとなった。一方 $Li_{2+x}TiO_3$ では Li_4TiO_4 が水分及び二酸化炭素と相互作用し、不純物構造を形成す

ることが明らかとなり、材料の保管状態によりトリチウム挙動に大きな影響を与えることが示唆され、十分な注意を要することが示された。

主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

- (1) Makoto Kobayashi, et al., Release kinetics of tritium generated in lithium-enriched $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ by thermal neutron irradiation, *Fusion Eng. Des.*, in press. (査読あり)
- (2) Deqiong Zhu et al., Effect of grain size on hydrogen isotope behavior in LiNbO_3 , *Fusion Sci. Technol.*, 60 (2011) 1147. (査読あり)
- (3) Kenji Okuno et al., Role of energetic tritium chemistry on developing thermonuclear fusion reactors Original Research Article, *Fusion Engineering and Design*, 86 (2011) 2358-2361. (査読あり)
- (4) Junya Osuo et al., Dependence of gamma-ray dose on annihilation processes of irradiation defects in Li_2TiO_3 , *Fusion Engineering and Design*, 86 (2011) 2362-2364. (査読あり)
- (5) Makoto Kobayashi et al., Study on annihilation behavior of γ -ray induced defects in Li_2O , *Journal of Nuclear Materials*, 417 (2011) 700-702. (査読あり)
- (6) Kenzo Munakata et al., Tritium release from ceramic breeder materials deposited with noble metals, *Journal of Nuclear Materials*, 417 (2011) 731-734. (査読あり)
- (7) Akiko Hamada et al., "Retention and desorption behavior of hydrogen isotopes in gamma-ray irradiated Li_2TiO_3 ", *Fusion Sci. Technol.*, 60 (2011) 399. (査読あり)
- (8) Sachiko Suzuki et al., Elucidation of annihilation processes of defects induced by γ -irradiation in Li_2TiO_3 , *Fusion Engineering and Design*, 85 (2010) 2331-2333. (査読あり)
- (9) Masanori Hara et al., Crystal structure change of $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ tritium breeder under moist air, *Journal of Nuclear Materials*, 404 (2010) 217-221. (査読あり)
- (10) Kenzo Munakata et al., Tritium release from lithium orthosilicate pebbles deposited with palladium, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388

(2009) 1091-1094. (査読あり)

〔学会発表〕(計 22 件)

1. 戸田健介 他、固体における高エネルギーイオンのホットアトム化学的過程に関する研究 (XXIII) —熱中性子照射したチタン酸リチウムにおけるトリチウムの化学的放出過程の解明—、日本放射化学学会 第 55 回放射化学討論会、2011 年 9 月 20-22 日、長野
2. 小林真 他、チタン酸リチウムにおけるトリチウムの放出挙動に及ぼすリチウム濃度依存性の研究、日本原子力学会秋の大会、2011 年 9 月 19-22 日、福岡
3. Tetsuo Fujishima et. al., Study of irradiation defect effects on tritium release process in thermal neutron-irradiated LiAlO_2 , 10th International Symposium on Fusion Nuclear Technology, 2011 年 9 月 11-16 日、ポートランド・アメリカ
4. 小林真 他、熱中性子照射したチタン酸リチウム中に生成した反跳トリチウムの放出機構に関する速度論的研究、日本原子力学会 春の年会、2011 年 3 月 28-30 日、福井
5. 濱田明公子 他、核融合炉トリチウム増殖材中トリチウムの移行過程に及ぼす照射効果 — γ 線照射した Li_2TiO_3 中に精製した照射欠陥消滅挙動の線量依存性—、第 45 回学術講演会、2011 年 1 月 27-28 日、大阪
6. 川崎淨貴 他、14MeV 中性子照射した酸化リチウム中での照射欠陥消滅過程の解明、日本原子力学会 第 42 回中部支部研究発表会、2010 年 12 月 14-15 日、名古屋
7. Akiko Hamada et. al., Retention and desorption behavior of Hydrogen isotopes in gamma-ray irradiated Li_2TiO_3 , 19th Topical Meeting on the Technology of Fusion Energy, 2010 年 11 月 7-11 日、ラスベガス・アメリカ
8. Junya Osuo et. al., Dependence of gamma-ray dose on annihilation processes of irradiation defects in Li_2TiO_3 , 26th Symposium of Fusion Technology, 2010 年 9 月 27 日-10 月 1 日、ポルトー・ポルトガル
9. 宮原祐人 他、固体における高エネルギーイオンのホットアトム化学的過程に関する研究 (XXV) — γ 線照射した酸化リチウム中における照射欠陥消滅過程に関する研究—、日本放射化学学会 第 54 回放射化学討論会、2010 年 9 月 27-29 日、大阪
10. Makoto Kobayashi et. al., Trapping and desorption behavior of hydrogen

- isotopes in gamma-ray irradiated Li_2TiO_3 , 3rd Japan-china workshop on the tritium and breeding blanket technology, 2010年6月20-23日, 昆明・中国
11. Yasuhisa Oya et. al., Behavior of irradiation damage in lithium oxide produced by 14MeV neutron and gamma-ray irradiation, 3rd Japan-China Workshop on the tritium and breeding blanket technology, 2010年6月20-23日, 昆明・中国
 12. 倉田理江 他、 Li_2TiO_3 における水素同位体の移行過程に関する研究、第8回核融合エネルギー連合講演会、2010年6月10-11日、岐阜
 13. 奥野健二 他、固体トリチウム増殖材中に生成する反跳トリチウムの移行過程に関する研究、第8回核融合エネルギー連合講演会、2010年6月10-11日、岐阜
 14. 奥野健二 他、リチウム酸化物中に生成するトリチウムの化学的存在状態の熱アニーリング仮定と欠陥消滅過程の相関性に関する考察、日本原子力学会 春の年会、2010年3月26-28日、茨城
 15. 松岡和志 他、14MeV中性子照射により酸化リチウム中に生成した照射欠陥の消滅過程の速度論的研究、日本原子力学会 春の年会、2010年3月26-28日、茨城
 16. Sachiko Suzuki et. al., Effects of defects formation mechanism on tritium transport processes in Li_2TiO_3 , JSPS Asian CORE program Winter School Seminar on Fusion Blanket and liquid Metal Technology, 2010年2月22-23日、札幌
 17. Wanjing Wang et. al., Study on irradiation defects in lithium oxide by means of electron spin resonance, JSPS Asian CORE program Winter School Seminar on Fusion Blanket and liquid Metal Technology, 2010年2月22-23日、札幌
 18. 鈴木優斗 他、 γ 線照射により酸化リチウム中に生成した照射欠陥消滅過程の解明、日本原子力学会 第41回中部支部研究発表会、2009年11月30日-12月1日、名古屋
 19. Sachiko Suzuki et. al., Elucidation of Annihilation Processes of Defects Induced by γ -irradiation in Li_2TiO_3 , The 9th International Symposium on Fusion Nuclear Technology, 2009年10月1-16日、Dalian・中国
 20. Makoto Kobayashi et. al., Study on Annihilation Behavior of γ -ray Induced Defects in Li_2O , 14th International Conference on Fusion Reactor Materials, 2009年9月7-12日、札幌
 21. 濱田明公子 他、固体における高エネルギーイオンのホットアトム化学的過程に関する研究 (XXII) —14MeV中性子照射したアルミン酸リチウム中に生成した照射欠陥消滅挙動—、日本放射化学学会 第53回放射化学討論会、2009年9月28-30日、東京
 22. 鈴木祥子 他、チタン酸リチウムにおけるトリチウムの脱捕捉 - 放出機構の解明に関する研究、日本原子力学会 秋の年会、2009年9月16-18日、宮城
- [その他]
ホームページ等
<http://www.ipc.shizuoka.ac.jp/~srkokun/>
- ## 6. 研究組織
- (1) 研究代表者
奥野 健二 (OKUNO KENJI)
静岡大学・理学部・教授
研究者番号：80293596
 - (2) 研究分担者
大矢 恭久 (OYA YASUHISA)
静岡大学・理学部・准教授
研究者番号：80334291
田中 知 (TANAKA SATORU)
東京大学・工学研究科・教授
研究者番号：10114547
小田 卓司 (ODA TAKUJI)
東京大学・工学研究科・助教
研究者番号：40436556
原 正憲 (HARA MASANORI)
富山大学・水素同位体科学研究センター・准教授
研究者番号：00334714
高木 郁二 (TANAGI IKUJI)
京都大学・工学研究科・教授
研究者番号：20206717
深田 智 (FUKADA SATOSHI)
九州大学・総合理工学研究科・教授
研究者番号：50117230
宗像 健三 (MUNAKATA KENZO)
秋田大学・工学資源学研究科・教授
研究者番号：70264067
谷川 尚 (TANIGAWA HISASHI)
日本原子力研究開発機構・研究員
研究者番号：70370426
 - (3) 連携研究者

()

研究者番号：なし