

解 説

核融合炉燃料製造に必要な Li 添加型チタン酸リチウムの研究開発

星野 毅

(受取日：2011年4月9日，受理日：2011年5月25日)

Research and Development of Lithium Titanate with added Li Necessary for Stably Supplying Fuel Tritium to Fusion Reactors

Tsuyoshi Hoshino

(Received Apr. 9, 2011; Accepted May 25, 2011)

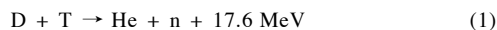
D-T fusion reactors need deuterium (D) and tritium (T) as their fuel. Since tritium does not exist in nature, it is necessary to produce tritium artificially by neutron irradiation of a lithium-filled blanket. Lithium titanate (Li_2TiO_3) has been recognized as one of the primary candidates for tritium breeder because of its good tritium release and its low activation. Addition of H_2 to the inert sweep gas at the blanket has been proposed for enhancing the release of the generated tritium from the breeder material. However, Li_2TiO_3 is reduced in a H_2 atmosphere at an operating temperature above 600°C , which will lead to degradation of the tritium release characteristics. The reduction of Ti in Li_2TiO_3 from Ti^{4+} to Ti^{3+} is accompanied by mass decrease due to decrease in oxygen content of Li_2TiO_3 . In this study, development of Li_2TiO_3 with added Li was attempted to improve its resistance to deoxidization at high temperatures.

Keywords; fusion reactors, Lithium titanate, tritium breeder

1. はじめに

1.1 核融合炉とは

核融合炉は，燃料に重水素 (D) とトリチウム (T) を用い，核融合反応により生じたプラズマを磁場で閉じ込めながら発電を行う。Fig.1 に核融合炉の概念図を示す。プラズマ中で生じる核融合反応は次式で表される。



核融合エネルギーは14 MeV が中性子の，残りはヘリウムの運動エネルギーとなる。プラズマを閉じ込める真空容器の内壁に取り付けられるブランケットは，中性子を遮蔽して運動エネルギーを熱エネルギーに変換する。従ってブランケットに冷却材を流通させると熱を取り出して発電できる。エネルギー源が無尽蔵，且つ安全性が高い発電方法

であることから，核融合は夢の発電炉として期待されている。

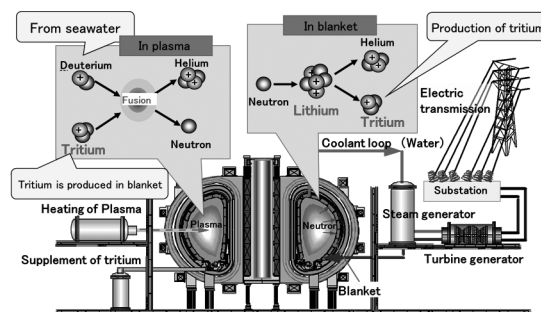


Fig.1 Fusion reactor.

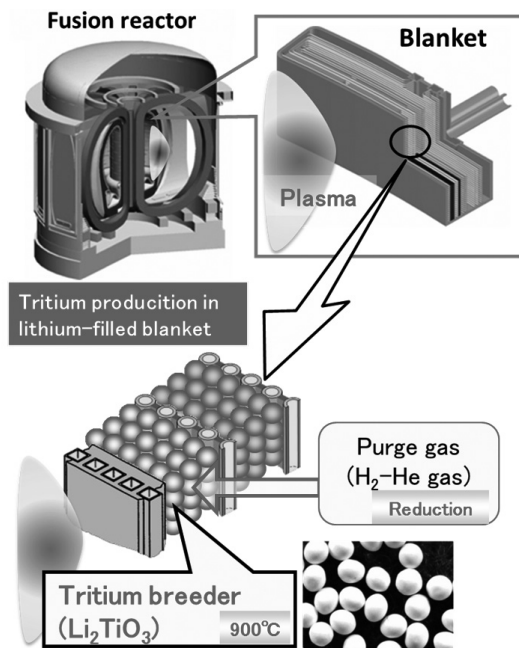
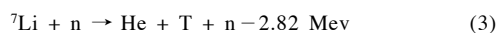
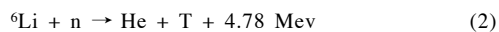


Fig.2 Fusion reactor blanket.

1.2 トリチウム増殖ブランケット

重水素は海水から取り出し濃縮して供給するが、トリチウムは天然存在比が極めて低いため、人工的に製造する必要がある。核融合炉ではトリチウム製造を、核融合炉のプラズマの周りを覆う、Fig.2に示すブランケットで行う。

ブランケットにリチウムセラミックス（トリチウム増殖材）を装荷し、核融合の中性子（n）とリチウムの核反応でトリチウムを製造する。反応は次式で表される。



式(2)はエネルギーの低い熱中性子、式(3)はエネルギーの高い高速中性子との反応であるが、反応の確率は式(2)の方が桁違いに大きい。一方、リチウム同位体の存在比は ${}^6\text{Li}$ が7.4%、 ${}^7\text{Li}$ が92.6%であるため、核融合炉運転に必要なトリチウム量を確保するためには40～90%濃縮 ${}^6\text{Li}$ を用いるとともに、核融合反応により得られる中性子（高速中性子）から大量の熱中性子を得るため中性子増倍材（ベリリウム等）を用いる。このように核融合反応の燃料として失われる量以上のトリチウムを作り、取り出して燃料として使用する。トリチウムの製造量が消費量を下回れば、核融合炉は燃料が不足し、やがて停止する。従って、トリチウム増殖ブランケットに装荷されたリチウムセラミックス（トリチウム増殖材）の特性は、核融合炉の性能を決定する

Table 1 Shape and characteristic of tritium breeder.

	Cube	Pebble
When swelling,	Broken	No problem !
When packing,	Difficult	Good packing

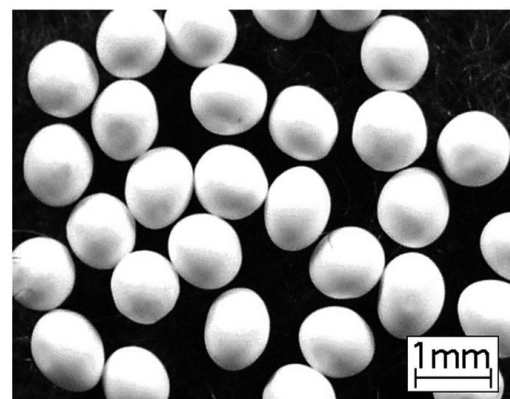


Fig.3 Li_2TiO_3 pebbles.

重要な材料となる。

1.3 トリチウム増殖材料

トリチウム増殖材料としては、トリチウム放出特性に優れ、低放射化材料であるチタン酸リチウム（ Li_2TiO_3 ）が日本のトリチウム増殖材料の第1候補材料であり、フランスに建設中の国際熱核融合実験炉（ITER）のブランケットの一部への装荷が予定されている。

トリチウム増殖材料は中性子が照射されることにより体積が変化するため、割れにくい形状が要求される。また、効率よくトリチウムを生産するため、ブランケット内のトリチウム増殖材料の充填率はできる限り高くする必要があり、直径の小さい粒状のトリチウム増殖材料が望まれる（Table.1）。そこで Li_2TiO_3 は直径1mm程度の小さな球状の粒（微小球）に成型されたものを使用する（Fig.3）。微小球の製造方法は、大量製造性、製造コスト等の観点から湿式造粒法または乾式造粒法による製造に実績がある。

1.4 低い化学的安定性

トリチウム増殖材料は高温で、且つトリチウムをパージするためのガスである水素雰囲気（還元雰囲気）にて使用される。この環境下では、 Li_2TiO_3 等のリチウムセラミックスは高いLi蒸気圧を有するため、Liが蒸発により損失する

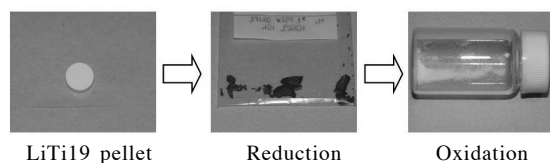


Fig.4 Color of LiTi19 pellet after reduction and oxidation.

だけでなく、 Li_2TiO_3 中のTiが水素により還元され、Oが欠損する現象が生じる。そこで、まず、Li蒸発により Li_2TiO_3 中のLi/Ti比が減少し、不定比性構造へと変化した際の水素還元によるO欠損量を調べた。

サンプルは Li_2TiO_3 (99.99 %), TiO_2 (99.9 %) を出発原料とし、固相法 (仮焼: 950 °C, 10h, 焼成: 1100 °C, 24 h) にて、Li/Ti比が化学両論組成の2.0 (サンプル名: LiTi20), 非化学両論組成の1.9 (サンプル名: LiTi19) 及び1.8 (サンプル名: LiTi18) のものを合成した。

焼成したLiTi19ペレットを試料とし、温度1000 °C, Ar 80 %-H₂ 20 % ($\text{PO}_2 = 5 \times 10^{-24}$ atm) の雰囲気にて水素還元を行った。結果をFig.4に示す。還元によりTiの価数が4価から3価に変わり、酸素欠陥ができることにより試料の色が白色から深青色へと変化した。ペレットの強度が低下し割れた。また、酸化により、酸素欠陥に酸素が入り、試料の色が深青色から白色へ戻ることが分かる。この結果より、 Li_2TiO_3 は還元・酸化によりTiの価数が変化し、酸素の出入りがあることが定性的に評価できる。¹⁾

不定比性の重量変化はLiTi20, LiTi19, LiTi18を試料とし、Cahn-1000 熱天秤 (CAHN INSTRUMENTS, INC. USA) を用いて測定した。サンプルはよく粉碎し、還元は、温度: 1000 °C, 雰囲気: Ar 80 %-H₂ 20 % ($\text{PO}_2 = 5 \times 10^{-24}$ atm), 酸化は温度: 800 °C, 雰囲気: Ar-O₂ ($\text{PO}_2 = 1 \times 10^{-5}$ atm), O₂ ($\text{PO}_2 = 1$ atm) の条件にて行った。結果をFig.5に示す。

H₂導入により試料が還元されTiの価数が4価から3価に変わることにより、酸素欠陥による重量減少がみられた。また酸化することにより、還元時にできた酸素欠陥に酸素が入るための重量増加がみられた。酸化により試料は白色に戻るが、重量は測定前までは戻らないことから、Liが Li_2O として蒸発し、欠損したと考えられる。

得られたLiの蒸発量及びTiの還元によるOの欠損量から、測定前後での組成変化を調べた結果、Li/Ti比が低いサンプルほど、測定後のO欠損量が多い、すなわち還元によりTiの平均価数は化学両論組成時の4より低くなったことから、Li/Ti比が減少することによる、耐還元性の低下 (還元されやすいこと) が明らかとなり、核融合炉内にて、高温・長

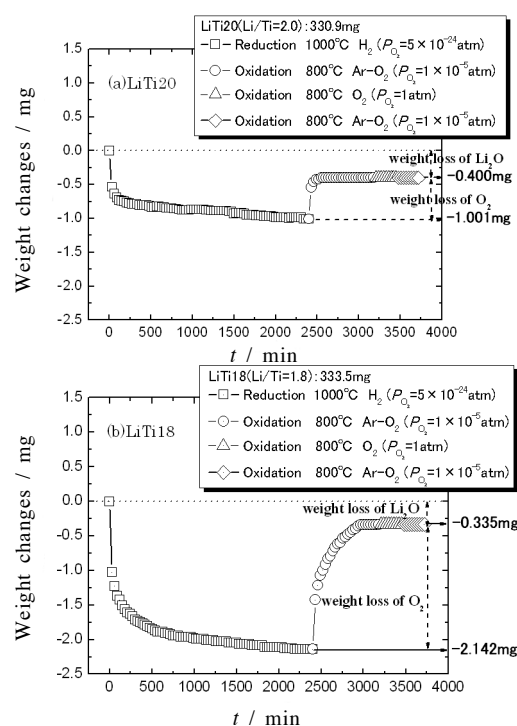


Fig.5 Weight change of Li_2TiO_3 by thermogravimetry.

時間使用時における化学的安定性に懸念が生じた。

2. Li添加型 Li_2TiO_3 の開発

2.1 先進的材料の必要性

核融合炉燃料であるトリチウムを生産するためのトリチウム増殖材料として、日本では優れたトリチウム放出特性等の観点から Li_2TiO_3 を候補材料として選定している。しかし、本材料は水素雰囲気中にて高温・長時間保持される条件下にて中性子照射されることにより、Liの核的燃焼 (トリチウムへの変換) 及びLiの蒸発によるトリチウム増殖材料中のLi損失だけでなく、Tiの水素還元による酸素 (O) 欠損も生じ、結晶構造変化による各種特性への影響が問題となる。そこで、高温・長時間保持条件下でも安定な先進的トリチウム増殖材料の創製を行った。

2.2 Li添加の発案と利点

先進的材料創製を行う上で、まず、 Li_2TiO_3 の化学的安定性に影響を与える因子について評価及び検討した結果、 Li_2TiO_3 中のLi含有量を微量でも多くすることで、水素により還元されにくい特性を持つことを明らかにした。^{2,3)} この得られた知見から、次に、Liを予めより多く添加できれば、核融合炉の共用期間中におけるLiの燃焼によるLi減損を十分に補えるだけでなく、Li蒸発によるLi損失量分も補

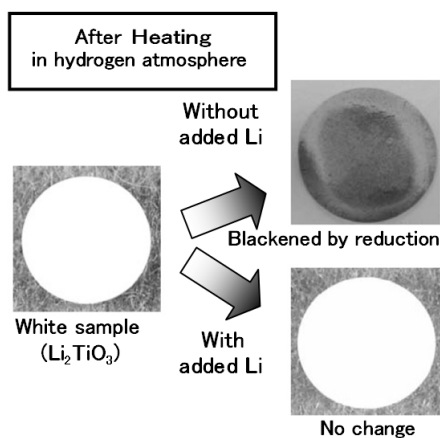


Fig.6 Color of Li_2TiO_3 after heating to high temperatures in hydrogen atmosphere.

えると考え、Li 含有量の多いLi 添加型 Li_2TiO_3 の合成法の探索を行った。

従来技術の固相法では、始発原料として炭酸リチウムと二酸化チタンを用いるが、本法では未反応の炭酸リチウムが残るため、Li 添加型 Li_2TiO_3 を合成できない。そこで、先ず、出発原料としてLi とTiの有機金属化合物（アルコキシド）を用いることで、Li 添加型 Li_2TiO_3 を合成するアルコキシド法を提案した。無添加 Li_2TiO_3 及びアルコキシド法によるLi 添加型 Li_2TiO_3 の水素雰囲気中における高温加熱前後の色の変化を観察したところ、**Fig.6**に示す通り、無添加は水素雰囲気中にて還元反応が生じ、白色から黒色に変化した。Li 添加型は水素により還元されず、高温加熱前後での色の変化は無かった。

また、各種 Li_2TiO_3 の水素還元性を評価するため、無添加 Li_2TiO_3 、微量Li 添加型 Li_2TiO_3 ($\text{Li}/\text{Ti}=2.004$) Li 添加型 Li_2TiO_3 ($\text{Li}/\text{Ti}=2.4, 3.9$) の、各試料の1molあたりの水素還元による酸素欠損量をCahn-1000 熱天秤 (CAHN INSTRUMENTS, INC. USA)を用いて評価した (**Fig.7**)。酸素欠損量は少ないほど耐還元性が高いことを示し、耐還元性は、Li 添加型 $\gg$ 微量Li 添加型 $>$ 無添加の順となり、特に $\text{Li}/\text{Ti}=3.9$ のLi 添加型については全く還元されない結果を得た。

しかしながら、Li とTiのアルコキシドを用いた合成法では、始発原料が極めて高価なだけでなく、合成後のLi 添加型 Li_2TiO_3 の結晶構造解析を行った結果 (**Fig.8**)、添加したLi が Li_4TiO_4 として存在し、 Li_2TiO_3 と Li_4TiO_4 の二相混合物となった。 Li_4TiO_4 は高温でのLi 蒸気圧が高いため、 Li_2TiO_3 と Li_4TiO_4 の二相混合物は Li_2TiO_3 よりLiの蒸気圧が高く (**Fig.9**)、核融合炉にて高温・長時間使用の際のLi 蒸発による化学的安定性の低下が次の課題となった。

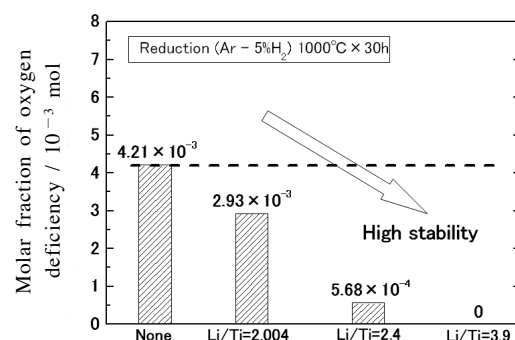


Fig.7 Molar fraction of oxygen deficiency of Li_2TiO_3 with different additives.

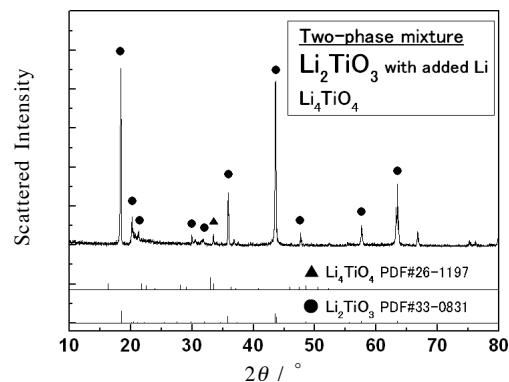


Fig.8 X-ray diffraction patterns of two-phase mixture compared to those in JC-PDF-Card.

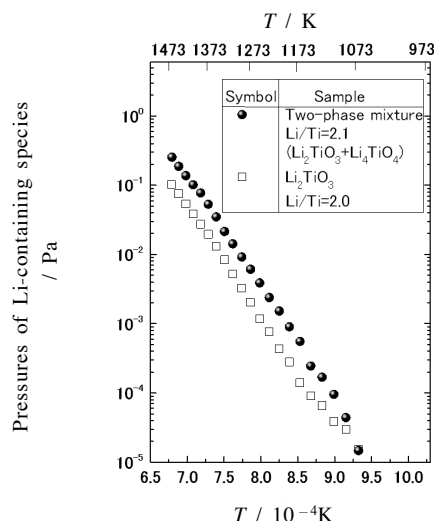


Fig.9 Pressures of Li-containing species over Li_2TiO_3 under hydrogen atmosphere.

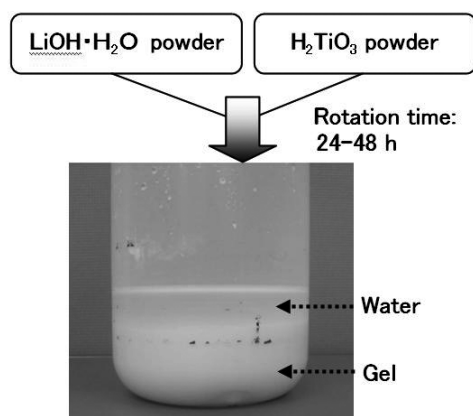


Fig.10 Mixtures of $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and H_2TiO_3 powders.

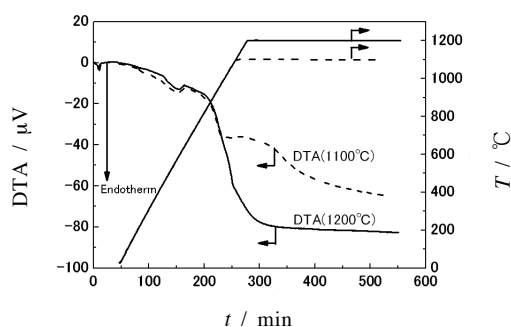


Fig.11 Time dependence of DTA signal of gel sample in Ar atmosphere.

2.3 単一相のLi添加型 Li_2TiO_3 合成法を提案

次に、従来技術での始発材料（炭酸リチウム及び二酸化チタン）と同等の原料価格で、かつ、Liを添加した場合でも化学的安定性の高い単一相構造（非化学量論組成）の $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ の合成法として、始発原料の選定試験から再度実施し、Fig.10に示す新たな合成手法を提案した。⁴⁾

本法は、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（ H_2TiO_3 ）を数日間混合させることにより、常温にて始発原料同士の固相反応が進行し、ゲル状とする革新的な合成法である。

このゲル状試料の最適焼成温度を示差熱分析（DTA）にて最高温度1100℃及び1200℃まで加熱して調べた結果、温度の上昇と共に水分の蒸発が観察され、反応の際に生じるDTA信号の変化は、最高温度1100℃の場合ではゆるやかに減少し反応の進行が示唆されたが、最高温度1200℃の場合では安定したことから、焼成温度を1200℃に決定した（Fig.11）。

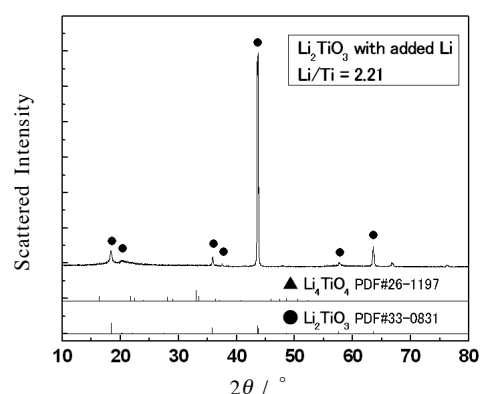


Fig.12 X-ray diffraction patterns of Li_2TiO_3 with added Li compared to those in JC-PDF-Card.

ゲル状試料を1200℃の希ガス雰囲気にて焼成した試料について、Li/Ti比を無添加 Li_2TiO_3 の2.0に対して、2.2までLiを過剰に添加したLi添加型 Li_2TiO_3 は無添加 Li_2TiO_3 のX線回折（XRD）ピークと一致し、他の相（ Li_4TiO_4 等）は観察されなかった（Fig.12）。

更に、ICP分析法によるLi/Ti比の測定結果から、始発原料調整時と焼成後のLi/Ti比はほぼ一致しており、Liが安定的に過剰添加できたことを確認した。これらの結果から、新たに提案した常温ゲル化固相合成反応により、飛躍的に材料安定性を高めることができ、本来の Li_2TiO_3 が有する優れたトリチウム生産性を劣化させることのない先進的な材料であるLi添加型 Li_2TiO_3 （ $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ 単一相）の合成に初めて成功した。

3. 微小球の製造法の開発

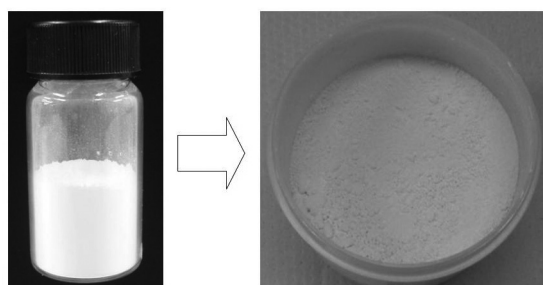
3.1 湿式造粒法

Liの含有量を予め高めることによって、Liの核的燃焼及び高温でのLi蒸発に対する結晶構造安定性の向上を図った先進的トリチウム増殖材料であるLi添加型 Li_2TiO_3 の粉末合成法を提案し、このLi添加型 Li_2TiO_3 粉末を用い、湿式造粒法による微小球製造試験を行った。⁵⁾

製造工程は、まず造粒に適したLi添加型 Li_2TiO_3 粉末の微粉末を得るため、ジェットミル粉碎により約 $1 \mu\text{m}$ の微粉末を得た（Fig.13）。

この微粉末を用い、バインダーとしてポリビニルアルコールを添加したスラリーを作り、Fig.14のようにスラリーをアセトン中に滴下後、乾燥し、乾燥ゲル球とした。

その後、バインダーを燃焼させるため、600℃にて仮焼後、この仮焼球をサンプルとし、TG-DTAにて焼結温度の検討を行った。1100℃にて測定を行った際は、DTAのシグナルが安定せず、焼結が不十分と考えられるが、1200℃



(a) Li_2TiO_3 with added Li (b) Jet grinding powder

Fig.13 Fine grinding of Li_2TiO_3 with added Li.

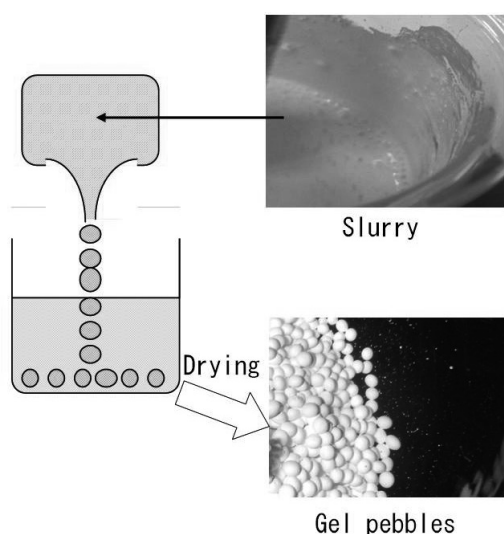
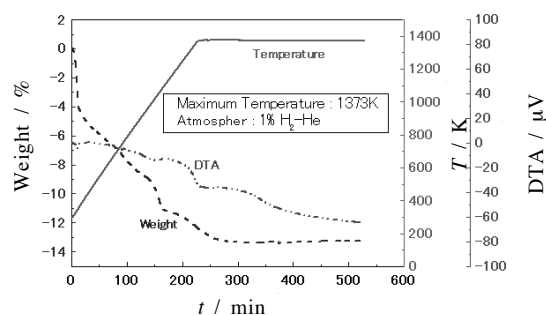


Fig.14 Pebble fabrication technique by sol-gel method.

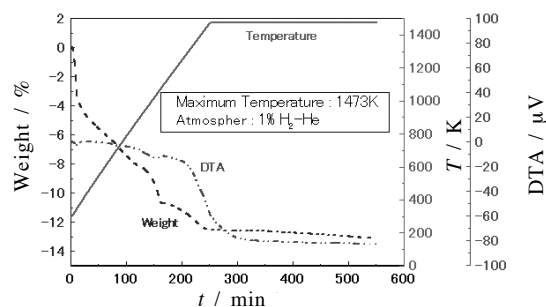
にて測定した際はDTA シグナルが安定したため、焼結温度を 1200°C とし、Li 添加型 Li_2TiO_3 焼結球を製造した (Fig.15)。

しかしながら、焼結球の Li/Ti 比を ICP 分析法より算出した結果は 2.12 となり、Li 添加型 Li_2TiO_3 の Li/Ti 比 2.22 より若干低い値となった。そこで、各製造工程における Li/Ti 比を ICP 分析法より算出することで、Li/Ti 比の変化の原因解明を行った。その結果、Li 添加型 Li_2TiO_3 粉末を微粉末にするジェットミル粉碎の工程で、Li/Ti 比が約 5 % も減少し、その後の微小球造粒過程では全く減少しないことが明らかとなった。

今後、ジェットミルによる Li/Ti 比の低下についての考察を行うと共に、微小球造粒前後の Li/Ti 比の変化を最小限に抑える粉碎方法の検討を行い、Li 添加型 Li_2TiO_3 微小球の製造工程を最適化し、核融合炉ブランケットへの早期装荷を目指した高品質で高性能を有する Li 添加型 Li_2TiO_3 微小



(a) 1100°C (1323 K)



(a) 1200°C (1473 K)



(c) Sintered pebbles

Fig.15 Result of sintering temperature and sintered pebbles.

球の製造技術の確立に向けた研究開発を進める予定である。

4. 材料特性評価の新たな展開

4.1 中性子照射技術開発

核融合炉発電の最重要機器の一つであるブランケットは、炉心プラズマで発生する高エネルギー中性子を用いて熱の取り出しや燃料となるトリチウムを製造する機器で、我が国を含む ITER 参加各極が技術開発競争を展開している。

ブランケットの設計では、高エネルギー中性子でトリチウムガスを効率よく生成して外に取り出すことができるかが鍵となるが、これまでは高エネルギー中性子を発生することができる設備が限られること、そのような施設で最高

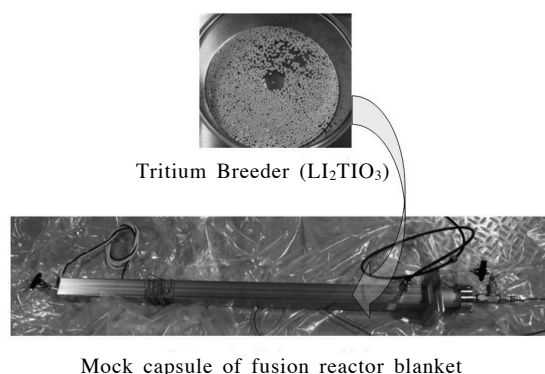


Fig.16 Mock capsule of fusion reactor blanket.

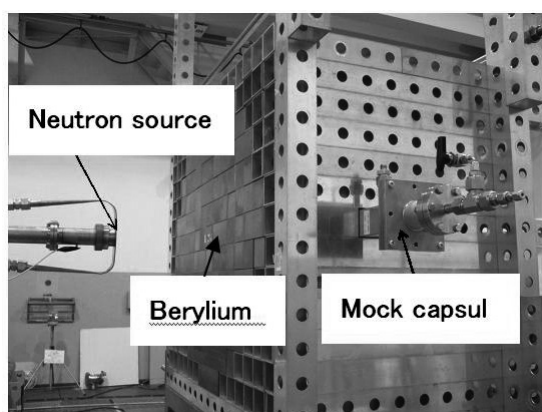


Fig.17 Neutron irradiation experiment of tritium breeder.

900℃に達するブランケット内のトリチウム増殖材料環境を模擬することができなかったことなどの理由で、高エネルギー中性子を用いたブランケットの照射実験は行われていなかった。

4.2 予備的照射試験の実施

原子力機構が所有する施設の一つに、核融合反応で発生する中性子と同じ高エネルギー中性子を発生できる核融合中性子源施設 (Fusion Neutronics Source (FNS)) があり、この施設を活用し、Fig.16に示す新たにヒーターと断熱材の配置を工夫して開発した1000℃まで試料を加熱制御することのできるブランケットを模擬した容器に、実際の核融合炉のブランケットで使用するのと同じトリチウム増殖材料を充填し、Fig.17の照射体系にて、高エネルギー中性子 (FNSのDT中性子) を照射した。⁶⁾

中性子照射後、Fig.18に示す実験体系にて模擬容器の中のトリチウム増殖材料を加熱しながら水素添加ヘリウムガスを流して、生成されたトリチウムを容器の外に取り出し、

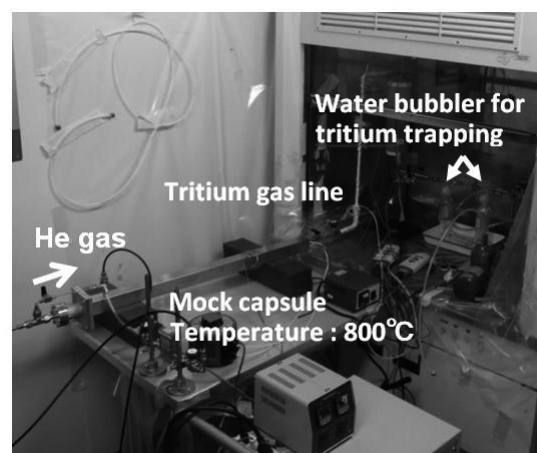


Fig.18 Tritium purge experimental of tritium breeder.

捕集用の水バブラーにて回収した。その回収量を測定した結果、実験結果と計算値はほぼ一致し、100%の回収を確認することができた。

このように、核融合炉と同じ高エネルギー中性子を用いて、トリチウム回収性能を実証したのは、世界で初めての成果であり、核融合炉の燃料となるトリチウムガスを核融合炉で生産し、供給する自己供給技術の確立に向けて大きな一歩を踏み出した。

5. 結 論

先進的なトリチウム増殖材料としてのLi添加型 Li_2TiO_3 ($\text{Li}_{1+x}\text{TiO}_{3+y}$ 単一相) の合成法の発案は、Li添加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った。本研究の成果は、日本のブランケット設計の優位性を提示でき、国際熱核融合実験炉 (ITER) 加盟国のみならず、全世界に対し、無尽蔵のエネルギー源を利用し、且つ安全性の高い夢の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るものである。

文 献

- 1) T. Hoshino, H. Kawamura, M. Dokiya, Y. Takahashi, T. Terai, and M. Yamawaki, *Journal of Nuclear Materials* **329-333**, 1300-1304 (2004).
- 2) T. Hoshino, K. Tsuchiya, K. Hayashi, T. Terai, S. Tanaka, and Y. Takahashi, *Fusion Engineering and Design* **75-79**, 939-943 (2005).
- 3) T. Hoshino, M. Yasumoto, K. Tsuchiya, K. Hayashi, H. Nishimura, A. Suzuki, T. Terai, *Fusion Engineering and Design* **82**, 2269-2273 (2007).

- 4) T. Hoshino, K. Kato, Y. Natori, F. Oikawa, N. Nakano, M. Nakamura, K. Sasaki, A. Suzuki, T. Terai, and K. Tatenuma, *Journal of Nuclear Materials*, Article in Press.
- 5) T. Hoshino, and F. Oikawa, *Fusion Engineering and Design*, Article in Press.
- 6) 落合謙太郎, 星野毅, 河村繕範, 近藤恵太郎, 小林和容, 岩井保則, 中道勝, 今野力, 日本原子力学会 2010 年春の年会, 予稿集 No.9 (2010).

要 旨

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、核融合炉内に充填したリチウムに中性子を照射し、トリチウムを人工的に生産する必要がある。リチウム材料としては、トリチウム放出特性に優れ、低放射化材料であるチタン酸リチウム (Li_2TiO_3) が日本のトリチウム増殖材料の第1候補である。しかしながら、 Li_2TiO_3 はトリチウムを放出する際、水素ガス中に高温・長時間置かれるため、水素により材料が還元され、トリチウムの放出速度が低下する等の問題がある。そこで水素により還元されない Li_2TiO_3 の開発が必要となり、本研究では、Li 含有量の多い Li_2TiO_3 (Li 添加型 Li_2TiO_3) を創製することで、水素により還元されないトリ

チウム増殖材料の実現を目指した。



星野 毅 Tsuyoshi Hoshino
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 核融合エネルギー工学研究開発ユニット ブランケット照射開発グループ
Blanket Irradiation and Analysis Group, Fusion Research and Development Directorate, Japan Atomic Energy Agency, E-mail: hoshino.tsuyoshi@jaea.go.jp

研究テーマ：国際熱核融合実験炉 (ITER) のブランケットに装荷する、核融合炉の燃料製造に必要なトリチウム増殖材料 (リチウムセラミックス) の製造技術開発及び各種特性評価を行う。内閣府の最先端・次世代研究開発支援プログラムの研究代表者として、海水からのリチウム資源回収に関する研究にも従事。

趣味：新エネルギー技術を自ら体感すること。ハイブリッド自動車のプリウスは、購入のための補助金が出た時代に購入。家庭用太陽光発電も同じく購入し、自宅に発電所を構えるも、自然エネルギーの不安定さを実感。現在は蓄電技術に興味。ツイッターのURL は以下の通り。

http://twitter.com/#!/t_hoshino