

チタン酸リチウムの水素還元雰囲気熱処理に伴う Ti 価数変化に関する研究 The XANES Study of the Ti Valence Change of $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ ($x, y > 0$) by Heat Treatments under Hydrogen Atmosphere.

向井啓祐^a, 佐々木一哉^a, 蔭山博之^b, 竹内友成^b, 稲田康宏^c, 片山真祥^d, 太田俊明^d
Keisuke Mukai^a, Kazuya Sasaki^a, Hiroyuki Kageyama^b, Tomonari Takeuchi^b,
Yasuhiro Inada^c, Misaki Katayama^d, and Toshiaki Ohta^d

^a東京大学大学院工学系研究科原子力国際専攻, ^b独立行政法人産業技術総合研究所,
^c立命館大学, ^d立命館大学 SR センター

^aSchool of Engineering, The University of Tokyo, ^bNational Institute of Advanced Industrial Science and
Technology (AIST), ^cRitsumeikan University, ^dRitsumeikan University SR Center

Li/Ti 比が異なるチタン酸リチウム $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ ($x, y > 0$) を水素、アルゴンなどの雰囲気下で熱処理した場合の Ti 価数の変化を放射光を用いた Ti K-XANES 測定によって検討した。

Ti K-edge XAFS measurements were carried out for $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ ($x, y > 0$) with $x=0.0, 0.2, 0.3$ which were prepared by heat treatments under H_2 , Ar, and so on in order to study the variation of Ti valence by the various heat treatments.

背景と研究目的: チタン酸リチウム (Li_2TiO_3) は、 Li_2SnO_3 型の構造を持ち^{1, 2)}、国際熱核融合実験炉 (International Thermonuclear Experimental Reactor, ITER) 計画でトリチウム増殖材料として装荷が予定されている。核融合使用条件下では揮発や核的燃焼によりチタン酸リチウム中の Li 存在比が減少する。共同実験者の佐々木らは、高温・長時間使用の観点から、Li 過剰添加した $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ ($x, y > 0$) の研究を行っている。増殖材料においてトリチウムを生成する場合、トリチウムを回収するためにチタン酸リチウムは 900 °C、水素添加スウィープガス中に保たれる。この間、 Li_2TiO_3 では質量減少が生じる。しかし、Li を過剰に添加した $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ では、この質量変化が顕著ではない。この質量変化は、 Ti^{4+} が Ti^{3+} に還元され電荷補償により酸素欠損が生ずることに起因し、また、その程度は Li 過剰添加量により異なる可能性がある。

本課題では、Li/Ti 比が異なるチタン酸リチウム中の、水素及びアルゴンそれぞれの雰囲気下での熱処理による Ti 価数の変化を、放射光を用いた Ti K-edge の XANES によって検討した。

実験: 測定に用いた試料組成は、 Li_2TiO_3 と Li 過剰チタン酸リチウム ($\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ ($\text{Li}/\text{Ti}=2.2/1, 2.3/1$)) の 3 種類である。それぞれの組成について、Ar 中の熱処理で作製、 H_2 中の熱処理 (2 温度) で作製、 O_2 中の熱処理で作製、及び Ar 中の熱処理で作製して H_2 中熱処理で還元 of 5 つの異

なる条件で熱処理試料を作製した (表 1)。なお、試料は、長時間大気に触れると徐々に CO_2 と反応して変質するため、Ar グローブボックス中でアルミラミネート中に封入して使用した。

X 線吸収スペクトルの測定は、BL-3 において透過法により行い、Ti K 吸収端 (4966 eV) の XANES スペクトルを測定した。分光結晶には $\text{Si}(220)$ ($2d = 3.840 \text{ \AA}$) を用いた。また、Ti K 吸収端の参照試料 (Ti 箔、 Ti_2O_3 、及び $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) も併せて測定した。

| Composition | X=0.0 | X=0.2 | X=0.3 |
|---|---------------|--------------|---------------|
| Heat treated in Ar at 1473 K | Sample No. 1 | Sample No. 2 | Sample No. 3 |
| Heat treated in Ar at 1473 K and annealed in H_2 at 1173 K | Sample No. 4 | Sample No. 5 | Sample No. 6 |
| Heat treated in H_2 at 1473 K | Sample No. 7 | - | Sample No. 8 |
| Heat treated in H_2 at 1173 K | Sample No. 9 | - | Sample No. 10 |
| Heat treated in O_2 at 1173 K | Sample No. 11 | - | - |

Table 1. Preparation condition of $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ samples.

結果および考察: 図 2、及び図 3 に、それぞれ、各チタン酸リチウム試料と参照試料の Ti K-XANES スペクトル、及びその一次微分スペクトルを示す (ここでは、表 1 に示した試料のうち、No.1 ~ No.8 の試料の XANES を示す)。

図2から分かるようにチタン酸リチウム試料の吸収エッジは、全て参照試料の Ti_2O_3 (Ti^{3+}) と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Ti^{4+}) の間に位置しており、 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ の混合電荷の状態にある。また、チタン酸リチウム試料の場合、 Ti_2O_3 と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の両者には見られない 4976eV のショルダーが出現する。このショルダーは、チタン酸リチウムの構造（あるいは、電子構造）に起因するものと推定される。このショルダーピークの高さは、 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ の比率と相関があると推定されるが、試料 No.4 No.2, No.6 No.8, No.5 No.3, No.1 No.7 の順にピークの高さが低くなっている。このことは、特に X=0.0 の組成では、単独の Ar 中、及び H_2 中の熱処理では、 Ti^{3+} の存在比が低くなることを示唆していると考えられる。

今後の課題：当初目的としていた材料中の Ti 価数の調製条件による変化が、ほぼ明らかになった。今後は、本成果をより特性の向上したトリチウム増殖材料の探索・開発に役立てて行く。

参考文献

- 1) K. Kataoka et al., *Mater. Res. Bull.*, **44**, 168 (2009).
- 2) A. Riou et al., *Mater. Res. Bull.*, **27**, 269 (1992).

キーワード

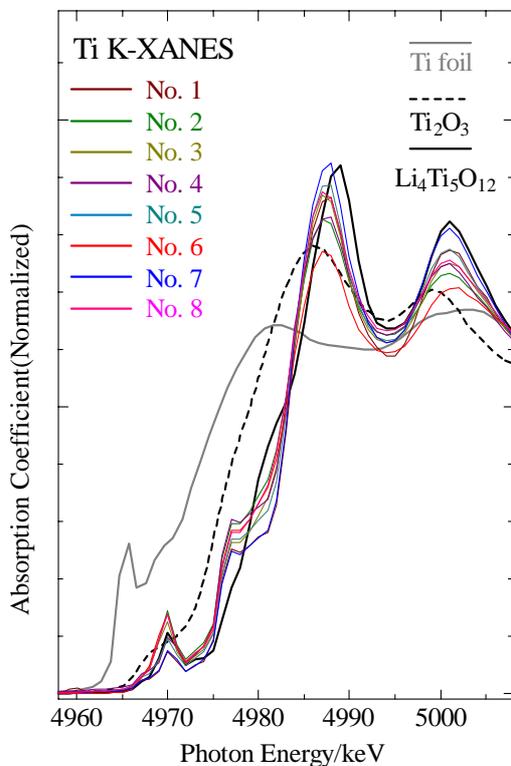


Fig. 2. Ti K-XANES spectra of various $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ together with those of Ti foil, Ti_2O_3 , and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

・ 国際熱核融合実験炉 (ITER) 計画

ITER は、日本、欧州連合、ロシア、米国、中国、韓国、インドの国際協力によって次世代のエネルギー源として有望視されている核融合炉の実現性を研究するための実験施設である。この核融合実験炉は核融合炉を構成する機器を統合した装置であり、ブランケットやダイバータなどのプラズマ対向機器にとって総合試験装置でもある。

・ トリチウム増殖材料 (ブランケット材料)

ブランケットとは核融合炉の内壁を構成する装置のひとつで、冷却、燃料生産、遮蔽の3つの機能を担う。プラズマ内で生じたエネルギーの80%は高速中性子の形で炉壁に衝突してくる。ブランケットは、この高エネルギー粒子である高速中性子を受け止めて背後への漏れを防ぐとともに、そのエネルギーを熱に変えて発電のエネルギーとするための、主な炉壁を構成する重要な装置である。ITER の目指す核融合炉では核融合反応による中性子をブランケットに照射し、リチウムと中性子の反応により核融合燃料であるトリチウムを増殖する。ブランケット材料(トリチウム増殖材料)として有望視されているのは、チタン酸リチウムなどの固体増殖材料である。増殖されたトリチウムは水素を含むヘリウムガスと増殖材料を接触させて回収される。

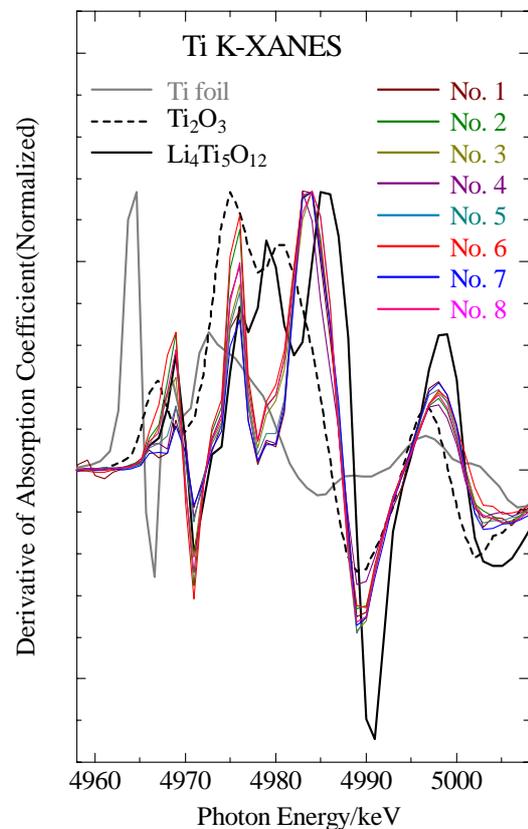


Fig. 3. The first derivative of Ti K-XANES spectra of various $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ together with those of Ti foil, Ti_2O_3 , and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.