

論文

湿潤空気下で保管した $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ の加熱に伴う重量変化

原 正憲^a, 水内 理恵子^a, 宮尾 晃司^a, 松山 政夫^a,
平田 暁子^b, 大矢 恭久^c, 奥野健二^c

^a 富山大学 水素同位体科学研究センター
〒930-8555 富山市五福 3190

^b 富山大学 自然科学研究支援センター 機器分析施設
〒930-8555 富山市五福 3190

^c 静岡大学 理学部附属放射科学研究施設
〒422-8529 静岡市駿河区大谷 836

Weight change of $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ Stored in Moist Air by Heating

Masanori Hara^a, Rieko Mizuuchi^a, Koji Miyao^a, Masao Matsuyama^a,
Akiko Hirata^b, Yasuhisa Oya^c and Kenji Okuno^c

^a Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, JAPAN

^b Center for Research and Development in Natural Sciences,
Instrumental Analysis Laboratory, University of Toyama
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, JAPAN

^c Radioscience Research Laboratory, Faculty of Science, Shizuoka University
Ohya 836, Suruga-ku Shizuoka 422-8529, Japan

(Received January 30, 2013; accepted April 19, 2013)

Abstract

To understand the mechanisms of the gas evolution from $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ stored in moist air, their weight loss curves were measured in a helium atmosphere with a thermal gravimeter. No weight

loss was observed $\text{Li}_{2.0}\text{TiO}_3$ stored in moist air in the temperature range from ambient temperature to 800 °C. On the other hand, the weight loss curves of $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$ and $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ stored in moist air showed two steps. The first step began around 100 °C, and the second step started around 650 °C. The first and second weight loss steps were attributed to H_2O and CO_2 evolutions, respectively. The CO_2 evolution in the second step resulted from the thermal decomposition of Li_2CO_3 , which was produced by the reaction between Li_4TiO_3 and CO_2 during storage. However, the reaction causing the first step could not be identified.

1. 緒言

D-T核融合炉では核融合反応で生成した中性子とリチウムを反応させることで、燃料であるトリチウムの生産もあわせて行うことが想定されている。トリチウムの生産に用いられるリチウム化合物として Li_2TiO_3 が期待され研究されている[1]。中性子との反応に伴い Li_2TiO_3 中のリチウムの濃度は減少し、トリチウム生成量が時間とともに低下する。このため、定期的な交換が必要である。そこで、トリチウムの増殖率と交換寿命の向上を目指しLiの割合を増加させた $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ の開発が行われている[2]。

著者らは $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ を湿潤空気中に長期間保管した際の安定性を重量変化と相の変化より検討した[3]。長期間保管前の $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ のX線回折パターンは Li_2TiO_3 と Li_4TiO_4 相の存在を示していた。 $\text{Li}_{2.0}\text{TiO}_3$ では湿潤空気下で保管しても重量増加は見られなかった。一方、 $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$ および $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ では重量増加が見られ、湿潤空気下で100日間の保管後の重量増加はそれぞれ14%と18%であった。保管後の回折パターンには Li_4TiO_4 は見られず、 Li_2TiO_3 と Li_2CO_3 相に変化していた。即ち、試料中に含まれる Li_4TiO_4 は湿潤空気下で CO_2 と反応し Li_2CO_3 を生成する。核融合炉においてブランケット中で $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ は高温で保持される。湿潤空気下で保管された $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ は水蒸気および CO_2 を多量に吸収しており、核融合炉内で加熱された際に再放出することが考えられる。このガス放出がシステム内の不純物ガス濃度を増加させ、ブランケットからのトリチウム回収を阻害することが懸念される。

今回、乾燥及び湿潤空気下で保管した $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ のガス放出挙動を熱重量分析し、ガス放出に寄与する化合物相の検討を行った。

2. 実験

試料として乾燥空気下および湿潤空気下で1年間保管した $\text{Li}_{2.0}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$ 及び $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ を使用した. いずれの試料も粉末であり, その平均の試料粒径は $\text{Li}_{2.0}\text{TiO}_{3.0}$ で $8 \times 10^{-5} \text{ m}$, $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$ で $7 \times 10^{-5} \text{ m}$, $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ で $6 \times 10^{-5} \text{ m}$ である. X線回折測定の結果より, 湿潤空気下で保管後の試料は $\text{Li}_{2.0}\text{TiO}_3$ では Li_2TiO_3 の単相, $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$ 及び $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ では Li_2TiO_3 及び Li_2CO_3 により構成されていることが分かった. 試料中の Li_2TiO_3 の格子定数は以前の報告で述べており, いずれの試料においても文献値とよい一致を示している. なお, 試料の詳細については参考文献[3]に述べている.

試料の一部はシリカゲルを入れたプラスチックバッグ内にて室温で保管した. これを乾燥空気下で保管とする. 他方, 約95%の湿度下で室温にて保管したものを, 湿潤空気下で保管した試料とした. なお, 湿潤空気下での保管に伴う重量増加は以前に報告した[3]. また, 加熱に伴う重量変化に寄与したLi化合物を同定するために $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$ および Li_2CO_3 の熱重量変化を測定し比較を行った.

熱重量分析にはRigaku社製Thermo plus2を用いた. 測定は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で室温から 800°C までHe流通下 ($100\text{cm}^3/\text{min}$) で行った. 測定試料容器にはPt製のものを使用し, 試料は約6mgを使用した. 参照側には空のPt製試料容器を使用した.

3. 結果と考察

Fig.1に乾燥空気下及び湿潤空気下で保管した $\text{Li}_{2.0}\text{TiO}_3$ の熱重量測定の結果を示す. いずれの試料も加熱に伴う重量変化は少なく, 加熱に伴うガス放出はほとんどないことが分かった. 実際, $\text{Li}_{2.0}\text{TiO}_3$ を室温で湿潤空気下で長期間保管した際にも重量変化は見られず, 保管前後のX線回折パターンも Li_2TiO_3 の単相として同定された[3]. 即ち, 化学量論比の Li_2TiO_3 は湿

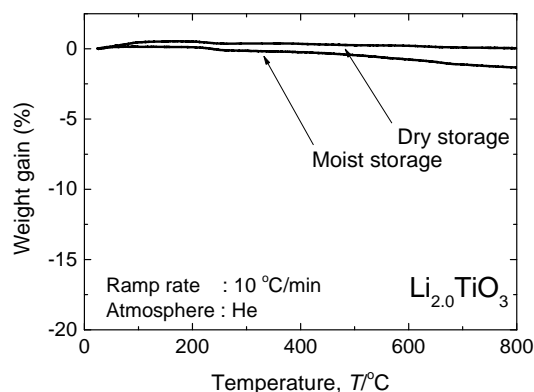


Figure 1. Temperature-evolution of weight changes of $\text{Li}_{2.0}\text{TiO}_3$ with heating under helium flow.

潤空気に対して安定な化合物であり、熱的な安定性も高いことが示された。

Fig.2に $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$ の熱重量測定の結果を示す。乾燥空気下で保管した試料は650°Cから重量減少が見られ、750°Cで2.5%程度の重量減少を示した。一方、湿潤空気下で保管した試料では、100°Cより徐々に重量が減少し、250°Cで3.6%の重量減少となった。その後、650°Cよりゆるやかに重量減少が見られた。この高温での重量減少は乾燥空気下で保管した試料で観測されたものと同じであると考えられる。Fig.3に $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ の熱重量測定の結果を示す。乾燥空気下で保管した $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ では3段階の重量減少が観測された。40°C程度から急激な重量減少が見られ、60°Cで2.7%の重量減少となった。410°Cより再び重量減少が観測され、当初より4.7%の重量減少となった。次いで、650°Cより緩やかに重量減少が起こり、780°Cでは7.4%の重量減少となった。

湿潤空気下で保管した $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ の重量変化は $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$ のものと同様であり、

2段階の重量減少が観測された (Fig. 2, 3参照)。650°Cのからの緩やかな重量減少は保管状態によらず $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$ 、 $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ の全ての試料で見られた。一方、250°Cまでの緩やかな重量減少は湿潤空気下で保管した $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$ 、 $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ でのみ見られた。湿潤空気下で保管した $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ の熱分析中の放出ガスを質量分析計で測定したところ、低温での重量減少中に観測されたのは H_2O であり、高温での重量減少では CO_2 の放出が起こっていることが分かった。

$\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ の熱重量測定の結果と比較するため、 $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$ および Li_2CO_3 の熱重量

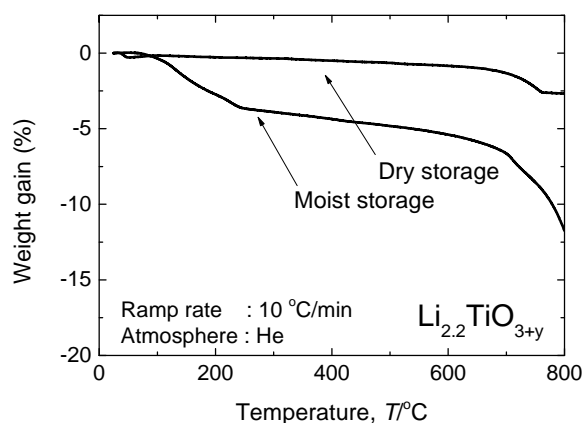


Figure 2. Temperature-evolution of weight changes of $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$ with heating under helium flow.

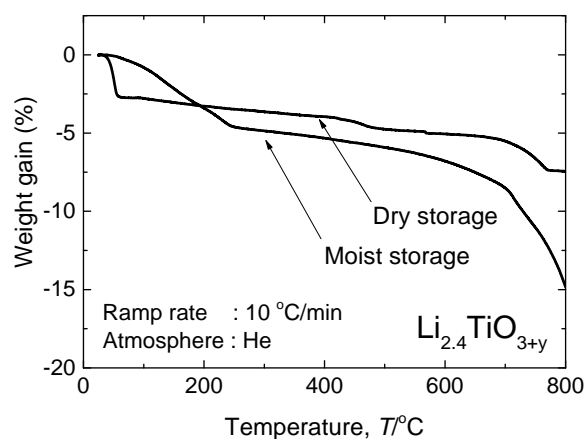
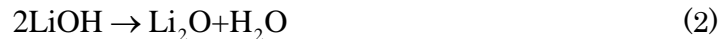


Figure 3. Temperature-evolution of weight changes of $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ with heating under helium flow.

測定の結果を Fig.4 と 5 に示す。
 $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$ の加熱に伴う重量変化は 3 段階で起こった。40°C より急激に重量減少し、80°C で 42% の重量減少となった。その後、420°C より緩やかに減少し、550°C で 64% の重量減少となった。最後に約 650°C より緩やかな重量減少が見られた。これら重量減少は次の反応により説明される [4]。一段階目の重量減少は



と考えられ、反応(1)で予想される重量減少は 43% である。これは、 $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$ の熱重量分析の 1 段階目の重量減少で得られた値と一致する。2 段階目の反応は



と考えられる。反応(1)と(2)による重量減少は 64% であり、観測された重量減少と一致する。 $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$ の重量変化が観測された温度は、乾燥空気下で保管した $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ の重量変化と一致し、 $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ を乾燥空気下で保管中に残存する水蒸気と反応し $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$ を生成したことを示している。他方、 Li_2CO_3 の熱重量測定では室温から 680°C にかけて緩やかに重量減少が起こり、680°C での重量減少量は 2.6% であった。その後、700°C より急激に重量が減少した。なお、 Li_2CO_3 の融点は 720°C である。700°C からの重量減少は、 Li_2CO_3 が融解後



の反応により CO_2 が放出されたことによる。この反応式より予想される重量減少量は

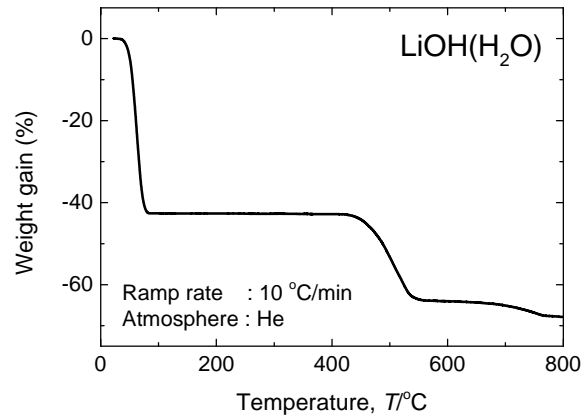


Figure 4. Temperature-evolution of weight changes of $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$ with heating under helium flow.

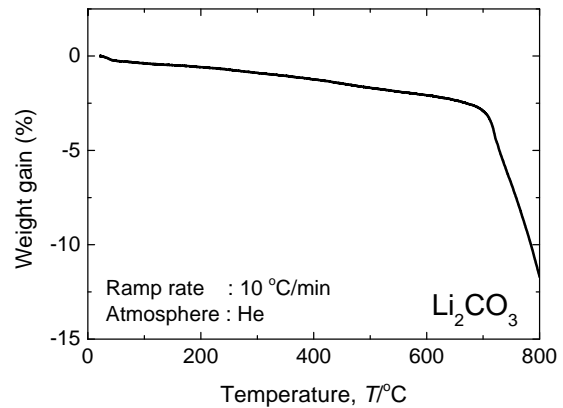


Figure 5. Temperature-evolution of weight changes of Li_2CO_3 with heating under helium flow.

59%である。 Li_2CO_3 の熱重量分析を行った報告によれば、試料を15mg使用しアルゴンガス中で $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で測定した結果、 Li_2CO_3 の融点より重量減少が始まり、 1100°C まで重量減少が続いたことが報告されている[5]。即ち、今回の測定中には Li_2CO_3 は完全に分解していないことが示唆される。また、 $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ と同様に湿潤空気下で Li_2CO_3 を保管し、熱重量分析を行った。その結果、湿潤空気下で保管した Li_2CO_3 の熱重量分析結果は乾燥空気下で保管した試料と一致し、湿潤空気下で保管しても水蒸気の吸収がないことが示された。乾燥空気及び湿潤空気下で保管された $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ の高温での重量減少の開始温度は Li_2CO_3 の熱重量測定の結果と一致しており、高温での重量減少は Li_2CO_3 によるものと同定された。

Fig.6に乾燥空気下で保管した $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ の熱重量分析に伴う反応を示した。この重量変化は $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$ と Li_2CO_3 の熱分解により説明できる。即

ち、 40°C から 80°C にかけての急激な重量減少は反応式(1)、 420°C からの重量減少は反応式(2)、 650°C 以上の重量減少は反応式(3)で説明できる。この 650°C 以上の重量減少は乾燥雰囲気下で保管した $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$ でも見られており、乾燥雰囲気下で保管した $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$ においても Li_2CO_3 を含んでいることが分かった。

湿潤空気下で保管した $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$ と $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ の熱重量分析の結果は類似しており、同様な機構でガス放出が起こったと考えられる。Fig.7に湿潤空気下で保管した $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ の熱重量分析を示した。 650°C からの重量減少は Li_2CO_3 によると説明できる。しかし、 50°C から 250°C へかけての重量減少は $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$ および Li_2CO_3 の単体の熱重

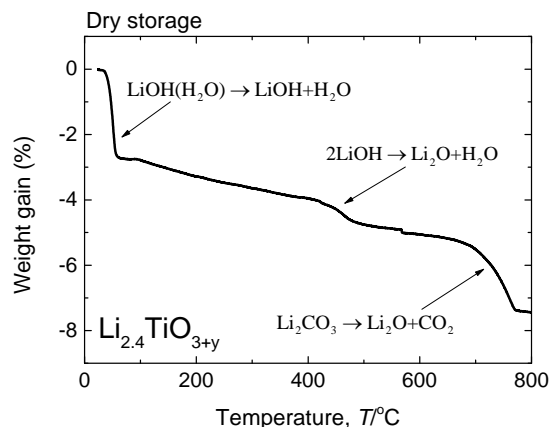


Figure 6. Thermal decomposition mechanism of $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ stored in dry air.

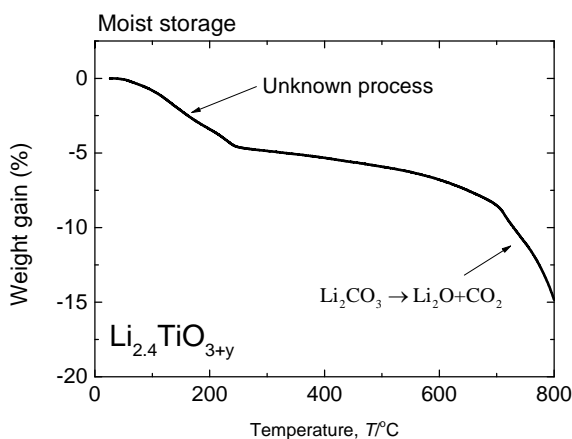


Figure 7. Thermal decomposition mechanism of $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ stored in moist air.

量分析では見られなかった。湿潤空気下で保管した $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ の低温での重量減少は H_2O の放出であることが質量分析の結果より得られている。このことから、低温での重量減少は $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$ の寄与が考えられるが、 $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$ の熱分解で 400°C 程度から見られる反応(2)に起因する重量減少は湿潤空気下で保管した $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ では観測されていない。つまり、湿潤空気下で保管した $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ の低温での重量減少は単体の $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$ の熱分解では説明できず、試料からの水の脱離への試料形状あるいは Li_2TiO_3 等のたの共存相の影響が考えられる。詳細は今後の検討課題である。

4. まとめ

長期間保存した $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ からのガス放出挙動を知るために、Li 濃度の異なった $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ を乾燥及び湿潤空気下で長期間保存し、保存した試料を不活性ガス中で加熱した際の重量変化を測定した。その結果、化学量論比である $\text{Li}_{2.0}\text{TiO}_3$ では加熱に伴う重量変化はなく、安定な化合物であることが確認された。一方、 $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_{3+y}$ と $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ では、保存環境の湿度の違いによりガス放出挙動が異なっていることが見いだされた。乾燥空気下で保存した $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ で観測された重量減少は $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$ と Li_2CO_3 の熱分解で説明できた。一方、湿潤空気下で保存した $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_{3+y}$ の重量変化は低温での H_2O 放出と高温での CO_2 の放出であることが放出ガスの質量分析により確認された。 CO_2 の放出は Li_2CO_3 の熱分解として説明できる。しかし、低温での緩やかな重量減少は $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$ の重量減少とは異なっていた。低温での緩やかな重量減少の原因として試料形状の影響または今回同定されなかった共存相との反応が考えられる。詳細は今後の検討課題である。

謝辞

本研究は科学研究費補助金（20246131）の助成の下行われた。

参考文献

- [1] A. R. Raffray, M. Akiba, V. Chuyanov, L. Giancarli and S. Malang, J. Nucl. Mater., 307-311(2002)21-30.
- [2] T. Hoshino, K. Kato, Y. Natori, M. Nakamura, K. Sasaki, K. Hayashi, T. Terai and K. Tatenuma.

Fusion Eng. Design, 84(2009)956-959.

[3] M. Hara, Y. Togashi, M. Matsuyama, Y. Oya and K. Okuno, J. Nucl. Mater., 404(2010)217-221.

[4] S. Noda, M. Nishioka and M. Sadakata, J. Phys. Chem., 103(1999)1954-1959.

[5] J. Kim and H. Lee, Metall. Mater. Trans. B, 32B(2001)17-24.