

JAERI - M

82-146

Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> および LiAlO<sub>2</sub> 中における  
リチウムの動きとトリチウム (水素)  
挙動との関連

1982年10月

大野 英雄・小西 哲之・野田 健治  
竹下 英文・勝田 博司・吉田 浩  
渡辺 齊・松尾 徹\*

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken. 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1982

編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 いばらき印刷機

Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> および LiAlO<sub>2</sub> 中におけるリチウムの動きとトリチウム (水素) 挙動との関連

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部  
大野英雄・小西哲之<sup>+</sup>・野田健治・竹下英文  
勝田博司・吉田 浩<sup>+</sup>・渡辺 齊・松尾 徹<sup>\*</sup>

(1982年9月29日受理)

Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> および LiAlO<sub>2</sub> における核磁気共鳴ならびにイオン伝導度の解析から, これら酸化物セラミックス中でのトリチウム (水素) 挙動は Li<sup>+</sup> イオンの拡散と密接な関係があることが明らかとなった。Li<sub>2</sub>O において 500℃ 以上の高温領域で得られたトリチウム, 重水素ならびに水素の拡散係数の活性化エネルギー (～0.4 eV) は, 不純物欠陥領域での電導度の活性化エネルギー (0.4～0.5 eV) および核磁気共鳴における拡散する Li<sup>+</sup> イオンに伴う双極子緩和の活性化エネルギー (0.4 eV) と良い一致を示した。また, 450℃ 以下における Li<sub>2</sub>O 中でのトリチウムの拡散係数は電導度と非常に類似した温度変化を示す。Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ならびに LiAlO<sub>2</sub> においても Li<sub>2</sub>O と同様な結果が得られた。

Li<sub>2</sub>O のイオン伝導度は試料中に含まれる OH<sup>-</sup> イオンの不純物により大きく変化する。LiOH の存在により, Li<sub>2</sub>O の電導度は 400～500℃ で急激な変化を示し, 不純物欠陥領域—固有欠陥領域の転移温度は LiOH 含有量が多いほど高温側へ移る。

---

+ 核融合研究部

\* 東洋大学・工学部

LITHIUM MOVEMENT AND TRITIUM (HYDROGEN) BEHAVIORS IN  
 $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{LiAlO}_2$

Hideo OHNO, Satoshi KONISHI<sup>+</sup>, Kenji NODA, Hidefumi TAKESHITA,  
Hiroji KATSUTA, Hiroshi YOSHIDA<sup>+</sup>, Hitoshi WATANABE and  
Tooru MATSUO<sup>\*</sup>

Division of Nuclear Fuel Research,  
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received September 29, 1982)

Tritium (hydrogen) behavior in  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{LiAlO}_2$  has been clarified to have close relation with the diffusion of  $\text{Li}^+$  ion by the analysis of nuclear magnetic resonance and ionic conductivity. The activation energy of diffusion coefficients of tritium, deuterium or hydrogen in  $\text{Li}_2\text{O}$  above  $500^\circ\text{C}$  coincide with those of ionic conductivity in extrinsic region and dipole-dipole interaction with  $\text{Li}^+$  ion diffusion in nuclear magnetic resonance. The same results were obtained in  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{LiAlO}_2$ .

The ionic conductivities of  $\text{Li}_2\text{O}$  depend largely on the concentration of  $\text{OH}^-$  impurity in the sample. The conductivities of  $\text{Li}_2\text{O}$  in a wet environment increase dramatically between  $400^\circ\text{C}$  and  $500^\circ\text{C}$  and suggest that the increase is associated with the melting of  $\text{LiOH}$  within the material on exposure to moisture. The transition temperature between extrinsic and intrinsic region increase as increasing the amount of  $\text{LiOH}$  concentration in the sample.

Keywords: Lithium Oxide, Lithium Silicate, Lithium Aluminate,  
Nuclear Magnetic Resonance, Ionic Conductivity, Hydrogen  
and Tritium Diffusion.

---

<sup>+</sup> Division of Thermonuclear Fusion Research, Tokai Research Establishment,  
JAERI

<sup>\*</sup> Toyo University

## 目 次

1. 序 論 .....	1
2. 実 験 .....	1
2.1 試 料 .....	1
2.2 核磁気共鳴 ( NMR ) .....	2
2.3 電導度 .....	2
3. 結 果 .....	3
3.1 核磁気共鳴 ( NMR ) .....	3
3.2 電導度 .....	3
4. 考 察 .....	4
4.1 核磁気共鳴 ( NMR ) .....	4
4.1.1 $\text{Li}_2\text{O}$ 中の不純物による効果 .....	4
4.1.2 $\text{Li}_2\text{O}$ 中のリチウムの自己拡散 .....	6
4.1.3 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ および $\text{LiAlO}_2$ .....	7
4.2 電導度 .....	7
4.2.1 $\text{Li}_2\text{O}$ .....	7
4.2.2 $\text{LiAlO}_2$ .....	8
4.2.3 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ .....	9
4.3 水素 (トリチウム) 挙動との関連 .....	9
5. 結 論 .....	10
謝 辞 .....	11
参考文献 .....	12

## Contents

1.	Introduction .....	1
2.	Experimental .....	1
2.1.	Sample .....	1
2.2.	Nuclear Magnetic Resonance .....	2
2.3.	Conductivity .....	2
3.	Results .....	3
3.1.	Nuclear Magnetic Resonance .....	3
3.2.	Conductivity .....	3
4.	Discussion .....	4
4.1.	Nuclear Magnetic Resonance .....	4
4.1.1.	Impurity effects in $\text{Li}_2\text{O}$ .....	4
4.1.2.	Self-diffusion of lithium in $\text{Li}_2\text{O}$ .....	6
4.1.3.	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$ and $\text{LiAlO}_2$ .....	7
4.2.	Conductivity .....	7
4.2.1.	$\text{Li}_2\text{O}$ .....	7
4.2.2.	$\text{LiAlO}_2$ .....	8
4.2.3.	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$ .....	9
5.	Conclusions .....	10
	Acknowledgement .....	11
	References .....	12

## 1. 序 論

Li<sub>2</sub>OあるいはLi<sub>2</sub>OにSiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>ならびにTiO<sub>2</sub>などを加えた混合酸化物セラミックスは核融合炉用ブランケット材料として、その物性、照射挙動あるいは金属材料との共存性など数多くの研究がなされている。なかでも、これらブランケット材料からのトリチウム放出挙動の解明は最も重要な研究項目の一つであり、Okulaら<sup>(1)</sup>により現在得られている結果が簡潔にまとめられているが、測定条件ならびに温度領域によりかなり巾のある結果が得られている。

Li<sub>2</sub>Oはその結晶構造がAnti-Fluorite型構造であり、Fluorite型構造をもつUO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>あるいは正方晶構造をもつ安定化ジルコニア (ZrO<sub>2</sub>-CaO, ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>など) などのカチオン位置に酸素が、アニオン位置にリチウムが入った構造である。これらFluorite型構造をもつ酸化物中での酸素は非常に大きな自己拡散係数を示し、融点直下での固体では10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/secと液体中のイオンの自己拡散係数と同程度の値を示すことが知られている。<sup>(2)~(5)</sup> OishiらはLi<sub>2</sub>O中でのLiの自己拡散係数を安定同位元素 (<sup>6</sup>Li, <sup>7</sup>Li)を用い測定し、Fluorite型酸化物中の酸素と同様、融点直下の固体においても10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/secと非常に大きな値を示すことを明らかにしている。<sup>(6)(7)</sup>

一方、CaOあるいはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などを添加し正方晶系を安定化したZrO<sub>2</sub>は、良い酸素イオン導電体として酸素センサー、高温固体電解質型燃料電池あるいは高温水蒸気分解用電池の電解質として有効な機能をもつセラミックスとしてすでに良く知られている。<sup>(8)~(11)</sup> Li<sub>2</sub>Oはまたリチウムイオンの良い導電体としてすぐれた機能をもつものであり、核融合炉用ブランケット材のみならず、高温での作動が必要な特殊な高温電池の電解質としても考えられ、この目的のためのイオン伝導度測定結果が報告されている。

本研究ではLi<sub>2</sub>O (単結晶, 多結晶焼結体ペレット), Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (多結晶粉末) およびLiAlO<sub>2</sub> (多結晶焼結体ペレット) 中のリチウムの微視的挙動をパルス法による核スピン-格子緩和時間 (T<sub>1</sub>)の測定から、また巨視的挙動をイオン伝導度測定から解析し、これらセラミックス材料中の水素 (トリチウム) 挙動との関連について考察した。

## 2. 実 験

### 2.1 試 料

測定に用いたLi<sub>2</sub>O (焼結体ペレット), LiAlO<sub>2</sub> (焼結体ペレット) ならびにLi<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (粉末) の特性ならびに不純物濃度 (分析値) をそれぞれ Tables 1 ~ 3 に示す。また、LiAlO<sub>2</sub> ならびにLi<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> の粉末試料のX線回折曲線ならびにSEM写真をFig. 1 ~ 3 に示す。

Li<sub>2</sub>O単結晶試料はLi<sub>2</sub>O粉末より作成した。以下にその作成方法を簡単にのべる。詳しくは文献(2)を参照されたい。Li<sub>2</sub>O粉末 (Cerac / Pure 社) を2 × 10<sup>8</sup> Paの圧力にて丸棒状にラバープ

## 1. 序 論

Li<sub>2</sub>OあるいはLi<sub>2</sub>OにSiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>ならびにTiO<sub>2</sub>などを加えた混合酸化物セラミックスは核融合炉用ブランケット材料として、その物性、照射挙動あるいは金属材料との共存性など数多くの研究がなされている。なかでも、これらブランケット材料からのトリチウム放出挙動の解明は最も重要な研究項目の一つであり、Okulaら<sup>(1)</sup>により現在得られている結果が簡潔にまとめられているが、測定条件ならびに温度領域によりかなり巾のある結果が得られている。

Li<sub>2</sub>Oはその結晶構造がAnti-Fluorite型構造であり、Fluorite型構造をもつUO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>あるいは正方晶構造をもつ安定化ジルコニア(ZrO<sub>2</sub>-CaO, ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>など)などのカチオン位置に酸素が、アニオン位置にリチウムが入った構造である。これらFluorite型構造をもつ酸化物中での酸素は非常に大きな自己拡散係数を示し、融点直下での固体では10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/secと液体中のイオンの自己拡散係数と同程度の値を示すことが知られている。<sup>(2)~(5)</sup> OishiらはLi<sub>2</sub>O中でのLiの自己拡散係数を安定同位元素(<sup>6</sup>Li, <sup>7</sup>Li)を用い測定し、Fluorite型酸化物中の酸素と同様、融点直下の固体においても10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/secと非常に大きな値を示すことを明らかにしている。<sup>(6)(7)</sup>

一方、CaOあるいはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などを添加し正方晶系を安定化したZrO<sub>2</sub>は、良い酸素イオン導電体として酸素センサー、高温固体電解質型燃料電池あるいは高温水蒸気分解用電池の電解質として有効な機能をもつセラミックスとしてすでに良く知られている。<sup>(8)~(11)</sup> Li<sub>2</sub>Oはまたリチウムイオンの良い導電体としてすぐれた機能をもつものであり、核融合炉用ブランケット材のみならず、高温での作動が必要な特殊な高温電池の電解質としても考えられ、この目的のためのイオン伝導度測定結果が報告されている。

本研究ではLi<sub>2</sub>O(単結晶, 多結晶焼結体ペレット), Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(多結晶粉末)およびLiAlO<sub>2</sub>(多結晶焼結体ペレット)中のリチウムの微視的挙動をパルス法による核スピン-格子緩和時間(T<sub>1</sub>)の測定から、また巨視的挙動をイオン伝導度測定から解析し、これらセラミックス材料中の水素(トリチウム)挙動との関連について考察した。

## 2. 実 験

### 2.1 試 料

測定に用いたLi<sub>2</sub>O(焼結体ペレット), LiAlO<sub>2</sub>(焼結体ペレット)ならびにLi<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(粉末)の特性ならびに不純物濃度(分析値)をそれぞれTables 1~3に示す。また、LiAlO<sub>2</sub>ならびにLi<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>の粉末試料のX線回折曲線ならびにSEM写真をFig. 1~3に示す。

Li<sub>2</sub>O単結晶試料はLi<sub>2</sub>O粉末より作成した。以下にその作成方法を簡単にのべる。詳しくは文献(12)を参照されたい。Li<sub>2</sub>O粉末(Cerac/Pure社)を2×10<sup>8</sup> Paの圧力にて丸棒状にラバープ



レスし、その後真空中で1370Kにて約4時間加熱することにより棒状仮焼結体(約 $10\text{mm}^{\phi} \times 100\text{mm}^{\ell}$ )を得た。この仮焼結体をアルゴンガス雰囲気中で、赤外線集中加熱方式の単結晶製造装置により帯熔融し、単結晶を作製した。この後、単結晶育成時に急激な熱勾配により導入された残留歪を1170Kにて2時間の真空焼鈍を行うことにより取り除いた。

## 2.2 核磁気共鳴(NMR)

粉末、焼結体ペレットあるいは単結晶試料を直径 $10\text{mm}^{\phi}$ のNMR用石英管試料につめ、真空封入した。

高周波駆動コイルはBNボビンに巻き、その中心に受信コイルを巻いた試料管を入れた。さらに電磁石のポールピース間に設置した。温度調節は無誘導式に巻いたヒーターに直流電流を供給して行ない、また、温度はPt-PtRh熱電対をBNボビン内にあけた小孔の中にうめ込み測定した。測定温度範囲は $25 \sim 700^{\circ}\text{C}$ で、温度精度は $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 程度であった。

スピン-格子緩和時間 $T_1$ の測定は通常行なわれているパルス法によった。一連の $90^{\circ}$ パルス(カムパルス) -  $\tau$  -  $90^{\circ}$ パルス -  $180^{\circ}$ パルスの順に高周波パルス(10 MHz)を試料に印加し、 $90^{\circ}$ パルスのすぐ後につづいて現われる自由誘導信号(FID)の大きさ、または $180^{\circ}$ パルスの $\tau$ 時間後にあらわれるスピネコーの大きさを時間 $\tau$ を変化させて測定した。 $T_1$ の短い領域( $\sim 1$ 秒以下)では上記の方式は不適當で、 $180^{\circ} \sim \tau \sim 90^{\circ}$ パルスのパルス列によった。このとき、 $90^{\circ}$ パルスの後のつぎの $180^{\circ}$ パルスまでの待ち時間は $10 T_1$ 以上とった。

パルス幅、遅延時間などのパラメータはマイクロプロセッサとカウンターにより制御した。FID信号は同一時点の信号強度をサンプリングし、最高256回の加算平均を行なった。得られた $\tau$ -FID強度 $I$ の曲線は $T_1$ の長い測定用パルス列の場合、 $I = I_0(1 - \exp(-\tau/T_1))$ 、 $T_1$ の短い測定用パルス列の場合では、 $I = I_0(1 - 2 \exp(-\tau/T_1))$ の理論式によく一致した。 $\tau$ - $I$ 曲線から $T_1$ を求めた。

## 2.3 電導度

ペレットおよび単結晶試料の両面に白金粉末ペーストを密に塗り付け、さらにFig. 4に示したように白金リード線をスポット溶接した白金板ではさみ、上部をOリングで固定できる石英管で押しつけ、高温で焼きつけ電極とした。イオン伝導度は2端子法(two-terminal technique)を用い、周波数を変化( $100 - 10^4$  Hz)(Wavetek, Model 188)させながら、AC Wheatstoneブリッジ(Yokogawa-Hewlett-Packard, Model 4255A)により測定した。測定はすべてアルゴンガス雰囲気中(Flowing gas; 流速 $50\text{cc}/\text{分}$ )で行なった。これら酸化物の伝導度におよぼす水分濃度の影響を調べるため入口および出口ガス中の水分濃度を露点水分計(Dew Point Hydrometer-PANAMETRICS Model 700)で測定した。供給ガス水分濃度はFig. 4に示したバルブ1, 2, および3を調整することにより変化させた。測定に用いた試料の大きさは $\text{Li}_2\text{O}$ (単結晶):  $7\text{mm}^{\phi} \times 4.5\text{mm}^{\ell}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ (焼結体ペレット):  $5\text{mm}^{\phi} \times 5\text{mm}^{\ell}$ ,  $\text{LiAlO}_2$ (焼結体ペレット):  $6\text{mm}^{\phi} \times 2\text{mm}^{\ell}$ であった。 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ については常温でコールドプレスしたペレツ

(6 ton/cm<sup>2</sup>)ならびに白金ルツボ内で熔融させ作成した多結晶ペレットを用いた。

### 3. 結 果

#### 3.1 核磁気共鳴 (NMR)

$T_1$ を決定した $\tau$ -FID強度I曲線の典型的な例として、 $\text{Li}_2\text{O}$ 単結晶の測定結果をFig.5(a)ならびにFig.5(b)に示す。各試料についての $1/T_1$ の温度変化をFig.6およびFig.7に示す。 $\text{Li}_2\text{O}$ においては200℃付近から温度上昇とともに $T_1$ が短くなり、緩和率が增大する。とくに、脱水乾燥が不十分な試料、 $\text{Li}_2\text{O}$ (Sintered Pellet:wet)では330℃付近に極大をもち、その大きさは単結晶、 $\text{Li}_2\text{O}$ (Single Crystal)ならびに乾燥十分な試料、 $\text{Li}_2\text{O}$ (Sintered Pellet:dry)にくらべ非常に大きい。この極大は後でのべるとおり、不純物による格子欠陥の格散が原因であると考えられる。 $\text{Li}_2\text{O}$ (Sintered Pellet:wet)、 $\text{Li}_2\text{O}$ (Sintered Pellet:dry)の比較から明らかなように、低温におけるこの極大値の差をもたらす不純物は $\text{OH}^-$ イオンと考えられる。

温度が上昇するにつれて、 $T_1^{-1}$ は増加し650℃付近で第2の極大を示し、極大を示す温度は $\text{Li}_2\text{O}(\text{wet}) > \text{Li}_2\text{O}(\text{single}) > \text{Li}_2\text{O}(\text{dry})$ の順で高温側へ移る。すなわち、300℃近傍の第1極大値が大きくなるに従って第2極大を示す温度は高温側へ移行する。

$\text{Li}_2\text{SiO}_3$ においては、450℃付近から温度上昇とともに $T_1$ が短くなる。また、 $\text{LiAlO}_2$ においては、 $T_1$ が短くなる温度はさらに高温側へづれ、その温度は約550℃附近である。

#### 3.2 電 導 度

##### $\text{Li}_2\text{O}$ (単結晶)

単結晶試料の両端に白金電極を付け約600℃で数時間保持し測定を開始した。各温度で周波数を $10^2 - 10^4$  Hzと変化させて測定したが、ほとんど周波数依存性がなかった。したがって、ブリッジで測定された値は純抵抗と考えられる。 $10^3$  Hzでの測定結果から求めた $\sigma T$ の温度依存性をFig.8に示す。Biefeldらの結果<sup>13</sup>も合わせて示した。温度上昇につれて $\sigma T$ は直線Ⅰにそって増加し、758℃で明確な変曲点を示し直線Ⅱにそってさらに急激に増加した。最高温度850℃付近で試料温度を下降させると、直線Ⅱにそって $\sigma T$ は単調に減少し、636℃でより傾きの小さい直線Ⅲにそって減少した。 $\sigma T = A \exp(-E/RT)$ の関係式から直線Ⅰ、ⅡおよびⅢの活性化エネルギーを求めると、それぞれ0.52 eV、1.21 eVおよび0.52 eVであった。

乾燥不十分なアルゴン雰囲気(露点 $\sim +10$ ℃)中(ガス流量50 cc/win)で、試料を100℃-12時間保持し再び温度を上昇させると $\sigma T$ は直線Ⅳにそって増加し、400℃付近で急激に増加した。さらに温度を上昇させると、急激に増加した $\sigma T$ は徐々に減少しはじめ、直線Ⅲの値に近づき636℃で直線Ⅱと一致した。再び試料温度を下降させると、一回目と同じく、直線Ⅱ-Ⅳによく一致した。低温における直線Ⅳから求めた電導度の活性化エネルギーは0.79 eVであり、Biefeldら<sup>13</sup>が乾燥不十分な状態で求めた値0.78 eVに一致した。

(6 ton/cm<sup>2</sup>)ならびに白金ルツボ内で熔融させ作成した多結晶ペレットを用いた。

### 3. 結 果

#### 3.1 核磁気共鳴 (NMR)

$T_1$ を決定した $\tau$ -FID強度I曲線の典型的な例として、 $\text{Li}_2\text{O}$ 単結晶の測定結果をFig.5(a)ならびにFig.5(b)に示す。各試料についての $1/T_1$ の温度変化をFig.6およびFig.7に示す。 $\text{Li}_2\text{O}$ においては200℃付近から温度上昇とともに $T_1$ が短くなり、緩和率が增大する。とくに、脱水乾燥が不十分な試料、 $\text{Li}_2\text{O}$ (Sintered Pellet : wet)では330℃付近に極大をもち、その大きさは単結晶、 $\text{Li}_2\text{O}$ (Single Crystal)ならびに乾燥十分な試料、 $\text{Li}_2\text{O}$ (Sintered Pellet : dry)にくらべ非常に大きい。この極大は後でのべるとおり、不純物による格子欠陥の格散が原因であると考えられる。 $\text{Li}_2\text{O}$ (Sintered Pellet : wet)、 $\text{Li}_2\text{O}$ (Sintered Pellet : dry)の比較から明らかなように、低温におけるこの極大値の差をもたらす不純物は $\text{OH}^-$ イオンと考えられる。

温度が上昇するにつれて、 $T_1^{-1}$ は増加し650℃付近で第2の極大を示し、極大を示す温度は $\text{Li}_2\text{O}(\text{wet}) > \text{Li}_2\text{O}(\text{single}) > \text{Li}_2\text{O}(\text{dry})$ の順で高温側へ移る。すなわち、300℃近傍の第1極大値が大きくなるに従って第2極大を示す温度は高温側へ移行する。

$\text{Li}_2\text{SiO}_3$ においては、450℃付近から温度上昇とともに $T_1$ が短くなる。また、 $\text{LiAlO}_2$ においては、 $T_1$ が短くなる温度はさらに高温側へづれ、その温度は約550℃附近である。

#### 3.2 電 導 度

##### $\text{Li}_2\text{O}$ (単結晶)

単結晶試料の両端に白金電極を付け約600℃で数時間保持し測定を開始した。各温度で周波数を $10^2 - 10^4$  Hzと変化させて測定したが、ほとんど周波数依存性がなかった。したがって、ブリッジで測定された値は純抵抗と考えられる。 $10^3$  Hzでの測定結果から求めた $\sigma T$ の温度依存性をFig. 8に示す。Biefeldらの結果<sup>13</sup>も合わせて示した。温度上昇につれて $\sigma T$ は直線Ⅰにそって増加し、758℃で明確な変曲点を示し直線Ⅱにそってさらに急激に増加した。最高温度850℃付近で試料温度を下降させると、直線Ⅱにそって $\sigma T$ は単調に減少し、636℃でより傾きの小さい直線Ⅲにそって減少した。 $\sigma T = A \exp(-E/RT)$ の関係式から直線Ⅰ、ⅡおよびⅢの活性化エネルギーを求めると、それぞれ0.52 eV、1.21 eVおよび0.52 eVであった。

乾燥不十分なアルゴン雰囲気(露点 $\sim +10$ ℃)中(ガス流量50 cc/win)で、試料を100℃-12時間保持し再び温度を上昇させると $\sigma T$ は直線Ⅳにそって増加し、400℃付近で急激に増加した。さらに温度を上昇させると、急激に増加した $\sigma T$ は徐々に減少しはじめ、直線Ⅲの値に近づき636℃で直線Ⅱと一致した。再び試料温度を下降させると、一回目と同じく、直線Ⅱ-Ⅳによく一致した。低温における直線Ⅳから求めた電導度の活性化エネルギーは0.79 eVであり、Biefeldら<sup>13</sup>が乾燥不十分な状態で求めた値0.78 eVに一致した。

636 °Cならびに758 °Cは不純物欠陥領域 (extrinsic) - 固有欠陥領域 (intrinsic) 転移温度  $T_{tr}$  に相当し、試料中に含まれる不純物量によって変化することを示している。

#### Li<sub>2</sub>O (焼結体ペレット)

Fig. 9 に  $\sigma T$  の温度依存性を示す。単結晶で得られた結果と同様な傾向がみられたが、 $T_{tr}$  は試料測定部に流している (50 cc/分) 雰囲気ガス中の水分濃度により大巾な変化を示すことが明らかとなった。水分濃度が比較的少ない場合 (露点 - 24 °C),  $\sigma T$  は直線 I にそって活性化エネルギー 0.79 eV で増加し、400 °C 付近で急激な増加をする。さらに温度を上昇させると、再び  $\sigma T$  は減少するが、520 °C 付近から徐々に増加しはじめ、575 °C で固有欠陥領域 II へ移行する。高温から温度を下げるにつれ 555 °C で不純物欠陥領域 III へ移り、II および III における活性化エネルギーの値は 1.30 eV および 0.40 eV であった。

同一試料について雰囲気ガス中の水分濃度を少し増加 (露点 - 18 °C) させると  $\sigma T$  は III - V - II の変化を示す。すなわち、水分濃度を多くすると低温での電導度は減少するが、 $T_{tr}$  は大巾に高温側へ移行する。

400 °C 付近での  $\sigma T$  の急激な変化を雰囲気ガスの出口側水分濃度との関連で測定した結果が Fig. 10 である。 $\sigma T$  が急激な変化を示す温度 (380 °C 付近) から出口側アルゴン中の水分濃度は増加しはじめ、電導度のピークに対応して水分濃度も変化する。

#### LiAlO<sub>2</sub> (焼結体ペレット)

NMR 測定に用いた試料の  $\sigma T$  の温度依存性を Fig. 11 に示す。十分乾燥した条件における試料の  $T_{tr}$  は 717 °C で、固有欠陥領域および不純物欠陥領域での電導度の活性化エネルギーはそれぞれ 1.47 eV および 0.79 eV であった。

#### Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

NMR 測定に用いた粉末をコールドプレスした円盤状ペレット (green pellet) および白金ルツボ内で熔融固化した板状ペレットを用いて測定した結果を Fig. 12 に示す。 $T_{tr}$  は約 750 °C で、固有欠陥領域および不純物欠陥領域での電導度の活性化エネルギーはそれぞれ 1.08 eV および 0.78 eV であった。Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> においては、Li<sub>2</sub>O の場合現われたような 400 °C 近傍での電導度の急激な変化はみられず、単調に増加した。

## 4. 考 察

### 4.1 核磁気共鳴 (NMR)

#### 4.1.1 Li<sub>2</sub>O 中の不純物による効果

Li<sub>2</sub>O および Li<sub>2</sub>O に少量の MgO, LiF ならびに LiOH を含む試料についての核磁気共鳴に関する研究はすでに Oei ら<sup>(14)(15)</sup> により行なわれ詳細な解析が報告されている。彼らは Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の熱分解で作製した高純度 Li<sub>2</sub>O ならびに Li<sub>2</sub>O に MgO を  $3 \times 10^{-2}$  と  $1 \times 10^{-2}$  ( $=n(\text{MgO})/n(\text{Li}_2\text{O})$ ), LiF を  $1 \times 10^{-2}$  あるいは LiOH を含む試料を用い  $T_1$  の温度依存性を解析し、次のような結果を得た。

636 °Cならびに758 °Cは不純物欠陥領域 (extrinsic) - 固有欠陥領域 (intrinsic) 転移温度  $T_{tr}$  に相当し、試料中に含まれる不純物量によって変化することを示している。

#### Li<sub>2</sub>O (焼結体ペレット)

Fig. 9 に  $\sigma T$  の温度依存性を示す。単結晶で得られた結果と同様な傾向がみられたが、 $T_{tr}$  は試料測定部に流している (50 cc/分) 雰囲気ガス中の水分濃度により大巾な変化を示すことが明らかとなった。水分濃度が比較的少ない場合 (露点 - 24 °C),  $\sigma T$  は直線 I にそって活性化エネルギー 0.79 eV で増加し、400 °C 付近で急激な増加をする。さらに温度を上昇させると、再び  $\sigma T$  は減少するが、520 °C 付近から徐々に増加しはじめ、575 °C で固有欠陥領域 II へ移行する。高温から温度を下げるにつれ 555 °C で不純物欠陥領域 III へ移り、II および III における活性化エネルギーの値は 1.30 eV および 0.40 eV であった。

同一試料について雰囲気ガス中の水分濃度を少し増加 (露点 - 18 °C) させると  $\sigma T$  は III - V - II の変化を示す。すなわち、水分濃度を多くすると低温での電導度は減少するが、 $T_{tr}$  は大巾に高温側へ移行する。

400 °C 付近での  $\sigma T$  の急激な変化を雰囲気ガスの出口側水分濃度との関連で測定した結果が Fig. 10 である。 $\sigma T$  が急激な変化を示す温度 (380 °C 付近) から出口側アルゴン中の水分濃度は増加しはじめ、電導度のピークに対応して水分濃度も変化する。

#### LiAlO<sub>2</sub> (焼結体ペレット)

NMR 測定に用いた試料の  $\sigma T$  の温度依存性を Fig. 11 に示す。十分乾燥した条件における試料の  $T_{tr}$  は 717 °C で、固有欠陥領域および不純物欠陥領域での電導度の活性化エネルギーはそれぞれ 1.47 eV および 0.79 eV であった。

#### Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

NMR 測定に用いた粉末をコールドプレスした円盤状ペレット (green pellet) および白金ルツボ内で熔融固化した板状ペレットを用いて測定した結果を Fig. 12 に示す。 $T_{tr}$  は約 750 °C で、固有欠陥領域および不純物欠陥領域での電導度の活性化エネルギーはそれぞれ 1.08 eV および 0.78 eV であった。Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> においては、Li<sub>2</sub>O の場合現われたような 400 °C 近傍での電導度の急激な変化はみられず、単調に増加した。

## 4. 考 察

### 4.1 核磁気共鳴 (NMR)

#### 4.1.1 Li<sub>2</sub>O 中の不純物による効果

Li<sub>2</sub>O および Li<sub>2</sub>O に少量の MgO, LiF ならびに LiOH を含む試料についての核磁気共鳴に関する研究はすでに Oei ら<sup>(14)(15)</sup> により行なわれ詳細な解析が報告されている。彼らは Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の熱分解で作製した高純度 Li<sub>2</sub>O ならびに Li<sub>2</sub>O に MgO を  $3 \times 10^{-2}$  と  $1 \times 10^{-2}$  ( $=n(\text{MgO})/n(\text{Li}_2\text{O})$ ), LiF を  $1 \times 10^{-2}$  あるいは LiOH を含む試料を用い  $T_1$  の温度依存性を解析し、次のような結果を得た。

①  $\text{Li}_2\text{O}$ においては $200^\circ\text{C}$ 近傍から $\text{Li}^+$ イオンの熱運動が激しくなり、吸収線幅の尖鋭化がおこる。不純物欠陥領域から固有欠陥領域への移行は $600^\circ\text{C}$ 付近でおこるが、純度が良くなるにつれ固有欠陥領域はより低温に移動する。 $T_1^{-1}$ はFig.13に示したように $600^\circ\sim 800^\circ\text{C}$ で極大を示すが<sup>14</sup>、これは拡散する $\text{Li}^+$ イオンによる双極子緩和によるものである。また、その極大値は $\frac{1}{\omega}$ に比例する。後で述べるように、 $T_1^{-1}$ を絶対温度の逆数 $1/T$ に対してアレニウスプロットした直線部分から活性化エネルギーが求まるが、 $\text{Li}_2\text{O}$ においてはFig. 14に示したように $0.55 \pm 0.03$  eV (不純物欠陥領域) および $1.1 \pm 0.1$  eV (固有欠陥領域) が得られた。

②  $\text{MgO} (n(\text{MgO})/n(\text{Li}_2\text{O}) = 3 \times 10^{-2}, 1 \times 10^{-2})$ ,  $\text{LiF} (1 \times 10^{-2})$  および $\text{LiOH}$ を含む試料の $T_1^{-1}$ -温度曲線には2つの極大が現われる。Fig.15 ~ Fig.17に結果を示す。 $600^\circ\text{C}$ 附近の高温に現われる極大は純 $\text{Li}_2\text{O}$ の値にかなり近く、拡散する $\text{Li}^+$ イオンによる双極子緩和によるものと考えられる。 $300^\circ\sim 350^\circ\text{C}$ のより低温にある極大は添加物の濃度が増えれば極大の高さも増加し、その緩和の原因は拡散する格子欠陥によるものと思われる。

③ Fig.18に示したように、純 $\text{Li}_2\text{O}$ においては $200^\circ\text{C}$ 附近から $\text{Li}^+$ イオンの運動が激しくなり、吸収線幅が次第に狭くなり運動による尖鋭化がおこる。この温度は $\text{MgO}$ あるいは $\text{LiF}$ を添加した試料ではさらに低温につれ、 $1 \times 10^{-2}$   $\text{LiF}$ 添加した試料では $100^\circ\text{C}$ 附近から尖鋭化が観測される。

④  $T_{tr}$ は不純物濃度が増加するにつれ高温側へずれる。 $\text{LiF}$ および $\text{LiOH}$ の添加によっても不純物欠陥領域の $\text{Li}^+$ イオンの拡散の活性化エネルギーはあまり変化しないが、 $\text{MgO}$ を少量添加すると活性化エネルギーは大巾に増加する。

本実験で得られた3種類の $\text{Li}_2\text{O}$ の結果もFig.6で明らかのように、 $300^\circ\text{C}$ 付近において不純物による極大が観測された。低温側におけるこの $T_1^{-1}$ 極大は、不純物(1価アニオン、2価カチオンなど)による空格子点の拡散による緩和であり、このピーク値は空孔濃度を示すものと考えられる。乾燥不十分( $100^\circ\text{C} - 1 \times 10^{-3}$  Pa 48時間)の試料は単結晶あるいは十分乾燥した試料( $450^\circ\text{C} - 1 \times 10^{-3}$  Pa - 48時間さらに $600^\circ\text{C} - 1 \times 10^{-3}$  Pa 12時間)にくらべ非常に大きな $T_1^{-1}$ 極大の値を示す。これは明らかに $\text{Li}_2\text{O}$ 中に存在する $\text{OH}^-$ 不純物によるものであり、熱処理を行なうことにより $\text{OH}^-$ 不純物濃度は急激に減少する。最高 $600^\circ\text{C}$ で十分乾燥した試料においても $300^\circ\text{C}$ 付近での極大は残り、 $T_1^{-1}$ 極大値は約 $3.5 \text{ sec}^{-1}$ となる。

Oeiら<sup>14</sup>も $\text{Li}_2\text{O}$ に $\text{LiOH}$ を添加した試料を $400^\circ\text{C}$ および $650^\circ\text{C}$ で熱処理した後 $T_1$ 測定を行っているが、いずれの場合でも $300^\circ\text{C}$ 付近での極大は観測されている。その値は熱処理温度が高い程小さくなる。しかし、 $650^\circ\text{C}$ で熱処理した試料においてもわずかではあるが $\text{Li}_2\text{O}_2$ を熱分解して作った高純度 $\text{Li}_2\text{O}$ より大きな値を示す。

$1 \times 10^{-2}$   $\text{MgO}$ 添加した $\text{Li}_2\text{O}$ における $300^\circ\text{C}$ 付近での $T_1^{-1}$ の極大値が周波数 $10 \text{ MHz}$ のとき約 $30 \text{ sec}^{-1}$ であり、極大値が不純物濃度に比例すると仮定すれば、本研究で用いた乾燥した $\text{Li}_2\text{O}$ あるいは単結晶中での不純物濃度は $1 \times 10^{-2}$   $\text{MgO}$ を添加した場合の約 $1/10$ 程度であろう。これは $\text{OH}^-$ イオンばかりでなく、 $\text{F}^-$ イオンなどの1価のアニオンあるいは $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ イオンなどの2価のカチオンも含むと考えられる。

本研究で用いられた3種類の $\text{Li}_2\text{O}$ 試料について、 $300^\circ\text{C}$ 付近の極大値の大きさから不純物欠陥量は $\text{Li}_2\text{O}$  (Sintered pellet : wet)  $>$   $\text{Li}_2\text{O}$  (Single Crystal)  $>$   $\text{Li}_2\text{O}$  (Sintered Pellet :

dry)の順で少なくなることがわかる。

#### 4.1.2 Li<sub>2</sub>O中のリチウムの自己拡散

300℃付近における拡散する不純物による核四重極緩和ならびに600℃付近における拡散するLi<sup>+</sup>イオンによる双極子緩和に伴うT<sub>1</sub>はそれぞれ次式で与えられる。<sup>14)</sup>

核四重極緩和

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_q = A \frac{2 \tau_q}{1 + \omega_o^2 \tau_q^2} \quad (1)$$

双極子緩和

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_d = B \left[ \frac{\tau_d}{1 + \omega_o^2 \tau_d^2} + \frac{4 \tau_d}{1 + 4 \omega_o^2 \tau_d^2} \right] \quad (2)$$

ここで $\omega_o$ はLarmor周波数である。また、 $\tau_d$ および $\tau_q$ は相間時間であり次式で表わされる。

$$\tau_q = \tau_q^0 \exp(E/RT) \quad (3)$$

$$\tau_d = \tau_d^0 \exp(E/RT) \quad (4)$$

(1), (2)式はそれぞれ $\omega_o \tau_q = 1$ および $\omega_o \tau_d = 0.64$ で極大となり(T<sub>1</sub>の極小)、極大を示す温度からずれたところでは $\omega_o^2 \tau_q^2 \gg 1$ あるいは $\omega_o^2 \tau_d^2 \gg 1$ として、

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_q \propto \frac{1}{\omega_o^2 \tau_q} \quad (5)$$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_d \propto \frac{1}{\omega_o^2 \tau_d} \quad (6)$$

と表わされる。したがって、T<sub>1</sub><sup>-1</sup>を1/T<sub>1</sub>に対してアレニウスプロットすることによりその活性化エネルギーEを求めることができる。

Li<sub>2</sub>Oにおいて測定されたT<sub>1</sub>の値(T<sub>1</sub><sup>-1</sup>)<sub>obs</sub>は、

$$(T_1^{-1})_{obs} = (T_1^{-1})_q + (T_1^{-1})_d + (T_1^{-1})_{phonon} \quad (7)$$

で表わされる。ここで(T<sub>1</sub><sup>-1</sup>)<sub>phonon</sub>はフォノンによる核四重極緩和で $\alpha + \beta T^2$ の型で与えられる。 $\alpha$ ,  $\beta$ の値は(T<sub>1</sub><sup>-1</sup>)<sub>q</sub>の影響がほとんどない高純度Li<sub>2</sub>Oの低温部分(250℃以下)から決定できる。本実験で用いた試料の純度はあまり高くなく(T<sub>1</sub><sup>-1</sup>)<sub>q</sub>の影響が低温部分までみられたので、 $\alpha$ ,  $\beta$ の値としてOeiら<sup>14)</sup>により与えた値、 $\alpha = -0.4 \text{ sec}^{-1}$ ,  $\beta = 2.3 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1} \text{ K}^2$ を用い、3種類のLi<sub>2</sub>Oについてそれぞれの寄与を分離した。結果をFig.19~21に示す。極大位置からはずれた部分のT<sub>1</sub><sup>-1</sup>を1/Tに対してそれぞれアレニウスプロットした結果をFig. 22に示す。得られた活性化エネルギーの値をTable 4に示す。

極大位置で  $\omega_0 \tau_q = 1$ ,  $\omega_0 \tau_d = 0.64$ ,  $\omega_0 = 6.28 \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$  (10 MHz) および Fig.16 から得られた活性化エネルギー  $E$  の値, ならびに(3), (4)式を用い  $\tau_q^0$ ,  $\tau_d^0$  を求めることができる。結果を Table 4 に合わせて示す。不純物欠陥領域における拡散する  $\text{Li}^+$  イオンによる双極子緩和の活性化エネルギーはいづれの場合も約 0.4 eV であった。

不純物欠陥領域における  $\text{Li}^+$  イオンの拡散に伴う双極子緩和の活性化エネルギーは含まれる不純物により異った値が報告されている。<sup>(14)</sup>  $\text{Li}_2\text{O}$  に少量の  $\text{LiOH}$  あるいは  $\text{LiF}$  を不純物を添加した場合, その活性化エネルギーは約 0.5 eV であるが,  $\text{MgO}$  を添加した場合はその値は約 1.1 eV となり,  $T_{tr}$  も大きく高温側へ移行する。

$\text{Li}_2\text{O}$  (Sintered Pellet : dry) において, 精度は十分ではないが, 高温における極大が 2 つに分離しており,  $T_{tr} \approx 580 \text{ }^\circ\text{C}$  とと思われる。Fig. 9 に示した電導度測定によるとこの試料での  $T_{tr}$  として約 555  $^\circ\text{C}$  が得られており, NMR の結果はこの値にほぼ一致している。

Oishi らによる  $\text{Li}$  イオンの自己拡散係数として 1000  $^\circ\text{C}$  以下の不純物欠陥領域で  $E = 1.1\text{eV}$ , 1000  $^\circ\text{C}$  以上の固有欠陥領域で  $E = 1.4\text{eV}$  と報告されている。これは極めて大きな値であり, また  $T_{tr}$  も高い。この低温での値は不純物  $\text{MgO}$  を少量含んだ  $\text{Li}_2\text{O}$  中の NMR 結果 ( $E \approx 1.1\text{eV}$ ) と一致する。したがって, Oishi らの結果は  $\text{Mg}^{++}$  あるいは  $\text{Ca}^{++}$  などの何らかの 2 価のカチオン不純物を含んだ試料について行なわれたものと考えられる。

#### 4.1.3 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ および $\text{LiAlO}_2$

$\text{Li}_2\text{SiO}_3$  および  $\text{LiAlO}_2$  に関する  $T_1$  の測定結果は装置の測定可能な温度領域 (最高約 700 $^\circ\text{C}$ ) でも  $T_1^{-1}$  が極大値を示さなかったため,  $\text{Li}_2\text{O}$  の場合ほどの考察は行なえない。しかし, 電導度測定結果からいづれの場合も不純物欠陥領域内であり, 高温での緩和時間の気激な減少は拡散する  $\text{Li}^+$  イオンの双極子緩和によるものと思われる。 $T_1^{-1}$  を  $1/T$  に対しアレニウスプロットすることにより得られた活性化エネルギーは Fig. 23 および Fig. 24 に示したように, 0.77 eV ( $\text{LiAlO}_2$ ) および 0.81 eV ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) であった。これらの値は電導度の不純物欠陥領域での活性化エネルギー 0.79 eV ( $\text{LiAlO}_2$ ), 0.78 eV ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) とよい一致を示した。また,  $\text{Li}^+$  イオンの運動が激しくなる温度は  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  の場合 400 $^\circ \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$  であるが,  $\text{LiAlO}_2$  の場合はさらに高温側に移動し 500  $\sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$  であった。

## 4.2 電導度

### 4.2.1 $\text{Li}_2\text{O}$

$\text{Li}_2\text{O}$  の電導度は単結晶および焼結体ペレットのいづれにおいても 400 $^\circ\text{C}$  付近で急激な変化を示し, それ以上の高温部分では不純物欠陥領域 - 固有欠陥領域への転移が明確に表われ, 不純物欠陥領域および固有欠陥領域での活性化エネルギーの値はそれぞれ 0.4  $\sim 0.5\text{eV}$  および 1.2  $\sim 1.3\text{eV}$  であった。また, 400  $^\circ\text{C}$  以下での  $\sigma T$  の活性化エネルギーはいづれの試料とも 0.79 eV であり, 次ののべるように Biefeld<sup>(13)</sup> の wet な状態で測定した結果と一致している。

多結晶  $\text{Li}_2\text{O}$  の電導度に関して Biefeld<sup>(13)</sup> は wet および dry な状態での測定を行い, その活性化エネルギーとしてそれぞれ 0.72 eV および 0.60 eV と報告している。しかし, 彼らの解析は  $\sigma \propto$



$\exp(-E/RT)$ として活性化エネルギーを求めているが、より正確な値としては $\sigma T \propto \exp(-E/RT)$ の関係から求める必要がある。彼らのデータを用い活性化エネルギーを計算しなおすと、0.78eV (wet) および 0.67eV (dry) となる。乾燥した状態での活性化エネルギー 0.67eVは本研究の結果からすると大きすぎる。核磁気共鳴の考察でものべたように、2価のカチオン不純物が存在する場合より大きな活性化エネルギーが報告されているが、この効果によるものかも知れない。

$T_{tr}$  は Fig. 8, 9に示したように試料中に含まれる不純物によって明確に変化する。雰囲気ガス中の水分濃度が比較的少ない状態（露点、 $-20^{\circ}\text{C}$ 程度）で、しかも試料温度を一度  $900^{\circ}\text{C}$  付近の高温に上昇させたのち降温時に測定した  $T_{tr}$  は単結晶および焼結体ペレットにおいて  $636^{\circ}\text{C}$  および  $554^{\circ}\text{C}$  であった。この  $T_{tr}$  の差は試料中に含まれる少量の  $\text{OH}^{-}$  イオンによるものと考えられる。すなわち、 $\text{OH}^{-}$  の拡散距離は単結晶においては数  $\text{mm} \sim \text{cm}$  であり、一方焼結体ペレットでは数  $\mu\text{m} \sim$  数十  $\mu\text{m}$  となり、単結晶では焼結体ペレットに比べ  $\text{OH}^{-}$  イオンの拡散にかなり長時間が必要となろう。

$\text{Li}_2\text{O}$  焼結体ペレットにおける  $T_{tr}$  はまた雰囲気ガス中に含まれる水分濃度により大きな影響を受ける。Fig. 9 に示したように、雰囲気ガス中の水分濃度が比較的少ない場合  $T_{tr}$  は  $550^{\circ}\text{C}$  付近に現われるが、水分濃度が少し増加すると  $400^{\circ}\text{C}$  以下での低温領域での電導度は小さくなり  $T_{tr}$  は  $680^{\circ}\text{C}$  に上昇する。 $400^{\circ}\text{C}$  以下において、水分濃度の多い雰囲気ガス中での試料の電導度が水分濃度の少ない雰囲気ガス中での試料にくらべ小さな値を示すのは、より多量の  $\text{LiOH}$  が  $\text{Li}_2\text{O}$  中の生成され、しかも固体状態での  $\text{LiOH}$  の電導度は  $\text{Li}_2\text{O}$  のそれにくらべはるかに小さいことによるものと考えられる。

$400^{\circ} \sim 500^{\circ}\text{C}$  における電導度の急激な上昇は、試料中に生成された  $\text{LiOH}$  の融解に伴うものであると予想され、次いでおこる下降はその分解と考えられる。まず、 $400^{\circ}\text{C}$  付近で  $\text{Li}_2\text{O}$  固体中あるいは表面に大きな電導度を有する液体  $\text{LiOH}$  (融点直上で約  $\sigma \sim 5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ <sup>10)</sup>,  $\sigma T_m \sim 3700 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}$ ) が生じて電導度が大きくなり、次いで  $\text{LiOH}$  の分解がおこる。

この事は Fig. 10 に示した雰囲気ガスの入口側水分濃度を一定に保ったとき、出口側水分濃度変化と電導度変化が明確に示している。すなわち、電導度が急激な変化をする温度領域で出口側水分濃度が上昇し、電導度が  $\text{Li}_2\text{O}$  固有の変化を示す温度領域でまたもとの水分濃度状態に落ち着く。この水分濃度の上昇は試料中に含まれる  $\text{LiOH}$  の熱分解によるものであろう。

#### 4.2.2 $\text{LiAlO}_2$

本研究に用いた  $\text{LiAlO}_2$  における  $T_{tr}$  は約  $717^{\circ}\text{C}$  であり、不純物欠陥領域および固有欠陥領域における活性化エネルギーはそれぞれ 0.79eV および 1.47eV であった。不純物欠陥領域における活性化エネルギーは核磁気共鳴で拡散する  $\text{Li}^{+}$  イオンに伴う双極子緩和から求めた値 0.77eV によく一致している。白金電極を付け電導度測定を開始した直後の試料には Fig. 11 の I で示すような  $T_{tr} = 863^{\circ}\text{C}$  が観測された。しかし、一度  $1000^{\circ}\text{C}$  付近の高温まで上昇させた後ではこの転移点はみられなくなり昇温時・降温時とも  $T_{tr} = 717^{\circ}\text{C}$  が再現性よく観測された。したがって、一回目の測定で観測された  $T_{tr} = 863^{\circ}\text{C}$  は  $\text{LiAlO}_2$  試料中にわずかに残留していた  $\text{Li}_2\text{O}$  と水分が反応してきた  $\text{OH}^{-}$  不純物によるものと思われる。

#### 4.2.3 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$

未焼結体ペレット (green pellet) および熔融固化体 (fused pellet)  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  における電導度は、いづれにおいても 730 °C 付近で不純物欠陥-固有欠陥領域の転移を示し、それぞれの領域での活性化エネルギーは、0.78eV (不純物欠陥領域) および 1.08eV (固有欠陥領域) であった。不純物欠陥領域における電導度の活性化エネルギー 0.78eV は核磁気共鳴における  $(T_1^{-1})_d$  から求めた値 0.81eV とよい一致を示した。

$\text{Li}_2\text{SiO}_3$  および  $\text{LiAlO}_2$  における電導度は  $\text{Li}_2\text{O}$  とちがいで、雰囲気ガス中の水分濃度に左右されず、 $\text{Li}_2\text{O}$  でみられた様な 400 °C 付近での急激な変化は認められなかった。これは  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  および  $\text{LiAlO}_2$  は水分との反応性が少ない事を示している。

#### 4.3 水素 (トリチウム) 挙動との関連

$\text{Li}_2\text{O}$  中に中性子照射により生成されたトリチウムの挙動に関しては多くの研究結果<sup>(17)~(23)</sup>が報告されているが、本論文ではとくにリチウムの動きとの関連からトリチウムの拡散に関する考察を行う。最近未照射  $\text{Li}_2\text{O}$  中の水素、あるいは重水素の溶解度、拡散係数が Katsuta ら<sup>(26)</sup> はより報告されているが、拡散係数に関する考察を合わせて行う。

Fig. 26 は現在報告されている  $\text{Li}_2\text{O}$  中におけるトリチウム、重水素および水素の拡散係数を  $1/T$  に対してアレニウスプロットしたものである。この図から明らかな様に 450 °C を境にして高温側と低温側では本質的に異った傾向を示す。すなわち、高温側では拡散係数の値は試料により異なるが、拡散係数の活性化エネルギーは、照射試料中のトリチウムあるいは未照射試料中の重水素ならびに水素とも約 0.4eV である。

一方、450 °C 以下ではその活性化エネルギーは 1.6 ~ 1.8eV と非常に大きな値を示す。とくに、Kudo ら<sup>(24)</sup> の結果は大変興味あるものである。Fig. 25 には中性子照射量  $nvt = 5.4 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  および  $8.9 \times 10^{17}/\text{cm}^2$  について彼らの報告している値を示した。彼らはこれらの測定値を各照射量に対し最小自乗法を用いそれぞれ一本の関係式  $D = D_0 \exp(-E/RT)$  で示している。しかし、詳細に測定結果をみると Fig. 25 の実線で示した様な解析も可能である。この結果から、温度が上昇するにつれ得られた拡散係数の活性化エネルギーの値は次第に小さくなって行くのがみられる。Vasiliev ら<sup>(21)</sup> の結果にも実測値の数は少ないが同様の傾向がみられる。

これらの傾向は電導度の温度変化と大変よく類似している。Fig. 25 に  $\text{Li}_2\text{O}$  焼結体ペレットの電導度変化を点線で合わせ示した。したがって、450 °C 以下での低温領域での挙動は  $\text{Li}_2\text{O}$  の本質的なものではなく、 $\text{Li}_2\text{O}$  中に含まれる  $\text{LiOH}$  によるものと推測される。

高温領域で得られたトリチウム、重水素あるいは水素の拡散係数の活性化エネルギー約 0.4eV は Table 5 に示したように核磁気共鳴あるいは電導度における不純物欠陥領域での活性化エネルギーによく一致している。このことは、 $\text{Li}_2\text{O}$  中での水素挙動は  $\text{Li}_2\text{O}$  中に生じた不純物欠陥中に水素が入りこみ、これが  $\text{Li}^+$  イオンの拡散に付随して拡散しているものと考えられる。

$\text{Li}_2\text{O}$  において不純物欠陥領域における  $\text{Li}^+$  イオンの拡散に伴う双極子緩和の緩和時間は不純物の種類と濃度により大巾な変化を示す。Table 6 に Table 4 のパラメータを用い計算した 600 °C における拡散している  $\text{Li}^+$  イオンが互に位置交換を行う時間および頻度を示したが、この表か

らも明らかな様に不純物濃度により10倍程度の変化を示す。したがって、 $\text{Li}_2\text{O}$ 中のリチウムの拡散係数の値も少量の不純物により大きな影響を受ける可能性がある。このような現象は熔融スラグ中のカチオンの拡散係数でも見出されており、熔融 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 中の $\text{Ca}^{++}$ イオンの拡散は少量の $\text{CaF}_2$ 不純物により活性化エネルギーの値はあまり変化しないが、拡散係数の値は大巾に増加する<sup>(27)</sup>。また同様の傾向が、アルカリハライド中に2価カチオンを導入した場合にも観測されている<sup>(30)</sup>。

このように考えると、 $\text{Li}_2\text{O}$ 中の水素の拡散係数も不純物の種類と濃度により大きく変化するものと考えられるが、定量的な考察は次の論文でのべる<sup>(29)</sup>。

$\text{Li}_2\text{SiO}_3$ および $\text{LiAlO}_2$ 中のトリチウム挙動について $\text{Li}_2\text{O}$ ほど測定データが少なく十分な事は言えないが、 $\text{Li}_2\text{O}$ の場合と同様 $\text{Li}^+$ イオンの拡散とトリチウムの拡散には密接な関係が見られる。Fig. 26に電導度との比較を示した。 $\text{LiAlO}_2$ においてGuggiら<sup>(19)</sup>は450~700℃におけるトリチウムの拡散係数の活性化エネルギーとして約0.55eVの値を報告している。また、Vasilievら<sup>(21)</sup>の結果を文献(1)のFig. 2から求めると活性化エネルギーは0.5~0.7eVとなる。これらの値はTable 5に示したように、核磁気共鳴あるいは不純物欠陥領域の電導度から求めた活性化エネルギーに近い値である。 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 中のトリチウムの拡散の温度変化に関してはVasilievら<sup>(21)</sup>の測定しななく精度もはっきりしないが、文献(1)のFig. 2からその活性化エネルギーを求めると450°~700℃で約0.5eVとなる。核磁気共鳴および電導度から求めた活性化エネルギー0.8eVと少し異なるが、定性的には $\text{Li}_2\text{O}$ あるいは $\text{LiAlO}_2$ と同様、 $\text{Li}^+$ イオンの拡散とトリチウムの拡散には相関があると考えられる。

Fig. 27はINTORで発表された $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ならびに $\text{LiAlO}_2$ からのトリチウム放出率の温度変化を示したものである<sup>(28)</sup>。 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ のデータの精度はあまり良いようには思われぬが、いづれにしても試料からのトリチウム放出には $\text{LiAlO}_2$ が一番高い温度を必要とし、ついで $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ となり、 $\text{Li}_2\text{O}$ からのトリチウム放出は十分低温で起こることが明らかにされている。この傾向はFig. 6に示すように、 $\text{Li}^+$ イオンの熱運動が激しくなり $T_1$ が短くなる温度が $\text{LiAlO}_2$ で一番高く、 $\text{Li}_2\text{O}$ で一番低いことに一致する。したがって、この結果からもこれら酸化物中での水素(トリチウム)挙動は $\text{Li}^+$ イオンの拡散と密接な関係があるものと思われる。

この意味において、中性子照射した $\text{Li}_2\text{O}$ のNMR測定、電気伝導度測定等により、 $\text{Li}^+$ イオンの挙動を観測し $\text{Li}^+$ イオンの拡散、照射損傷(欠陥)、水素(トリチウム)挙動との関連を研究することが必要であると思われる。

## 5. 結 論

$\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ および $\text{LiAlO}_2$ における核磁気共鳴ならびに電導度の解析から、これら酸化物セラミックス中でのトリチウムあるいは水素挙動は $\text{Li}^+$ イオンの拡散と密接な関係があることが明らかとなった。得られた結論の主なものは次の通りである。

(1)  $\text{Li}_2\text{O}$ において核スピン-格子緩和時間( $T_1$ )ならびに電導度は含まれる不純物量により大きく変化する。 $^7\text{Li}$ の $T_1$ 測定においては300°~350℃付近と600°~650℃付近に $T_1^{-1}$ 極大

らも明らかな様に不純物濃度により 10 倍程度の変化を示す。したがって、 $\text{Li}_2\text{O}$  中のリチウムの拡散係数の値も少量の不純物により大きな影響を受ける可能性がある。このような現象は熔融スラグ中のカチオンの拡散係数でも見出されており、熔融  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  中の  $\text{Ca}^{++}$  イオンの拡散は少量の  $\text{CaF}_2$  不純物により活性化エネルギーの値はあまり変化しないが、拡散係数の値は大巾に増加する<sup>(27)</sup>。また同様の傾向が、アルカリハライド中に 2 価カチオンを導入した場合にも観測されている<sup>(30)</sup>。

このように考えると、 $\text{Li}_2\text{O}$  中の水素の拡散係数も不純物の種類と濃度により大きく変化するものと考えられるが、定量的な考察は次の論文でのべる<sup>(29)</sup>。

$\text{Li}_2\text{SiO}_3$  および  $\text{LiAlO}_2$  中のトリチウム挙動について  $\text{Li}_2\text{O}$  ほど測定データが少なく十分な事は言えないが、 $\text{Li}_2\text{O}$  の場合と同様  $\text{Li}^+$  イオンの拡散とトリチウムの拡散には密接な関係が見られる。Fig. 26 に電導度との比較を示した。 $\text{LiAlO}_2$  において Guggi ら<sup>(19)</sup> は  $450\sim 700^\circ\text{C}$  におけるトリチウムの拡散係数の活性化エネルギーとして約  $0.55\text{eV}$  の値を報告している。また、Vasiliev ら<sup>(21)</sup> の結果を文献(1)の Fig. 2 から求めると活性化エネルギーは  $0.5\sim 0.7\text{eV}$  となる。これらの値は Table 5 に示したように、核磁気共鳴あるいは不純物欠陥領域の電導度から求めた活性化エネルギーに近い値である。 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  中のトリチウムの拡散の温度変化に関しては Vasiliev ら<sup>(21)</sup> の測定しななく精度もはっきりしないが、文献(1)の Fig. 2 からその活性化エネルギーを求めると  $450^\circ\sim 700^\circ\text{C}$  で約  $0.5\text{eV}$  となる。核磁気共鳴および電導度から求めた活性化エネルギー  $0.8\text{eV}$  と少し異なるが、定性的には  $\text{Li}_2\text{O}$  あるいは  $\text{LiAlO}_2$  と同様、 $\text{Li}^+$  イオンの拡散とトリチウムの拡散には相関があると考えられる。

Fig. 27 は INTOR で発表された  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  ならびに  $\text{LiAlO}_2$  からのトリチウム放出率の温度変化を示したものである<sup>(28)</sup>。 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  のデータの精度はあまり良いようには思われぬが、いづれにしても試料からのトリチウム放出には  $\text{LiAlO}_2$  が一番高い温度を必要とし、ついで  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  となり、 $\text{Li}_2\text{O}$  からのトリチウム放出は十分低温で起こることが明らかにされている。この傾向は Fig. 6 に示すように、 $\text{Li}^+$  イオンの熱運動が激しくなり  $T_1$  が短くなる温度が  $\text{LiAlO}_2$  で一番高く、 $\text{Li}_2\text{O}$  で一番低いことに一致する。したがって、この結果からもこれら酸化物中での水素（トリチウム）挙動は  $\text{Li}^+$  イオンの拡散と密接な関係があるものと思われる。

この意味において、中性子照射した  $\text{Li}_2\text{O}$  の NMR 測定、電気伝導度測定等により、 $\text{Li}^+$  イオンの挙動を観測し  $\text{Li}^+$  イオンの拡散、照射損傷（欠陥）、水素（トリチウム）挙動との関連を研究することが必要であると思われる。

## 5. 結 論

$\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  および  $\text{LiAlO}_2$  における核磁気共鳴ならびに電導度の解析から、これら酸化物セラミックス中でのトリチウムあるいは水素挙動は  $\text{Li}^+$  イオンの拡散と密接な関係があることが明らかとなった。得られた結論の主なものは次の通りである。

(1)  $\text{Li}_2\text{O}$  において核スピン-格子緩和時間 ( $T_1$ ) ならびに電導度は含まれる不純物量により大きく変化する。 $^7\text{Li}$  の  $T_1$  測定においては  $300^\circ\sim 350^\circ\text{C}$  付近と  $600^\circ\sim 650^\circ\text{C}$  付近に  $T_1^{-1}$  極大

が見出され、高温側の極大は拡散する  $\text{Li}^+$  イオンに伴う双極子緩和、低温側の極大は拡散する不純物により生ずる核四重極緩和である。核四重極緩和での  $T_1^{-1}$  極大の大きさは含まれる不純物濃度が多ければ高い値を示す。この大きさからこれら試料中に含まれる不純物濃度を推定することが可能である。

(2)  $\text{Li}_2\text{O}$  電導度は雰囲気ガス中に含まれる水分濃度に大きく左右され、不純物欠陥領域-固有欠陥領域の転移温度は  $\text{OH}^-$  不純物濃度が増加するにつれ高温側へ移る。不純物欠陥領域ならびに固有欠陥領域での電導度の活性化エネルギーはそれぞれ 0.4 ~ 0.5eV および 1.2 ~ 1.3eV であり、不純物欠陥領域での値は核磁気共鳴の双極子緩和から求めた活性化エネルギー 0.4eV と一致する。

(3) 450 °C 付近での  $\text{Li}_2\text{O}$  電導度は急激な変化を示すが、これは  $\text{Li}_2\text{O}$  中に生じた  $\text{LiOH}$  の融解および分解に伴うものである。

(4)  $\text{Li}_2\text{O}$  中のトリチウムあるいは水素の拡散係数は 450 °C 付近を境目に高温側と低温側で本質的に異った挙動を示す。高温側の拡散係数の活性化エネルギーは核磁気共鳴で求めた拡散する  $\text{Li}^+$  イオンに伴う双極子緩和、あるいは不純物欠陥領域での電導度の活性化エネルギーと一致する。したがって、 $\text{Li}_2\text{O}$  中での水素、重水素およびトリチウムの拡散と密接な関係が存在する。

(5)  $\text{LiAlO}_2$  における電導度の不純物欠陥領域-固有欠陥領域の転移は約 717 °C でおこり、それぞれの領域での活性化エネルギーは 0.79eV および 1.47eV であった。核磁気共鳴から得られた  $\text{Li}^+$  イオンの双極子緩和の活性化エネルギー 0.77eV は不純物欠陥領域における電導度の活性化エネルギーと良い一致を示した。また、 $\text{LiAlO}_2$  中におけるトリチウムの拡散係数の活性化エネルギー 0.55eV がこれらの値に近いことから、 $\text{LiAlO}_2$  でのトリチウム挙動も  $\text{Li}_2\text{O}$  と同様  $\text{Li}^+$  イオンの拡散と密接な関係があるものと考えられる。

(6)  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  の電導度は約 750 °C で不純物欠陥領域-固有欠陥領域の転移を示し、それぞれの領域での活性化エネルギーは 0.78eV および 1.08eV であった。核磁気共鳴で得られた  $\text{Li}^+$  イオンの双極子緩和の活性化エネルギー 0.81eV は、不純物欠陥領域での電導度の活性化エネルギーと良い一致を示した。

(7)  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  および  $\text{LiAlO}_2$  からのトリチウム放出温度は  $\text{Li}_2\text{O} < \text{Li}_2\text{SiO}_3 < \text{LiAlO}_2$  の順で高温側へずれるが、これは試料中での  $\text{Li}^+$  イオンの動きと密接な関係がある。 $\text{Li}^+$  イオンの動きが激しくなる温度は核磁気共鳴から  $\text{Li}_2\text{O}$  (200 ° ~ 300 °C) <  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  (400 ° ~ 450 °C) <  $\text{LiAlO}_2$  (500 ° ~ 550 °C) であり、トリチウム放出挙動と一致する。

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり有益な御助言をいただきました燃料工学部下川純一部長ならびに核融合研究部小幡行雄部長に心から感謝いたします。また、三菱原子力株式会社久保田正ならびに秋山博明両氏には実験試料について御助言いただきましたので感謝いたします

が見出され、高温側の極大は拡散する  $\text{Li}^+$  イオンに伴う双極子緩和、低温側の極大は拡散する不純物により生ずる核四重極緩和である。核四重極緩和での  $T_1^{-1}$  極大の大きさは含まれる不純物濃度が多ければ高い値を示す。この大きさからこれら試料中に含まれる不純物濃度を推定することが可能である。

(2)  $\text{Li}_2\text{O}$  電導度は雰囲気ガス中に含まれる水分濃度に大きく左右され、不純物欠陥領域-固有欠陥領域の転移温度は  $\text{OH}^-$  不純物濃度が増加するにつれ高温側へ移る。不純物欠陥領域ならびに固有欠陥領域での電導度の活性化エネルギーはそれぞれ 0.4 ~ 0.5eV および 1.2 ~ 1.3eV であり、不純物欠陥領域での値は核磁気共鳴の双極子緩和から求めた活性化エネルギー 0.4eV と一致する。

(3) 450 °C 付近での  $\text{Li}_2\text{O}$  電導度は急激な変化を示すが、これは  $\text{Li}_2\text{O}$  中に生じた  $\text{LiOH}$  の融解および分解に伴うものである。

(4)  $\text{Li}_2\text{O}$  中のトリチウムあるいは水素の拡散係数は 450 °C 付近を境目に高温側と低温側で本質的に異った挙動を示す。高温側の拡散係数の活性化エネルギーは核磁気共鳴で求めた拡散する  $\text{Li}^+$  イオンに伴う双極子緩和、あるいは不純物欠陥領域での電導度の活性化エネルギーと一致する。したがって、 $\text{Li}_2\text{O}$  中での水素、重水素およびトリチウムの拡散と密接な関係が存在する。

(5)  $\text{LiAlO}_2$  における電導度の不純物欠陥領域-固有欠陥領域の転移は約 717 °C でおこり、それぞれの領域での活性化エネルギーは 0.79eV および 1.47eV であった。核磁気共鳴から得られた  $\text{Li}^+$  イオンの双極子緩和の活性化エネルギー 0.77eV は不純物欠陥領域における電導度の活性化エネルギーと良い一致を示した。また、 $\text{LiAlO}_2$  中におけるトリチウムの拡散係数の活性化エネルギー 0.55eV がこれらの値に近いことから、 $\text{LiAlO}_2$  でのトリチウム挙動も  $\text{Li}_2\text{O}$  と同様  $\text{Li}^+$  イオンの拡散と密接な関係があるものと考えられる。

(6)  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  の電導度は約 750 °C で不純物欠陥領域-固有欠陥領域の転移を示し、それぞれの領域での活性化エネルギーは 0.78eV および 1.08eV であった。核磁気共鳴で得られた  $\text{Li}^+$  イオンの双極子緩和の活性化エネルギー 0.81eV は、不純物欠陥領域での電導度の活性化エネルギーと良い一致を示した。

(7)  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  および  $\text{LiAlO}_2$  からのトリチウム放出温度は  $\text{Li}_2\text{O} < \text{Li}_2\text{SiO}_3 < \text{LiAlO}_2$  の順で高温側へずれるが、これは試料中での  $\text{Li}^+$  イオンの動きと密接な関係がある。 $\text{Li}^+$  イオンの動きが激しくなる温度は核磁気共鳴から  $\text{Li}_2\text{O}$  (200 ° ~ 300 °C) <  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  (400 ° ~ 450 °C) <  $\text{LiAlO}_2$  (500 ° ~ 550 °C) であり、トリチウム放出挙動と一致する。

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり有益な御助言をいただきました燃料工学部下川純一部長ならびに核融合研究部小幡行雄部長に心から感謝いたします。また、三菱原子力株式会社久保田正ならびに秋山博明両氏には実験試料について御助言いただきましたので感謝いたします

References

- (1) K.Okura and D-K.Sze: "Tritium Recovery from Solid Breeders: Implications of the Existing Data", UWFDM-351(April 1980).
- (2) K.Ando, Y.Oishi and Y.Hidaka, "Self-diffusion of Oxygen in Single Crystal Thorium Oxide", J.Chem.Phys., 65(1976)2751.
- (3) J.Belle, "Oxygen and Uranium Diffusion in Uranium Dioxide( A Review)", J.Nucl.Mater., 30(1969)3.
- (4) HJ.Matzke, "Fluorine Self-Diffusion in  $\text{CaF}_2$  and  $\text{BaF}_2$ ", J.Mat.Sci., 5(1970)831.
- (5) L.A.Simpson and R.E.Carter, "Oxygen Exchange and Diffusion in Calcia-Stabilized Zirconia", J.Am.Ceramic Soc., 49(1966)139.
- (6) Y.Oishi, Y.Kamei, M.Akiyama and T.Yanagi, "Self-Diffusion Coefficient of Lithium in Lithium Oxide", J.Nucl.Mater., 87(1979)341.
- (7) M.Akiyama, K.Ando and Y.Oishi, "Self-Diffusion of Constituent Ions in Antifluorite-Cubic Lithium Oxide", Solid State Ionics, 314(1981)469.
- (8) 大野 英雄・小西 哲之・吉田 浩, "燃料電池開発研究の最近の動向", 私信
- (9) H.S.Spacil and C.S.Tedmon, Jr., "Electrical Dissociation of Water Vapor in Solid Oxide Electrolyte Cells.I. Thermodynamics and Cell Characteristics", J.Electrochem.Soc., 116(1969)1618.
- (10) H.S.Spacil and C.S.Tedmon, Jr., "Electrical Dissociation of Water Vapor in Solid Oxide Electrolyte Cells.II. Materials, Fabrication, and Properties", J.Electrochem.Soc., 116(1969)1627.
- (11) W.Doenitz, R.Schmidberger, E.Steinheil and R.Streicher, "Hydrogen Production by High Temperature Electrolysis of Water Vapor", Int.J.Hydrogen Energy, 5(1980)55.

- (12) I.Sindo, S.Kimura, K.Noda, T.Kurasawa and S.Nasu, "Growth of  $\text{Li}_2\text{O}$  Single Crystal by the Flowing Zone Method", *J.Nucl.Mater.*, 79(1979)418.
- (13) R.M.Biefeld and R.T.Johnson.Jr., "Ionic Conductivity of  $\text{Li}_2\text{O}$ -Based Mixed Oxides and the Effects of Moisture and  $\text{LiOH}$  on Their Electrical and Structural Properties", *J.Electrochem. Soc.*, 126(1979)1.
- (14) Y.S.Oei and H.Richtering, "Kernresonanz-Untersuchungen zur Diffusion der Kationen in  $\text{Li}_2\text{O}$ ", *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.*, 80(1976)1007.
- (15) M.Mousa, Y.S.Oei and H.Richtering, "NMR Investigations of Cation Diffusion in Some Solids with Antifluorite Structure", *J.de Phys.*, 41(1980)C6-223.
- (16) G.J.Janz, "Molten Salt Handbook", Academic Press Inc., New York, 1967.
- (17) R.H.Wiswall and E.Wirsing, "The Removal of Tritium from Solid CTR Blanket Materials: A Progress Report", BNL-19766 (February 1975).
- (18) R.H.Wiswall and E.Wirsing, "The Removal of Tritium from Fusion Reactor Blanket", BNL-50748 (October 1977).
- (19) D.Guggi, H.Ihle, A.Neubert and R.Wofle, "Tritium-Release from  $\text{LiAlO}_2$ , Its Thermal Decomposition and Phase Relationship:  $\gamma$ - $\text{LiAlO}_2$ - $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ -Implications Regarding Its Use as Blanket Material in FRT" in Radiation Effects and Tritium Technology for Fusion Reactors, CONF-750989, Vol.III, pp.416-432 (March 1976).
- (20) D.Guggi, H.R.Ihle and U.Kurz, "Tritium Release from Neutron Irradiated Lithium-Aluminum Oxides", Proc.9th Symp.on Fusion Tech., Garmisch-Partenkirchen (FRG), June 14-18, 1976, Pergamon Press, pp.337-344.



- (21) V.G.Vasiliev, C.R.Borisov, N.N.Riapartseva and A.A.Vashman, "Investigation of the Physical-Chemical Properties of Irradiated Inorganic Compounds of Lithium Oxides, Aluminates, and Silicates", US/USSR Workshop on Engineering and Economic Problems of ETF, Moscow and Leningrad (USSR), September 10-21, 1979.
- (22) K.Tanaka, H.Kudo and H.Amano, "Tritium Recovery of the Fusion Reactor of Lithium Oxide Blanket" in Radiation Effects and Tritium Technology for Fusion Reactors, CONF-750989, Vol.III, pp.253-269 (March 1976).
- (23) T.Tanifuji, K.Noda, S.Nasu and K.Uchida, "Tritium Release from Neutron-Irradiated  $\text{Li}_2\text{O}$ ; Constant Rate Heating Measurements", J.Nucl.Mater., 95 (1980) 108.
- (24) H.Kudo and K.Okuno, "Kinetic Studies of the Tritium Release Process in Neutron-Irradiated  $\text{Li}_2\text{O}$  and  $\text{LiOH}$ ", J.Nucl Mater., 101 (1981) 38.
- (25) S.Nasu, T.Tanifuji, K.Noda, M.Isshiki, Y.Kaneda, T.Miyauchi and M.Aizawa, "A Preliminary In-pile Test of Tritium Release from  $\text{Li}_2\text{O}$  Pellets", J.Nucl.Mater., 101 (1981) 220.
- (26) H.Katsuta, S.Konishi and H.Yoshida, "Solubility and Diffusivity of Hydrogen in  $\text{Li}_2\text{O}$  Pellets", to be published.
- (27) R.F.Johnson, R.A.Stark and J.Taylor, "Diffusion in Liquid Slags", Ironmaking and Steelmaking (1974), No.4, 220.
- (28) International Tokamak Reactor Zero Phase, Rept.Int.Tokamak Reactor Workshop Held in Four Sessions Vienna, 5-16 Feb., 11 June-6 July, 1-23 Oct., and 10-19 Dec., 1979 (IAEA), pp.347-353.
- (29) S.Konishi, H.Ohno, H.Katsuta and H.Yoshida, "Mechanism of Hydrogen Diffusion in  $\text{Li}_2\text{O}$ ", to be published.
- (30) A.B.Lidiard, "Ionic Conductivity" in Handbuch der Physik, Vol.XX, Springer-Verlag, Berlin (1957), p.246.

Table 1 Characteristics of Li<sub>2</sub>O SampleAnalytical Data for Li<sub>2</sub>O Powder (Cerac/Pure Inc.)

LiOH 1.43 - 2.25 %  
 free C 0.01 - 0.04 %  
 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> less than 0.5%

Typical Spectrographic Analysis

Na	0.05 - 0.1%	Cu	0.001%
K	0.01	Fe	0.001
Ag	not detected	Ni	not detected
Ca	0.005 - 0.05	Mn	0.01
Mg	0.001	Ti	0.01
Al	0.005	Co	0.01
Pb	not detected	Sn	0.01
Si	0.001	Mo	0.01

Character of Pellets

Immersion density 83.6% T.D.  
 Porosity open 3.4%  
                   close 13%  
 Specific surface area 0.57m<sup>2</sup>/g

Table 2 Characteristics of LiAlO<sub>2</sub> SamplesAnalytical Data for LiAlO<sub>2</sub> Powder

Li<sub>2</sub>O 22.59%  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 77.26%

Na	0.065%	Cu	< 0.001%
K	< 0.001	Ni	< 0.001
Mg	< 0.001	Fe	< 0.001
Ca	0.002	Cr	< 0.001
Ag	< 0.001	Pb	< 0.001
Si	< 0.001		

Characters of Pellets

Immersion density 60.5% T.D.  
 Specific surface area 2.05m<sup>2</sup>/g

Table 3 Analytical Data for  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  Powder

	$\text{Li}_2\text{O}$	33.12%		
	$\text{SiO}_2$	66.00%		
Na	0.008%		Al	0.003%
K	<0.001		Fe	0.003
Ag	<0.001		Cr	<0.001
Ca	0.013		Cu	0.001
Mg	<0.001		Ni	0.001
Pb	<0.001			

Table 4 Summary for Nuclear Spin Relaxation of  $^7\text{Li}$  in  $\text{Li}_2\text{O}$  (Frequency 10 MHz)

<u>Quadrupole-Field Gradient Interaction</u>			
	Single Crystal	Sintered Pellet Dry	Sintered Pellet Wet
T*/K	578	573	608
E/eV	0.34	0.36	0.49
$\tau^0/\text{sec}$	$1.75 \times 10^{-11}$	$1.16 \times 10^{-11}$	$1.31 \times 10^{-12}$
<u>Dipole-Dipole Interaction</u>			
	Single Crystal	Sintered Pellet Dry	Sintered Pellet Wet
T*/K	903	823	923
E/eV	0.41	0.40	0.39
$\tau^9/\text{sec}$	$5.02 \times 10^{-11}$	$3.6 \times 10^{-11}$	$7.01 \times 10^{-11}$

Table 5 Summary for Activation Energy (eV) of Nuclear Spin Relaxation, Ionic Conductivities and Tritium, Deuterium and Protium Diffusions in  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiAlO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ .

	NMR	Conductivity		H, D, T Diffusion	Temp.	Ref.
		Extrinsic	Intrinsic			
$\text{Li}_2\text{O}$ Single Crystal	0.41	0.52	1.21			
$\text{Li}_2\text{SiO}_3$ Poly Crystal Dry	0.40	~0.40	1.30	0.30 (T)	500~700 C	(20)
				0.35~0.41 (H, D)	500~800 C	(26)
$\text{Li}_2\text{SiO}_3$ Poly Crystal Wet	0.39			1.07 (T)	300~450 C	(24)
				1.48 (T)	300~400 C	(21)
$\text{Li}_2\text{SiO}_3$ Poly Crystal	0.81	0.78	1.08	~0.5 (T)	200~700 C	(21)
$\text{LiAlO}_2$ Poly Crystal	0.77	0.79	1.47	0.55 (T)	450~700 C	(19)
				0.5~0.7 (T)	400~800 C	(21)

Table 6 NMR Correlation Time  $\tau$  and Mean Jump Frequencies  $\nu$  in Dipole Interaction Due to  $\text{Li}^+$  Ion Diffusion in  $\text{Li}_2\text{O}$ .

	600°C		800°C	
	$\tau/\text{sec}$	$\nu/\text{sec}^{-1}$	$\tau/\text{sec}$	$\nu/\text{sec}^{-1}$
Single Crystal	$1.22 \times 10^{-8}$	$8.20 \times 10^7$	$4.39 \times 10^{-9}$	$2.28 \times 10^8$
Sintered Pellet Dry	$7.38 \times 10^{-9}$	$1.36 \times 10^8$	$2.73 \times 10^{-9}$	$3.66 \times 10^8$
Sintered Pellet Wet	$1.36 \times 10^{-8}$	$7.35 \times 10^7$	$5.08 \times 10^{-9}$	$1.97 \times 10^8$
-----				
Poly Crystal* + $1 \times 10^{-2}\text{MgO}$	$4.71 \times 10^{-9}$	$2.13 \times 10^8$	$3.06 \times 10^{-10}$	$3.27 \times 10^9$
Poly Crystal + $1 \times 10^{-2}\text{LiF}$	$7.89 \times 10^{-9}$ ~ $7.89 \times 10^{-8}$	$1.27 \times 10^8$ ~ $1.27 \times 10^7$	$2.27 \times 10^{-10}$ ~ $2.27 \times 10^{-9}$	$4.40 \times 10^8$ ~ $4.40 \times 10^9$

\*  $\tau$  and  $\nu$  values for  $\text{Li}_2\text{O}$  with  $1 \times 10^{-2}\text{MgO}$  and  $1 \times 10^{-2}\text{LiF}$  were obtained with frequencies 20MHz.

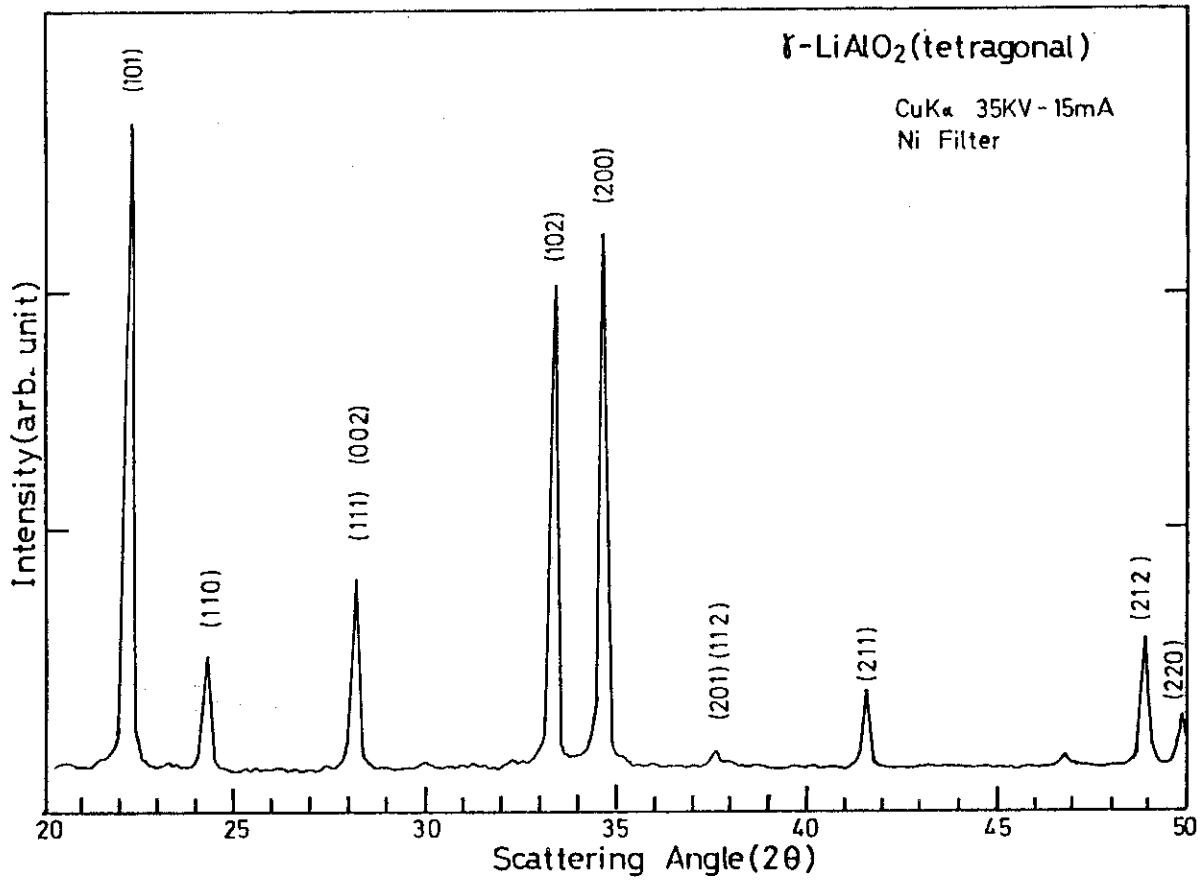


Fig.1 X-ray diffraction pattern of LiAlO<sub>2</sub> powder.

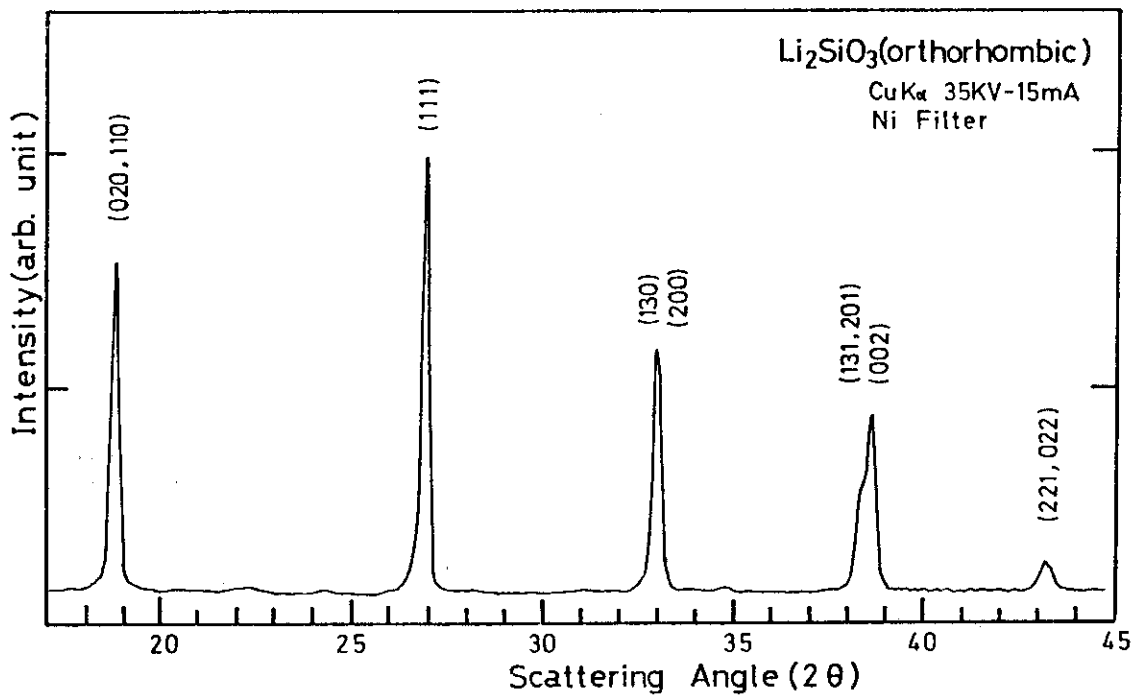
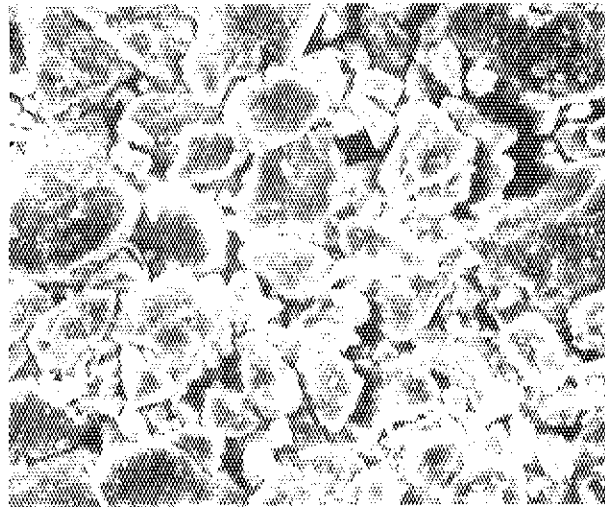


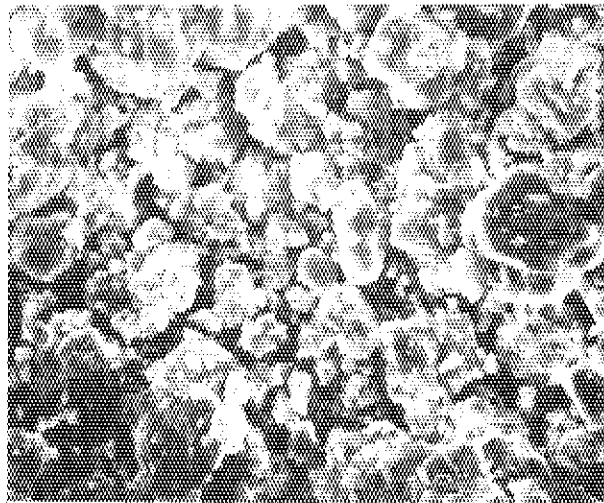
Fig.2 X-ray diffraction pattern of Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> powder.

Microstructure of  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$

Microstructure of  $\text{LiAlO}_2$



$\text{Li}_2\text{SiO}_3$  powder  
x750



$\text{LiAlO}_2$  powder  
x750

Fig.3 Microstructures of  $\text{LiAlO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  powder.

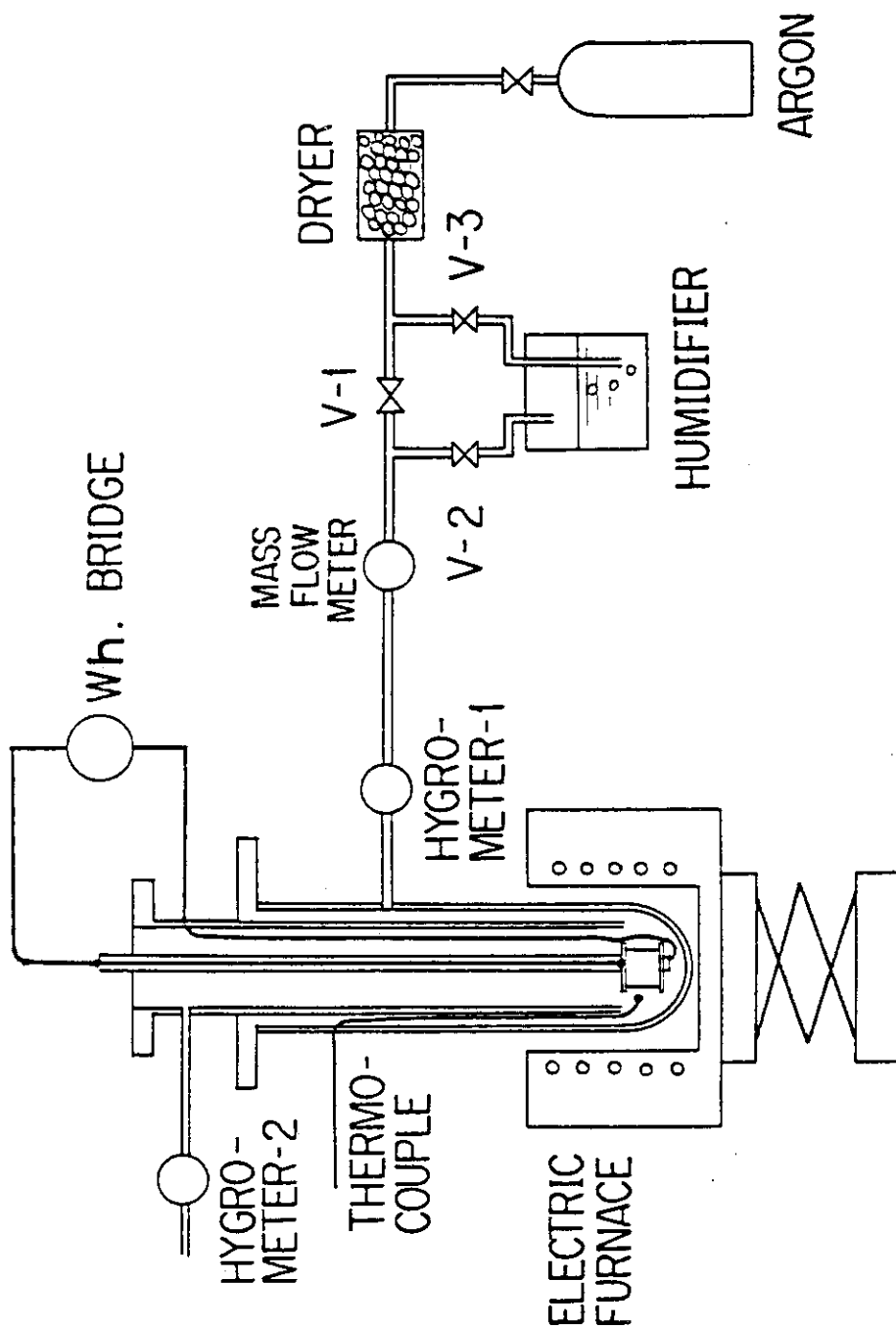


Fig.4 Schematic drawing of experimental apparatus.



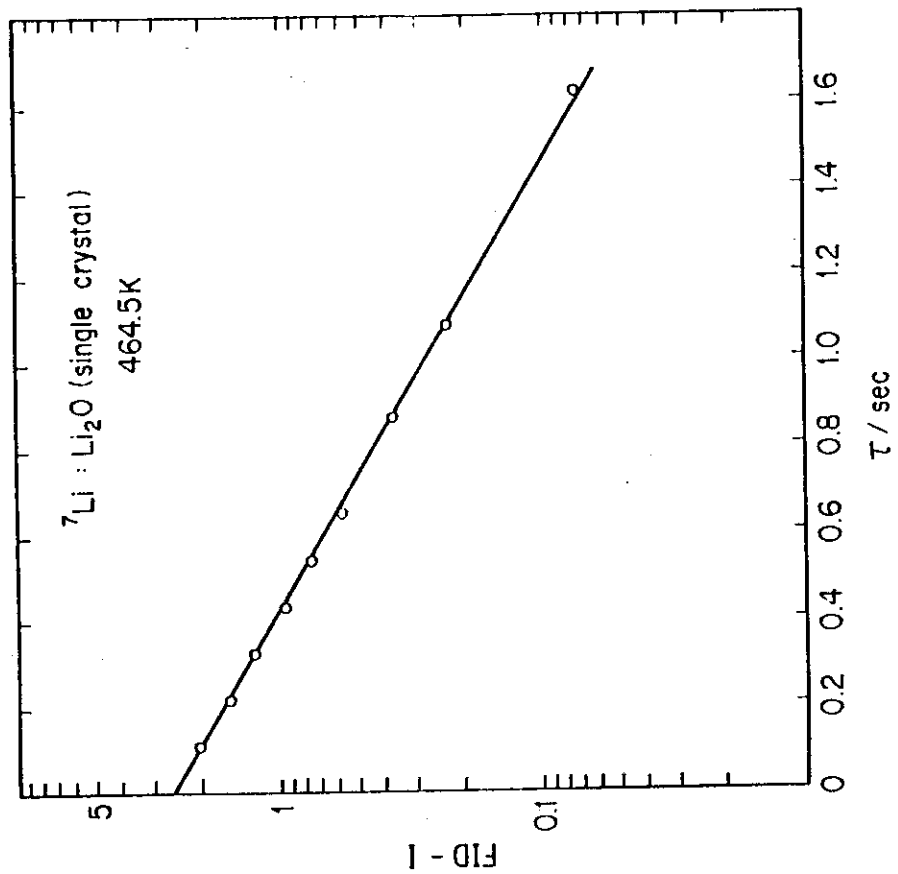
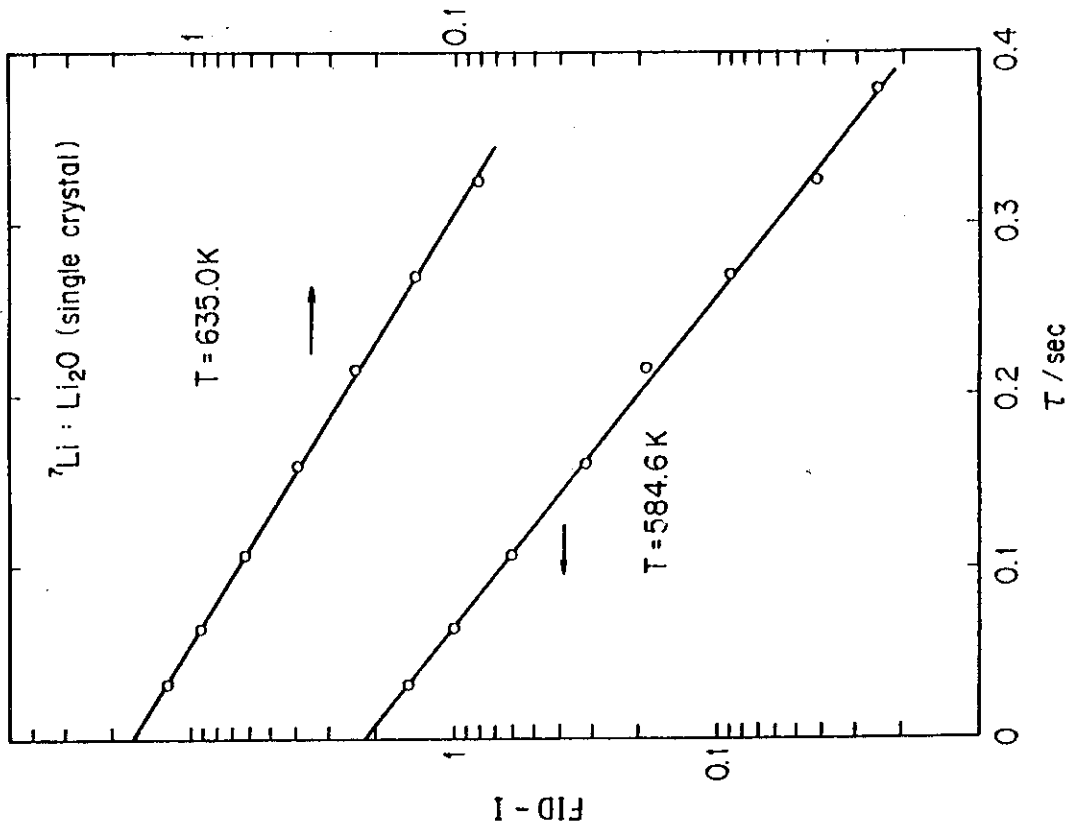


Fig.5 FID decay curve of  ${}^7\text{Li}$  in  $\text{Li}_2\text{O}$  (single crystal).

(a) 464.5K; (b) 584.6K and 635.0K.

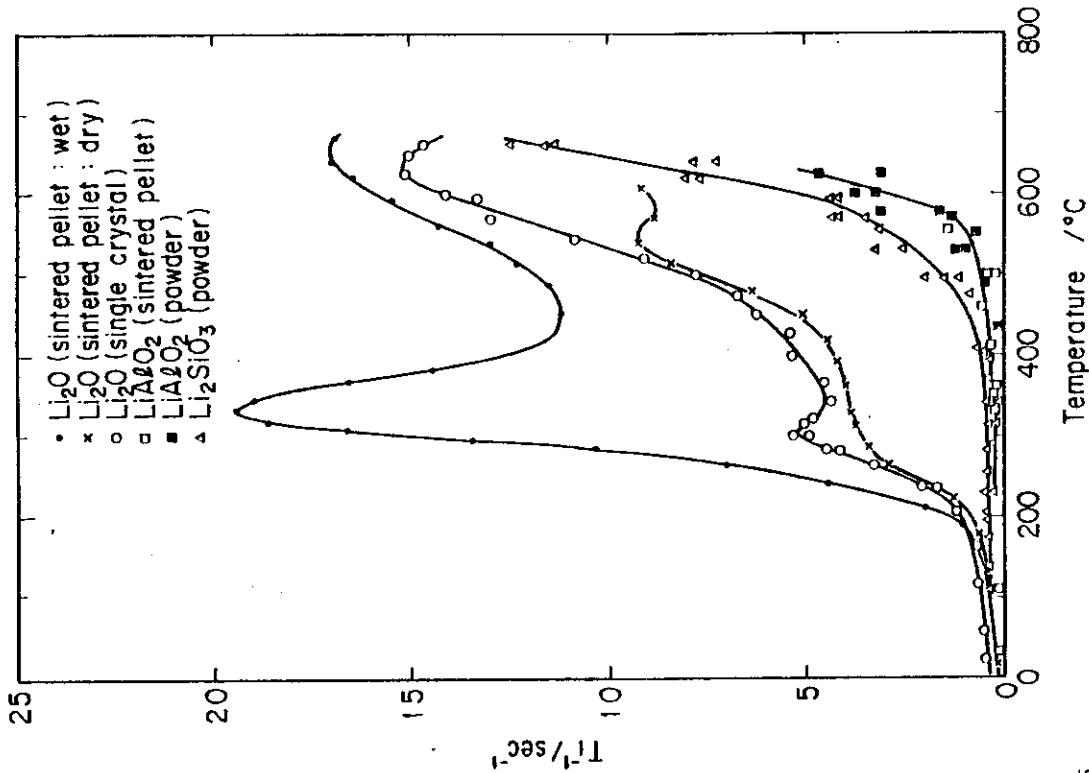


Fig. 6  
Temperature dependence of  $T_1^{-1}$  of  $^7\text{Li}$ .

- $\text{Li}_2\text{O}$  (sintered pellet, wet); X  $\text{Li}_2\text{O}$  (sintered pellet, dry)
- $\text{Li}_2\text{O}$  (single crystal); □  $\text{LiAlO}_2$  (sintered pellet);
- $\text{LiAlO}_2$  (powder); △  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  (powder).

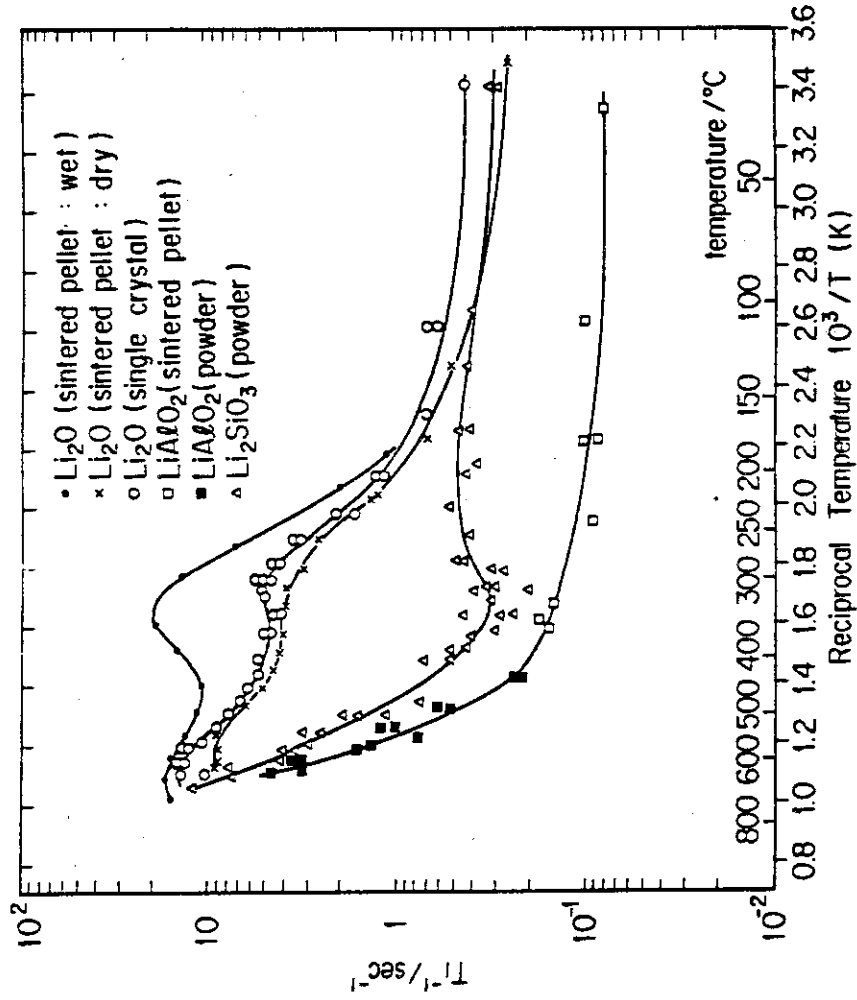


Fig. 7 Reciprocal temperature dependence of  $T_1^{-1}$  of  $^7\text{Li}$ .

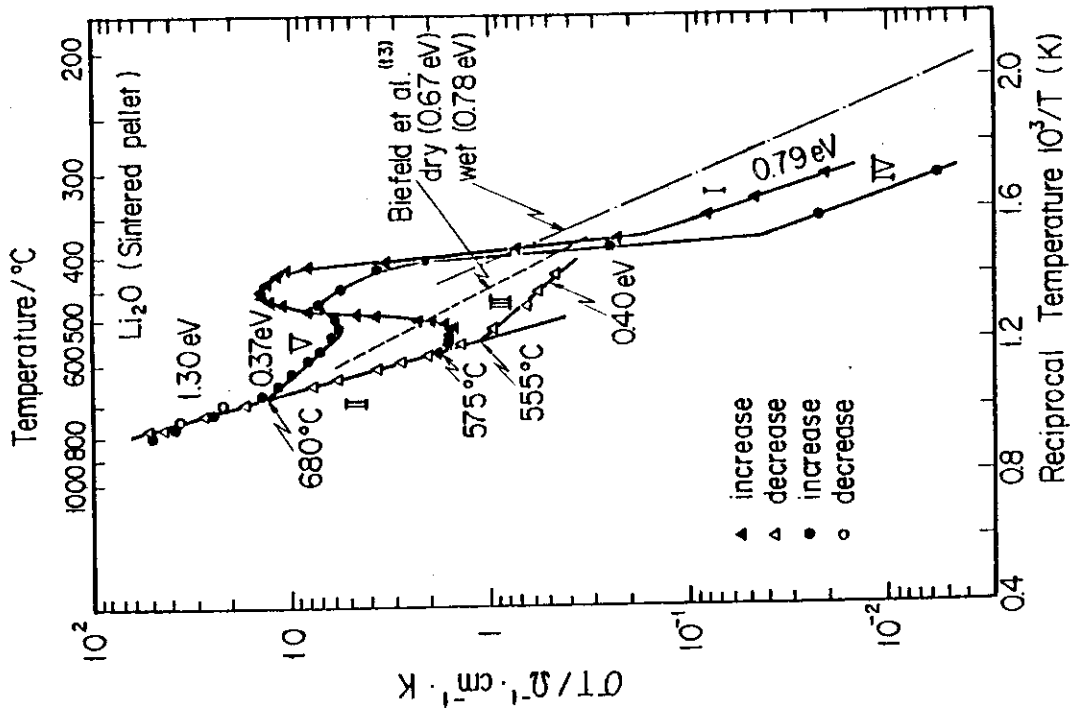


Fig.8  
Ionic conductivity for single crystal of  $\text{Li}_2\text{O}$  in Ar environment as a function of reciprocal temperature.

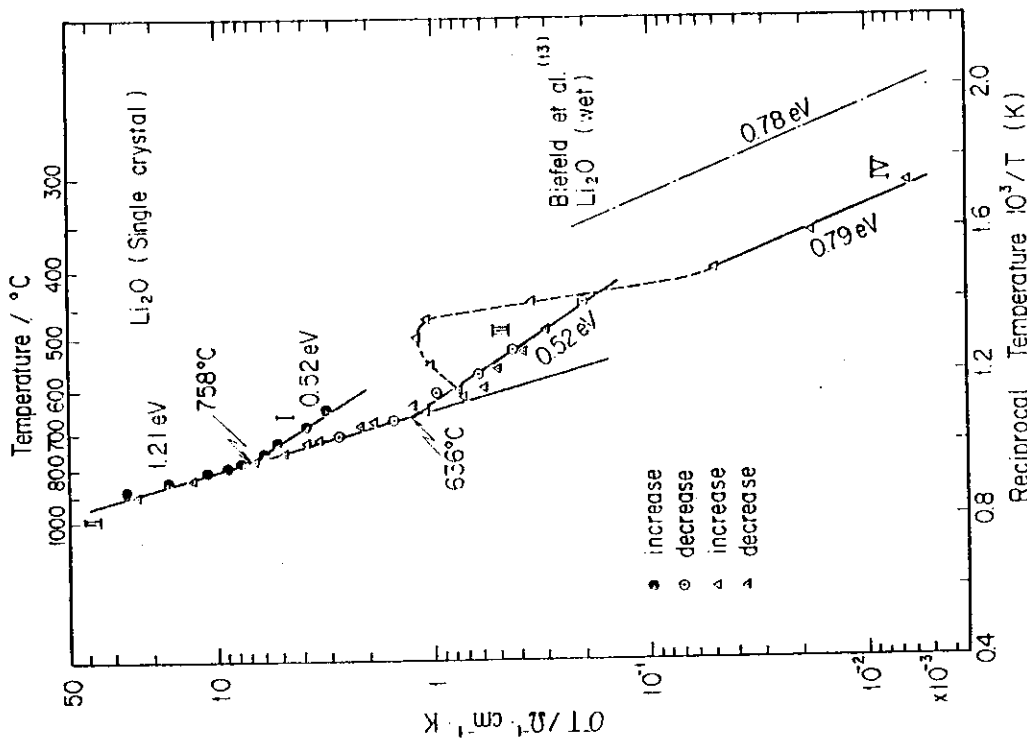


Fig.9  
Ionic conductivity for sintered pellet of  $\text{Li}_2\text{O}$  in a wet(Ar) and a dry(Ar) environment.

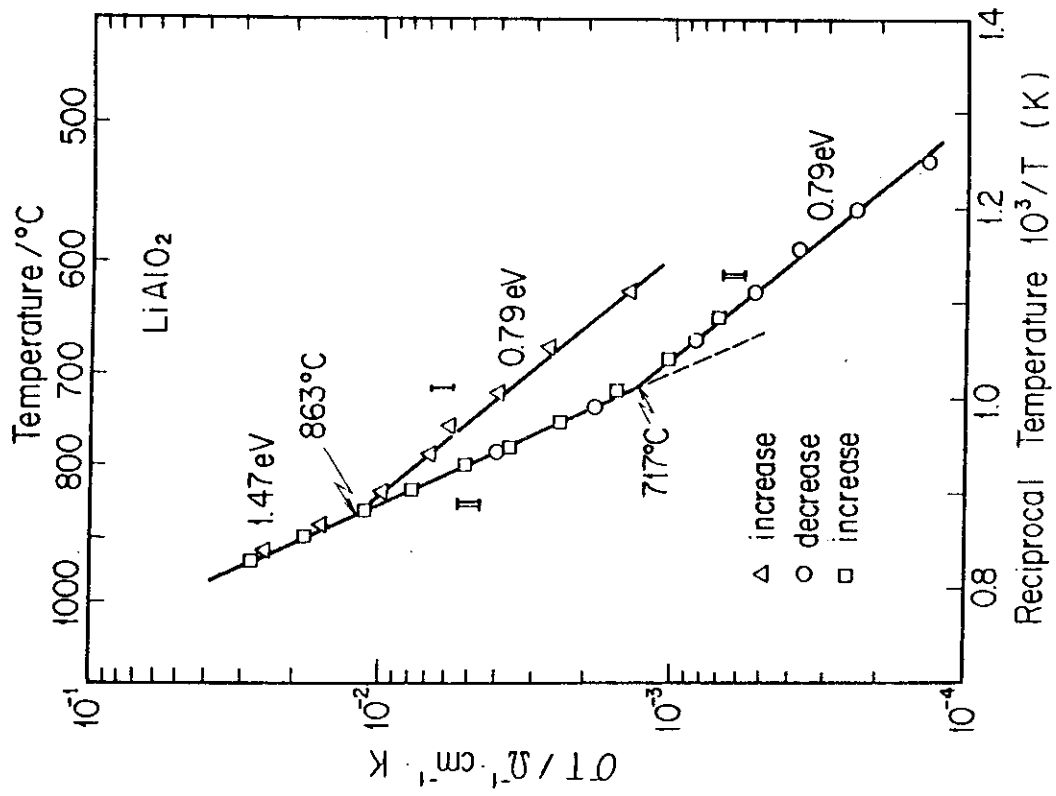


Fig.11 Ionic conductivity for sintered pellet of  $\text{LiAlO}_2$ .

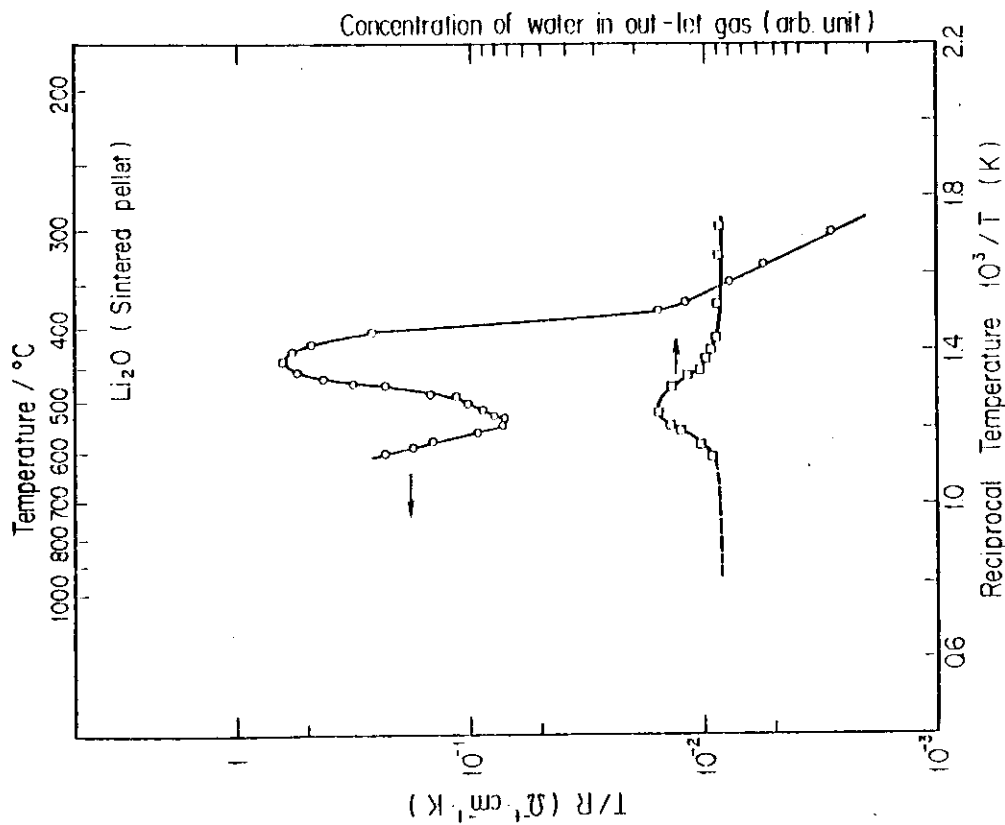


Fig.10 Correlation of the temperature dependence of the ionic conductivity with that of the concentration of water in out-let Ar gas.

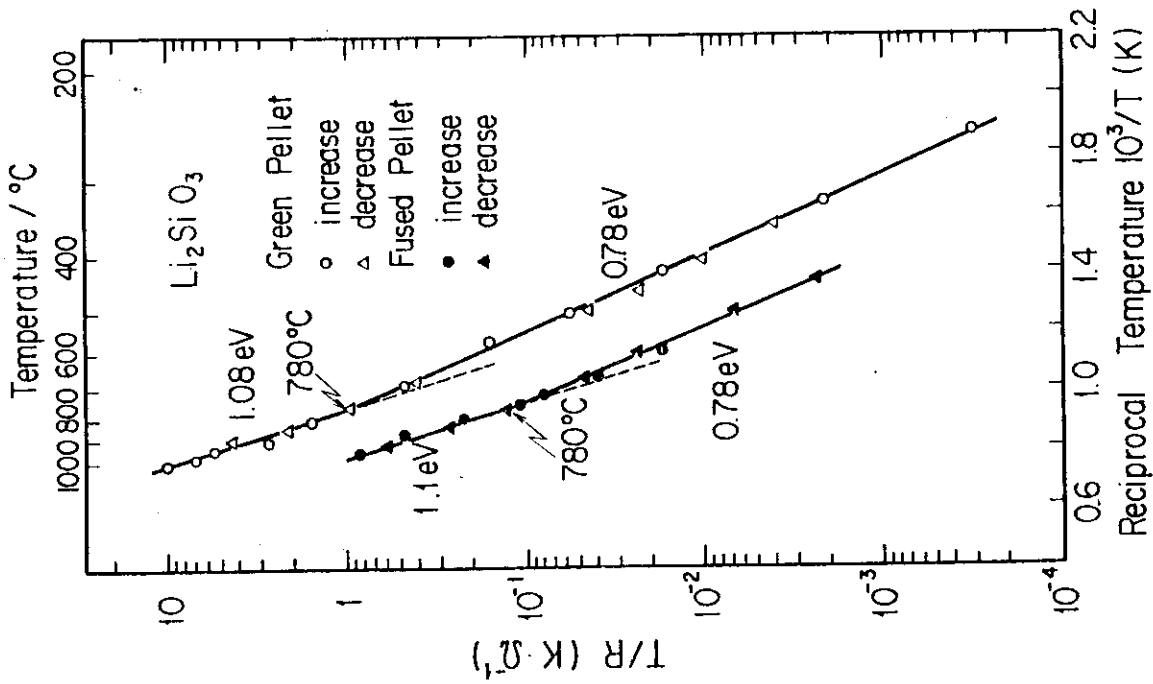


Fig.12  
Ionic conductivity for green and fused pellets of  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ .

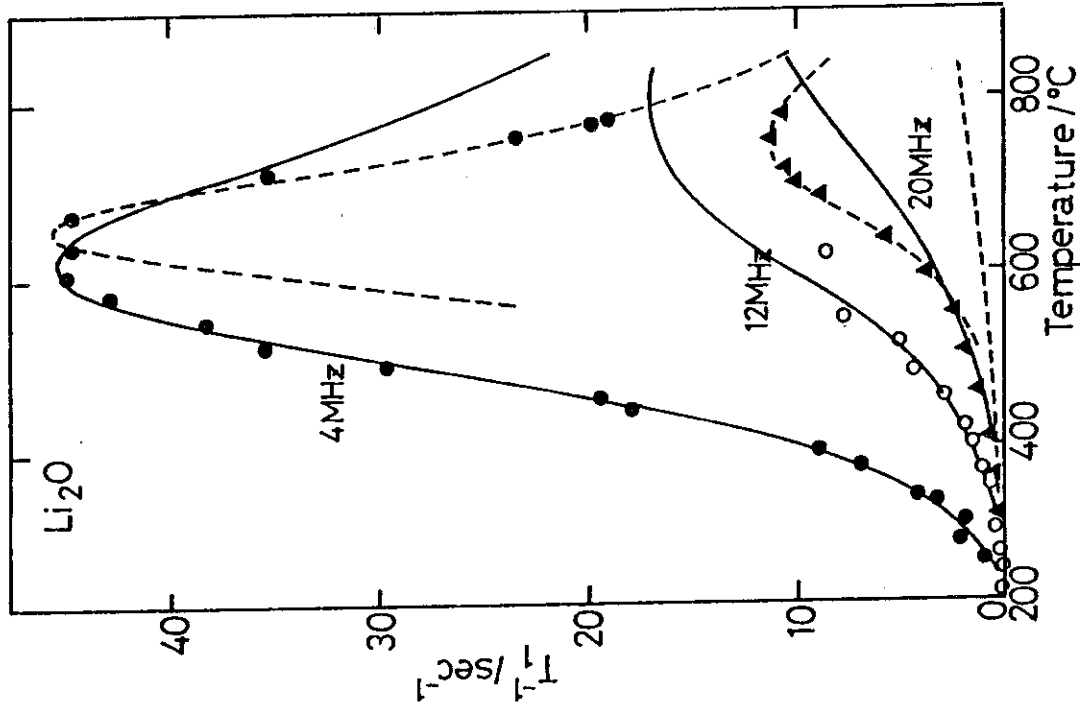


Fig.13  
Temperature dependences of  $\tau_1^{-1}$  for high purity  $\text{Li}_2\text{O}^{(14)}$ .  
● 4MHz; ○ 12MHz; ▲ 20MHz; and --- phonon contribution.

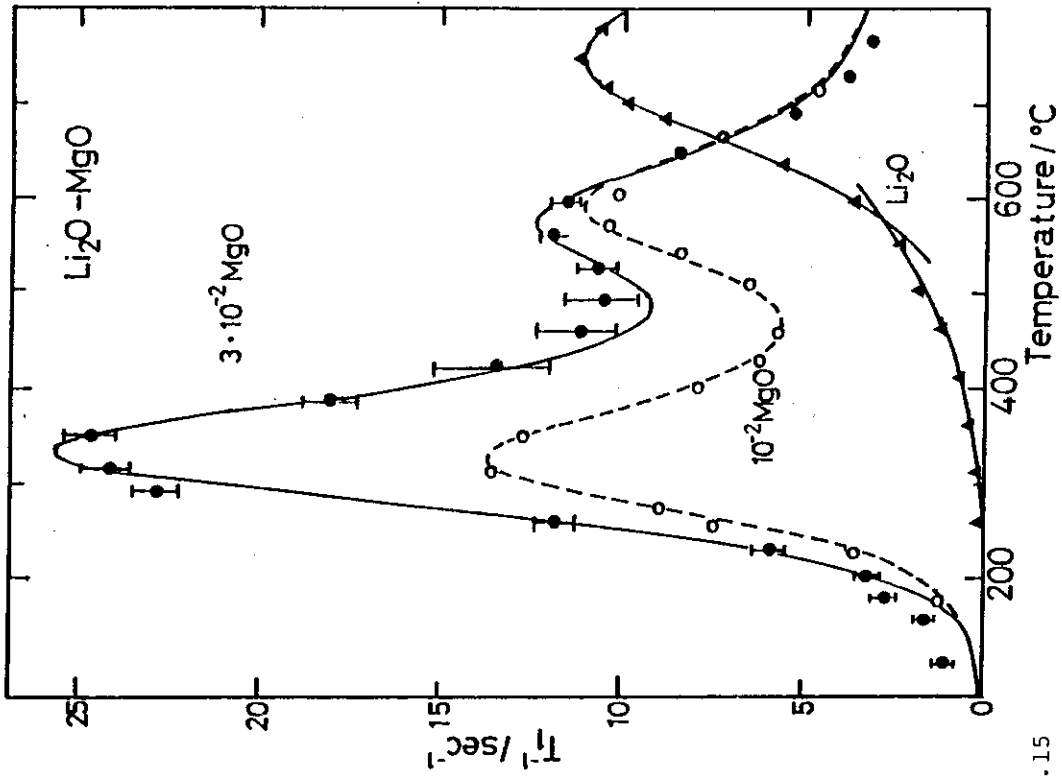


Fig.15  
 Temperature dependence of  $T_1^{-1}$  for  $Li_2O$  with MgO additive  
 (frequencies 20MHz) <sup>(14)</sup>. ●  $3 \times 10^{-2} MgO$ ; ○  $1 \times 10^{-2} MgO$ ;  
 and ▲ no additive.

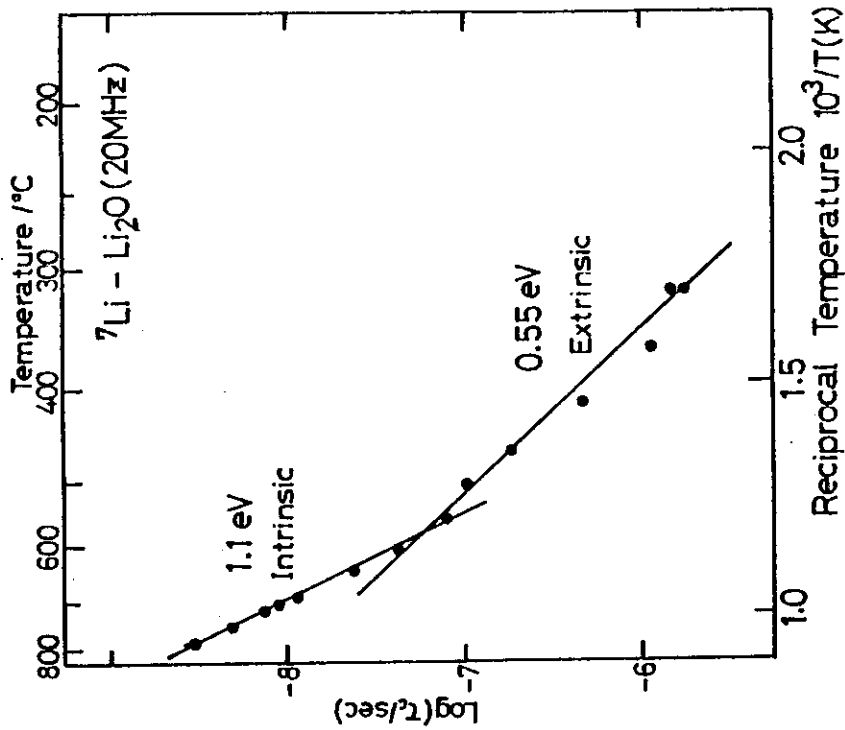


Fig.14  
 Activation energies of  $Li^+$  ion diffusion both in the  
 extrinsic and intrinsic region for high purity  $Li_2O$  <sup>(14)</sup>.

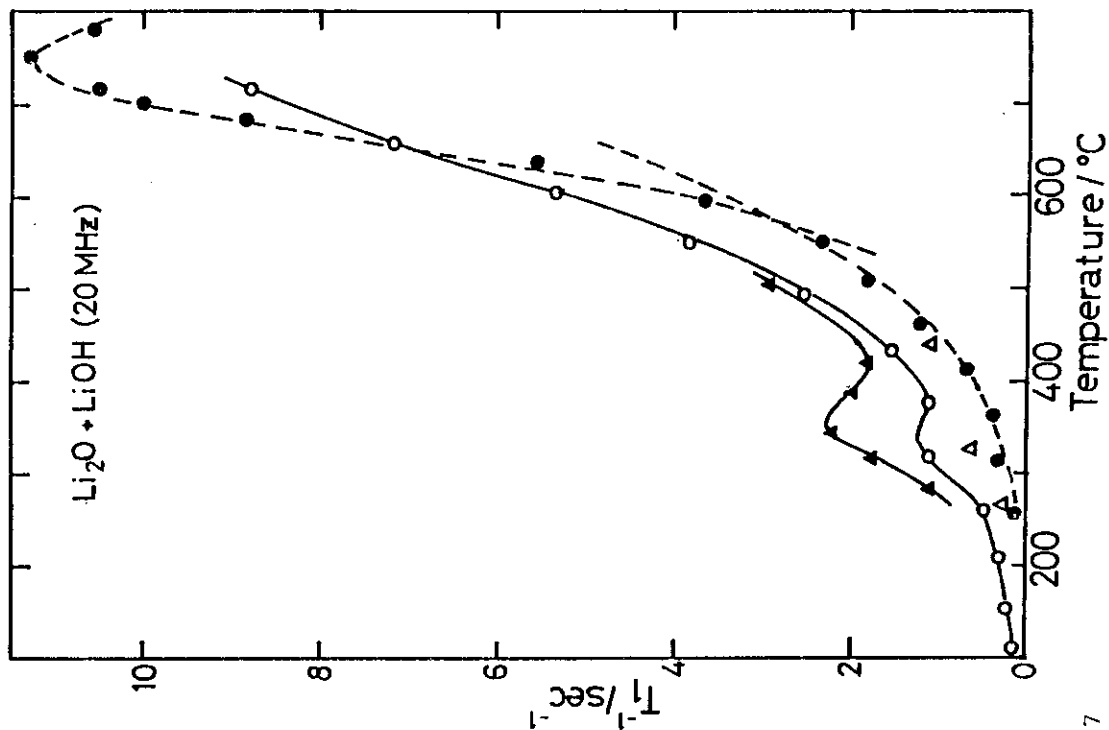


Fig.17

$T_1^{-1}$  for  $\text{Li}_2\text{O}$  with  $\text{LiOH}$  (20MHz) (14).  $\blacktriangle$  as received;  $\circ$  dried at 400 C;  $\triangle$  dried at 650 C;  $\bullet$  high purity  $\text{Li}_2\text{O}$  obtained from  $\text{Li}_2\text{O}_2$ .

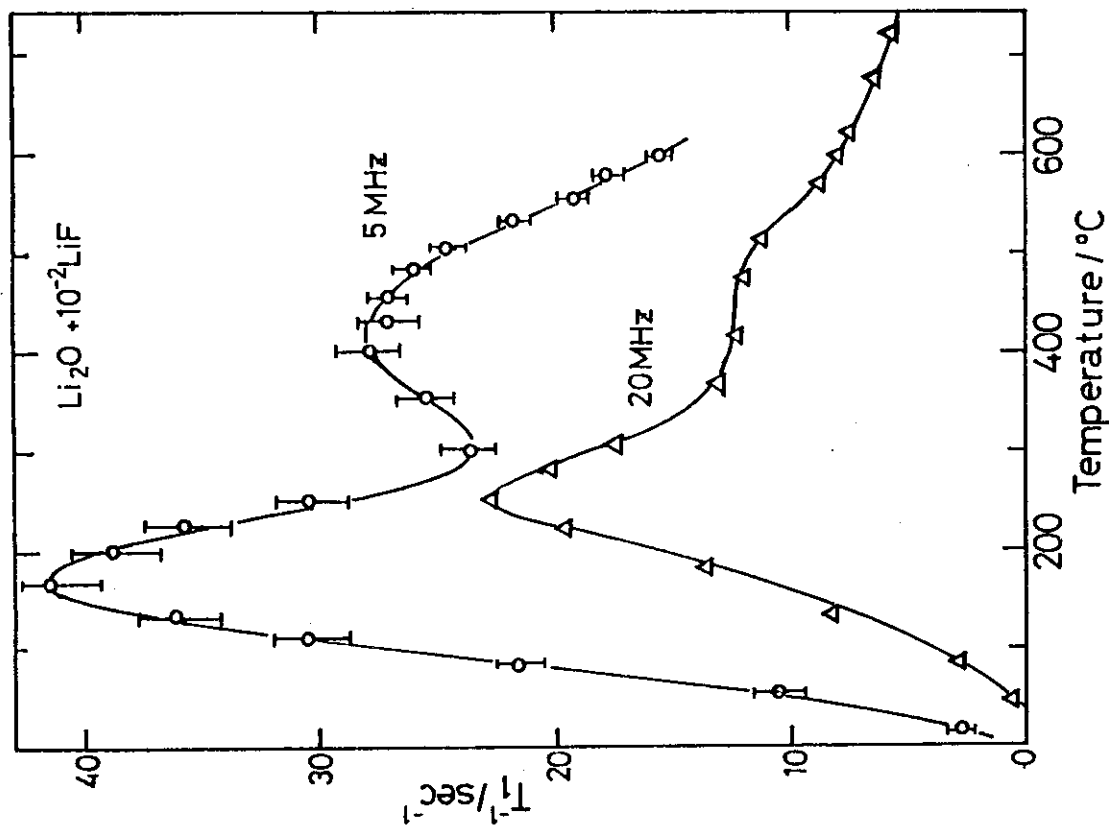


Fig.16

Temperature dependence of  $T_1^{-1}$  for  $\text{Li}_2\text{O}$  with  $1 \times 10^{-2}\text{LiF}$  additive (14).  $\circ$  5MHz and  $\triangle$  20MHz.

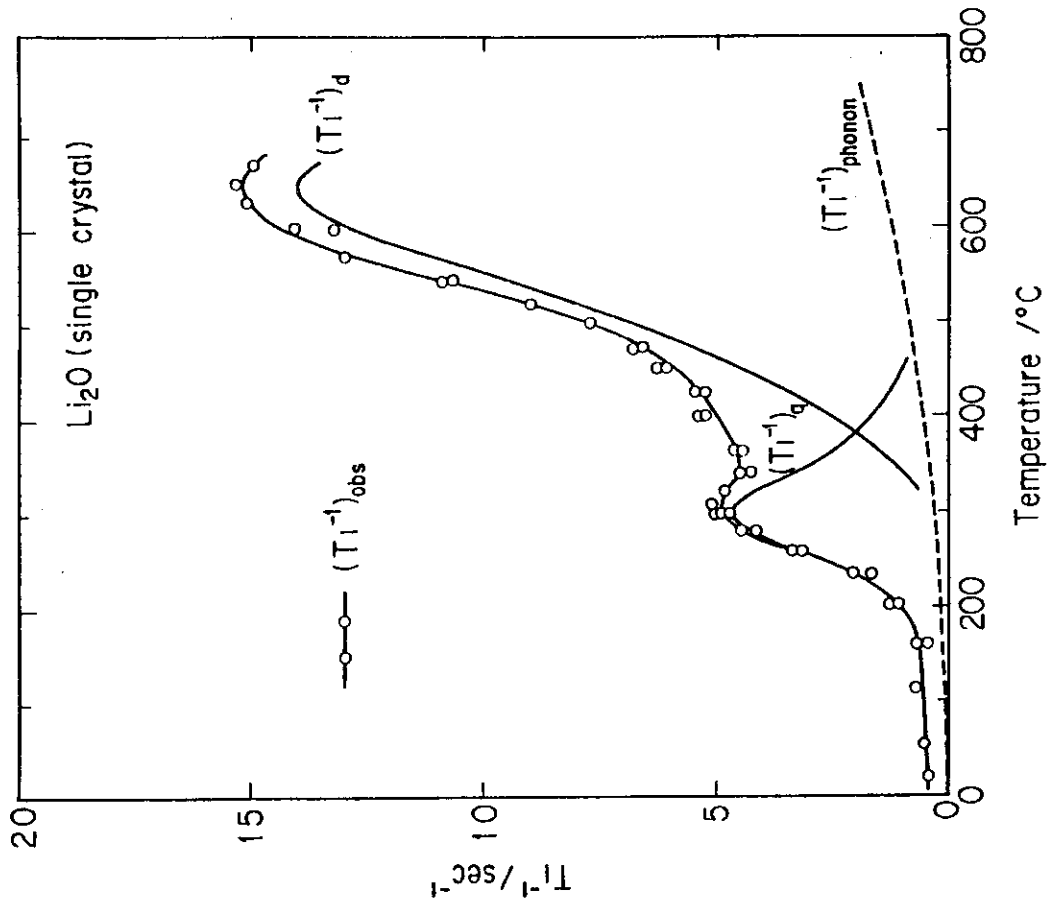


Fig.18  
Temperature dependences of line width of resonance absorption spectra of  ${}^7\text{Li}$  for  $\text{Li}_2\text{O}$ .  $\circ$  no additive;  $\blacktriangle$   $\text{Li}_2\text{O}+1\times 10^{-2}\text{MgO}$  and  $\bullet$   $\text{Li}_2\text{O}+1\times 10^{-2}\text{LiF}$ .

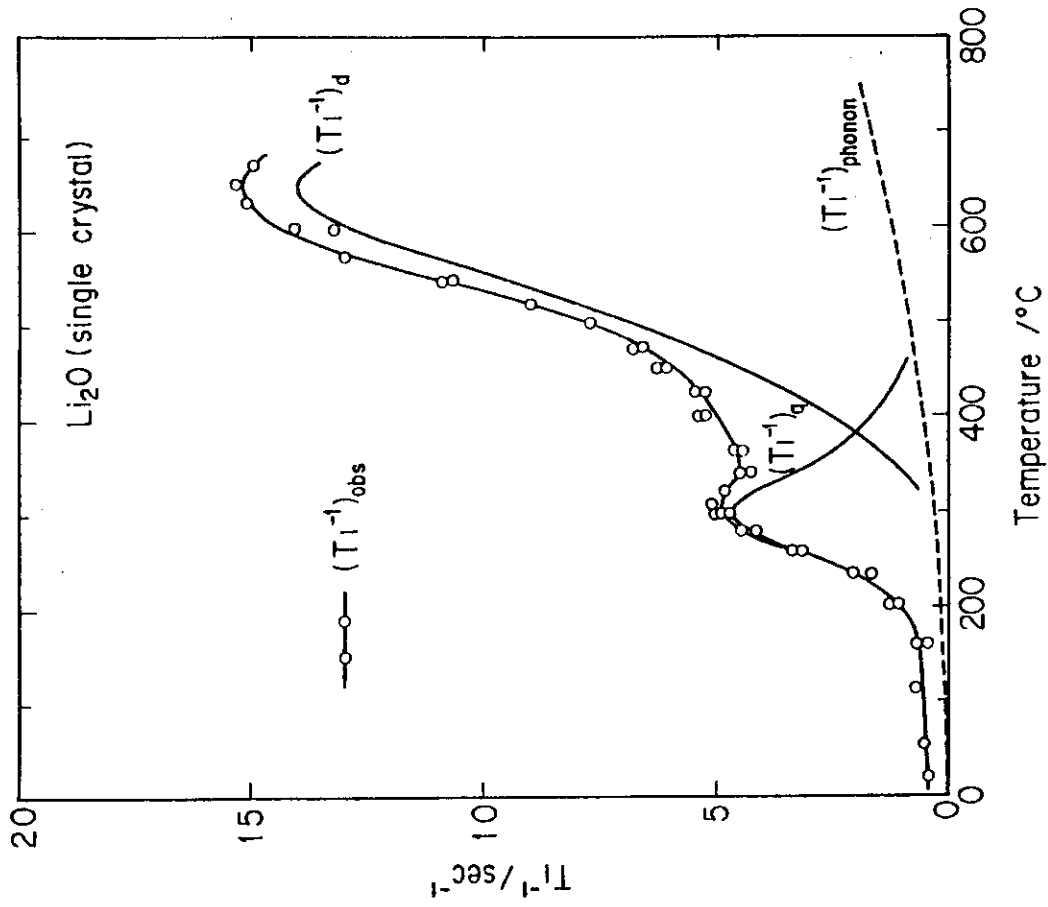


Fig.19  
Separation of  $(T_1^{-1})_{\text{obs}}$  for single crystal of  $\text{Li}_2\text{O}$  in three functions  $(T_1^{-1})_q$ ,  $(T_1^{-1})_d$  and  $(T_1^{-1})_{\text{phonon}}$ .



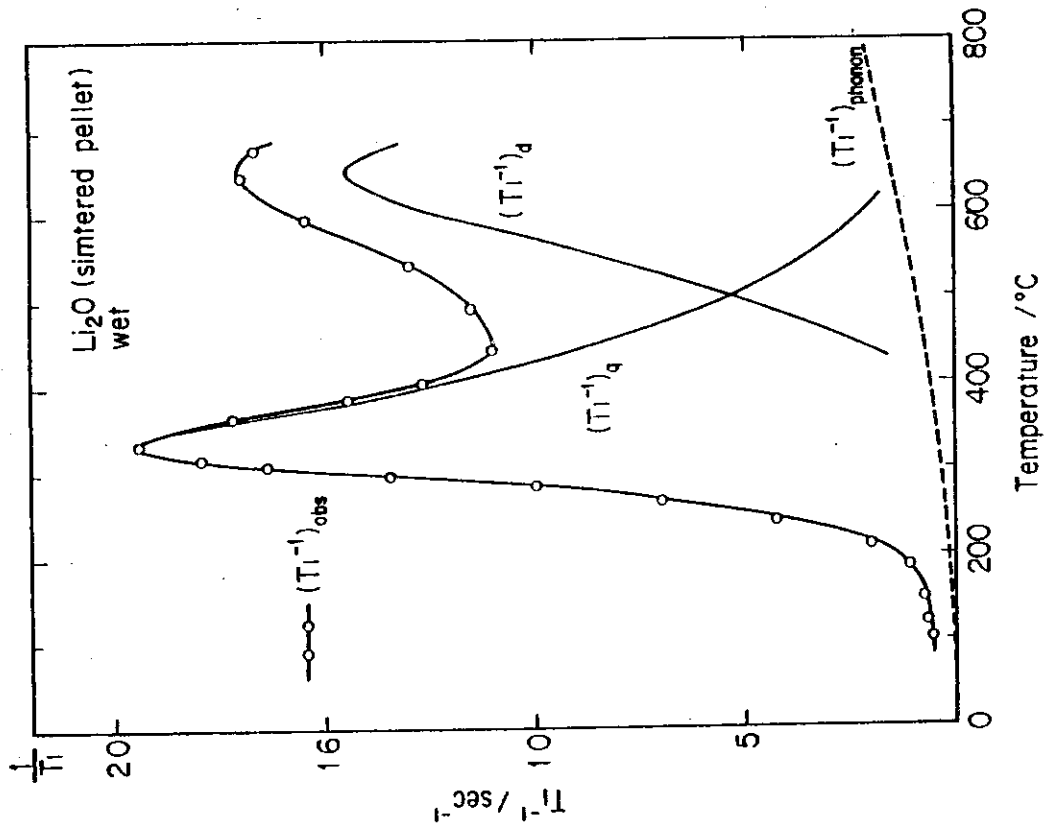


Fig. 21  $\text{Li}_2\text{O}$ (sintered pellet, wet). see notation in Fig. 19.

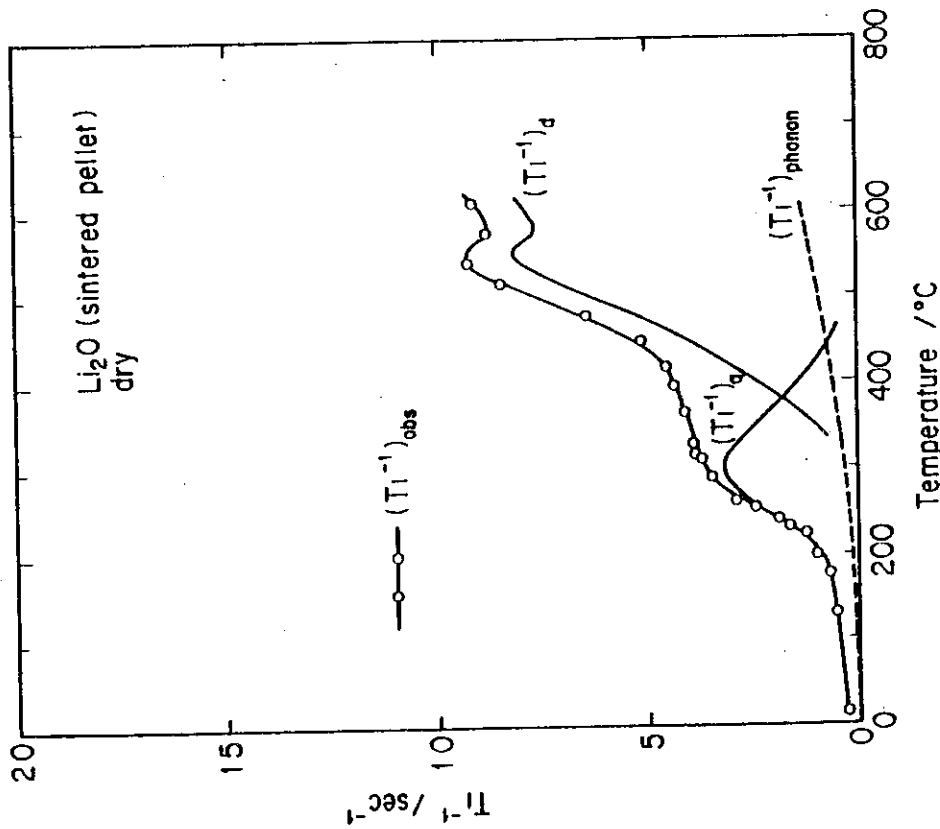


Fig. 20  $\text{Li}_2\text{O}$ (sintered pellet, dry). see notation in Fig. 19.

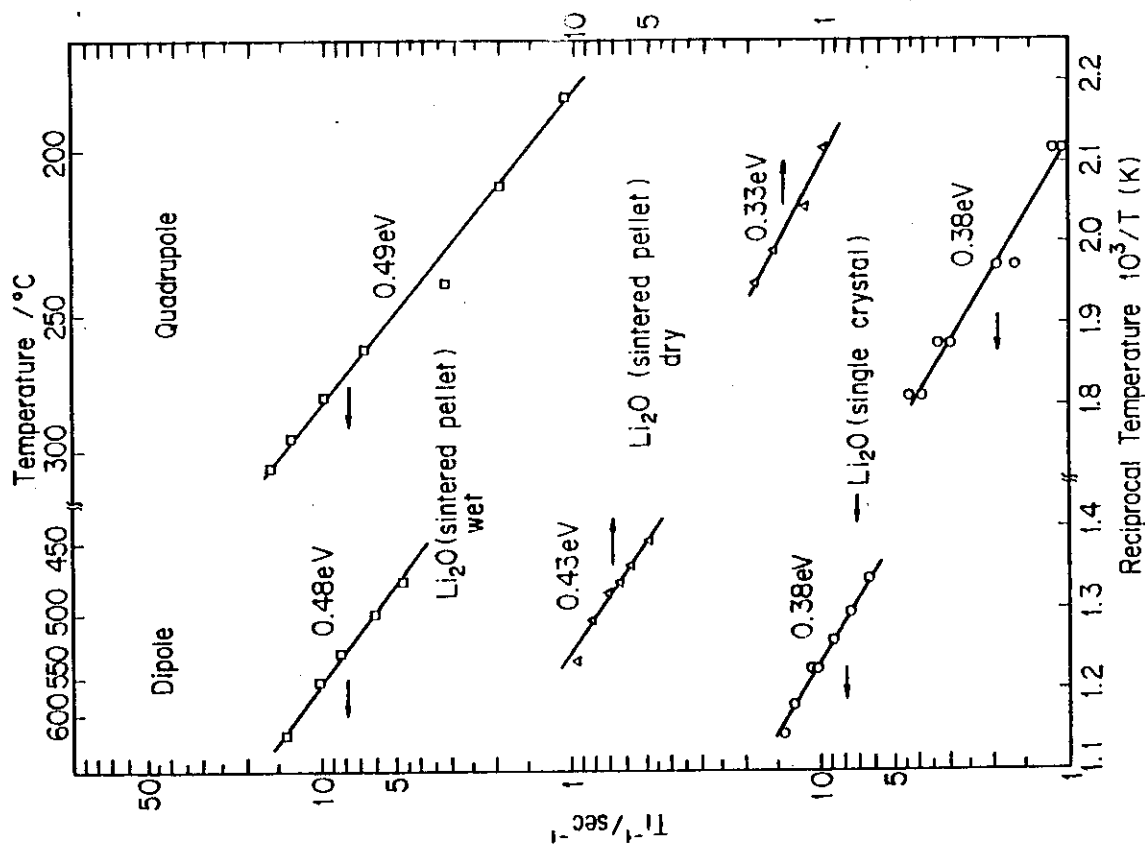


Fig.22  
Temperature dependence of  $T_1^{-1}$  for  $\text{Li}_2\text{O}$  for calculation of the activation energy E in equations (3) and (4).

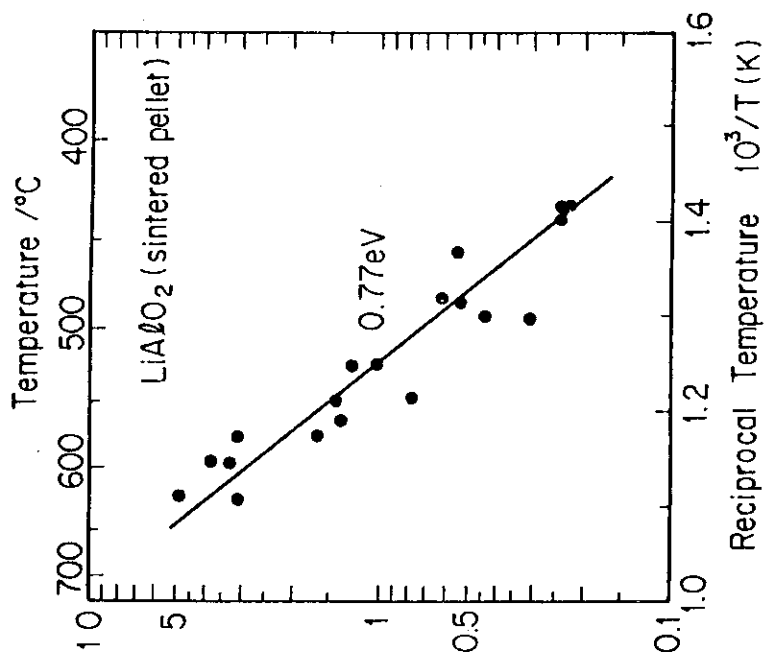


Fig.23  
 $\text{LiAlO}_2$  (sintered pellet) : see notation in Fig.22.

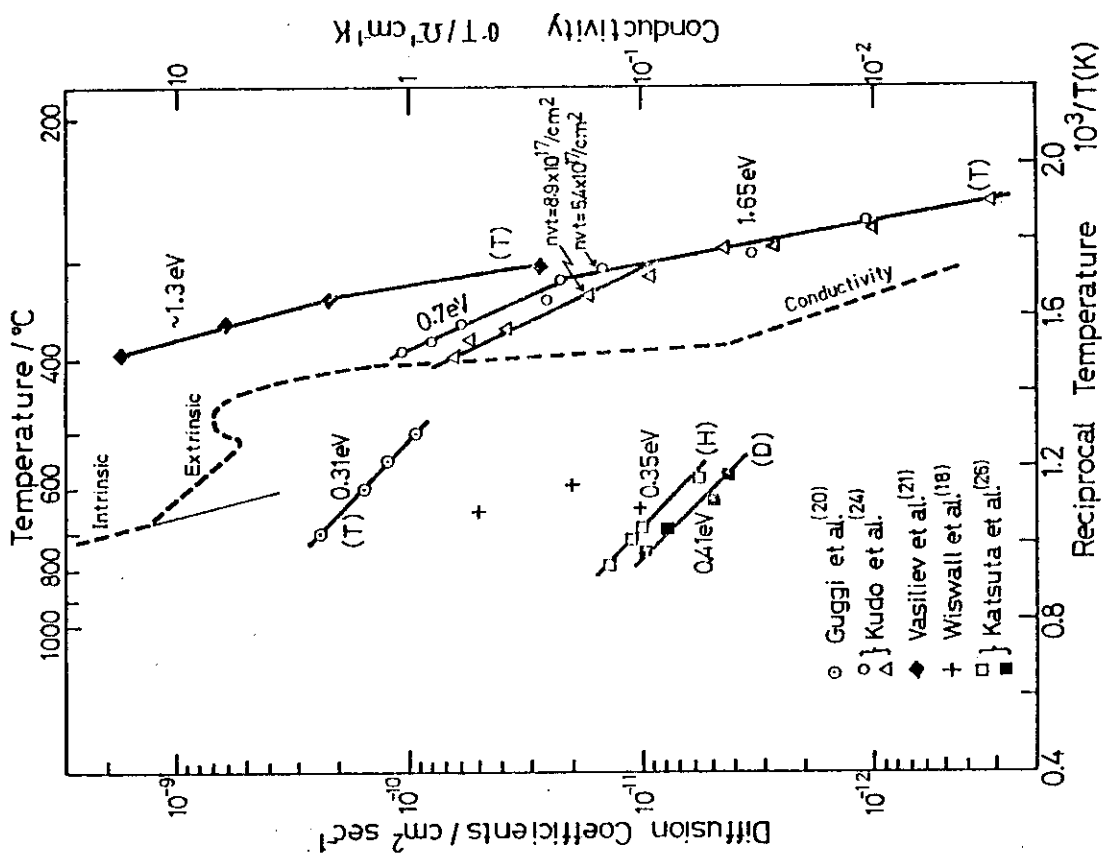


Fig.25

Summary of diffusion coefficients of hydrogen and deuterium in non-irradiated  $\text{Li}_2\text{O}$  and tritium in neutron irradiated  $\text{Li}_2\text{O}$ . Dotted line shows the ionic conductivity of sintered pellet of  $\text{Li}_2\text{O}$  in a wet environment.

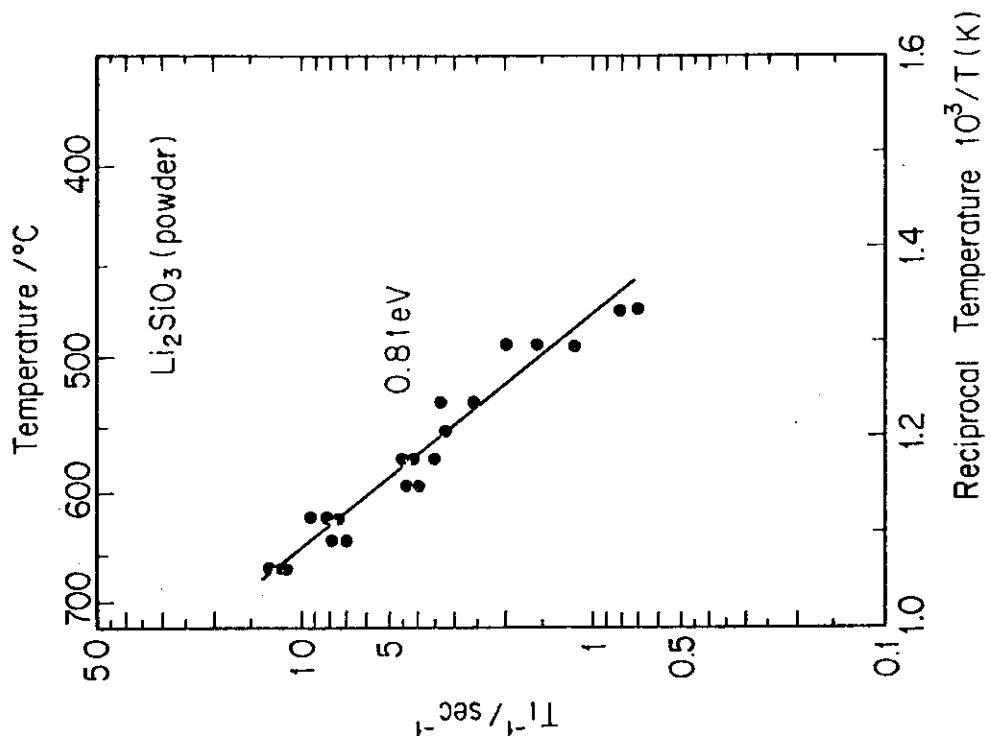


Fig.24  
 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  (powder): see notation in Fig.22.

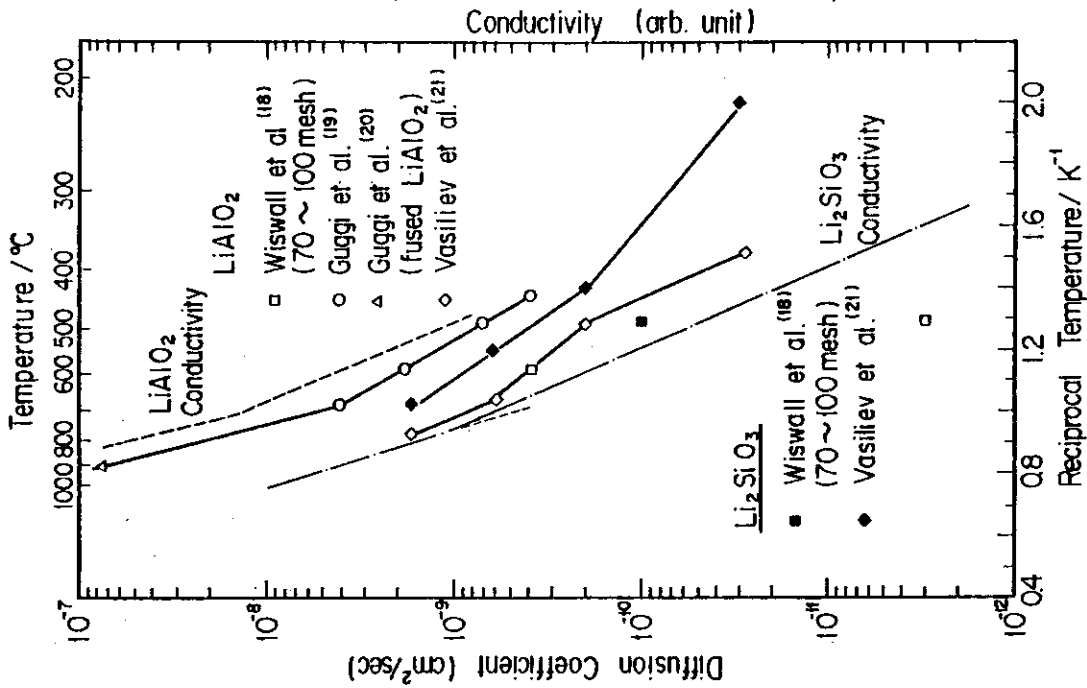


Fig.26  
Diffusion coefficients of tritium in LiAlO<sub>2</sub> and Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> compared with ionic conductivity.

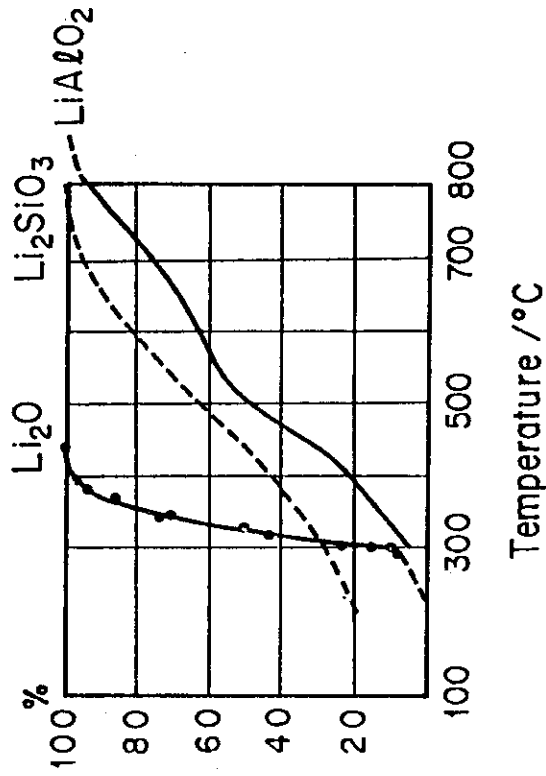


Fig.27  
Tritium release curve with temperature in Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> and LiAlO<sub>2</sub> (27).