

JAERI-M
82-203

酸化リチウムにおけるイオン伝導と
水素の拡散機構

1983年1月

小西 哲之・大野 英雄・勝田 博司
竹下 英文・吉田 浩・渡辺 斉
成瀬 雄二

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。

入手の問合わせは、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, 1983

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 日立高速印刷株式会社

酸化リチウムにおけるイオン伝導と水素の拡散機構

日本原子力研究所東海研究所核融合研究部

小西 哲之・大野 英雄⁺・勝田 博司⁺
竹下 英文⁺・吉田 浩・渡辺 斉⁺
成瀬 雄二

(1982年12月9日受理)

核融合炉増殖ブランケット材候補物質の一つである酸化リチウム (Li_2O) について、トリチウム放出挙動の解明とトリチウムインベントリー評価に資するデータの取得を目的として、イオン伝導度の測定を行った。

試料には Li_2O 単結晶および焼結ペレットを用い、フレンケル型格子欠陥を介した拡散のモデルに基づいて、イオン伝導度から Li^+ の拡散係数を求めた。電導度および Li^+ の拡散係数には、固有欠陥 (intrinsic) 領域、不純物欠陥 (extrinsic) 領域および LiOH 影響下の三領域があり、後二者は雰囲気中の水分により大きな影響を受ける。

Li_2O 中の水素 (トリチウム) の拡散と電導度の挙動の間には著しい類似が認められた。この結果に基づく考察により、これまでに発表された水素 (トリチウム) の拡散係数に関する実験者間での大きな不一致を定性的に説明することができる。

不純物領域でのイオン伝導度に寄与する主要な不純物は、雰囲気中の水分に由来し Li_2O 中に溶存する陰イオン OH^- であることが明らかになった。不純物濃度の電導度への影響の考察に基づき、電導度の固有欠陥領域 - 不純物欠陥領域転移温度の測定によって、 OH^- の Li_2O 中への溶解度を求めることができる。気相の水蒸気圧 $10 \sim 16 \text{ Pa}$ 、温度 $500 \sim 900^\circ\text{C}$ において、溶解量は温度が高い程少なく、その値は Li^+ とのモル比で $10^{-4} \sim 10^{-5}$ の範囲であった。

Ionic Conductivity and Hydrogen Diffusion
Mechanism in Lithium Oxide

Satoshi KONISHI, Hideo OHNO⁺, Hiroji KATSUTA⁺,
Hidefumi TAKESHITA⁺, Hiroshi YOSHIDA,
Hitoshi WATANABE⁺ and Yuji NARUSE

Division of Thermonuclear Fusion Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received December 9, 1982)

Lithium oxide Li_2O is one of candidate breeding materials for fusion reactor blankets. In this study, ionic conductivity of Li_2O was measured for the purpose of investigation of tritium diffusion phenomena and estimation of tritium inventory in Li_2O .

Self-diffusion coefficient of lithium ion Li^+ was obtained from experiments with Li_2O single crystal and sintered pellet, using indirect interstitial diffusion model, in which Li^+ diffusion and ionic conductivity are caused by the Frenkel-type defect. Temperature dependence of ionic conductivity and Li^+ diffusion coefficient show three regions of intrinsic diffusion, extrinsic diffusion and diffusion affected by LiOH . In the latter two cases, Li^+ diffusion is subject to the humidity in atmosphere.

Reported hydrogen(tritium) diffusion behaviors in Li_2O are similar to the ionic conductivity. Based on this result, the large differences among reported data for tritium(hydrogen) diffusion can be understood.

The OH^- ion which comes from humidity in the atmosphere is proved to be the dominant impurity in the extrinsic region. The amounts of dissolved OH^- in Li_2O can be estimated from the transition temperature between extrinsic and intrinsic regions. Under the water vapor pressure of 10-16 Pa and temperatures at 500-900°C, the estimated values were $10^{-5} - 10^{-4} \text{ OH}^-/\text{Li}^+$ and decreased with the increasing of temperature.

Keywords : Lithium Oxide, Fusion Reactor Blanket, Ionic Conductivity, Tritium Diffusion, Self-diffusion, Tritium Inventory, Extrinsic Region, Hydroxyl Ion, Frenkel-type Defect, Indirect Interstitial Mechanism.

+ Division of Nuclear Fuel Research, Tokai Research Establishment, JAERI

目 次

1. はじめに	1
2. Li^+ の拡散と電導度	1
3. 実 験	3
4. 結果と考察	4
4.1 単 結 晶	4
4.2 焼結ペレット	6
4.3 Li^+ の拡散と水素の拡散	7
4.4 OH^- の Li_2O への溶解度	8
5. 結 論	8
謝 辞	9
参考文献	10
Appendix : 欠陥の平衡濃度	12

Contents

1. Introduction	1
2. Li^+ Diffusion and Conductivity	1
3. Experimentals	3
4. Results and Discussions	4
4.1 Single Crystal	4
4.2 Sintered Pellet	6
4.3 Li^+ Diffusion and Hydrogen Diffusion	7
4.4 Solubility of OH^- in Li_2O	8
5. Conclusion	8
Acknowledgement	9
References	10
Appendix : Equilibrium Concentration of Point Defect	12

1. はじめに

酸化リチウム Li_2O は核融合炉ブランケットのトリチウム増殖材として最も有望視されているものの一つであり、 Li_2O 中のトリチウム挙動の解明はトリチウム回収の観点からブランケット設計上重要な研究項目である。現在までに中性子照射した Li_2O からのトリチウム放出挙動などについて数多くの研究が行なわれているが^{1),2),3),4),5)}、報告されたトリチウム(水素)の拡散係数の間には大きな隔りがあり、その原因は明らかになっていない。

本研究は Li_2O 中の Li^+ の拡散挙動をイオン伝導度測定により求め、これに対する試料中不純物の影響について考察したものである。特に Li_2O 中に含まれる水分の影響は大きいため、種々の水分雰囲気下における測定によって Li^+ 拡散の水分依存性を定量化した。

筆者らは既に Li_2O をはじめ LiAlO_2 、 Li_2SiO_3 のリチウム化合物に対し、核磁気共鳴およびイオン伝導度の測定を行い、これら化合物中のリチウムイオン(Li^+)と報告されたトリチウム(水素)の拡散挙動に強い相関性が存在することを指摘した。この相関性に注目し、前記イオン伝導度の測定結果を用いると、トリチウム(水素)の拡散に関する実験者間での不一致を定性的に説明することができる。

一方、 Li_2O 中にとりこまれた水分は核融合炉ブランケットのトリチウムのインベントリーを構成する要因の一つとなる。本報告では、イオン伝導度の温度依存性の解析から Li_2O における水分の溶解度が評価できることも示す。

2. Li^+ の拡散と電導度

Li_2O はAnti-Fluorite型(逆ホタル石型)の結晶構造のイオン結晶で、 Li^+ は4、 O^{2-} は8の配位数を持っている。一般にFluorite型(ホタル石型)結晶(CaF_2 、 UO_2 、 ZrO_2 など)では、配位数4のアニオンがイオン半径が大きいにもかかわらず移動しやすく、フレンケル型の欠陥を生成することが知られている。Anti-fluorite型の Li_2O においてはアニオン位置とカチオン位置はFluorite型と逆であり、配位数4の Li^+ (イオン半径 0.6 \AA)は O^{2-} (1.4 \AA)に比べてはるかに大きな自己拡散係数を持つ。この状態をFig. 1に模式的に示す。

結晶中には、熱運動によって生ずる固有(intrinsic)欠陥と不純物の混入により生ずる不純物(extrinsic)欠陥が存在する。固有欠陥については、結晶中の Li^+ 格子点を N_{Li} 個、空格子点を N_v 個、 Li^+ の格子点から格子間への移動に必要なエネルギーを E_f (J/mol)とすると、これらの間には次の関係が成立する。(導出はAppendix参照)

脚注：本章およびAppendixで用いた方法は固体物理で広く行われているものである。一般的な扱いは、C. Kittel 固体物理入門、丸善、1958、などを参照されたい。

1. はじめに

酸化リチウム Li_2O は核融合炉ブランケットのトリチウム増殖材として最も有望視されているものの一つであり、 Li_2O 中のトリチウム挙動の解明はトリチウム回収の観点からブランケット設計上重要な研究項目である。現在までに中性子照射した Li_2O からのトリチウム放出挙動などについて数多くの研究が行なわれているが^{1),2),3),4),5)}、報告されたトリチウム（水素）の拡散係数の間には大きな隔りがあり、その原因は明らかになっていない。

本研究は Li_2O 中の Li^+ の拡散挙動をイオン伝導度測定により求め、これに対する試料中不純物の影響について考察したものである。特に Li_2O 中に含まれる水分の影響は大きいので、種々の水分雰囲気下における測定によって Li^+ 拡散の水分依存性を定量化した。

筆者らは既に Li_2O をはじめ LiAlO_2 、 Li_2SiO_3 のリチウム化合物に対し、核磁気共鳴およびイオン伝導度の測定を行い、これら化合物中のリチウムイオン（ Li^+ ）と報告されたトリチウム（水素）の拡散挙動に強い相関性が存在することを指摘した。この相関性に注目し、前記イオン伝導度の測定結果を用いると、トリチウム（水素）の拡散に関する実験者間での不一致を定性的に説明することができる。

一方、 Li_2O 中にとりこまれた水分は核融合炉ブランケットのトリチウムのインベントリーを構成する要因の一つとなる。本報告では、イオン伝導度の温度依存性の解析から Li_2O における水分の溶解度が評価できることも示す。

2. Li^+ の拡散と電導度

Li_2O はAnti-Fluorite型（逆ホタル石型）の結晶構造のイオン結晶で、 Li^+ は4、 O^{2-} は8の配位数を持っている。一般にFluorite型（ホタル石型）結晶（ CaF_2 、 UO_2 、 ZrO_2 など）では、配位数4のアニオンがイオン半径が大きいにもかかわらず移動しやすく、フレンケル型の欠陥を生成することが知られている。Anti-fluorite型の Li_2O においてはアニオン位置とカチオン位置はFluorite型と逆であり、配位数4の Li^+ （イオン半径 0.6 \AA ）は O^{2-} （ 1.4 \AA ）に比べてはるかに大きな自己拡散係数を持つ。この状態をFig. 1に模式的に示す。

結晶中には、熱運動によって生ずる固有（intrinsic）欠陥と不純物の混入により生ずる不純物（extrinsic）欠陥が存在する。固有欠陥については、結晶中の Li^+ 格子点を N_{Li} 個、空格子点を N_v 個、 Li^+ の格子点から格子間への移動に必要なエネルギーを E_f （J/mol）とすると、これらの間には次の関係が成立する。（導出はAppendix参照）

脚注：本章およびAppendixで用いた方法は固体物理で広く行われているものである。一般的な扱いは、C. Kittel 固体物理入門、丸善、1958、などを参照されたい。

$$\frac{N_v}{N_{Li}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp \frac{-E_f}{2RT} \quad (1)$$

したがって、固有欠陥の濃度 $C = N_v / N_{Li}$ は温度 T のみによって決まる。

一方、 Li_2O においては、 Mg^{2+} あるいは Ca^{2+} などの 2 価のカチオンまたは Cl^- , F^- あるいは OH^- などの 1 価のアニオンが格子位置を占めることによって正電荷の余剰が生じ、 Li^+ は格子間へ移動して空格子点が生成する。この空格子濃度は不純物濃度のみに依存し、温度によらない。

結晶内の欠陥数 N_v は、この不純物による欠陥 (Fig. 1 の a, b) と、熱運動による結晶に固有な欠陥 (Fig. 1 の c) の和であり、前者が温度に対して一定である一方、後者は温度の上昇とともに急激に増加する。したがって、比較的低温では不純物欠陥、高温では固有欠陥が支配的になる。

これらの欠陥を介して Li^+ は格子点—格子間—空孔と移動し、 Li_2O 結晶中を拡散することができる。このとき拡散係数は空孔濃度と空孔への Li^+ のジャンプ頻度を使って表わされる。random walk モデルにおける結晶中の空孔の拡散は、アインシュタインの式により、

$$D_v = \frac{1}{6} \lambda^2 \Gamma_v \quad (2)$$

である。ここで D_v は空孔の拡散係数、 λ はジャンプ距離、 Γ はジャンプ頻度である。

Li^+ についてこの関係を考察する。ジャンプ距離 λ は格子定数を a_0 とすると $\sqrt{3} a_0 / 4$ である。 Li_2O は Li^+ のみに着目すれば単純立方格子であり、空孔に隣接した Li^+ は 6 個存在する。言い換えれば空孔のジャンプ数は 6 個の Li^+ のジャンプと等しい。よって (2) 式は Li^+ について、

$$D_{Li} = \frac{3 a_0^2}{16} f \Gamma_{Li} \quad (3)$$

となる。 f は相関係数 (correlation factor) で、 Li^+ のジャンプが完全に等方的でないために導入した。これはジャンプのうち拡散に有効なものの割合であり、単純立方格子について $f = 0.653$ である⁷⁾。 Γ_{Li} は Li^+ の空孔へのジャンプ頻度である。格子振動数 ν_0 、ジャンプの活性化エネルギーを E_d とすると、 Li^+ 一個が空孔へのジャンプに必要なエネルギーを得る頻度 ν は、

$$\nu = \nu_0 \exp \left(-\frac{E_d}{kT} \right) \quad (4)$$

となるので、空孔へのジャンプ頻度 Γ_{Li} はこれに全 Li^+ 格子点中の空孔濃度 $C = \frac{N_v}{N_{Li}}$ を乗ずればよい。よって、 Li^+ の自己拡散係数は次式で表わされる。

$$D_{Li} = 0.122 C a_0^2 \nu_0 \exp \left(-\frac{E_d}{RT} \right) \quad (5)$$

空孔濃度 C は、前述したように温度範囲によって異なった挙動を示す。比較的低温の領域は extrinsic diffusion 領域であり、空孔は不純物によるものが大部分であるため C は温度によって変化しない。このとき拡散係数は (5) 式で表わされ、活性化エネルギーは E_d である。一方、高温側は intrinsic diffusion 領域で、空孔は熱的に生成する結晶固有のものが大部分となる。空孔濃度 C は (1) 式により与えられるのでこれを (5) 式に代入して、拡散係数を表わす次式が得られる。

$$D_{Li} = 0.087 a_0^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{E_f/2 + E_d}{RT}\right) \quad (6)$$

このとき、拡散の活性化エネルギーは $E_f/2 + E_d$ となり、extrinsic 領域より大きな値となる。

以上の考察に基づく Li_2O 中の Li^+ の拡散係数の温度変化を模式的に Fig. 2 に示す。 C_1 , C_2 および C_3 は不純物濃度であり、 $C_1 > C_2 > C_3$ である。intrinsic 領域は活性化エネルギーの大きい高温側の部分であり、欠陥濃度は固有欠陥が圧倒的に多いため不純物濃度に影響されず、拡散係数は一本の直線となる。一方、extrinsic 領域では固有欠陥は極めて少なく、欠陥濃度 C は不純物濃度にはほぼ等しくなる。拡散係数 D_{Li} は(5)式により C に比例するので、この領域ではそれぞれ C_1 , C_2 , C_3 に対応した平行線となる。つまり、intrinsic 領域では拡散係数が不純物濃度に影響されないのに対し、extrinsic 領域では不純物濃度に対応した値が得られる。以上の現象は、2価不純物を添加したアルカリハライドにおいても観測されている⁸⁾

Fig. 2 においては、簡単のために extrinsic 領域の拡散の活性化エネルギー E_d を不純物濃度に対して不変とした。しかし実際には、不純物の種類、濃度により活性化エネルギーが変化する場合があります、 Li_2O においても Oei ら⁹⁾ により報告されている。

extrinsic 領域と intrinsic 領域との転移は、固有欠陥数が不純物欠陥数とほぼ等しくなる温度領域で観測され、両直線の交点 T_{tr} はこれら二種の欠陥数が等しくなる温度を示す。固有欠陥数は(1)式により決まるので、測定された T_{tr} および E_f から不純物濃度 C を求めることができる。

$$C = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\left(\frac{-E_f}{2RT_{tr}}\right) \quad (7)$$

ここで E_f は、intrinsic 領域と extrinsic 領域の拡散の活性化エネルギー差から求められる。

Li^+ は電荷を運ぶのでイオン伝導度 σ は D_{Li} と関連づけることができる。前述したように Li_2O では Li^+ の輸率はほぼ 1 であるので、Nernst-Einstein の式

$$\sigma T = \frac{N_{Li} (ez_i)^2 D_{Li}}{k} \quad (8)$$

を適用すると、

$$\sigma T = 1.54 \times 10^8 D_{Li}$$

となる。ここで σ は電導度 ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹, T は温度(K), D_{Li} は拡散係数 (cm^2/sec) である。これによって、 D_{Li} をイオン伝導度 σ の測定によって推定することができる。

3. 実 験

測定に使用した Li_2O 試料は、単結晶および焼結ペレットである。製法は単結晶については文献(10)、ペレットについては文献(11)に詳述されており、ここでは概略のみを表 1 にまとめる。試料は単結晶は $7 \text{ mm } \phi \times 4.5 \text{ mm}^t$ 、ペレットは $5 \text{ mm } \phi \times 5 \text{ mm}^t$ の円柱で、両面に白金ペーストを

$$D_{Li} = 0.087 a_0^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{E_f/2 + E_d}{RT}\right) \quad (6)$$

このとき、拡散の活性化エネルギーは $E_f/2 + E_d$ となり、extrinsic 領域より大きな値となる。

以上の考察に基づく Li_2O 中の Li^+ の拡散係数の温度変化を模式的に Fig. 2 に示す。 C_1 , C_2 および C_3 は不純物濃度であり、 $C_1 > C_2 > C_3$ である。intrinsic 領域は活性化エネルギーの大きい高温側の部分であり、欠陥濃度は固有欠陥が圧倒的に多いため不純物濃度に影響されず、拡散係数は一本の直線となる。一方、extrinsic 領域では固有欠陥は極めて少なく、欠陥濃度 C は不純物濃度にはほぼ等しくなる。拡散係数 D_{Li} は(5)式により C に比例するので、この領域ではそれぞれ C_1 , C_2 , C_3 に対応した平行線となる。つまり、intrinsic 領域では拡散係数が不純物濃度に影響されないのに対し、extrinsic 領域では不純物濃度に対応した値が得られる。以上の現象は、2価不純物を添加したアルカリハライドにおいても観測されている⁸⁾

Fig. 2 においては、簡単のために extrinsic 領域の拡散の活性化エネルギー E_d を不純物濃度に対して不変とした。しかし実際には、不純物の種類、濃度により活性化エネルギーが変化する場合があります、 Li_2O においても Oei ら⁹⁾ により報告されている。

extrinsic 領域と intrinsic 領域との転移は、固有欠陥数が不純物欠陥数とほぼ等しくなる温度領域で観測され、両直線の交点 T_{tr} はこれら二種の欠陥数が等しくなる温度を示す。固有欠陥数は(1)式により決まるので、測定された T_{tr} および E_f から不純物濃度 C を求めることができる。

$$C = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\left(\frac{-E_f}{2RT_{tr}}\right) \quad (7)$$

ここで E_f は、intrinsic 領域と extrinsic 領域の拡散の活性化エネルギー差から求められる。

Li^+ は電荷を運ぶのでイオン伝導度 σ は D_{Li} と関連づけることができる。前述したように Li_2O では Li^+ の輸率はほぼ 1 であるので、Nernst-Einstein の式

$$\sigma T = \frac{N_{Li} (ez_i)^2 D_{Li}}{k} \quad (8)$$

を適用すると、

$$\sigma T = 1.54 \times 10^8 D_{Li}$$

となる。ここで σ は電導度 ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹、 T は温度(K)、 D_{Li} は拡散係数 (cm^2/sec) である。これによって、 D_{Li} をイオン伝導度 σ の測定によって推定することができる。

3. 実 験

測定に使用した Li_2O 試料は、単結晶および焼結ペレットである。製法は単結晶については文献(10)、ペレットについては文献(11)に詳述されており、ここでは概略のみを表 1 にまとめる。試料は単結晶は $7 \text{ mm } \phi \times 4.5 \text{ mm}^t$ 、ペレットは $5 \text{ mm } \phi \times 5 \text{ mm}^t$ の円柱で、両面に白金ペーストを

塗布し、さらに白金線をスポット溶接した白金板または白金メッシュではさんで約900°Cで焼付け、電極とした。電導度測定は交流二端子法に従い、関数発生器(Wavetek Model 188)を用いて100 Hzから10 kHzの正弦波を試料に印加してWheatstone Bridge(Yokogawa-Hewlett-Packard Model 4255A)によって抵抗を測定した。周波数を変化させることによって分極や静電容量など、純抵抗以外の成分の影響を調べることができる。

実験装置の構成をFig. 3に示す。試料は石英管に封入し、水分濃度を調整したアルゴン気流中にて測定を行なった。試料は電気炉によって300°C~1000°Cに加熱し、温度測定はPt-PtRh熱電対によった。石英管入口および出口における水分濃度は、水分計(Panometrics Model 700)により測定した。キャリアガス流量はマスフローコントローラー(上島製作所5831型)により50~300 cc/minに制御した。

4. 結果と考察

4.1 単結晶

Fig. 4に単結晶試料におけるイオン伝導度の温度変化を示す。測定された抵抗値の周波数依存性は小さく、試料は純抵抗と見なせるので1 kHzにおける抵抗から求めた σT の値をアレニウスプロットした。直線Iは、試料を前処理として乾燥アルゴン中で数時間、約600°Cに保持した直後の σT で、活性化エネルギー50.2 kJ/mol(0.52 eV)で増加した後758°Cで直線II(見かけの活性化エネルギー117 kJ/mol)に移り、更に急激に増加した。850°Cまで昇温した後温度を下げると、 σT は直線IIに沿って減少し、636°Cからは活性化エネルギー50.2 kJ/molの直線IIIに移った。

以上の結果において、直線IおよびIIIはextrinsic領域の拡散、直線IIはintrinsic領域の拡散によるものと考えられ、2章に述べた機構の拡散がイオン伝導に支配的であることを示している。直線Iは直線IIIより約3倍大きな値であり、それだけ空孔濃度が高いことを表わす。直線IIとの交点(intrinsic-extrinsic転移温度 T_{tr})と拡散の活性化エネルギーから式(7)によってextrinsic領域における空孔濃度を求めることができ、直線I($T_{tr}=758^\circ\text{C}$)では 2.99×10^{-4} 、直線III($T_{tr}=636^\circ\text{C}$)では 1.05×10^{-4} であった。この値はそのまま不純物イオン濃度と考えてさしつかえないが、昇温操作によって容易に減少したこと、および後述の焼結ペレットにおける実験結果から、この不純物イオン変化分は雰囲気中水分に起因するOH⁻によるものと推定される。

この試料を水分1.2%(露点+10°C)を含むアルゴン気流中(50 cc/min)で12時間、100°Cで放置した後に、再び昇温して得られた σT が直線IVである。これは、加湿操作を行なう前の σT 挙動(直線III)と比較して絶対値、活性化エネルギーともに異なり、イオン伝導の機構が異なることを示唆している。

試料をさらに昇温すると、 σT は400°C付近から急激に増加した後減少し、直線IIIの値に近づくと再び増加を開始した。この後行なった温度の上昇、下降に際しては σT は直線II、III

塗布し、さらに白金線をスポット溶接した白金板または白金メッシュではさんで約900°Cで焼付け、電極とした。電導度測定は交流二端子法に従い、関数発生器(Wavetek Model 188)を用いて100 Hzから10 kHzの正弦波を試料に印加してWheatstone Bridge(Yokogawa-Hewlett-Packard Model 4255A)によって抵抗を測定した。周波数を変化させることによって分極や静電容量など、純抵抗以外の成分の影響を調べることができる。

実験装置の構成をFig. 3に示す。試料は石英管に封入し、水分濃度を調整したアルゴン気流中にて測定を行なった。試料は電気炉によって300°C~1000°Cに加熱し、温度測定はPt-PtRh熱電対によった。石英管入口および出口における水分濃度は、水分計(Panametrics Model 700)により測定した。キャリアガス流量はマスフローコントローラー(上島製作所5831型)により50~300 cc/minに制御した。

4. 結果と考察

4.1 単結晶

Fig. 4に単結晶試料におけるイオン伝導度の温度変化を示す。測定された抵抗値の周波数依存性は小さく、試料は純抵抗と見なせるので1 kHzにおける抵抗から求めた σT の値をアレニウスプロットした。直線Iは、試料を前処理として乾燥アルゴン中で数時間、約600°Cに保持した直後の σT で、活性化エネルギー50.2 kJ/mol(0.52 eV)で増加した後758°Cで直線II(見かけの活性化エネルギー117 kJ/mol)に移り、更に急激に増加した。850°Cまで昇温した後温度を下げると、 σT は直線IIに沿って減少し、636°Cからは活性化エネルギー50.2 kJ/molの直線IIIに移った。

以上の結果において、直線IおよびIIIはextrinsic領域の拡散、直線IIはintrinsic領域の拡散によるものと考えられ、2章に述べた機構の拡散がイオン伝導に支配的であることを示している。直線Iは直線IIIより約3倍大きな値であり、それだけ空孔濃度が高いことを表わす。直線IIとの交点(intrinsic-extrinsic転移温度 T_{tr})と拡散の活性化エネルギーから式(7)によってextrinsic領域における空孔濃度を求めることができ、直線I($T_{tr}=758^\circ\text{C}$)では 2.99×10^{-4} 、直線III($T_{tr}=636^\circ\text{C}$)では 1.05×10^{-4} であった。この値はそのまま不純物イオン濃度と考えてさしつかえないが、昇温操作によって容易に減少したこと、および後述の焼結ペレットにおける実験結果から、この不純物イオン変化分は雰囲気中水分に起因する OH^- によるものと推定される。

この試料を水分1.2%(露点+10°C)を含むアルゴン気流中(50 cc/min)で12時間、100°Cで放置した後に、再び昇温して得られた σT が直線IVである。これは、加湿操作を行なう前の σT 挙動(直線III)と比較して絶対値、活性化エネルギーともに異なり、イオン伝導の機構が異なることを示唆している。

試料をさらに昇温すると、 σT は400°C付近から急激に増加した後減少し、直線IIIの値に近づくと再び増加を開始した。この後行なった温度の上昇、下降に際しては σT は直線II、III

に一致し、加湿操作前の特性が再現された。

以上の結果を、Oishi ら⁽¹²⁾の報告したリチウム同位体をトレーサーに用いて測定した D_{Li} 、および Biefeld ら⁽¹³⁾の報告した Li_2O 、 $LiOH$ のイオン伝導度と比較して、Fig. 5 に示す。ただし、Biefeld らの値は電導度 σ が報告されているため、 σT に計算し直した後、(9)式に従ってプロットした。また、Ando ら⁽¹⁴⁾による Li_2O 中の O の自己拡散係数も、比較のため同図に示した。

本実験における intrinsic 拡散 (Fig. 4, 直線 II) は、Oishi らの報告した同じ温度領域での Li の自己拡散とかなりよく一致しており、式(9)の妥当性、すなわち Li^+ の輸率がほぼ 1 であり、 Li_2O 中での電荷担体がほとんど Li^+ であることが認められる。このことはまた、Ando らによる O の自己拡散係数が Li に比べて数桁小さいことから確認される。

ここで、Oishi らによれば、本実験の intrinsic 拡散とよい一致をみた $1000^\circ C$ 以下の自己拡散は extrinsic 領域であり、 $1000^\circ C$ 以上が intrinsic 領域とされている。しかし、以下の理由からこの変化は intrinsic - extrinsic 転移ではないと考えることができる。

Oishi らによる拡散の活性化エネルギーは拡散係数に対してかなり大きく、(5)式と比較すると矛盾を生じる。すなわち、報告された活性化エネルギー 58.2 kcal/mol 、 23.4 kcal/mol をそれぞれ intrinsic, extrinsic 領域のものとすれば(7)式を用いて $1000^\circ C$ 以下での欠陥濃度は $C = 1.1 \times 10^{-6}$ となる。一方、アレニウス関係式は

$$D = 3.25 \times 10^{-3} \exp(-23.4 \times 10^3 / RT)$$

であり、これを(5)式と比較すると $\nu_0 \approx 1 \times 10^{19}$ が得られる。一方、格子振動数 ν_0 は一般に 10^{13} のオーダーであるので、この隔りは(5)式の誤差を考慮しても過大である。これは欠陥生成エネルギー E_f の評価の誤り、すなわち二つの拡散領域を intrinsic および extrinsic 領域としたことに起因する。

また、Ando らによる O の拡散も、データは少ないが Li の場合に近い温度での転移が報告されている。ここで O の拡散機構は粒界拡散とされており、Li とは異なるにもかかわらず同様な拡散係数の変化を生じていることから、この現象は Li_2O の結晶構造の何らかの変化に起因している可能性がある。

Fig. 4 の直線 IV として観測された電導度は、Biefeld らによる wet な Li_2O および $LiOH$ の電導度の中間であり、活性化エネルギーは両者にかかなり近い。また Biefeld らも $450^\circ C$ 以上における電導度の異常な上昇を報告している。この結果から、直線 IV は Li_2O が水分と反応して生成した $LiOH$ の影響を強く受けたものと考えられる。 $LiOH$ は Li_2O よりかなり電導度が小さいため、この影響は $LiOH$ が電極と Li_2O 単結晶の間に直列の高抵抗として生成し、試料の抵抗を規制しているものと推測される。また $450^\circ C$ 以上での急激な電導度増加は、 $LiOH$ の溶解 ($T_m = 471^\circ C$) に伴い、電極と Li_2O 単結晶に並列に低抵抗 ($\sigma \approx 5 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, $\sigma T_m \sim 3700 \text{ K}/\Omega \cdot \text{cm}$, 文献(15)より計算)が生じたものとして、その後の減少は $LiOH$ の熱分解による低抵抗の消失として、それぞれ理解される。

4.2 焼結ペレット

焼結ペレットを用いて測定した σT の温度依存性をFig. 6に示す。結果は単結晶の場合と定性的には同様であるが、水分の影響、つまり450°C付近のピークと T_{tr} の変動は単結晶より大きく現われる。

直線Iは、ペレットを水分濃度約700 ppm(露点-24°C)のアルゴン気流中で室温から加熱した時の電導度変化であり、表面に生成したLiOHの影響を強く受けていることはBiefeldらの結果と比較して明らかである。LiOHの分解後、575°Cにおいて電導度はintrinsic領域(直線II)へ移行した。その後、intrinsic領域から降温して再びextrinsic領域(直線III)へ移行した温度は555°Cであった。この T_{tr} はかなり低い値で、(7)式による不純物欠陥量にして2.3 ppmに相当する。これは単結晶試料の結果と比較してもかなり少ないが、NMRによるスピン格子緩和時間の測定においても同様な結果が得られている⁶⁾。

この原因は焼結ペレットの履歴によるものと思われる。本実験に用いた焼結ペレットは他の実験⁵⁾に使用されたものであり、約半年間にわたり真空および高純度水素中で数10回の加熱処理を受けている。この間のペレットからの放出ガス中の水は質量分析計で測定したところ著しく減少しており、 Li_2O 中の OH^- 不純物は極めてよく除去されたものと推察される。電導度測定において表面LiOHの影響は認められるが、500°C以上の領域において影響するのは Li_2O 結晶中に溶解して格子位置を占めた OH^- であるため、直線IからIIIの範囲において、LiOHは Li_2O 内部にまで拡散していないものと見られる。一方、単結晶試料中の OH^- は帯熔融処理の後も結晶中に格子位置を占め、不純物欠陥を形成している。このことから、 OH^- は Li_2O 中に安定に固溶し得るものと結論される。

Fig. 6の直線IV-V-IIは、同ペレット試料を水分濃度約1200 ppm(露点-18°C)のアルゴン気流中、200°Cで約15時間放置した後の電導度である。extrinsic拡散の大巾な増加と T_{tr} の上昇は、水分の影響で生成した OH^- が結晶中へ拡散し、不純物欠陥を生成した結果として理解される。

Fig. 7は、加湿した Li_2O ペレットを加熱したときに400°C以上で起こる電導度変化を、測定セル出口における水分濃度変化とともに示したものである。出口水分濃度の増加は電導度の減少に対応して現われ、この現象がLiOHの熱分解によることを明らかに示している。このLiOHの熱分解条件は雰囲気の水蒸気分圧と温度とで決定されるが詳細は別報にゆずる¹⁶⁾。

LiOHの分解後も Li_2O 中に OH^- が安定に存在することは、前述の単結晶およびペレットの実験結果から明らかである。この状態を固相または液相のLiOHとして考えることは妥当ではなく、むしろLiOHの Li_2O 中への固溶として考えるべきであろう。

ある一定以上の水分濃度において温度を下げた場合は、電導度のピークが再現されるとともに出口水分の減少が観測され、逆に $Li_2O + H_2O \rightarrow 2LiOH$ の反応が進行していることも確認された。

4.3 Li^+ の拡散と水素の拡散

Li_2O 焼結ペレットの電導度を、発表された Li_2O 中の水素 H, 重水素 D およびトリチウム T の拡散係数とともに Fig. 8 に示す。電導度 (破線) は, intrinsic 領域, 加湿試料および乾燥試料の extrinsic 領域, 表面に LiOH が生成した試料の昇温時のデータである。T の拡散データ^{1),2),3),4)} はいずれも照射後試料のものであり, H および D のデータ⁵⁾ は H_2 および D_2 を熱的に吸収・放出させて得られたものである。

Fig. 8 に示したように, H, D, T の拡散係数および電導度は, 450°C 付近を境にした二つの温度領域で異なった挙動を示す。 500°C 以上において得られた H, D, T の拡散係数は一桁以上の範囲に広がっているが活性化エネルギーは $30\sim 40\text{ kJ/mol}$ である。一方, extrinsic 領域における電導度も, OH^- 濃度の変化に応じて絶対値は変化するが, 活性化エネルギーは $35\sim 40\text{ kJ/mol}$ である。 450°C 以下におけるトリチウムの拡散は, 500°C 以上に比べて大きな活性化エネルギーを示す。Kudo らのデータ²⁾ は原論文とは異なる処理をしたが, 400°C 前後における活性化エネルギーは LiOH の影響を受けた電導度のそれに近い。

以上の結果から明らかなように, 図に示された温度範囲において, 電導度と水素 (H, D, T) の拡散は極めてよく類似した挙動を示している。したがって, もしも Li_2O 中の水素が, Li^+ と類似した機構で拡散するとした場合, 図中の水素の拡散データは以下のように説明できる。

まず, 高温領域での Guggi ら¹⁾, Wiswall ら²⁾ および Katsuta ら⁵⁾ の結果は, Li_2O 中の extrinsic な空孔によって支配された拡散と考えられる。活性化エネルギーは extrinsic 領域での Li^+ の拡散に近く, 絶対値は固溶した不純物量によって $1\sim 2$ 桁変動する。この拡散挙動は Li_2O 試料に本質的なものであり, LiOH の生成等の試料組成の変化がなければこのアレニウス関係はさらに低温側にまで外挿できよう。

この結果は必ずしも水素の溶存状態が Li^+ と同一であることを意味しない。水素イオン H^+ は電子を持たず, 一方 OH^- のイオン半径は 1.53 \AA と O^{2-} に比べてほとんど変わらない。したがって, H^+ は Li^+ の格子点を占めるよりはむしろ OH^- として Li_2O 中に存在するであろう。

一方, Li_2O 中の水素の拡散機構は, 溶存状態を OH^- としてもアニオン位置を占める O^{2-} の拡散係数が極めて小さいことから, O^{2-} の移動を伴わないものと考えられる。このようなモデルは, BeO ¹⁷⁾ あるいは TiO_2 (ルチル)¹⁸⁾ について提案されており, 水素はアニオン位置の酸素からとなりの酸素へ OH^- を作り換えながら移動する。 OH^- の移動は, Li^+ イオンおよび Li^+ 空孔の移動を伴い, また機構も類似しているので活性化エネルギーがほぼ等しくなることも理解できる。一方, 拡散係数は拡散種によって異なることも予想されるが, 同一の試料を用いた Fig. 8 の電導度と Katsuta らのデータでは, H の拡散係数は Li の約 10^{-3} 倍であった。

次に, 450°C 以下におけるトリチウムの拡散は, 何らかの形で Li_2O 表面に生成した LiOH の影響を受けているものと考えられ, この場合の活性化エネルギーは約 70 kJ/mol である。Fig. 5 における Biefeld ら¹³⁾ の wet- Li_2O , LiOH および筆者らの wet Li_2O の比較でわかるように, この絶対値も LiOH 生成量によって 2 桁以上変化する。電導度は, LiOH の融点付近を除いては, Li_2O の方が大きく, また活性化エネルギーも小さい。したがって, 400°C 以下の領域ではトリチウムの拡散は, Li_2O 試料から LiOH が除かれるにしたがってかえって増加すること

が予想される。Nasu ら¹⁹⁾ は予備的な実験ではあるが Li_2O 試料の照射下におけるトリチウム放出について、実験回数とともに放出開始温度が低下することを報告している。

ただし、この領域での水素(トリチウム)拡散挙動を Li^+ の拡散機構とあわせ論じることが必ずしも適当ではない。500°C以上の場合と異なり、この領域での電荷担体は Li^+ のみとは限らず、特に LiOH の融点付近における大きな電導度およびトリチウム拡散係数では、 OH^- (OT^-) の寄与があることも考えられる。したがって、この領域において電導度とトリチウムの拡散係数の間に強い相関は認められるが、 Li^+ の挙動が支配的であると断定することはできない。

4.4 OH^- の Li_2O への溶解度

Li_2O 電導度の extrinsic 領域での値および intrinsic への転移温度 T_{tr} は、試料の履歴(雰囲気的水分濃度、温度および時間)によって大きく変化することがこれまでの結果として明らかとなった。式(7)を用いた計算によって試料中の不純物イオン濃度を推定することができるが、よく乾燥したペレットにおいてこの値が数 ppm にまで減少したことから、不純物として Li_2O 中に存在し、 Li^+ 拡散挙動に影響を与えているものはほとんどが水分に起因する OH^- と考えられる。換言すれば、電導度測定を用いて Li_2O 中の OH^- 溶解度を推定することができる。

Fig. 4 および Fig. 6 において、単結晶および焼結ペレットにおける不純物濃度を計算したが、この値はある一定の温度および水分濃度に試料を長時間保持して得られたものではないので、試料内の OH^- 分布は均一になっていないものと懸念される。しかし、これらの結果において OH^- の溶解度には平衡温度の影響が大きく、水分濃度の影響は比較的小さいという傾向がみられた。この理由として、溶解の過程における $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{LiOH}$ の反応の存在を仮定すると、温度の逆数に対しては指数則、水分濃度依存性は $1/2$ 乗則が予想される。そこで、焼結ペレットにおける OH^- 溶解度の温度依存性を測定した結果が Fig. 9 (a)~(c) である。

Fig. 9 の (a) は 511°C で 64 時間、(b) は 645°C で 46 時間、(c) は 922°C で 5 時間、水分濃度 100~160 ppm (露点 -3.8°C ~ -4.2°C) のアルゴン気流 (100 cc/min) 中に試料を保持した後の電導度である。平衡に必要な時間 t は、前述した理由により Katsuta らの Li_2O 中の拡散係数 D_H を用いて $D_H t \geq r^2$ となる時間をとった。ここで、 r は Li_2O 平均粒径 (5 μm) である。また電導度の温度変化測定に要した時間は 30 分~1 時間であり、 T_{tr} を求めるまでに試料が吸収または放出する水分量は溶解度の値に大きな誤差を生じないものと思われる。

Fig. 9 より式(7)によって求められた OH^- 溶存量を平衡温度に対してプロットしたものが Fig. 10 である。 OH^- 溶解量は 10~100 ppm の範囲で、温度が高い程減少する結果が得られた。測定点が少ないため信頼できる値ではないが、図より求められる溶解熱は -47 kJ/mol であり、これは $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{LiOH}$ の反応熱 (-123 kJ/mol)²⁰⁾ の半分よりやや小さい。

5. 結 論

Li_2O のイオン電導度測定を通じて、以下のことが明らかとなった。

が予想される。Nasu ら¹⁹⁾ は予備的な実験ではあるが Li_2O 試料の照射下におけるトリチウム放出について、実験回数とともに放出開始温度が低下することを報告している。

ただし、この領域での水素(トリチウム)拡散挙動を Li^+ の拡散機構とあわせ論じることが必ずしも適当ではない。500°C以上の場合と異なり、この領域での電荷担体は Li^+ のみとは限らず、特に LiOH の融点付近における大きな電導度およびトリチウム拡散係数では、 OH^- (OT^-) の寄与があることも考えられる。したがって、この領域において電導度とトリチウムの拡散係数の間に強い相関は認められるが、 Li^+ の挙動が支配的であると断定することはできない。

4.4 OH^- の Li_2O への溶解度

Li_2O 電導度の extrinsic 領域での値および intrinsic への転移温度 T_{tr} は、試料の履歴(雰囲気的水分濃度、温度および時間)によって大きく変化することがこれまでの結果として明らかとなった。式(7)を用いた計算によって試料中の不純物イオン濃度を推定することができるが、よく乾燥したペレットにおいてこの値が数 ppm にまで減少したことから、不純物として Li_2O 中に存在し、 Li^+ 拡散挙動に影響を与えているものはほとんどが水分に起因する OH^- と考えられる。換言すれば、電導度測定を用いて Li_2O 中の OH^- 溶解度を推定することができる。

Fig. 4 および Fig. 6 において、単結晶および焼結ペレットにおける不純物濃度を計算したが、この値はある一定の温度および水分濃度に試料を長時間保持して得られたものではないので、試料内の OH^- 分布は均一になっていないものと懸念される。しかし、これらの結果において OH^- の溶解度には平衡温度の影響が大きく、水分濃度の影響は比較的小さいという傾向がみられた。この理由として、溶解の過程における $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{LiOH}$ の反応の存在を仮定すると、温度の逆数に対しては指数則、水分濃度依存性は $1/2$ 乗則が予想される。そこで、焼結ペレットにおける OH^- 溶解度の温度依存性を測定した結果が Fig. 9 (a)~(c) である。

Fig. 9 の (a) は 511°C で 64 時間、(b) は 645°C で 46 時間、(c) は 922°C で 5 時間、水分濃度 100~160 ppm (露点 -3.8°C ~ -4.2°C) のアルゴン気流 (100 cc/min) 中に試料を保持した後の電導度である。平衡に必要な時間 t は、前述した理由により Katsuta らの Li_2O 中の拡散係数 D_H を用いて $D_H + \frac{1}{2} r^2$ となる時間をとった。ここで、 r は Li_2O 平均粒径 (5 μm) である。また電導度の温度変化測定に要した時間は 30 分 ~ 1 時間であり、 T_{tr} を求めるまでに試料が吸収または放出する水分量は溶解度の値に大きな誤差を生じないものと思われる。

Fig. 9 より式(7)によって求められた OH^- 溶存量を平衡温度に対してプロットしたものが Fig. 10 である。 OH^- 溶解量は 10~100 ppm の範囲で、温度が高い程減少する結果が得られた。測定点が少ないため信頼できる値ではないが、図より求められる溶解熱は -47 kJ/mol であり、これは $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{LiOH}$ の反応熱 (-123 kJ/mol)²⁰⁾ の半分よりやや小さい。

5. 結 論

Li_2O のイオン電導度測定を通じて、以下のことが明らかとなった。

- (1) Li_2O 中の Li^+ はフレンケル型の欠陥を生じやすく、 O^{2-} に比べて極めて大きな拡散係数を示す。よって、イオン電導度測定によって Li^+ の自己拡散係数を求めることができる。
- (2) 単結晶および焼結ペレットを用いて測定した電導度の温度変化には、intrinsic および extrinsic の領域があり、活性化エネルギーはそれぞれ約 130kJ/mol 、約 40kJ/mol であった。extrinsic 領域の活性化エネルギーはNMRのスピン-格子緩和時間から求めた値と一致した。
- (3) 450°C 以下の温度領域において、水分の影響下で電導度は約 70kJ/mol の活性化エネルギーを示し、 450°C 前後では電導度は著しく大きくなる。これらはそれぞれ、 Li_2O 表面に生成した LiOH と、その溶解の影響と考えられる。 LiOH の熱分解温度は水蒸気分圧によって変化するが、本実験条件において 450°C 以上で水分の放出と電導度の低下が起り、 LiOH の分解を示した。
- (4) extrinsic 領域での電導度は、不純物濃度に従って約2桁変動する。intrinsic-extrinsic 転移温度から求めた不純物濃度は Li^+ とのモル比で $2\sim 300\text{ppm}$ の範囲であった。試料の履歴(水分濃度、温度)によってこの値が変動することから、不純物の生成は雰囲気水分に由来し、試料中に溶解した OH^- と考えられる。
- (5) この結果に基づき、 Li_2O 中の OH^- を電導度から求めることができる。1気圧のAr中、水分濃度 $100\sim 160\text{ppm}$ において、 OH^- 溶解量は温度が高い程少なく、 Li^+ に対するモル比で $10\sim 100\text{ppm}$ の範囲であった。水分からの OH^- の生成過程を考慮すると、この溶解量は温度に対してはアレニウス則、水蒸気分圧に対しては $1/2$ 乗則に従うものと予想される。また、十分な乾燥操作によってこの値を数ppmにすることができる。これらのデータは核融合炉ブランケットのトリチウムインベントリ-評価に利用できよう。
- (6) Li_2O の電導度(Li^+ の自己拡散係数)と、報告された水素(H, D, T)の拡散係数の挙動は極めて類似しており、両者の間に密接な関係が存在することを示唆している。 Li^+ と H^+ (D^+ , T^+)の拡散機構にある程度の共通性を仮定することによって、これまで報告された水素の拡散係数の間の差異を説明できる。
- (7) LiOH の分解温度以上において、水素の拡散はextrinsic 領域と考えられ、拡散係数は約 40kJ/mol で、不純物特に OH^- の濃度により2桁程度変動する。 LiOH の分解温度以下では、 LiOH が存在すれば活性化エネルギー約 70kJ/mol であるが、 LiOH が存在しない場合はextrinsic 領域となり、前者より後者の拡散係数が大きくなる場合がある。
- (8) この推論に従えば、 Li_2O を中性子照射したときのトリチウム放出は、低温では試料を乾燥した方が速く、高温においては逆になる。また、 Li_2O に少量の MgO 、 BeO 、 LiF などを固溶させることも、トリチウム放出を促進する上で有効と思われる。

謝 辞

NMRについて核融合研究部小幡部長、東洋大学、松尾徹氏に御教唆頂きました。また、単結晶試料について燃料工学部野田健治氏、ペレットについて三菱原子力(株)久保田正、秋山博明両氏に御助力頂きました。以上の方々に深く感謝致します。

- (1) Li_2O 中の Li^+ はフレンケル型の欠陥を生じやすく、 O^{2-} に比べて極めて大きな拡散係数を示す。よって、イオン電導度測定によって Li^+ の自己拡散係数を求めることができる。
- (2) 単結晶および焼結ペレットを用いて測定した電導度の温度変化には、intrinsic および extrinsic の領域があり、活性化エネルギーはそれぞれ約 130 kJ/mol, 約 40 kJ/molであった。extrinsic 領域の活性化エネルギーはNMRのスピン-格子緩和時間から求めた値と一致した。
- (3) 450°C以下の温度領域において、水分の影響下で電導度は約 70 kJ/mol の活性化エネルギーを示し、450°C前後では電導度は著しく大きくなる。これらはそれぞれ、 Li_2O 表面に生成した LiOH と、その溶解の影響と考えられる。 LiOH の熱分解温度は水蒸気分圧によって変化するが、本実験条件において450°C以上で水分の放出と電導度の低下が起り、 LiOH の分解を示した。
- (4) extrinsic 領域での電導度は、不純物濃度に従って約2桁変動する。intrinsic-extrinsic 転移温度から求めた不純物濃度は Li^+ とのモル比で2~300 ppmの範囲であった。試料の履歴(水分濃度, 温度)によってこの値が変動することから、不純物の生成は雰囲気水分に由来し、試料中に溶解した OH^- と考えられる。
- (5) この結果に基づき、 Li_2O 中の OH^- を電導度から求めることができる。1気圧のAr中、水分濃度100~160 ppmにおいて、 OH^- 溶解量は温度が高い程少なく、 Li^+ に対するモル比で10~100 ppmの範囲であった。水分からの OH^- の生成過程を考慮すると、この溶解量は温度に対してはアレニウス則、水蒸気分圧に対しては $1/2$ 乗則に従うものと予想される。また、十分な乾燥操作によってこの値を数 ppmにすることができる。これらのデータは核融合炉ブランケットのトリチウムインベントリ-評価に利用できよう。
- (6) Li_2O の電導度(Li^+ の自己拡散係数)と、報告された水素(H, D, T)の拡散係数の挙動は極めて類似しており、両者の間に密接な関係が存在することを示唆している。 Li^+ と H^+ (D^+ , T^+)の拡散機構にある程度の共通性を仮定することによって、これまで報告された水素の拡散係数の間の差異を説明できる。
- (7) LiOH の分解温度以上において、水素の拡散はextrinsic 領域と考えられ、拡散係数は約 40 kJ/molで、不純物特に OH^- の濃度により2桁程度変動する。 LiOH の分解温度以下では、 LiOH が存在すれば活性化エネルギー約 70 kJ/molであるが、 LiOH が存在しない場合はextrinsic 領域となり、前者より後者の拡散係数が大きくなる場合がある。
- (8) この推論に従えば、 Li_2O を中性子照射したときのトリチウム放出は、低温では試料を乾燥した方が速く、高温においては逆になる。また、 Li_2O に少量の MgO , BeO , LiF などを固溶させることも、トリチウム放出を促進する上で有効と思われる。

謝 辞

NMRについて核融合研究部小幡部長、東洋大学、松尾徹氏に御教唆頂きました。また、単結晶試料について燃料工学部野田健治氏、ペレットについて三菱原子力(株)久保田正、秋山博明両氏に御助力頂きました。以上の方々に深く感謝致します。

References

- 1) D.Guggi, H.R.Ihle and U.Kurtz, "Tritium Release from Neutron Irradiated Lithium-Aluminum Oxides," Proc. 9th Symp. on Fusion Tech., Garmisch-Partenkirchen (FRG), June 14-18, 1976, Pergamon Press, 337-344.
- 2) H.Kudo and K.Okuno, "Kinetic Studies of the Tritium Release Process in Neutron Irradiated Li_2O and LiOH ," J. Nucl. Mater., 101, 38, (1981).
- 3) R.H.Wiswall and E.Wirsing, "The Removal of Tritium from Fusion Reactor Blanket," BNL-50748, (1977).
- 4) 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), Sept. 10-21, 1979.
- 5) H.Katsuta, S.Konishi and H.Yoshida, "Solubility and Diffusivity of Hydrogen in Li_2O Pellets," submitted to J. Nucl. Mater.
- 6) 大野英雄, 小西哲之, 野田健治, 竹下英文, 勝田博司, 吉田浩, 渡辺斉, 松尾徹, " Li_2O , Li_2SiO_3 および LiAlO_2 におけるリチウムの動きとトリチウム挙動との関連," JAERI-M 82-164, (1982).
- 7) K.Compaan and Y.Haven, "Correlation Factors for Diffusion in Solids Part 2 : Indirect Interstitial Mechanism," Trans. Faraday Soc., 54, 1498, (1958).
- 8) A.B.Lidiard, "Ionic Conductivity," Handbuch der Physik, vol.XX, Springer-Verlag, Berlin, 246, (1957).
- 9) Y.S.Oei and H.Richtering, "Kernresonanz-Untersuchungen zur Diffusion der Kationen in Li_2O ," Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 80, 1007, (1976).
- 10) I.Sindo, S.Kimura, K.Noda, T.Kurasawa and S.Nasu, "Growth of Li_2O Single Crystal by the Floating Zone Method," J.Nucl. Mater. 79, 418, (1979).

- 11) Tritium Engineering Laboratory, "Fabrication and Inspection of Sintered Li_2O Pellets," (private communication in JAERI), (1981).
- 12) Y.Oishi, Y.Kamei, M.Akiyama and T.Yanagi, "Self-Diffusion Coefficients of Lithium in Lithium Oxide," J. Nucl. Mater., 87, 341, (1979).
- 13) R.M.Biefeld and R.T.Johnson Jr., "Ionic Conductivity of Li_2O -Based Mixed Oxides and the Effects of Moisture and LiOH on Their Electrical and Structural Properties," J. Electrochem. Soc., 126, 1, (1979).
- 14) K.Ando, Y.Oishi and T.Yoneda, "Determination of Oxygen Self-diffusion Coefficient in Polycrystalline Li_2O by Gas-Phase Analysis," J. Nucl. Sci. Technol., 17(4), 269, (1980).
- 15) G.J.Janz, "Molten Salt Handbook," Academic Press Inc., New York, (1967).
- 16) 吉田浩, 小西哲之, 竹下英文, 倉沢利昌, 渡辺斉, 成瀬雄二, "ヘリウム気流中水分の酸化リチウムペレットの吸着特性," JAERI-M 82-194, (1982).
- 17) K.T.Scott and L.L.Wassell, "Diffusional Release of Tritium from Irradiated BeO ," Proc. Br. Ceram. Soc., 7, 375, (1967).
- 18) J.V.Cathcart, R.A.Perkins, J.B.Bates and L.C.Manley, "Tritium Diffusion in Rutile(TiO_2)," J. Appl. Phys., 50(6), 4110, (1979).
- 19) S.Nasu, T.Tanifuji, K.Noda, M.Issiki, Y.Kaneda, T.Miyauchi and M.Aizawa, "A Preliminary In-Pile Test of Tritium Release from Li_2O Pellets," J. Nucl. Mater., 101, 220, (1981).
- 20) H.Kudo, "The Rates of Thermal Decomposition of $\text{LiOH}(s)$, $\text{LiOD}(s)$ and $\text{LiOT}(s)$," J. Nucl. Mater., 87, 185, (1979).

APPENDIX 点欠陥の平衡濃度

絶対零度以外の温度にある結晶は、熱力学的に固有の欠陥を持つ。これは、欠陥生成のエネルギー ΔH 、結晶の自由エネルギー変化を ΔG とすると、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ であるため、欠陥生成によるエントロピーの増加 ΔS の効果として理解される。欠陥の熱力学的平衡濃度は、温度 T における ΔG の値を欠陥数 N_v の関数として求め、 ΔG を極小とする N_v の値から求められる。

本文中に述べたように Li_2O 結晶においては Li^+ の配位数が少なく、格子をほとんど歪ませずに格子間へ移動できるため、フレンケル欠陥が圧倒的に優勢となる。言い換えれば、欠陥生成エネルギーとしては Li^+ の格子点から格子間への移動に要する E_f' が最も小さい。 Li^+ イオン一個についての移動エネルギーを E_f' (1 mol では E_f) とすると、欠陥生成の ΔH は $N_v E_f'$ となる。

一方、エントロピー項 ΔS は、欠陥による結晶のランダム化、つまり Li^+ イオンの分配数から求められる。 Li^+ 格子点数を N_{Li} とすると格子間位置は anti-fluorite 結晶では $\frac{1}{2} N_{\text{Li}}$ である。 N_v 個の空孔の分配数 w は、

$$w = \frac{N_{\text{Li}}!}{(N_{\text{Li}} - N_v)! N_v!}$$

N_v 個の Li^+ イオンの格子間位置への分配数 w' は、

$$w' = \frac{\frac{1}{2} N_{\text{Li}}!}{\left(\frac{1}{2} N_{\text{Li}} - N_v\right)! N_v!}$$

なので、 N_v 個のフレンケル欠陥生成にともなうエントロピー ΔS は、

$$\Delta S = k \ln w w' = k \left\{ \ln \frac{N_{\text{Li}}!}{(N_{\text{Li}} - N_v)! N_v!} + \ln \frac{\frac{1}{2} N_{\text{Li}}!}{\left(\frac{1}{2} N_{\text{Li}} - N_v\right)! N_v!} \right\}$$

となる。

欠陥生成の自由エネルギー変化 ΔG は、

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= N_v E_f' - kT \left\{ \ln N_{\text{Li}}! + \ln \frac{1}{2} N_{\text{Li}}! - \ln (N_{\text{Li}} - N_v)! - \ln N_v! \right. \\ &\quad \left. - \ln \left(\frac{1}{2} N_{\text{Li}} - N_v \right)! - \ln N_v! \right\} \end{aligned}$$

この値を最小にする N_v を求めるので、 N_v で微分して0とおくと、

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta G}{\partial N_v} &= E_f' - kT \frac{\partial}{\partial N_v} \left\{ -\ln (N_{\text{Li}} - N_v)! - \ln \left(\frac{1}{2} N_{\text{Li}} - N_v \right)! - 2 \ln N_v! \right\} \\ &= 0 \end{aligned}$$

スターリングの近似式 $\ln N! = N \ln N - N$ を用いて、

$$\begin{aligned}
E'_f &= -kT \frac{\partial}{\partial N_v} \left\{ (N_{Li} - N_v) \ln(N_{Li} - N_v) - (N_{Li} - N_v) \right. \\
&\quad \left. + \left(\frac{1}{2} N_{Li} - N_v\right) \ln\left(\frac{1}{2} N_{Li} - N_v\right) - \left(\frac{1}{2} N_{Li} - N_v\right) \right. \\
&\quad \left. + 2 N_v \ln N_v - 2 N_v \right\} \\
&= -kT \ln \frac{(N_{Li} - N_v) \left(\frac{1}{2} N_{Li} - N_v\right)}{N_v^2}
\end{aligned}$$

N_v が N_{Li} に比べて小さいときは,

$$E'_f = -kT \ln \frac{1}{2} \left(\frac{N_{Li}}{N_v}\right)^2$$

となるので、欠陥濃度を表わす式として,

$$\frac{N_v}{N_{Li}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp \frac{-E'_f}{2kT}$$

が得られる。(1)式は活性化エネルギーに 1 mol 当りの値 E_f を用いたものである。

この式は、 E'_f の値を一定として計算されている。したがって、より厳密な扱いのためには E_f の温度変化や、欠陥の相互作用などが考慮される必要がある。しかし、比較的低い濃度範囲と狭い温度範囲を扱う本報告には十分であろう。

Table 1 Preparations of Li_2O Samples.

I. Single Crystal.

- 1) Powder : Cerac/Pure Inc. made
- 2) Hydrostatic press : 2 ton/cm^2 , 10mm o.d., 100mm long
- 3) Sintering : in vacuum, 1100°C , 4hrs
- 4) Floating-zone melting : infrared imaging furnace
- 5) Annealing : in vacuum, 900°C , 2hrs .

II. Sintered Pellet

- 1) Powder : Cerac/Pure Inc. made
- 2) Agglomeration
- 3) Hydrostatic Press : 4 ton/cm^2 , 5mm o.d., 5mm long
- 4) Heat treatments for degassing : in vacuum, 100°C - 1hr,
 450°C - 2hrs, 750°C - 2hrs
- 5) Sintering : in vacuum, 1200°C , 2hrs.

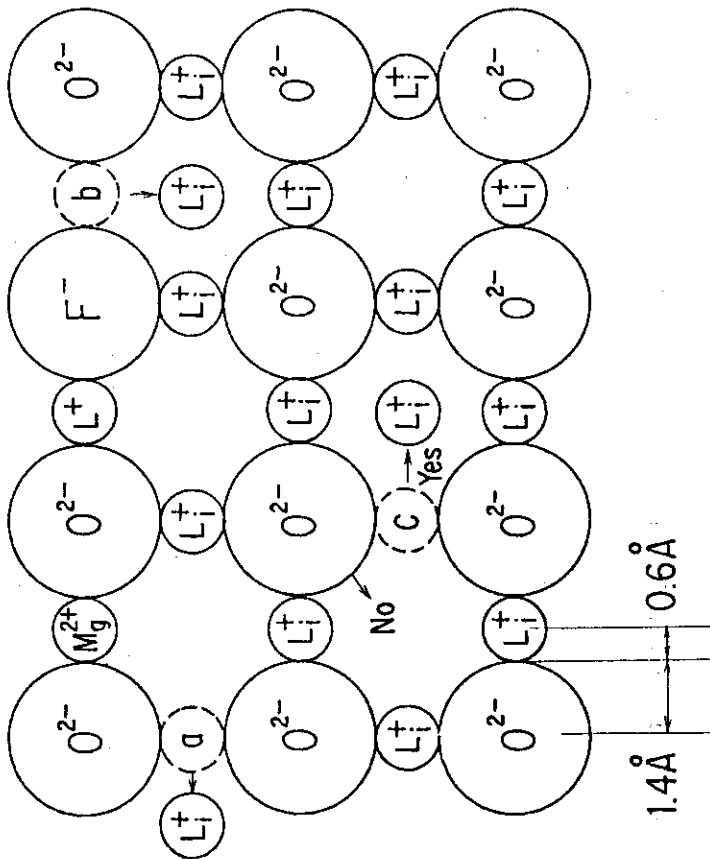
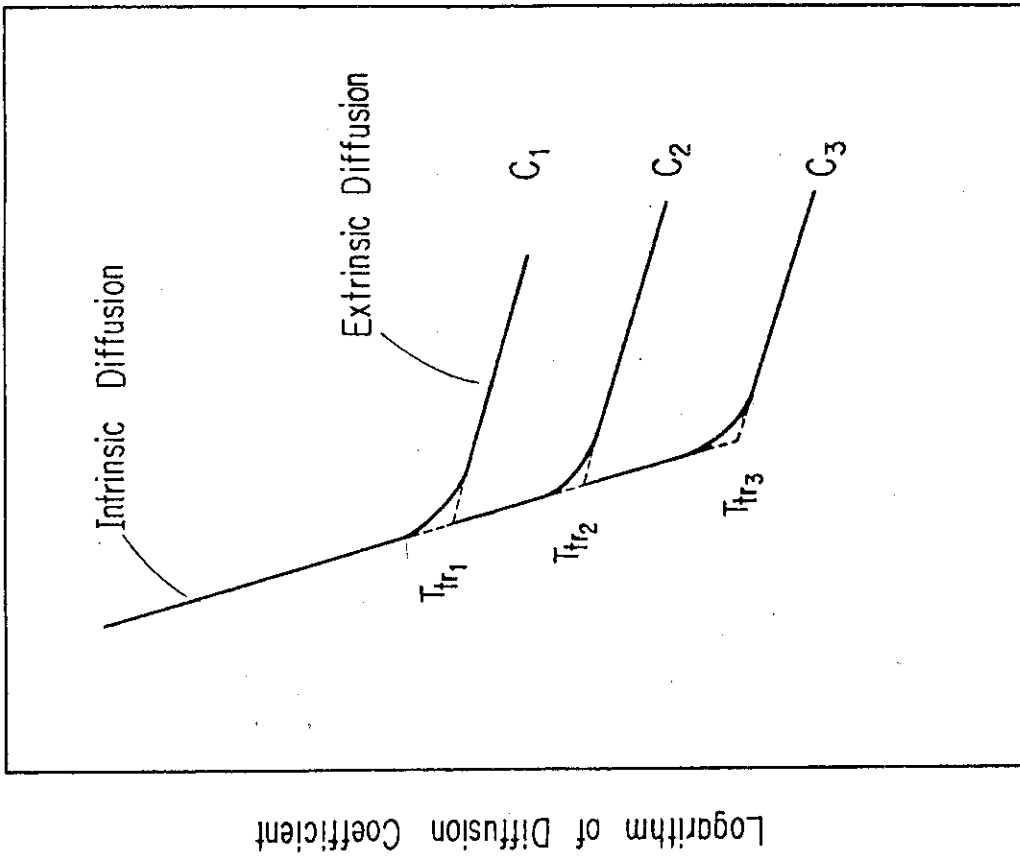


Fig.1
Schematic of Frenkel-type Defect introduced by (a) Mg^{2+} impurity, (b) F^- impurity and (c) thermodynamical process. Lithium ions easily move to interstitial position while oxygen ions cannot.



Reciprocal Temperature

Fig.2
Ideal temperature variation of diffusion coefficient. Extrinsic diffusion depends on the impurity concentrations C_1, C_2 and C_3 ($C_1 > C_2 > C_3$).

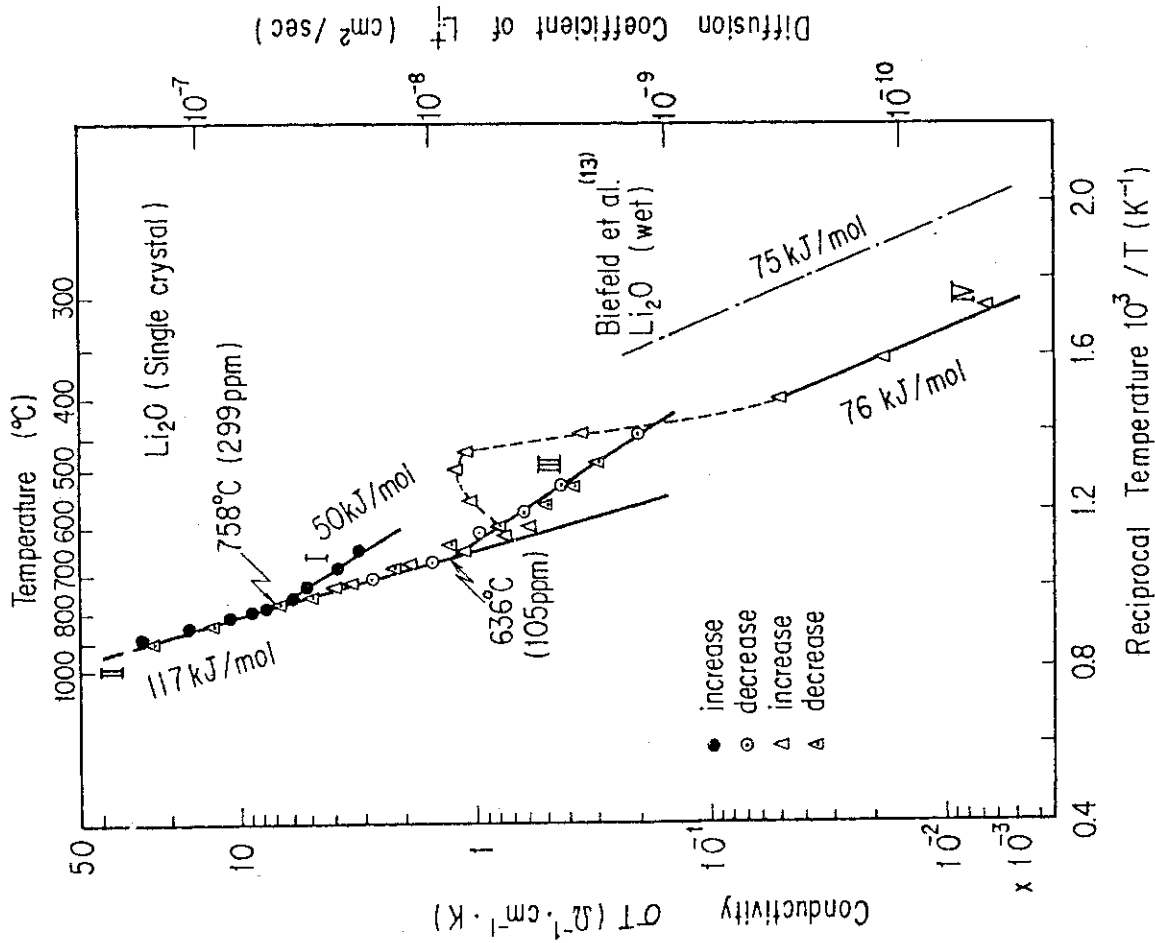


Fig.4 Ionic conductivity for Li_2O single crystal as a function of reciprocal temperature.

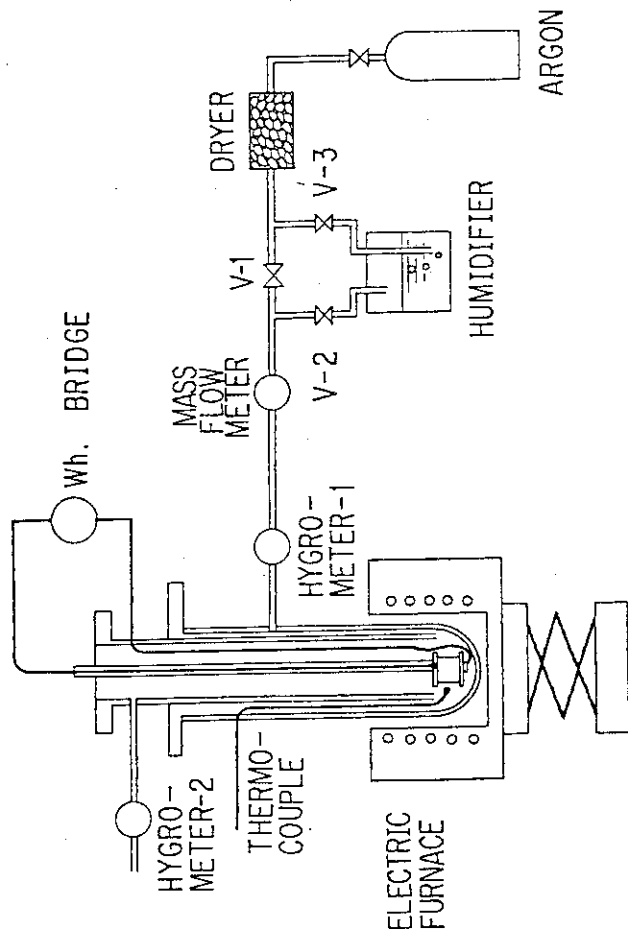


Fig.3 Arrangement of experimental apparatus.

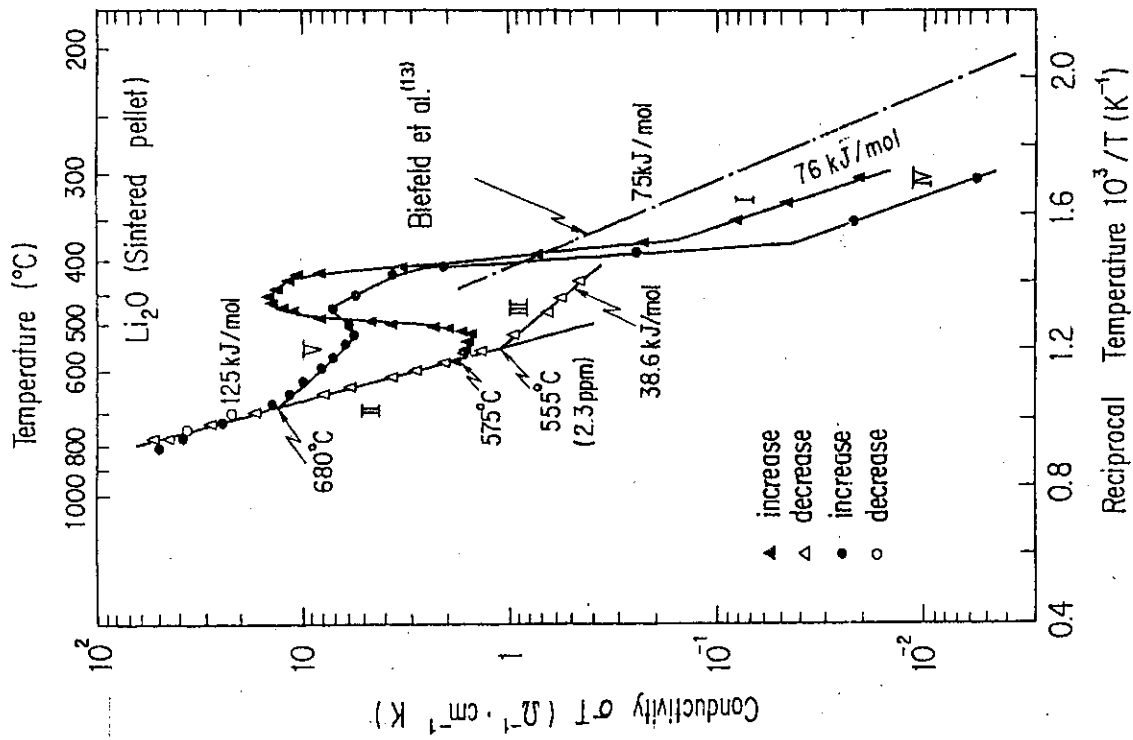


Fig.5 Self diffusion coefficient of Li obtained from conductivity in comparison with the data reported by Biefeld et al. (12), Oishi et al. (11). Diffusion of oxygen by Ando et al. (13) are also referred.

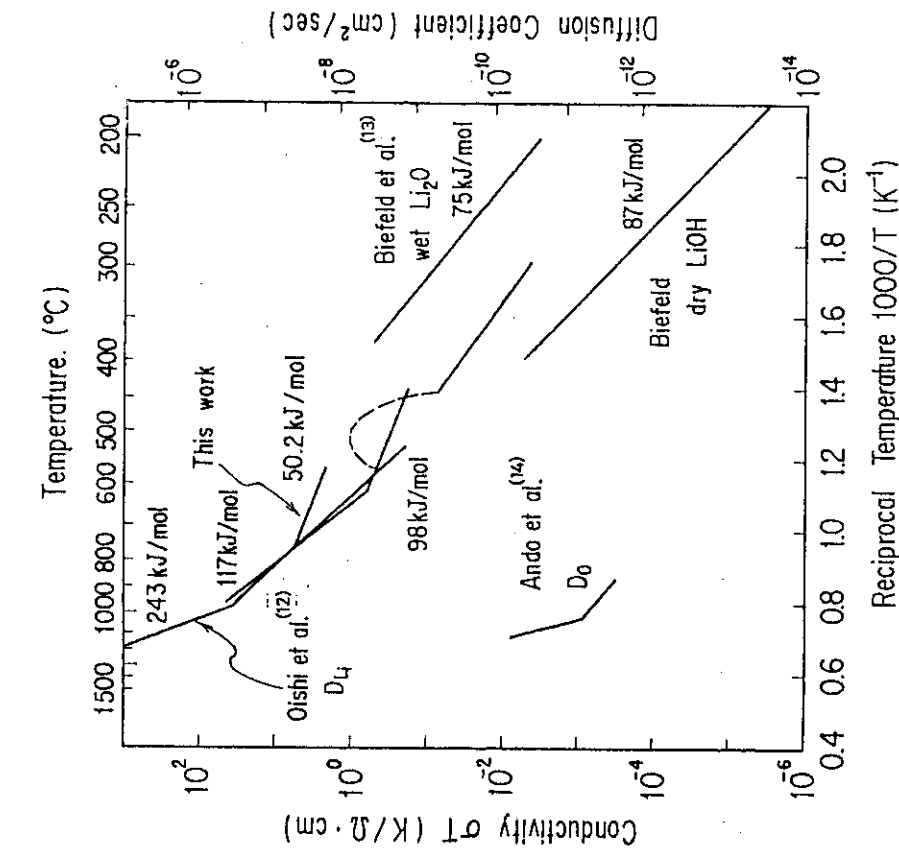


Fig.6 Ionic conductivity for Li₂O sintered pellet.

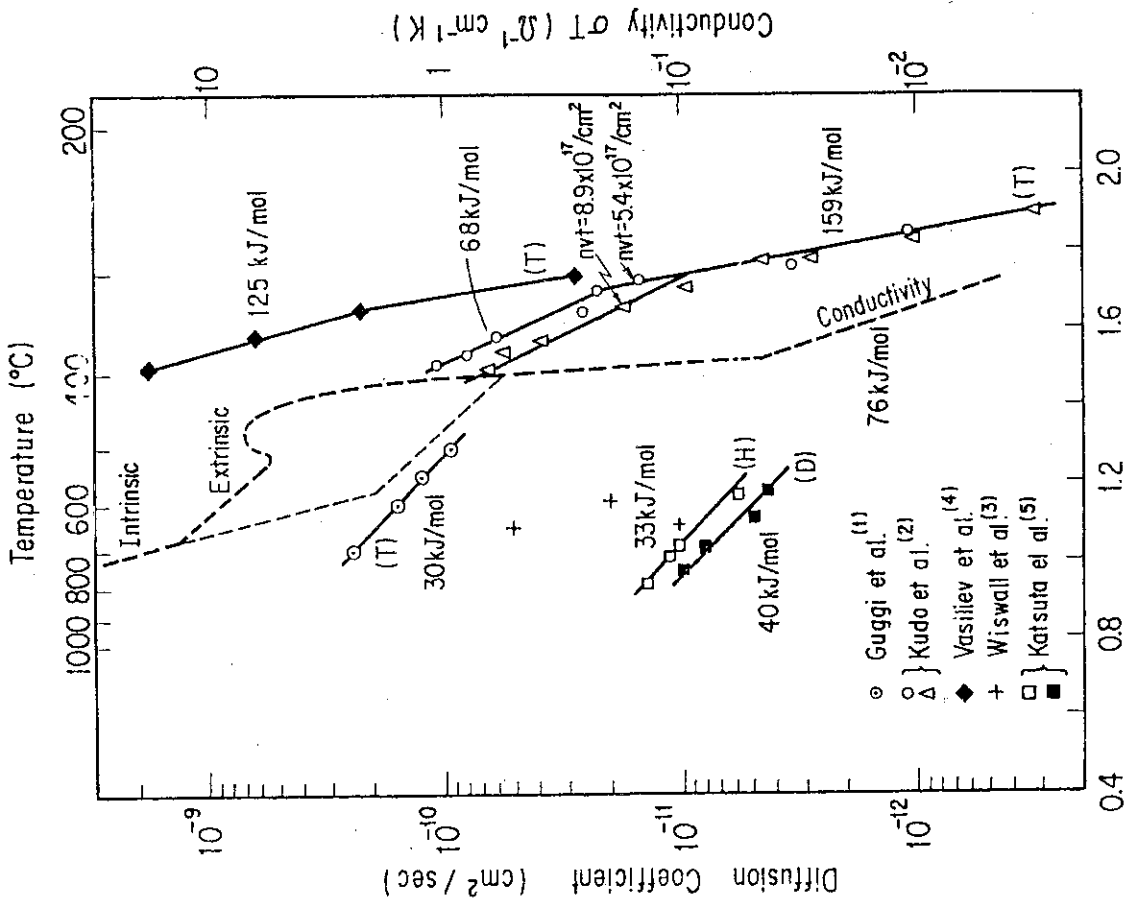


Fig.8 Reported diffusion coefficients of hydrogen, deuterium and tritium in Li₂O in comparison with the behavior of conductivity.

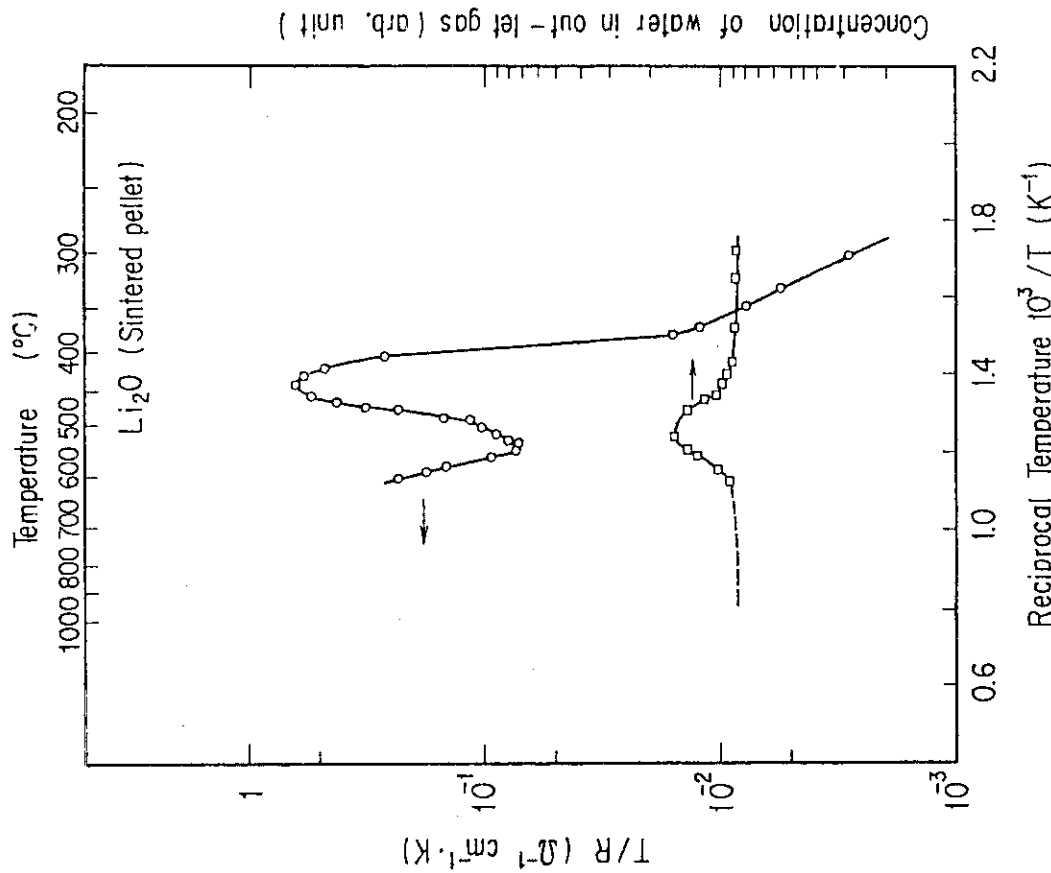


Fig.7 The relation between conductivity variation for wet Li₂O pellet during increasing of temperature and concentration of water in Ar carrier.

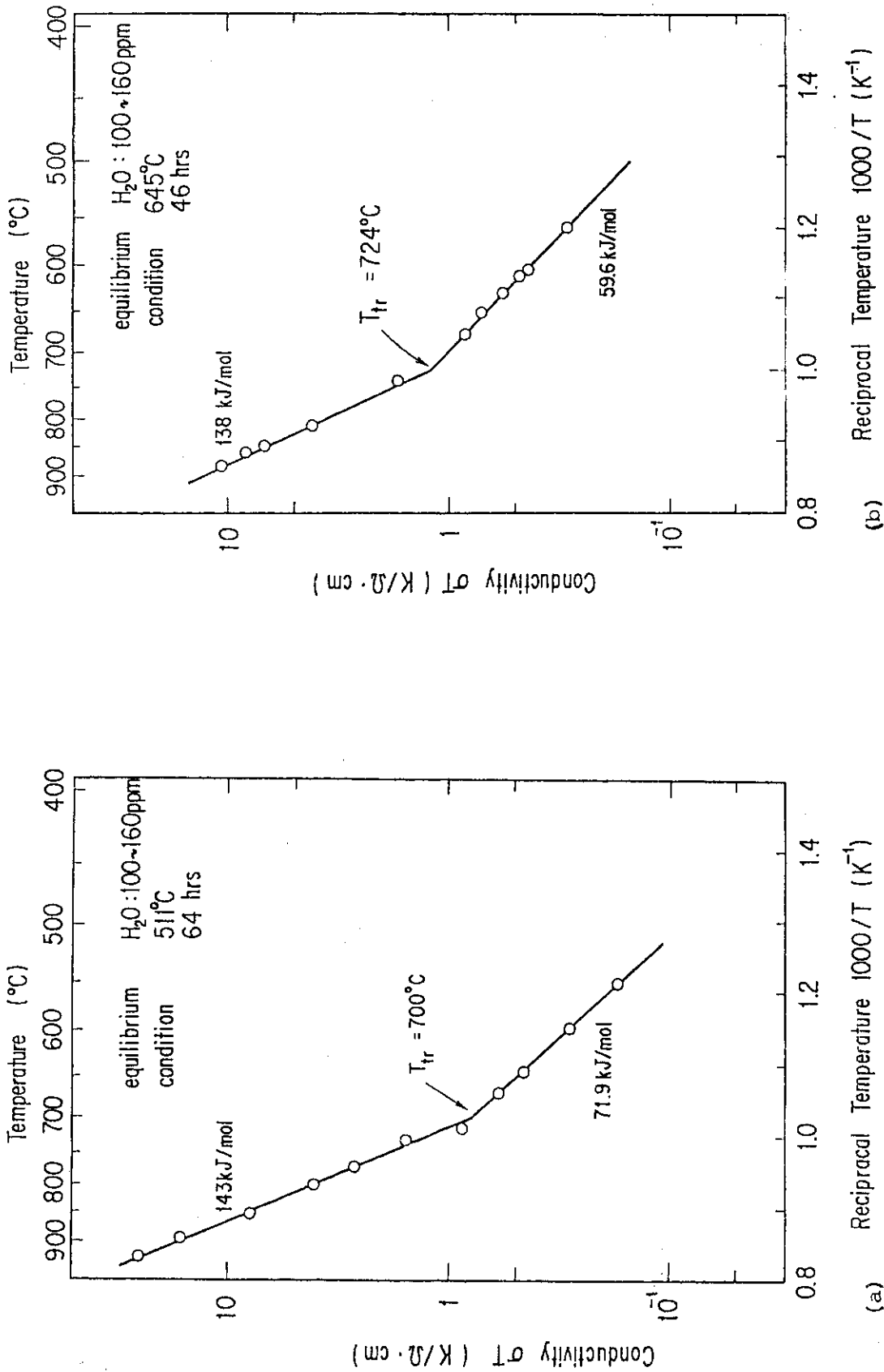


Fig.9 Transition temperatures between intrinsic and extrinsic regions of conductivity for the Li_2O pellet equilibrated with humidity of 100 - 160ppm at (a) $511^\circ C$ for 64hrs, (b) $645^\circ C$ for 46hrs and (c) $922^\circ C$ for 5hrs.

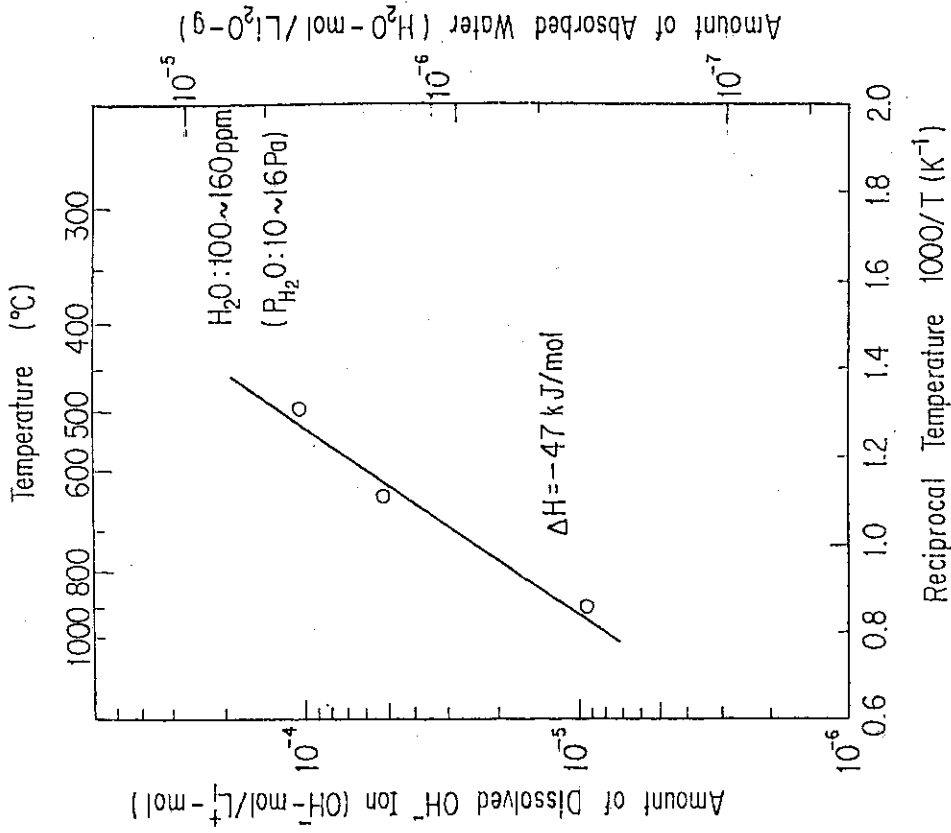


Fig.10 Amount of dissolved OH⁻ ion estimated from Figs.9 vs. equilibration temperature.

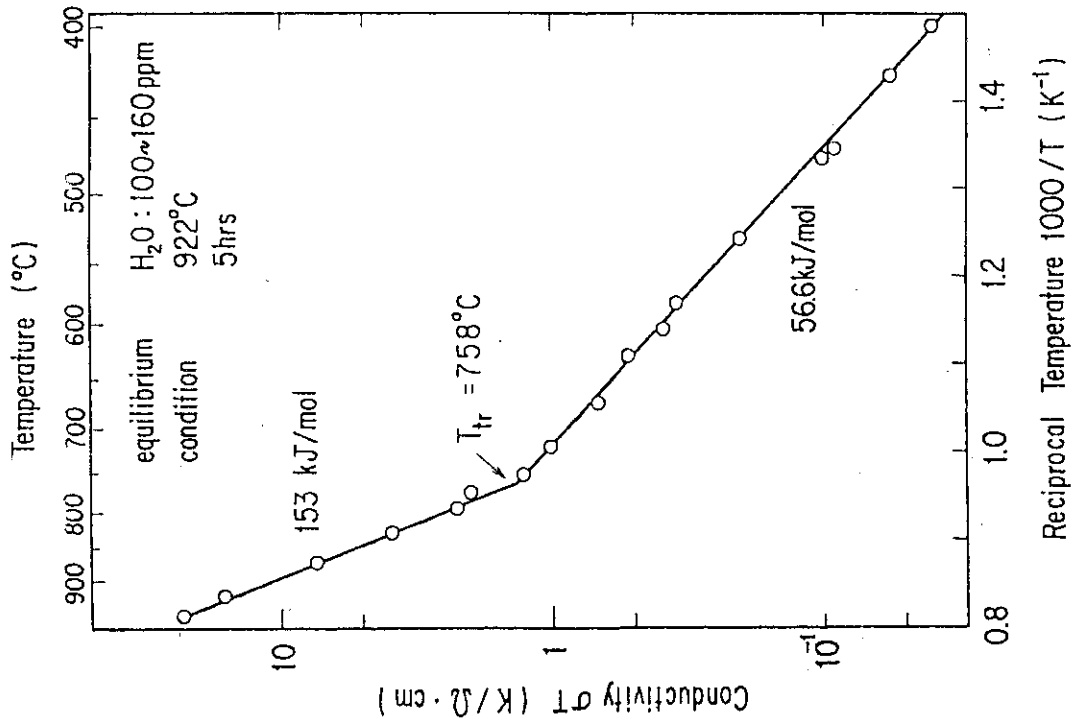


Fig. 9 (c)