

過定比メタチタン酸リチウムの蒸発反応の熱力学的評価

Thermodynamic evaluation of vapor reactions over hyper-stoichiometric lithium metatitanate

*向井 啓祐^{1,3}, 安本 勝², 寺井 隆幸³

¹京都大学, ²富士山環境研究センター, ³東京大学

先進固体増殖材として、過定比メタチタン酸リチウム $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ 微小球の開発が進められている。過程比組成 ($\text{Li}/\text{Ti} > 2$) では Li 密度が増加する一方、高温での Li 種の蒸発反応など、化学挙動が大きく変化する。蒸発による Li 損失は増殖材の燃料生産性能や構造材の腐食に影響を及ぼすと考えられる。本研究では、雰囲気制御可能なクヌーセンセル高温質量分析計によって平衡蒸気圧の測定を実施した。得られた蒸発反応の平衡定数から蒸発反応のエンタルピー変化や活量を評価し、温度分布を持ったブランケット中の Li 含有蒸気種の分圧を評価した。

キーワード：核融合、ブランケット、固体増殖材、蒸気圧、熱力学

1. 緒言

固体増殖材微小球は核融合ブランケット内、つまり高温還元雰囲気環境下で、数年間使用される。炉の燃料自給性の観点から、ブランケット内部での Li 損失量の予測が不可欠であるが、必要となる熱力学諸量はこれまで明らかにされていない。本研究では、クヌーセンセル質量分析法により、過程比メタチタン酸リチウムの熱力学諸量を測定した。

2. 研究方法

雰囲気制御可能なクヌーセンセル質量分析計を用い、試料から生じる蒸気圧の測定を行った。ゾルゲル法とエマルジョン法で製造された Li_2TiO_3 と $\text{Li}_{2.12(2)}\text{TiO}_{3+y}$ の微小球を用いた。実験前には融点と蒸気圧が既知の銀標準試料を用いて試料温度を校正し、装置定数を得た。

3. 結果と考察

重水素雰囲気下での $\text{Li}_{2.12}\text{TiO}_{3+y}$ の蒸気圧測定結果を示す (図 1a)。得られた平衡蒸気圧から、蒸発反応におけるエンタルピー変化、平衡定数及び活量の温度依存性が得られた。Li を含む蒸気種が $\text{Li}_{(g)}$ と $\text{LiOD}_{(g)}$ であったことから $p_{\text{Li}}^{\text{total}} = p_{\text{Li}} + p_{\text{LiOD}}$ と定義し、 $p_{\text{Li}}^{\text{total}}$ の温度依存性及び水蒸気分圧依存性を分析した (図 1b)。また、不均一温度分布を持つ円筒型体系での解析を実施し、Li 損失を低減する水蒸気分圧を明らかにした。

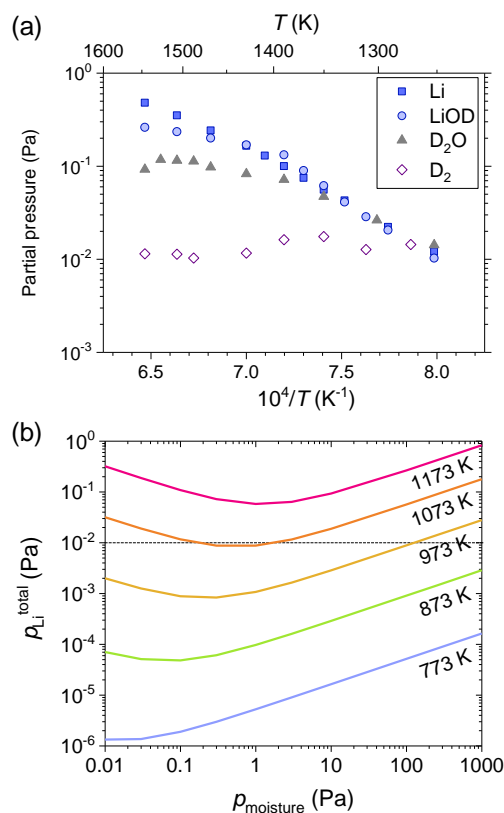


図 1 重水素環境における $\text{Li}_{2.12(2)}\text{TiO}_{3+y}$ の蒸気圧測定結果(a)、Li 蒸気種の分圧の温度と水蒸気分圧依存性(b)

*Keisuke Mukai^{1,3}, Masaru Yasumoto², Takayuki Terai³

¹Kyoto Univ., ²NPO Mount Fuji Research Station, ³The Univ. Tokyo