

令和 5 年 6 月 2 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02667

研究課題名（和文）量子ビームを用いた過酷事象下の軽水炉水化学技術確立のための基盤研究

研究課題名（英文）Fundamental studies on quantum beam-induced reaction processes under extreme conditions for establishing LWR water chemistry

研究代表者

室屋 裕佐（Muroya, Yusa）

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：40334320

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：軽水炉炉心は強い放射線環境にあり、冷却水の放射線照射に伴う水の改質は構造材料の応力腐食割れや放射能移行に直結するため、その環境把握と制御はプラントの健全性確保に必要不可欠である。炉心環境の直接計測は困難であり、基礎科学的な知見に基づく評価と状態予測が必要である。既往の研究から純水の放射線分解反応に関する知見は充実しつつあるが、高温高圧且つ高濃度溶質存在といった過酷条件下の放射線化学的知見は極めて断片的である。本研究では量子ビームを用いてそのような環境下における反応機構解明を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

量子ビーム照射による物質の改質やその反応メカニズムを把握することは、原子力プラントを長期にわたって健全に保つための技術を根本から支えるものである。また得られた知見は、原子力分野に留まらず、量子ビームを活用する様々な産業（ナノリソグラフィー工学や放射線医学など）にも波及するものであり学術的にも高い価値を有する。

研究成果の概要（英文）：In reactor core of nuclear water-cooled reactors, cooling water is exposed to strong radiation, and is decomposed to produce oxidative products which will initiate undesirable effects on the structural materials such as SCC and transportation of radioactivity. Therefore, it is indispensably important to understand and control the chemical environment for long-term sustainability. Since direct measurement of the core environment is difficult, assessment based on abundant fundamental knowledge are necessary. Although some radiation chemical studies have been carried out for pure or dilute solutions, those studies have not been investigated yet under severe conditions (such as high temperature, high pressure, containing concentrated solutes). In this study, the reaction mechanism under such conditions was elucidated by using quantum beams.

研究分野：放射線化学

キーワード：高温高圧 放射線分解 量子ビーム ピコ秒時間分解分光 反応動力学計算

1. 研究開始当初の背景

軽水炉水化学は、軽水炉の血液とも言える冷却水を適切に管理することによって構造材料の腐食や溶出を制御し、プラントの健全性を維持する基幹技術である。特に、炉心の強い放射線環境 (~10 kGy/s) における水の改質は留意すべき最重要課題であり、压力容器の応力腐食割れやタービン建屋への放射能移行といった深刻な事象に深く関わる。水の放射線分解から生成する酸化性化学種(過酸化水素など)が支配的であり、これを即座に除去して還元性雰囲気につつことが極めて重要である。現行軽水炉(BWR, PWR)の通常稼働時で確立されている手法は冷却水への水素注入である。水素添加により、OHラジカル、水素原子、水和電子といった主要な水分解生成物の間で連鎖反応サイクルが形成され、過酸化水素濃度を ppb レベルまで著しく低減する。近年はこれに白金等の貴金属注入も組み合わせ、構造材料表面へ付着させることで過酸化水素の分解反応を更に促進させる手法も開発されつつある。炉心は強い放射線環境にあるため計測機器による実環境測定は困難であり、豊富な放射線化学的な基礎知見や数値計算に基づく評価と状態予測が必要である。先の福島第一原子力発電所の事故や浜岡原子力発電所 5 号機における海水流入事象に代表されるように、プラントが通常稼働時とは全く異なる水環境に晒される事象が現実として起こっており、あらゆる過酷な条件下における放射線化学を把握することが肝要である。既往の研究では、室温・大気圧といったマイルドな環境は比較的調べられているが、高温高压かつ溶質存在といった過酷な条件が重畳する環境はほとんど調べられていない。そのような反応系を素過程から把握し描像を確立することは、事故時・異常時における化学雰囲気の評価のみならずこれを基軸とした新たな水化学手法の創出や最適化にも繋がることを期待できる。

2. 研究の目的

高温高压かつ高濃度溶質存在といった過酷条件下の放射線化学的知見は極めて断片的である。その理由は明確であり、放射線化学反応で生成する電子、イオン、ラジカルは反応性が高い故に短寿命であり、高温・高濃度溶質条件下では更に反応が高速化することから、超高速時間分解能の装置が不可欠となり計測のハードルが極めて高いためである。本研究では、超短パルス電子線やフェムト秒レーザといった量子ビームを駆使し、高温高压溶液中に誘起される過渡反応を超高時間分解分光法により測定することによって反応機構を追求すると共に、これに基づく反応動力学計算コードも併せて開発し過酷事象下の放射線分解反応を体系化することを目的とする。

3. 研究の方法

量子ビーム照射によって生成する初期分解生成物は極めて高い反応性を有するため、ピコ秒・ナノ秒といった極めて短時間に反応を引き起こすため、高時間分解能を持った計測手法が極めて有効である。ナノ秒電子パルスと Xe フラッシュランプを照射源・分析光源とする Kinetic 法に基づくナノ秒分解能の計測手法に加え、ピコ秒電子パルスとフェムト秒レーザをそれぞれ照射源・分析光源とするポンププローブ方式に基づくピコ秒分解能の計測手法も用いた。特に、高温下の反応は室温下よりも極めて迅速に進行するため、より高時間分解能である後者の計測手法が重要である。試料はフロータイプの高圧セルにより高温高压に保持し(温度:室温~300 °C、圧力:大気圧~25 MPa)、分析光であるフェムト秒レーザは CaF₂ 結晶により白色化し、可視~近赤外領域の過渡吸収スペクトルをマルチチャンネル分光器(2048 ch、350~1100 nm)にて計測した。高濃度水溶液においては捕捉剤濃度を様々に変化させて測定を行う必要があるため、2種類の試料(純水および高濃度水溶液)を用意し、2台の HPLC ポンプで流速比を変えてミキシングすることで濃度を変化させた。光学ディレイによりピコ~マイクロ秒領域の過渡吸収を追跡し、収量(放射線化学収量: G 値)や反応ダイナミクス等のデータを取得した。また、スーパー拡散反応モデルに基づく反応動力学計算コードも構築し、実験で得られたデータと比較することによって放射線分解過程を体系化した。

4. 研究成果

(1) 高温・強塩基条件下の放射線分解過程

中性および強塩基性(pH=11.4)の条件において、室温から高温にわたる水のピコ秒パルスラジオリシス測定を行った。水和電子(e_{aq}⁻)のピコ秒~ナノ秒領域における時間依存収量(G 値(molec./100eV))を測定した結果を図1に示す。後者は腐食性が高い条件であり、このような条件下のビーム誘起反応はこれまで測定困難であったが、本研究において測定可能となった。

室温条件下においては、水和電子の時間挙動は2つのpHでほとんど同じであるが、高温ほど塩基性条件下の時間減衰が遅くなり、300 °Cでは明確な差が見られた。一方、これと並行してスーパー拡散反応モデルに基づく計算コードを構築し、実験結果との比較検討を行った(計算結果は図1の実線に示す)。実験結果を良好に再現することができ、これより水和電子に関わるスーパー素反応の寄与(ΔG molec./100 eV)を評価した。水和電子に関わる主な素反応としては、(1) e_{aq}⁻ + OH → OH⁻、(2) e_{aq}⁻ + H₃O⁺ → H + H₂O、(3) e_{aq}⁻ + H → H + OH⁻ といった反応が挙げられる。支配

的な素反応は、室温では両 pH において反応(1)であったが、高温ほど徐々に反応(2)の寄与が増大することが分かった。300 °C における上記反応(1)(2)(3)の ΔG (60 ps – 2 ns) は、中性条件下においては、それぞれ 0.34, 0.45, 0.074 であり、強塩基性条件下では反応(1)(3)の ΔG はほとんど変化しないが、反応(2)は 0.25 へ大きく減少した。OH⁻による H₃O⁺捕捉効果が大きくなるため、反応(2)が阻害されやすくなっているものと考えられる。以上から、高温下における両 pH 間の時間減衰の差は、この反応の変化に支配されていると考えられ、高温下の反応機構を考える上で反応(2)が最も重要となることが示された。

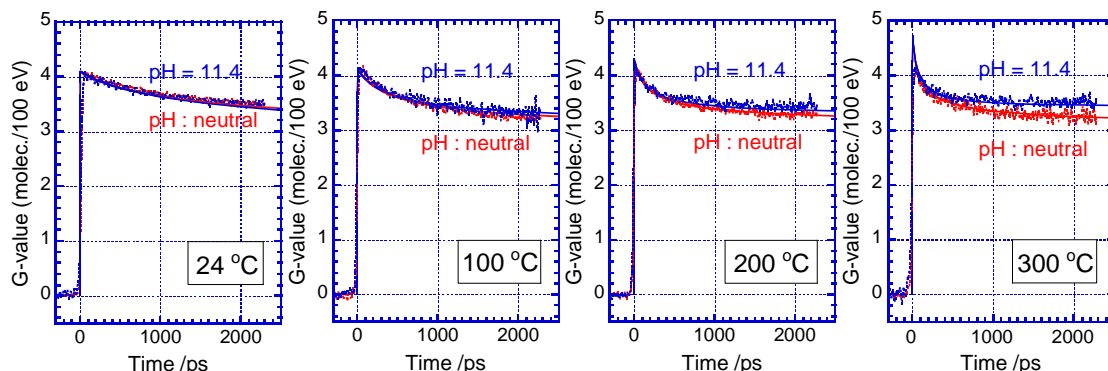


図 1 中性および強塩基性条件下における高温ピコ秒パルスラジオリシスと反応動力学計算：水和電子の時間依存収量（G 値）の評価。

(2) 高温・高濃度溶質存在下の放射線分解過程

高濃度溶質存在下の水溶液を用いて高温ピコ秒パルスラジオリシスを行った。試料に NaNO₃ 水溶液を用いた場合に、室温下における e_{aq}⁻の時間挙動を測定した結果を図 2 に示す。NO₃⁻濃度が増加すると、生成した e_{aq}⁻の減衰が速くなることに加え、ビームを照射した瞬間の e_{aq}⁻の初期生成量も顕著に減少することから、硝酸イオンは水和電子のみならずその前駆体も捕捉することが分かる。e_{aq}⁻の生存確率（硝酸イオンによる捕捉反応から逃れる確率）の NO₃⁻濃度依存性を調べた結果を図 3 に示す。生存確率は NO₃⁻濃度の増加と共に指数関数的に減少している。生存確率を 37 % (= 1/e) に低下させる捕捉剤濃度で定義される C₃₇ を評価した結果、0.32 M (室温) であった。同様の捕捉剤濃度依存性を高温条件下でも行った結果を図 3 に合わせて示す。C₃₇ は 65 °C で 0.35 M、100 °C では 0.42 M と、高温ほど増加する傾向が見られた。これは異なる電子捕捉剤を用いた場合も同様で、アセトンを用いた場合の C₃₇ は、室温で 1.1 M、65 °C で 1.3 M、100 °C で 1.5 M であった。電子前駆体に対し、捕捉反応と溶媒和（捕捉剤からの逃散）は競争反応の関係にある。高温ほど後者の割合が大きくなることから、捕捉から逃れて溶媒和に至りやすく、即ち電子の溶媒和は高温ほど高速化するものと考えられる。

同じ電子捕捉剤（アセトン）で異なる溶媒（1-プロパノール）の場合、C₃₇は室温で C₃₇ = 0.19 M、100 °C で C₃₇ = 0.29 M であった。温度依存性は共通であり、C₃₇はいずれの温度でも水の方が 5 ~ 6 倍程度大きい。緩和過程のどの段階で効率的な捕捉が行われているかは現段階では不明であるが、水中の溶媒和過程がそれだけ速いことを示唆している。高温下の量子ビーム誘起反応の物理化学的な過程に関する初めての知見を得ることができた。

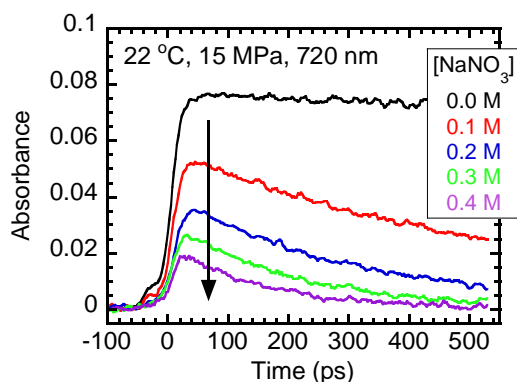


図 2 室温下における高濃度硝酸ナトリウム水溶液のピコ秒パルスラジオリシス：様々な溶質濃度における水和電子の時間挙動

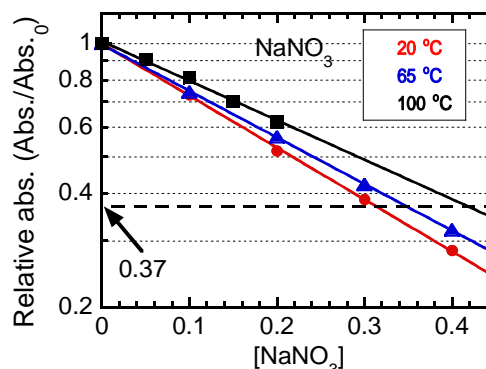


図 3 様々な温度における電子前駆体の生存確率（硝酸イオンとの反応から逃れて溶媒和に至る確率）

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ikeuchi, Kengo, Muroya Yusa, Ikeda Takuya, Komuro Yoshitaka, Kawana Daisuke, Kozawa Takahiro	4. 巻 60
2. 論文標題 Study on radical dianions of carboxylates used as ligands of metal oxide nanocluster resists	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 76503
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac06db	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yi Wang, Jialiang Chen, Lan Wang, Hanqin Weng, Zhihao Wu, Limin Jiao, Yusa Muroya, Shinichi Yamashita, Sheng Cheng, Fuhai Li, Hongbing Chen, Wei Huang, Mingzhang Lin	4. 巻 47
2. 論文標題 Gamma-Radiation synthesis of ultrasmall noble metal (Pd, Au, Pt) nanoparticles embedded on boron nitride nanosheets for high-performance catalysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Ceramics Int.	6. 最初と最後の頁 26963-26970
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2021.05.327	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Sunuchakan Sanguanmith, Jintana Meesungnoen, Yusa Muroya, Jean-Paul Jay-Gerin	4. 巻 99
2. 論文標題 Scavenging of "dry" electrons prior to hydration by azide ions: effect on the formation of H-2 in the radiolysis of water by Co-60 gamma-rays and tritium beta-electrons	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Can. J. Chem.	6. 最初と最後の頁 881-889
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1139/cjc-2020-0504	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Tomoe Otsuka, Yusa Muroya, Takuya Ikeda, Yoshitaka Komuro, Daisuke Kawana and Takahiro Kozawa	4. 巻 61
2. 論文標題 Decarboxylation efficiency of carboxylic acids as ligands of metal oxide nanocluster resists upon gamma-ray irradiation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 36503
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac4b43	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Yusa Muroya
2. 発表標題 Study on beam-induced transient reaction process of carboxylic acids used as ligands of metal oxide nanocluster resists
3. 学会等名 International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomoe Otsuka, Yusa Muroya, Takahiro Kozawa, Takuya Ikeda, Yoshitaka Komuro, Daisuke Kawana
2. 発表標題 Decarboxylation and polymerization processes of metal resist ligands
3. 学会等名 International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 室屋裕佐、和田陽一、橘正彦、石田一成、清水亮介、古澤孝弘
2. 発表標題 トラック拡散モデル計算による高温水の中性子ラジオリシス初期過程の研究
3. 学会等名 日本原子力学会2021年秋の大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大塚友恵、室屋裕佐、古澤孝弘、池田卓也、小室嘉崇、川名大助
2. 発表標題 メタルレジスト配位子の放射線誘起反応過程の解明
3. 学会等名 日本原子力学会2021年秋の大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木晶大、遠藤洋一、稲垣八穂広、有馬立身、室屋裕佐、松村達郎、石井克典、川口浩一
2. 発表標題 MA分離変換技術の有効性向上のための柔軟な廃棄物管理法の実用化開発 (37)高レベル廃棄物顆粒体の概念仕様
3. 学会等名 日本原子力学会2021年秋の大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 室屋裕佐、石田一成、和田陽一、清水亮介、古澤孝弘
2. 発表標題 パルスラジオリシス法による有機物フリーな白金水溶液中におけるナノ粒子形成過程(4)
3. 学会等名 日本原子力学会2022年春の大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 島岡桃子、上野左京、板倉左奈、後藤颯太、橋本真一、室屋裕佐、堤内要
2. 発表標題 酸化鉄微粒子存在下の水の放射線分解による発電
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yusa Muroya, Akihiro Suzuki and Yoichi Endo
2. 発表標題 Gamma radiolysis study on solid nitrate calcines of reprocessing liquid waste for flexible nuclear waste management
3. 学会等名 8th Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kengo Ikeuchi, Tomoe Otsuka, Yusa Muroya, Takahiro Kozawa, Takuya Ikeda, Yoshitaka Komuro and Daisuke Kawana
2. 発表標題 Study on Primary Process of Beam-Induced Reaction of Metal Resist Ligands
3. 学会等名 33rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 池内健吾、大塚友恵、室屋裕佐、古澤孝弘、池田卓也、小室嘉崇、川名大助
2. 発表標題 メタルレジスト配位子のビーム誘起反応初期過程の解明 (2)
3. 学会等名 日本原子力学会2020年秋の大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 室屋裕佐、稲垣八穂広、有馬立身、鈴木晶大
2. 発表標題 MA分離変換技術の有効性向上のための柔軟な廃棄物管理法の実用化開発 (29)HLW顆粒体の長期貯蔵時の化学安定性評価
3. 学会等名 日本原子力学会2020年秋の大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木晶大、遠藤洋一、深澤哲生、室屋裕佐、松村達郎、稲垣八穂広、有馬立身
2. 発表標題 MA分離変換技術の有効性向上のための柔軟な廃棄物管理法の実用化開発 (27)優れた全体システムのための顆粒体焼温度の選定
3. 学会等名 日本原子力学会2020年秋の大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	山下 真一 (Yamashita Shinichi) (20511489)	東京大学・大学院工学系研究科・准教授 (12601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------