

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 30 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760677

研究課題名（和文）水化学における放射線誘起ラジカルの水・固体酸化物界面での
特異な反応過程の解明研究課題名（英文）Study on the reactions of the radicals from water radiolysis
at the interface between water and solid oxides

研究代表者

熊谷 友多（KUMAGAI YUTA）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究員

研究者番号：70455294

研究成果の概要（和文）：水溶液中の放射線誘起反応に対する固体酸化物共存の影響について、放射線照射によるクロムの還元、水素・過酸化水素の生成を調べ、OH ラジカルによる酸化反応が固体酸化物の共存により抑制されることを見出すとともに、ナノサイズのシリカコロイドを試料として、この OH ラジカルの反応を抑制する影響を時間分解で観測することに成功した。

研究成果の概要（英文）：

The effects of solid ceramic oxides on the radiation-induced reactions in aqueous solutions were studied. The reduction of dichromate ion in the presence of silica gel and the production of hydrogen and hydrogen peroxide in the presence of zeolites were investigated using \cdot -radiolysis technique. Based on the results, inhibition of the oxidation by hydroxyl radical was proposed as an important effect of oxides on the radiation-induced reaction. Moreover, the inhibition of the reaction of hydroxyl radical was observed in aqueous solution of nano-sized colloidal silica directly by time-resolved absorption spectroscopy using pulse-radiolysis technique.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,600,000	780,000	3,380,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学、原子力学

キーワード：同位体・放射線化学、界面反応

1. 研究開始当初の背景

原子炉水化学における重要性や、放射性廃棄物の処理・処分におけるガス蓄積による安全上の懸念を背景として、固体酸化物の共存により水の放射線分解に由来する水素が増加する現象が注目を集めてきた。

固体酸化物共存の効果については、これまで

放射線による水分解とラジカルの発生量に対する影響や、反応後の最終生成物量に対する影響についての研究がなされてきた。しかし、この始点と終点を結ぶラジカル反応については、理解が不十分であった。

そのため、水と固体酸化物との界面における水分解ラジカルの反応挙動を明らかにする

ことにより、水と固体酸化物とが共存する状況での放射線効果について、より本質的な理解を得ることができると期待される。

2. 研究の目的

固液共存下、特に原子力工学における水化学に重要な意味を持つ水と固体酸化物との共存下において、界面での放射線誘起反応を理解するために、以下の3項目を明らかにすることを目的とした。

(1) 界面反応の特性

固体酸化物の添加効果を考える上で注目すべき水分解ラジカルを明らかにするとともに、固体酸化物の共存により影響される反応の時間スケールを明らかにする。

(2) 界面での水分解ラジカルの反応過程

酸化物共存下での水分解ラジカルの反応を時間分解で観測する。これにより、水分解ラジカルの界面での反応挙動を調べ、放射線により誘起される反応過程に対する酸化物共存の影響を明らかにする。

(3) 界面を利用した放射線誘起反応の制御可能性

原子力工学および放射線利用における意義と界面反応の特性とを考慮し、重要な放射線誘起反応を選定し、定常照射実験によって詳細に条件を検討し、界面を利用することによって放射線誘起反応を制御する可能性を探る。

3. 研究の方法

(1) 界面反応の特性を明らかにするため、二クロム酸イオンの放射線誘起還元反応をプローブとして、シリカゲルの添加効果を調べた。水分解ラジカルとの反応性の高い過塩素酸銀もしくは t -ブタノールをラジカル捕捉剤として添加した二クロム酸カリウムの水溶液にシリカゲルを加え、 γ 線照射を行い、二クロム酸イオンの還元収量を測定した。二クロム酸イオン還元収量のシリカゲル添加量、ラジカル捕捉剤濃度に対する依存性からシリカゲル共存下におけるラジカル反応過程とその反応が進行する時間スケールを推定した。

(2) 界面での水分解ラジカルの反応挙動を明らかにするため、酸化物共存下でのラジカル反応を時間分解で測定した。そのために、ゾルゲル法によりナノサイズのシリカコロイド水溶液試料を調製し、加速器からの短パルス電子線の照射により瞬間的に水を分解し、続いて進行するラジカルの反応を吸収分光法により測定した。この方法により、シリカコロイド水溶液中でのラジカルの反応挙

動を直接観測するとともに、ラジカル捕捉剤としてフェロシアン酸カリウムを添加し、水分解ラジカルとフェロシアン酸イオンとの反応へのシリカコロイドの影響を調べた。

(3) 福島第一原子力発電所事故で発生した放射性汚染水の処理のためゼオライト吸着剤が用いられたことを踏まえて、水とゼオライトとの共存下における放射線分解と水素および過酸化水素の生成を、原子力工学における重要な放射線誘起反応として選定した。純水もしくはラジカル捕捉剤の水溶液とゼオライトとの混合物を広範囲の固液比に調製した試料に γ 線を照射した。照射による水素および過酸化水素の生成量を測定し、ゼオライトが水溶液中の放射線誘起反応に与える影響を評価した。

4. 研究成果

(1) まず、固体酸化物の添加効果の発現において重要なラジカルを調べるために、シリカゲル共存二クロム酸カリウム水溶液を試料として γ 線照射実験を行った。

二クロム酸イオンは水の放射線分解によって生じる還元性ラジカルであるH原子や過酸化水素等との反応により3価クロムイオンまで還元されるが、その反応中間体が酸化性ラジカルであるOHラジカルにより酸化される。そのため、放射線により還元反応と酸化反応が同時に誘起され、最終的な還元量はその差分となる。シリカゲルの共存下で γ 線照射を行った結果、シリカゲル添加量の増加にともなって、二クロム酸イオンの還元量が増加することが観測された。一方でラジカル捕捉剤として t -ブタノールもしくは過塩素酸銀を添加した水溶液では、ラジカル捕捉剤の濃度の増加にともなって、シリカゲル共存の影響が小さくなることが観測された。銀イオンは還元性ラジカルおよび酸化性ラジカルの両方に高い反応性を持つ捕捉剤であり、一方で t -ブタノールは酸化性ラジカルに高い反応性を持つ捕捉剤である。ラジカル捕捉剤による

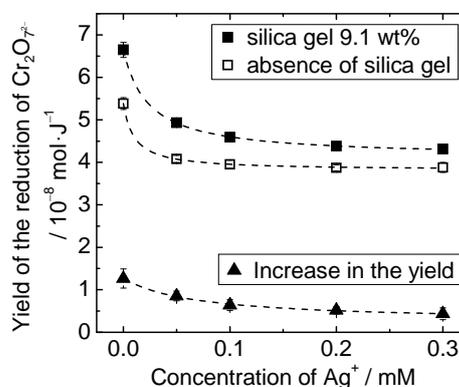


図1 シリカゲル共存下における二クロム酸イオン還元収量の銀イオン濃度依存性

シリカゲル共存効果の阻害は顕著であり、図1に示すように、シリカゲル共存による二クロム酸イオンの還元量の増加は銀イオン濃度の増加により50%以上阻害された。

これらの結果から、シリカゲル共存による二クロム酸カリウム還元量の増加は、酸化性のOHラジカルによるクロム反応中間体の酸化が抑制されることによる部分が大きいと推定された。従って、固体酸化物の添加効果において、OHラジカルの反応が重要であると考えられる。また、ラジカル捕捉剤濃度に対するクロム還元量の依存性から、マイクロ秒領域の反応がシリカゲルの影響を受けていると推定された。マイクロ秒の反応時間は水溶液中でのOHラジカルの反応としては比較的遅い反応である。

(2) 上記の結果を踏まえて、シリカ共存下での水分解ラジカルの反応を調べるため、ナノサイズのシリカコロイド溶液を試料として、短パルス電子線照射・時間分解吸光法により放射線誘起反応を時間分解で測定した。

① まず、マイクロ秒領域のOHラジカルの反応を調べるため、OHラジカルとフェロシアン酸イオンとの反応をプローブ反応としてシリカコロイドの影響を調べた。フェロシアン酸イオンとOHラジカルとの反応は単純な1電子移動反応であり、生成物であるフェリシアン酸イオンはマイクロ秒時間領域で安定である。

その結果、図2に示すように、シリカコロイド共存下では照射によるフェリシアン酸イオンの生成量が減少し、OHラジカルとフェロシアン酸イオンとの反応が抑制されることが観測された。また、フェロシアン酸イオンの濃度が高くなり反応速度が速くなるに伴って、シリカコロイド共存の影響が小さくなることが観測され、シリカコロイドの影響もマイクロ秒の時間領域で観測されることが確認された。シリカコロイド共存下でのフェリシアン酸イオン生成量の減少は、シリカコ

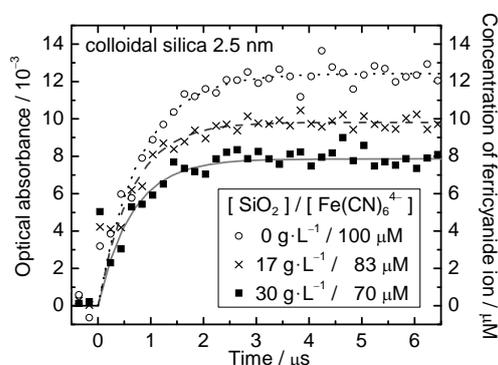


図2 シリカコロイド水溶液中での短パルス電子線照射後のフェリシアン酸イオンの生成挙動

ロイドとフェロシアン酸イオンとの間でのOHラジカルに対する競争反応により説明できることが分かった。さらに、シリカコロイドの粒径に対する依存性を測定した結果、粒径の小さなシリカコロイドほど、OHラジカルとフェロシアン酸イオンとの反応を抑制する効果が高いことが分かった。

これらの結果から、シリカコロイドはOHラジカルに対して粒径に依存した反応性を持つことが分かった。そのため、シリカ表面にOHラジカルがトラップされることにより、OHラジカルによる酸化反応が抑制されると推察される。従って、二クロム酸イオンの還元反応で観測されたシリカゲル添加によるクロムの再酸化反応の抑制は、シリカゲル表面でOHラジカルが捕捉されるためと考えられる。

② 一方で、水和電子についてもシリカコロイド共存下での反応を調べた。水和電子は水の放射線分解で生じる生成量の多い還元性ラジカルである。短パルス電子線照射・時間分解吸光法により、ナノサイズのシリカコロイド共存下での水和電子の反応を時間分解で測定した。

その結果、シリカコロイド共存は水和電子の反応挙動に顕著な影響を与えないことが分かった。したがって、放射線によるラジカル反応過程へのシリカの共存の影響としては、OHラジカルの捕捉反応の寄与が大きいと考えられる。

(3) 原子力工学における重要な放射線誘起反応として、水とゼオライトとの混合物の放射線分解による水素および過酸化水素の生成について調べるため、γ線照射実験を行った。ゼオライトとしては、天然モルデナイトおよび合成Y型ゼオライトを用いた。

① まず、水素の発生について、純水とゼオライトとの混合物では、図3に示すようにゼオライトの添加により、より正確にはゼオラ

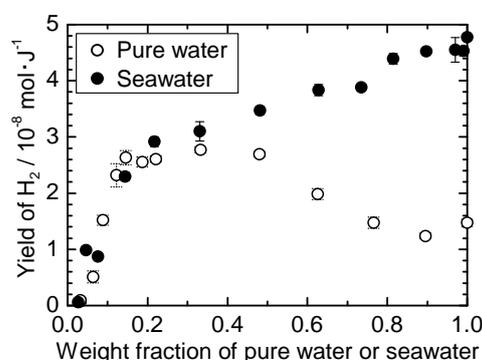


図3 天然モルデナイト共存下における水素発生収量の水の重量分率に対する依存性

イト重量分率の増加、水の重量分率の低下に従い、水素発生量の増加が観測された。一方で、OH ラジカルの捕捉剤として臭化カリウムを添加した場合には、ゼオライトを含まない水溶液のみの照射では純水を大きく上回る水素の発生が観測されたが、ゼオライトの重量分率の増加にともなって水素の発生量は減少した。臭化カリウムの添加による水素発生量の増加は、水素と OH ラジカルとの反応が阻害されたためである。また、福島第一原子力発電所の汚染水には海水成分が多量に含まれることを踏まえ、海水とゼオライトとの混合物についても調べた。海水には OH ラジカルと反応性の高い溶存種として臭化物イオンや塩化物イオンが含まれる。海水の場合の結果も図 3 に示したが、ゼオライトの重量分率の増加により水素発生量は減少した。純水と海水との間でのゼオライト添加効果の差異は、クロムの還元に対するシリカゲル添加効果が OH ラジカル捕捉剤の添加で阻害されたことと定性的に一致する。そのため、水素発生に対するゼオライトの添加効果も、主として水素と OH ラジカルとの反応の阻害と考えられる。また、臭化カリウム水溶液もしくは海水についてゼオライトの添加により水素発生量が減少したことから、放射線によるゼオライトへのエネルギー付与は既往の研究が指摘する通り水素発生を誘起するが、水への直接的なエネルギー付与に比べて水素発生の効率が低いことが分かった。

② 次に、過酸化水素については、硝酸ナトリウム水溶液にゼオライトを添加して γ 線照射を行った結果、ゼオライトの添加により過酸化水素の生成量が減少することが明らかとなった。硝酸イオンは水和電子の捕捉剤であり、水和電子との反応による過酸化水素の分解を抑制する。一方で、非照射下での吸着実験の結果、硝酸イオンのゼオライトへの吸着は認められなかったが、過酸化水素の吸着は顕著に観測された。

この結果から、固体酸化物表面に吸着した過酸化水素が界面における放射線誘起反応により分解したと考えられる。したがって、界面における反応と吸着現象を利用して、放射線誘起反応に選択性を付与し、制御する可能性が示唆される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 熊谷友多, 永石隆二, 木村敦, 田口光正, 西原健司, 山岸功, 小川徹, 放射性汚染水処理に関わるゼオライト系吸着剤と海水との混合物からの水素発生量の測

定と評価、日本原子力学会和文論文誌、査読有、10 巻、2011、pp. 235-239、
DOI:10.3327/taesj.J11.021

- ② Y. Kumagai, R. Nagaishi, R. Yamada, Y. Katsumura, Effect of silica gel on radiation-induced reduction of dichromate ion in aqueous acidic solution, Radiation Physics and Chemistry, 査読有, Vol.80, 2011, pp. 876-883,
DOI:
10.1016/j.radphyschem.2011.01.014

[学会発表] (計 8 件)

- ① Y. Kumagai, R. Nagaishi, A. Kimura, M. Taguchi, K. Nishihara, I. Yamagishi, Hydrogen production in radiolysis of the mixture of mordenite and seawater (Invited talk), 2nd International Workshop on Radiation Effects in Nuclear Technology - to recover Fukushima Nuclear Accident, Feb. 28, 2012, Tokyo, Japan.
- ② Y. Kumagai, Y. Muroya, R. Yamada, R. Nagaishi, Y. Katsumura, Transient kinetics of hydroxyl radical and hydrated electron in aqueous solution containing colloidal silica (Invited talk), International Workshop on Radiation Effects in Nuclear Technology, Mar. 10, 2011, Tokyo, Japan.
- ③ 熊谷友多、室屋裕佐、山田禮司、永石隆二、勝村庸介、水-シリカ界面における放射線誘起ラジカル反応、日本原子力学会「2010 年秋の大会」、2010 年 9 月 17 日、北海道大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

熊谷友多 (KUMAGAI YUTA)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究員

研究者番号：70455294