

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630433

研究課題名(和文)水中における電子二量体形成メカニズムの解明

研究課題名(英文) Investigation of bimolecular self-reaction between two hydrated electron in water

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：水の放射線分解反応に伴う水素発生に支配的に寄与すると考えられる二水和電子反応について、パルスラジオリシス法による高時間分解分光測定を行うと共に、スパー拡散モデルに基づく数値計算コードも構築し解明を行った。これまで高温下では反応しにくいとされてきたが、線量率や温度、pH等を制御し反応性を評価した結果、高温下でも迅速に反応することが分かった。また反応過程は多段階で進行し、その中間状態においてはOH⁻等の溶質との相互作用により反応パスを変化させることも見出した。

研究成果の概要(英文)：Bimolecular self-reaction between two hydrated electron generated by ionizing radiation in water is regarded as one of predominant reaction to form molecular hydrogen. It was investigated by using highly time-resolved pulse radiolysis method and numerical simulation based on spur-diffusion model. The reactivity was evaluated at various conditions such as dose rate, temperature, and pH, which revealed that the reaction can occur smoothly at high temperature contrary to the previous belief. It was also found out that there exists an intermediate state in the stepwise reaction process, in which the reaction path can be affected by solutes such as hydroxide ion.

研究分野：放射線化学

キーワード：放射線化学反応 水和電子 再結合 二量体 水素発生

1. 研究開始当初の背景

放射線照射に伴う水の化学変化を把握することは、軽水炉における水化学や原子力事故における汚染水処理・管理において重要である。水の放射線分解に伴う水素発生は、実に古くから知られる現象である。これまでいくつかの発生過程が考えられ、様々な環境下(温度、pH、LET等)において計測される水素発生収量を実験・シミュレーションの両面から検討がなされてきたが説明に至らず、発生メカニズム自体が明確となっていない。水素発生に寄与する素反応の一つに、水のイオン化から生成する水和電子が再結合する反応が考えられている。同じ電荷を持つもの同士の反応であるが、これはクーロン反発を押しつけて拡散によって十分近付き、更に周囲の水分子を巻き込んでその結合を切らなければ実現しないという些か奇妙な反応である。反応が実現する際には、中間体として水和電子の二量体形成が考えられる。分子動力学計算からは初期状態として2個の電子を近くに配置してやれば安定なペアとして存在しうることが指摘されているものの、その状態が拡散によって実現できるのか初期状態として与えられなければ存在できないのか明らかではない。水和電子はOHラジカルと並び生成収量の最も高い反応活性種であり、その反応パスは水素発生においても極めて重要なものと位置付けられる。そのような背景から、本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では水の放射線分解により生成する水素の発生機構について有力とされる二水和電子反応に着目し、電子線パルスラジオリシス法による高時間分解追跡およびスパーク拡散モデルに基づく反応動力学シミュレーションを用いて反応機構や反応性を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

水和電子は短寿命であるため高速な測定手法が必要であり、ナノ秒電子線パルスラジオリシス法による高時間分解測定を通してこれを測定した。実験体系を図1に示す。ナノ秒電子線加速器に温度圧力制御可能な試料容器を組み込んだ。ナノ秒電子パルスを照射すると同時に分析光も通し、瞬間的な照射によって生成する短寿命化学種の過渡的な時間挙動を直接追跡した。反応過程を支配する重要な要因として初期分布や拡散が考えられることから、様々な線量率や温度、pH等を変化させつつ過渡的な挙動の変化を得た。得られた実験結果を計算結果と比較するためスパーク拡散反応モデルに基づく数値計算を構築した。 e^-_{aq} 、H、OHをはじめとする16種の化学種による約60式の化学反応を考慮し、反応速度定数には最新の水の高温放射線分解データベースを用い、線量率効果も考慮に入れた。様々な環境(温度、pH)において実

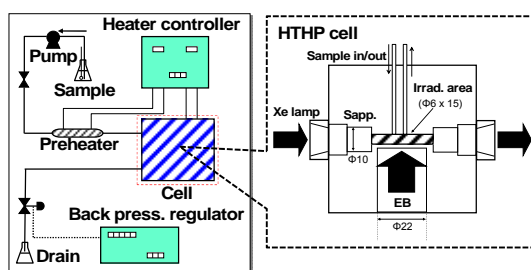
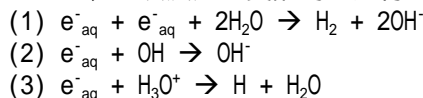


図1. ナノ秒時間分解電子線パルスラジオリシスシステム

験およびシミュレーション解析を行い比較することで、二水和電子の再結合反応過程について検討を行った。

4. 研究成果

パルスラジオリシス法により計測された過渡吸収を図2に示す(試料:超純水、温度:250 °C、圧力:25 MPa、測定波長:740 nm)。可視～近赤外領域に幅広い吸収バンドが測定され、光吸収はビーム強度に比例することから、電子ビーム照射によって溶媒(水)のイオンから生成した水和電子(e^-_{aq})に帰属できる。照射によって生成した後、ナノ秒～マイクロ秒領域において急速に減衰しているが、照射直後の100ナノ秒以内においては減衰はビーム強度に依存し(ビームが強いほど速い減衰)長時間になるほどほぼ同じとなることから、二次反応が支配的に進行している。



といった素反応が重畳していると考えられることから、スパーク拡散反応シミュレーションにより解析を行った。

図3に100 mM エタノール水溶液(温度:250 °C、圧力:25 MPa)を用いてパルスラジオリシス実験およびスパーク拡散反応シミュレーションを比較した結果を示す。数値計算において二水和電子反応(反応(1))の反応速度定数(k_1)に $k_1 = 1.5 \times 10^{11} (L^{-1}s^{-1})$ を与えた時に実験結果と良く一致する。これを様々な条件(試料、線量、pH)について行い、得られた二水和電子の反応速度定数 k_1 の温

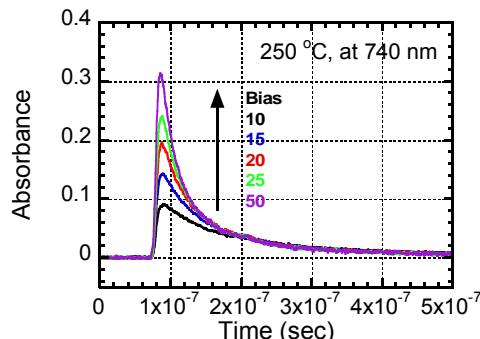


図2. 異なるビーム強度条件でパルスラジオリシス法により測定されたナノ秒過渡吸収(試料:超純水、温度:250 °C)

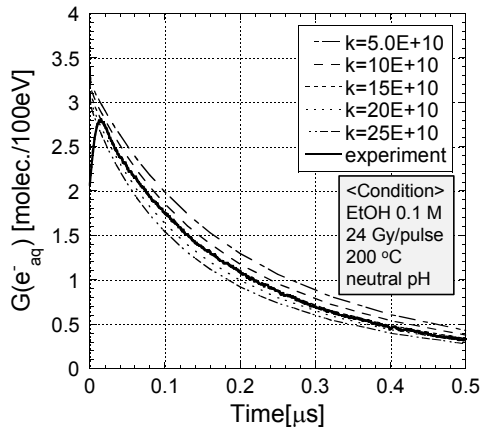
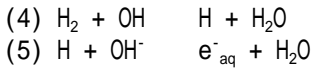


図3 水和電子の時間依存取量の、ナノ秒パルスラジオリシス実験およびスーパー拡散反応シミュレーションによる比較

度依存性を図3に示す。いずれの条件においても、反応速度定数 k_1 は 25 °C から 250 °C においてアレニウス型の単調増加を示すことが分かった。しかし報告値(図3実線)と比較すると、室温~150 °C の低温側の領域では報告値と比較的一致しているが、150 °C 以上の温度領域においては大きな差異が見られた。

高温下の二水和電子反応は、これまで pH 中性条件下での評価は困難であったため水素過飽和かつアルカリ性条件という特殊な環境下で測定が行われた。このような条件下においては次式に示すように H_2 によって OH^- を H^- に変換し、さらに OH^- によって水和電子に変換する。



結果的に水和電子が再生されることから、寿命が長くなり測定しやすくなることが利点である。しかしその際、観測されるのは反応(1)そのものではなく反応(5)も重畳したものである。反応(1)では考慮されていない

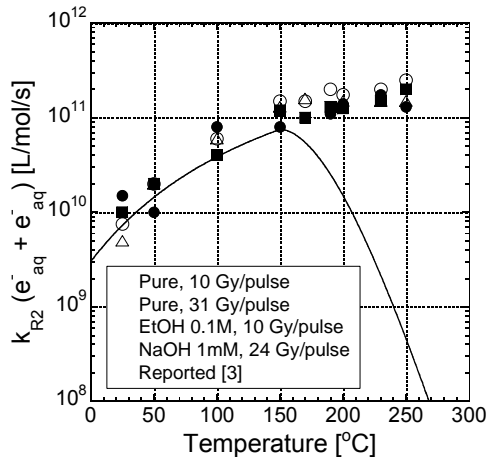
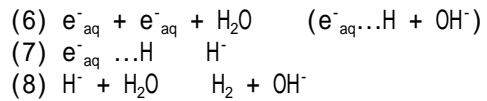


図4 様々な水溶液、線量、pHにおいて見積もられた二水和電子反応の反応速度定数の温度依存性

が、その中間状態において反応(4)(5)が作用するならば、それが図4のような大きな差異を生み出しているものと説明できる。二つの水和電子が近づく時(室温では~0.9 nm)、何らかの中間体を形成した後、片方の水分子がプロトン解離され、生成する H^- と残る e_{aq}^- で H^- となり、最終的に水素発生に至るものと考えられるが、しかしその中間状態において反応半径を考えると、水和電子は 0.5 nm、水素原子は 0.19 nm 程度であり、過渡状態にある $e_{aq}^- \cdots H^-$ の距離は 0.9 nm であるからおよそ反応半径内にはない。従来の二水和電子反応の描像は反応(1)であるが、1ステップで水素発生に至るものであり上記のような中間状態は考慮されていない。そこで中間状態を含む記述として以下が提案される。



このような反応機構を考慮し、アルカリ性、水素溶存の条件下において、本研究で得られた反応速度定数の温度依存性 (k_1 が 150 °C 以上でも増加)と、従来の見解である減少する場合でシミュレーションを行った結果を図5に示す(温度は 250 °C)。中性~弱アルカリ条件下のみならず、水和電子が再生するような環境下においても、従来考えられてきた反応(1)よりも新たに提案した反応機構が実験結果を良く再現できることが分かった。以上から、アルカリ、水素溶存の条件下で水和電子の時間減衰が急激に遅くなる現象はその系特有の現象であると共に、真の二水和電子反応を反映するものではないことが明らかとなった。二水和電子反応は多段階に進行するものであると同時に、その中間状態である

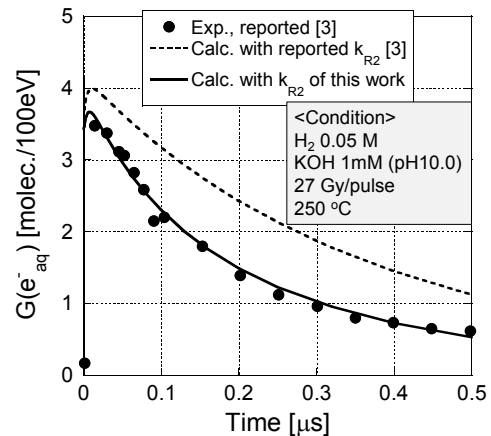


図5 アルカリ・水素溶存・高温条件下における水和電子収量の時間依存性(温度: 250 °C)

反応(7)は pH によって影響を受け、 OH^- が多く存在する場合には反応(8)ではなく反応(5)が支配的となる。しかし、反応(6)自体はそれによらず顕著に進行する。高温においては誘電率が低下することから同じ電荷を持っている電子はクーロン反発によって反応を

引き起こしにくくなることが予想されたが、反応速度定数はアレニウス型の温度依存性を持ち、高温においても速やかな反応を引き起こしていることが示唆された。

以上まとめると、水の放射線分解により生成する水素の発生機構として二水和電子反応に着目し、電子線パルスラジオリシス法による高時間分解追跡を行うとともにスパーク拡散反応シミュレーションコードも開発し、多角的な解析から水素発生に関わる新たな反応機構を見出した。

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1件)

S.L. Butarbutar, Y. Muroya, L.M. Kohan, S. Sanganmuth, J. Meesungnoen, J.-P. Jay-Gerin, On the temperature dependence of the rate constant of the bimolecular reaction of two hydrated electrons, Atom Indonesia, 査読有, 39, (2013) 51-56.
<http://aij.batan.go.id/index.php/aij/issue/view/53>

[学会発表](計26件)

Y. Muroya, Y. Katsumura, M. Lin, J.-P. Jay-Gerin, T. Kozawa, Radiolysis of water at high temperature and pressure conditions, Symposium on Water Chemistry and Corrosion in Nuclear Power Plants in Asia, 2013年10月14日, Taichung, Taiwan.

D. Hatamoto, Y. Muroya, Y. Katsumura, S. Yamashita, and T. Kozawa, Reactivity of Hydrated Electron Formed by Radiolysis of Water at High Temperature, The 5th Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry, 2014年9月9日, Tokyo, Japan.

D. Hatamoto, Y. Muroya, Y. Katsumura, S. Yamashita, T. Kozawa, Time-dependent radiolytic yield and reactivity of hydrated electron at high temperature and high pressure, 2014年7月14日, NH, USA.

Y. Muroya, D. Hatamoto, Y. Katsumura, M. Lin, S. Yamashita, J.-P. Jay-Gerin, T. Kozawa, Fast Process of Water Radiolysis at High Temperature and High Pressure, Nuclear Plant Chemistry Conference, 2014年10月31日, Sapporo, Japan.

Y. Muroya, T. Yoshida, Y. Katsumura, S. Yamashita, M. Lin, T. Kozawa, Radiolysis of water at high temperature and pressure conditions: A picosecond pulse radiolysis

experiment and numerical simulations, Symposium on Water Chemistry and Corrosion in Nuclear Power Plants in Asia, 2015年9月3日, Kalpakkam, Tamilnadu, India.

6. 研究組織

(1)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

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし