

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04243

研究課題名(和文) 次世代炉水化学における学術基盤確立のための超臨界水放射線分解反応機構解明

研究課題名(英文) Investigation of radiation-induced reaction process of supercritical water for fundamentals of water chemistry in the next generation water-cooled reactor

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) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：炉心冷却水の環境把握と制御はプラントの長期健全性確保に必要不可欠である。放射線照射に伴う水の改質が、応力腐食割れや放射能移行に直結するため、水分解生成物(H, OH, e-aq)を含めた水分解反応機構の把握が必須である。しかし次世代軽水炉の稼働条件である超臨界状態(>374 °C, >22.1 MPa)の放射線化学的知見は極めて断片的である。本研究では、超短パルス電子線を用いた超高速時間分解分光測定システムを開発し、超臨界水中の放射線誘起初期過程計測へ応用すると共に、反応動力学計算コードも構築することにより反応機構解明を行った。

研究成果の概要(英文)：It is of great importance to understand and control chemical environment of cooling water for long-term sustainability of water-cooled reactors. In radiation field, water is decomposed to form oxidative products which initiate undesirable effects on the structural materials such as SCC, transportation of radioactivity. Therefore, to understand the fundamental process of the radiolysis of water is indispensable on the support to water chemistry. Nevertheless, radiation chemistry of water at high temperature / high pressure condition (HTHP), or even supercritical regime are not established yet. In this project, it was developed a new HTHP ultrafast transient absorption spectroscopy system, which enables to measure radiation-induced fast process in supercritical condition. Accordingly, numerical reaction kinetic simulation codes were also developed. By using both approaching methods, the reaction mechanism involving important element reactions was investigated.

研究分野：放射線化学

キーワード：超臨界水 放射線分解反応過程 高時間分解分光 スーパー拡散反応計算

## 1. 研究開始当初の背景

高効率かつ小型な次世代軽水炉(超臨界水冷却型原子炉:SCWR)の設計開発が進められ、実用化に向けた要素技術の確立が強く期待されている。水化学は軽水炉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、圧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(特に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)が支配的であり、これを炉心において即座に除去する技術が極めて重要である。現行軽水炉においては冷却水への水素注入や貴金属注入といった手法が確立されているが、SCWR 条件(>450 °C, 25 MPa)においてもこのような抑制手法を確立することが次世代軽水炉の実現を左右する必須条件である。

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、数値計算に基づく評価と状態予測が必要である。言い換えれば、ラボスケールにおける水分解反応の素過程に関するデータ(水分解初期生成物の生成収量(G値)や反応性)の蓄積・整理や、それに基づいたボトムアップ的な反応動力学計算コードの構築が、炉心の化学環境把握のための命綱となる。例えば現行炉における水素注入では、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度を ppb レベルまで著しく低減可能であるが、これは単に H<sub>2</sub>が直接 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に作用(H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → 2H<sub>2</sub>O)するからではなく、溶媒(水)の放射線分解生成物である OH, H, e<sub>aq</sub><sup>-</sup>(水和電子)等が間接的に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を抑制する連鎖反応サイクル反応を形成しているためである。関与する数十の素反応が良く整理され、数値計算でも再現可能となっている。しかし超臨界さらには SCWR 条件(>374 °C, >22.1 MPa)にわたる放射線化学的知見は必ずしも十分ではない。放射線分解反応の描像を確立することは、これを基軸とした様々な水化学手法の創出や最適化といった新たな展開に直結するものであり、次世代軽水炉を実用化レベルに押し上げる大きな原動力となることが期待される。

## 2. 研究の目的

炉心冷却水の環境把握と制御はプラントの長期健全性確保に必要不可欠であり、初期分解生成物(H, OH, e<sub>aq</sub><sup>-</sup>)を含めた水分解反応機構の解明が必須である。それらの室温条件下における放射線化学的知見は豊富であるが、高温高压条件、特に次世代軽水炉(SCWR)の稼働条件である超臨界状態の放射線化学的知見は極めて断片的である。高温ラジオリシス研究はこれまで定常照射法やナノ秒パルスラジオリシス法等で進められてきたが、高温下の反応は極めて高速化(短寿命ラジカルは更に短寿命化)するため、そ

の直接的な観測は困難であった。そこで本研究ではまず超短パルス量子ビームを駆使した超高速時間分解分光測定システムを開発し、これを用いて高温高压下の初期分解生成物を直接プローブすることで、その高速なダイナミクスや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から放射線分解反応を体系化し、次世代炉水化学の学術基盤を確立することを目的とする。

## 3. 研究の方法

初期分解生成物は極めて高い反応性を有し、ピコ秒・ナノ秒といった極めて短時間に進行するため、高速時間分解能による直接追跡が極めて有効である。これまでパルスラジオリシスの高温研究への適用が試みられ、ナノ秒分解能(~50ns)で80年代には亜臨界領域(250 °C程度)、90年代には超臨界領域(400 °C程度)まで可能となった。しかし高温下の反応は極めて迅速であるため、より長時間分解能の測定手法の確立が切望されていた。近年ピコ秒パルスラジオリシスの適用に成功したものの、パワフルな利用に際しては高温特有の問題があり、高温高压セルの使用や溶媒密度の低下によって信号強度が低下する上、溶媒の揺らぎ増大によって測定精度も悪化するため測定に多大な時間を要するといった課題があり、あまり実用的ではなかった。そこで本研究においてこれらを更に発展させ、新たな超臨界分光セルの導入により超臨界領域をカバーする長時間分解分光システムの開発を行った。その際、照射試料を高温高压状態に保つ分光セルは必要不可欠であり、500 °C/40 MPaに耐える超臨界分光セルを設計・製作した。電子線型加速器施設においてこれを組み込んだパルスプローブ方式(ピコ秒領域)および Kinetic 方式(ナノ秒領域)の2種類の高速度分光測定系を構築し、重要な反応中間体(水和電子、OH ラジカル、H 原子)を対象に、ピコ~マイクロ秒領域のダイナミクスを追跡し、G 値や Kinetics の基礎データを取得する。実験で得られた基礎データを基に反応動力学計算(モンテカルロ法および Runge-Kutta 法)を構築し、放射線分解過程を体系化する。

## 4. 研究成果

### (1) 高温高压・超長時間分解分光システム開発

ピコ秒パルス&プローブシステムはピコ秒電子線ライナック(照射ビーム源)、フェムト秒レーザ(分析光源)および分光測定系からなるが、上述のようなシステムの問題を解決する対策を行い、実用性の極めて高いピコ秒・ナノ秒パルスラジオリシスシステム開発を行った(図1)。ライナック・レーザ同期の長時間安定性を向上するためレーザオシレータにキャピティを含まないファイバーレーザを導入し、電子銃直近に配置した。レーザ・RF 同期回路は全て 1/2 分周で構成し、

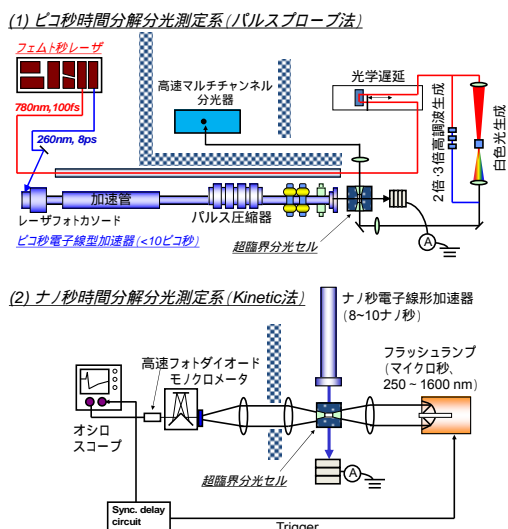


Fig. 1. Advanced picosecond- and nanosecond-pulse radiolysis systems for studying radiation induced fast processes of high temperature- and supercritical- fluids.

マスターRF (476MHz) の(1/2)<sup>19</sup>分周である 907.9Hz で再生増幅器を、さらにその(1/2)<sup>6</sup>分周である 14.2Hz で増幅光の切り出しおよびライナック動作を行った。これによりほぼ調整フリーのライナック・レーザ同期システムが構築された。次に分光測定系の改良を行った。プローブ光にはフェムト秒レーザ基本波をファイアに集光して得られる白色光を用いるが、これまではモノクロメータおよび PIN フォトダイオードを用いていたため、一測定につき測定波長は一つに限られていた。しかし限られた測定回数においてなるべく多くの情報を得るため、多波長を同時計測可能なマルチチャンネル光検出器を導入し (Hamamatsu, PMA-20) パルス一発で可視～近赤外スペクトルを得られるようにした。これに伴い測定スキームの高速化も行った。プローブ光軸上に 14.2 Hz 同期の光チョッパーを設置し、吸光測定に必要な 4 モード (Both beam&light, Light only, Beam only, Neither beam nor light) が連続的に繰り返されるようにした上で、時間スキャンにおいて光学遅延装置を駆動しつつ全ての光を PMA で取り込めるようにした。その際、1 回の時間スキャンにおいて得られるデータは巨大な 2 次元配列 (波長軸 2048 ch×時間軸 4280 pt) となるため、データ解析も含めた高速なデータ処理系を LabVIEW により構築し、測定から解析までほぼ In-situ に行え

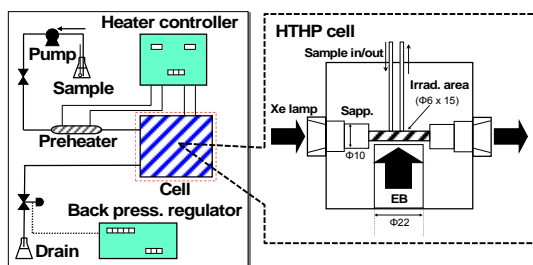


Fig. 2. Flow-type HTHP system for pulse radiolysis experiment.

るようにした。

高温高压システムの製作と導入を行った (図 2)。照射容器には耐腐食性の高い Hastelloy を使い、中心部に Φ6 mm×15 mm の照射試料部を設けた。ビームは 2mm 厚の壁を通して照射試料に入射し、分析光はこれと垂直方向にファイア窓を通して試料を透過する。照射試料は HPLC ポンプからワンスルーでフローする。温度および圧力は 500 °C、40 MPa まで使用可能である。

製作した高温高压システムをパルスラジオリシスに組み込み、まず室温における水 (H<sub>2</sub>O) のピコ秒パルス&プローブ測定を行った。結果を図 3 に示す。水和電子のピコ秒過渡吸収を波長軸 (430 - 1100 nm) および時間軸 (0 - 2667 ps) について同時取得することができた。1 スキャンに要する時間は 3 分程度であり、極めて高速な測定が可能となった。次に室温から亜臨界状態 (350 °C /

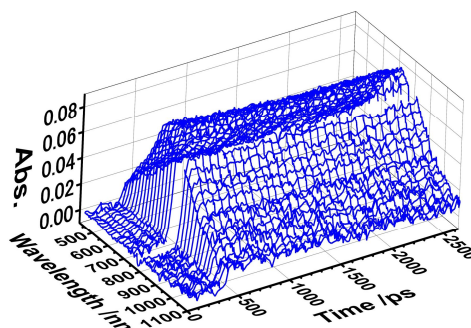


Fig. 3. Two dimensional picosecond transient absorption signal of the hydrated electron at room temperature condition (21 °C / 25 MPa).

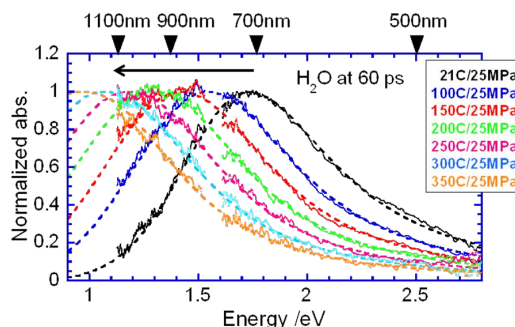


Fig. 4. Temperature dependent optical spectra of the hydrated electron from room temperature to subcritical regime (60 ps after irradiation).

25MPa) における同様の測定を行った。照射後 60 ps における水和電子スペクトルの温度依存性を図 4 に示す。消光比の悪いフェムト秒レーザの基本波近傍 (770 - 810nm) を除き、可視～近赤外 (430 - 1100 nm) の幅広い領域におけるスペクトルが取得でき、高温における吸収バンドの赤外シフトもクリアに見える。S/N 比は高温においても良好に保たれ、吸光度ノイズは 0.002～0.003 程度に抑えられていることから、良好な測定精度を有することも確認された。以上、高温高压・超高時間分解分光システムの開発を行い、高速かつ高精度なデータ取得が可能となった。

(2) 超臨界水のピコ秒パルスラジオリシス

室温～超臨界状態（臨界点：374 °C、22.1 MPa）における水のピコ秒パルスラジオリシスを行った（Ar 脱気）。ピコ秒～ナノ秒領域の水和電子の時間減衰挙動を、各温度で比較した結果を図 5 に示す。室温下の減衰は遅くスーパー反応が緩やかに進行している。しかし高温ほどピコ秒領域に速い減衰が現れ、超臨界状態においては照射後 500 ps 以内に 30 % 程度が消滅する。スーパー反応過程の高速化、特に  $\text{H}_3\text{O}^+$  カチオンとの反応による H 原子生成 ( $\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ ) が促進されていると考えられる。次に水和電子の初期 G 値を評価した。室温～亜臨界領域においてはあまり温度に依存せず  $G(60 \text{ ps}) \sim 4.1$  [molec./100 eV] であった。しかし超臨界状態で様々な温度圧力条件 (380 - 430 °C、25 - 40 MPa) における G 値も測定した結果、溶媒密度によって大きく変化し、低密度では高密度よりおよそ 50 % も増加することが分かった (図 6)。また超臨界状態の G 値は、全般に室温よりも高い収量を示した。高温ほど水分子のイオン化ポテンシャルは増加することから、イオン化由来の水和電子は増加しないと考えられる。励起状態由来の水和電子生成は室温においてはほぼ無視できるが、超臨界状態では顕著になることが示唆された。

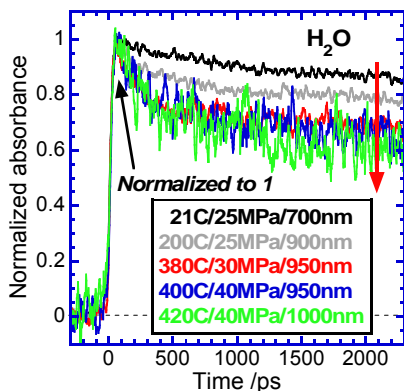


Fig. 5. Time behaviors of  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  at elevated temperatures up to supercritical regime (420 °C, 40 MPa)

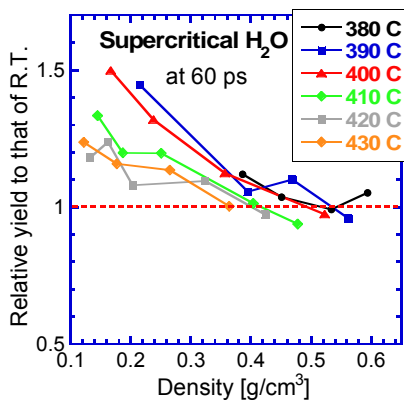
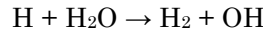


Fig. 6. Density dependence of ps yields (relative to room temperature) of  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  at supercritical state, at various temperature and pressure conditions.

(3) ナノ秒パルスラジオリシス、数値計算コード構築と、水化学に関わる重要な反応解明  
 構造材料の腐食抑制に有効な水化学手法として、冷却水への水素注入が知られる。放射線環境下において過酸化水素や酸素といった酸化性化学種の著しい抑制効果が発現するが、その反応機構に関わる化学種 (H や OH 等) の知見は必ずしも確立していない。H 原子 - 水分子反応 ( $\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$ ) は、水素 - OH 反応の逆反応であり、水素注入の効果を阻害するため水化学的には好ましくない反応である。



この反応性は室温においては著しく低く ( $k \ll 1 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$ ) ほぼ無視できるが、活性化エネルギーが高く ( $E_a \sim 100 \text{ kJ/mol}$ )、高温ほど水素注入効果に影響を与えうるということが指摘されている。この反応はこれまで実験的に観測された例は無く、理論的 (熱力学的) な考察や、水素原子の類似の化学種としてミュオンを代用した実験から議論が進められてきたが、300 °C の反応速度定数の報告値は  $10^3 \sim 10^4$  の範囲で大きく異なっており、未だ見解の一致を見ていない。そこで今回、高温パルスラジオリシス実験および新たに構築した線量率依存性も加味したスーパー拡散モデル計算により反応性を調べた。試料に 10 mM NaI / 1 mM  $\text{HClO}_4$  (pH3) / Ar 脱気を用いてナノ秒パルスラジオリシスを行った。ヨウ素イオンによる OH 捕捉から逐次的に生じる  $\text{I}_2^-$  アニオンラジカルを計測することで上記反応を間接的にプローブした。低温側 (<250 °C) では  $\text{I}_2^-$  の遅延生成は見られず、 $\text{I}_2^-$  同士との再結合反応による減衰のみが見られた。しかし 270 °C を超えると徐々に遅延生成が現れた。300 °C 以上では低温では見られない遅延立ち上がりが見られ、顕著に観測された。1 段階目の立ち上がりは初期の OH で、2 段階目の遅延立ち上がりは上記反応を反映していると考えられる。新たに構築した線量率依存性を考慮したスーパー拡散モデル計算も行い比較すると、 $k = 4.5 \times 10^4$  の時に両者が良く一致した。従来の報告値 ( $k \sim 2 \times 10^3$ ) を与

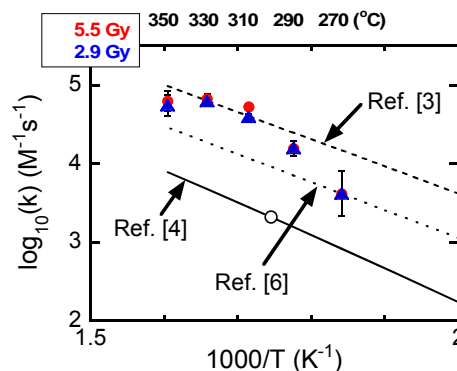


Fig. 7. Arrhenius plot of the evaluated rate constant ( $\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ ) at elevated temperature evaluated by HTHP pulse radiolysis and spur diffusion model simulation taking dose rate effect into consideration.

えた場合の結果も合わせて示すが、これは 2 段階生成を全く再現できなかった。その他の温度領域についても同様の評価を行い、アレニウスプロットした結果を図 7 に示す。これまで 300 °C 近傍の  $k_{R1}$  については主に熱力学的な議論から  $10^3$  から  $10^4$  まで意見が様々であったが、精確に決定することが出来た。この反応速度定数を用いて定常照射下シミュレーションにより水素濃度 (DH) による過酸化水素濃度  $[H_2O_2]$  の低減効果を見積もると、 $[H_2O_2] < 10^{-7}$  (mol/L) を達成するためには  $DH > 17$  cc/kg ( $> 0.53$  mM) である必要性も示唆された。

## 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 8 件)

Y. Muroya, S. Yamashita, P. Lertnaisat, S. Sanguanmith, J. Meesungnoen, J.-P. Jay-Gerin and Y. Katsumura, Rate constant for the  $H + H_2O \rightarrow OH + H_2$  reaction at elevated temperatures measured by pulse radiolysis, 査読有, Phys. Chem. Chem. Phys., 19, (2018) 30834-30841.

DOI: 10.1039/c7cp06010f

Yusa Muroya, Asokendu Mozumder, Ab initio spur size calculation in liquid water at room temperature, Chem. Phys. Lett., 査読有, 657, (2016) 102-106.

DOI: 10.1016/j.cplett.2016.05.021

Zhe Liu, Zhong Fang, Yusa Muroya, Haiying Fu, Yu Yan, Yosuke Katsumura, Mingzhang Lin, Local density augmentation of supercritical water probed by 4,4'-bpyH radical: A pulse radiolysis study, 査読有, Chem. Phys. Lett., 657, (2016) 78-82.

DOI: 10.1016/j.cplett.2016.05.059

J. Ma, S. Yamashita, Y. Muroya, Y. Katsumura and M. Mostafavi, Deciphering the reaction between a hydrated electron and a hydronium ion at elevated temperatures, 査読有, Phys. Chem. Chem. Phys., 17, (2015) 22934-22939.

DOI: 10.1039/c5cp04293c

[学会発表](計 27 件)

Yusa Muroya, Wataru Kanamori, Shinichi Yamashita, Yosuke Katsumura, Takahiro Kozawa, Ps and ns pulse radiolysis study on electron solvation and spur reaction processes in polar liquids at high temperature and high pressure condition, The 30th Miller Conference on Radiation

Chemistry, 2017.10, Sicily, Italy.

Yusa Muroya, Wataru Kanamori, Yosuke Katsumura, Shinichi Yamashita, Takahiro Kozawa, Radiolysis of Water at High Temperature and High Pressure Conditions Studied by a Picosecond Time-resolved Electron Pulse Radiolysis, 20th International Nuclear Plant Chemistry Conference (NPC 2016), 2016.10, Sapporo, Japan

Yusa Muroya, Tetsuro Yoshida, Shinichi Yamashita, Yosuke Katsumura, Takahiro Kozawa, Electron solvation and spur reaction processes in polar liquids at high temperature condition, International Conference on Ionizing Processes (ICIP 2016), 2016.10, NY, USA.

Yusa Muroya, Daisuke Hatamoto, Tesuro Yoshida, Yosuke Katsumura, Mingzhang Lin, Shinichi Yamashita, Jean Paul Jay Gerin, Takahiro Kozawa, Observation of Solvated Electron at Elevated Temperatures Up to Supercritical Condition by The Newly Improved ps Pulse-probe System, 15th International Congress of Radiation Research, 2015.5, Kyoto, Japan.

[その他]

ホームページ等

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/bms/>

## 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：4 0 3 3 4 3 2 0

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

山下 真一 (YAMASHITA, Shinichi)

東京大学大学院・工学系研究科・准教授

研究者番号：2 0 5 1 1 4 8 9