

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目： 基盤研究 (B)  
 研究期間： 2005～2008  
 課題番号： 17360461  
 研究課題名 (和文) 放射線誘起触媒の探索とその非均質系における反応機構の解明  
 研究課題名 (英文) Exploration of radiation-induced catalyst and study of its reaction mechanism in heterogeneous systems  
 研究代表者  
 山田 禮司 (REIJI YAMADA)  
 日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究主幹  
 研究者番号： 90370486

研究成果の概要： 酸化物や金属を添加した水溶液に放射線を照射することで誘起される化学反応に関する実験研究を行い、光触媒反応が困難な広いバンドギャップ (5-10eV) をもつアルミナ、ジルコニア等の酸化物を硫酸水溶液に添加し、0.4 モル付近の最適濃度で、高い水素生成反応収率や金属イオンの還元収率を実現することができた。放射線触媒反応機構に関して、酸化物添加と金属添加での水素生成反応の差異や表面反応等に関する知見を得た。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	7,000,000	0	7,000,000
2006年度	5,200,000	0	5,200,000
2007年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
総計	15,000,000	840,000	15,840,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学

キーワード：放射線誘起還元反応、放射線誘起水素生成反応、放射線分解、酸化物、非均質系

## 1. 研究開始当初の背景

当時、光照射下での触媒活性を示す光触媒反応が注目され、活発な研究活動がなされていた。我々は放射線照射下においても、触媒活性を示す物質が存在する可能性があると考えた。放射線の特徴は、その高いエネルギーから透過能力に優れており、またバンドギャップが大きい酸化物においても電子を励起できる等の優位性があることである。従って、光触媒反応が不可能な絶縁性酸化物や非透光性の反応容器を用いても放射線照射下では触媒反応が進行することが期待された。

## 2. 研究の目的

水溶液に酸化物等を添加した非均質溶液に放射線を照射することで特定の化学反応が促進される系を探索し、その反応収率と添加物質を含む溶液反応系との相関性を詳しく調べることで、有益反応系の探索と最適化条件の抽出、更にはその反応機構の解明を目指す。

## 3. 研究の方法

(1) 放射線源としては、コバルト-60 $\gamma$ 線を主として用い、必要に応じて電子線及び紫外線などの光源を用いる。

(2) 反応系は、溶媒としては主として純水と硫酸水溶液を用いる。硫酸の添加効果と最適濃度を探索するため、硫酸濃度を 0.1 モルから 6 モルの範囲で調整する。添加する溶質としては耐強酸性を有する酸化物を用いるが、金属も使用して添加物質効果を多面的に調べる。

(3) 粉体等を溶媒に添加した非均質溶液系に放射線等を照射して発生する水素ガスをガスクロマトグラフで測定し、水素ガスの生成収率を求める。無添加の場合と比較して添加効果を調べる。

(4) 粉体等を溶媒に添加した非均質溶液系にクロム等の金属イオンを加え、放射線照射による金属イオンの還元収率を光吸収で測定し、無添加の場合と比較し、添加効果を調べる。

(5) 添加粉体の比表面積、粒度分布、X 線回折、ICP 分析等の定性・定量分析を行い、添加物質と反応収率の相関性を調べることで反応機構の解明を進める。

#### 4. 研究成果

##### (1) 主なる成果

① バンドギャップが大きく光触媒反応が起きにくい酸化物には、優れた放射線耐性を示すものが多い。その中で、熱や酸に対しても安定な  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  等に注目し、これらの粉体を純水や硫酸水溶液に混ぜた非均質系に、 $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  線を照射した際に発生する水素を測定・定量した。その結果、溶媒が純水、硫酸水溶液とも酸化物の添加量の増加とともに水素生成収率は大きく増加すること、その傾向は溶媒が純水よりも硫酸水溶液でより顕著であること、0.4モル付近の濃度で収率が最大となる硫酸濃度依存性があること等を見出した。これらの現象は、放射線誘起還元による水素生成反応が硫酸や酸化物を純水に添加することで促進されることを示している。

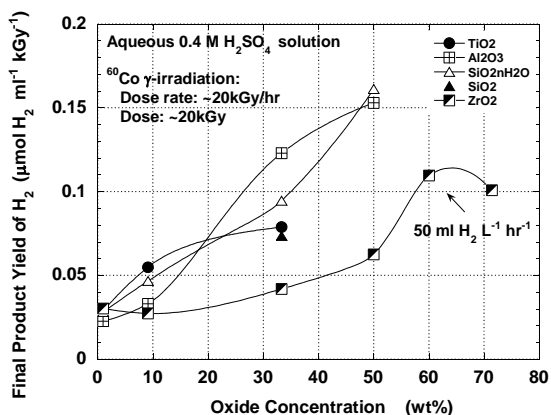


図 1. 酸化物添加濃度と  $\text{Co-60}$   $\gamma$  線照射による水素生成収率との関係

② 放射線触媒反応に及ぼす結晶構造や比表面積の効果を調べる目的で、アルミナ系酸化物の中で、結晶構造や比表面積が大きく異なる  $\alpha$ 、 $\theta$ 、 $\gamma$  アルミナ及びアルミナ水和物を取り上げて実験を行った。高温で焼結し最も安定な構造をもつ  $\alpha$  アルミナ粉末を添加した硫酸水溶液において、最大の水素発生収率が得られた。一方、アルミナ水和物の一つであるペーサイト ( $\text{AlOOH}$ ) では、比表面積が大きな試料ほど、より大きな水素発生収率を示した。すなわち、結晶構造が同じ場合には比表面積が大きい材料で、結晶構造が異なる場合はより安定な結晶構造を有する材料で、水素発生収率が大きいことが分かった。

③ 酸化物のファイバーに注目し、酸化物粉体との違いが触媒反応にどのような影響を与えるかを調べた。その結果、ファイバーの場合、粉体の 1/10 程度の重量のファイバーを硫酸水溶液に混ぜ系において、水素発生率は粉体を添加した硫酸水溶液と同程度の値を示し、添加重量当りの水素発生効率はファイバーの方が良好であった。その理由としては、ファイバーが水溶液全体に分散しているためと考えられる。逆にファイバー重量が過剰になると水素発生率は減少した。このことは、ファイバー表面と水溶液との濡れ性が十分に維持できる状態でファイバーを水溶液全体に分散させた場合に、放射線触媒反応が効率的に促進することを示唆している。

④ 水溶液にメチルアルコールを 1 vol% 添加した場合のアルコール添加効果を調べた結果、純水、硫酸水溶液、酸化物添加純水、酸化物添加硫酸水溶液の何れの系においても、アルコール添加により水素発生率は増加した。特に、硫酸水溶液でのアルコール添加効果は顕著であり、酸化物添加硫酸水溶液において最大の収率であった。これらの実験結果から、アルコール添加による  $\text{OH}$  ラジカルの捕捉と  $\text{H}$  ラジカルの生成が同時に起きるために水素ガスの生成量が著しく大きくなったとの解釈で、説明できることが分かった。

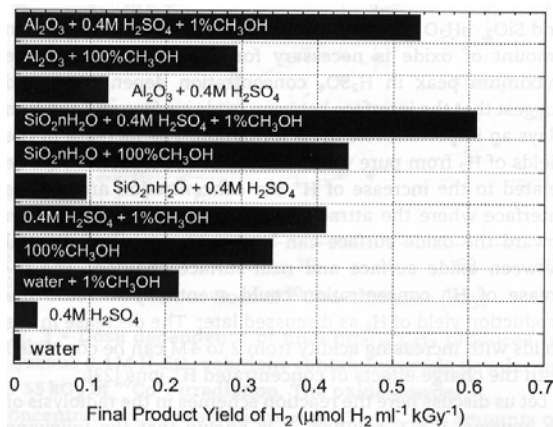


図2. 水素生成収率に与える CH<sub>3</sub>OH、硫酸、酸化物の添加効果

⑤ 6価クロムやアスベストは環境汚染を引き起こすことで知られている。放射線触媒反応により簡便に汚染物質の処理が可能であれば、社会的な意義は大きい。これらの汚染物質を水溶液に付加した後に放射線照射を行い、汚染物質濃度の変化を調べた。6価クロムイオンの場合、水溶液に放射線触媒用酸化物を添加して行った。その結果、水溶液の酸性度を上げることにより6価Crイオンの還元がより促進されること、通常はほとんど還元しない中性やアルカリ性溶液でも、酸化物粉末添加により6価Crイオンが顕著に4価Crイオンに還元し、無害化できることを明らかにした。一方、アスベストの場合、それ自身がMgSi酸化物であるため、特に水溶液には放射線触媒用酸化物を添加せず、アスベストに属するクリソタイル(Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>)粉末を含む硫酸水溶液にγ線ないしは電子線を照射した。その結果、顕著な水素発生とクリソタイル繊維の分解を同時に実現できることを示した。

⑥ 放射線触媒の反応機構として、光触媒での主要な機構である励起電子や正孔による表面反応過程よりも、放射線照射による2次電子放出による水溶液内の還元反応過程が大きく関与するのではないかと推測がある。そこで、2次電子放出率が異なる金属の中から、硫酸水溶液でも比較的安定なSi, Ti, Zr, Wを選択し、それらの金属板を添加した0.4モル硫酸水溶液での放射線触媒反応による水素生成率を測定した。比較のため酸化物板を添加した実験も行った。その結果、金属板添加と無添加の水素生成率には顕著な違いは見られず、金属元素による違いも殆ど見られなかった。一方、酸化物板では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>で顕著な添加効果が見られた。これらの結果は、金属から放出される2次電子に起因する還元反応で発生する水素は少ないことを示唆しており、放射線触媒反応機構における2次電子の寄与は小さいと考えられる。

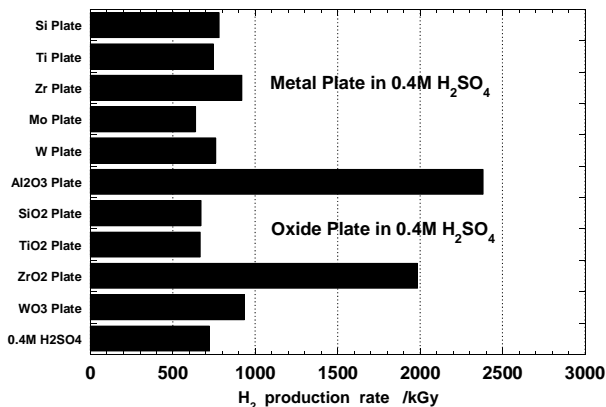


図3. 水素生成収率における金属板添加と、酸化物板添加の違い

⑦ ジルコニア系酸化物において、ZrO<sub>2</sub>は単斜晶であるが、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaOなどの酸化物を添加し焼成・複合化すると、添加量の増加と共に正方晶、立方晶と変化する。従って、放射線触媒機能と結晶構造の相関性を知る上で格好の系である。これらの複合酸化物の添加濃度を変えた粉末を硫酸水溶液に添加した試料に、Co-60 γ線を照射し発生する水素を測定した。その結果、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加ZrO<sub>2</sub>複合酸化物では、MgO添加やCaO添加の場合よりも大きな収率が得られた。また、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加濃度依存性も存在した。更に、今回の様に焼結・複合化した場合、単純な2種類の酸化物を混合した場合よりも収率は大きな値であった。各試料の結晶構造、粉体粒径や比表面積などの各物性測定値と水素発生収率との相関性の有無に関して詳細な測定を行ったが、アルミナ系酸化物と異なり、今回測定した物性の中からは明確な相関性を示す因子は得られず、水素生成に最も寄与する因子を決定することは出来なかった。

⑧ 6価Crイオンを含む水溶液にSiO<sub>2</sub>ゾルを分散した系とSiO<sub>2</sub>ゾルの代わりにOHラジカル捕捉剤を添加した系で実験を行い、放射線照射で還元される6価クロムイオンの還元収率を比較した。その結果、両方の系での還元収率は、ほぼ同程度の高い値であった。更に、OHラジカル捕捉剤を添加した系にSiO<sub>2</sub>ゾルを添加してもその値は変化しなかった。これらの結果は、SiO<sub>2</sub>ゾルの効果は主としてOHラジカル捕捉効果であり、それにより高い還元収率が得られたことを示唆している。一般にOHラジカルの捕捉は、H<sub>2</sub>の生成も促進する。従って、水素発生収率に関する反応機構の解明には、酸化物表面でのOHラジカル捕捉効果が存在すること並びにその捕捉効果には材料表面構造依存性があることを考慮する必要があるであろう。今後、水溶液中の添加材料表面でのOHラジカル捕捉量の定量を可能とする測定法を確立することが重要になる。

(2) 得られた成果の国内外での位置づけ

酸化物や金属を添加した水溶液に放射線を照射することで誘起される水素生成反応について、広範かつ網羅的に実験研究を行い、確実な進展を得ることが出来た。特に、これまでは純水に酸化物を添加した系での同種の研究は国外では散見されるが、硫酸水溶液に固体を添加した非均質系での放射線誘起化学反応の研究は、殆ど見ることが無かった。

ここでの一連の研究で探索して得られた最適濃度の硫酸水溶液に、光触媒反応が起き難い広いバンドギャップ(5-10eV)をもつアルミナ、ジルコニア等を添加することで、高い

水素生成反応収率を実現できた。更に、今回は放射線触媒反応機構の十分な解明にまでは至らなかったが、解明の手がかりや今後の研究の方向性を見出したことは、非均質系の放射線化学という新たな研究領域を展開していく上で、大きな研究開発のモメンタムとなる。

今回の研究を契機に、高レベル放射性廃棄物処理により発生するガラス固化体の一部を放射線源とする放射線触媒反応実験を計画し、6価クロムイオンの還元実験や水素発生実験の予備実験を行い、既に測定データの取得を始めている。この実験プロジェクトは、世界的にみても最初のものであり、今後の高レベル放射性廃棄物を資源として有効利用する計画のさきがけとなるものである。

### (3) 今後の展望

今回の研究成果の幾つかは査読論文として纏める作業を継続しており、早急に研究成果として公表していく。これらの作業と合わせて、上記の(2)位置づけで記述したように、今回の基礎的データを基に高レベル放射性廃棄物の資源化に関する応用と放射線触媒反応機構の更なる詳細な解明を目指した基礎の両輪の研究開発を継続することで、より広範な非均質系の放射線化学に関する研究をリードして行けるものと考えている。

### 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 5 件)

①R. Yamada, R. Nagaishi, Y. Hatano, Z. Yoshida: Hydrogen production in the  $\gamma$ -radiolysis of aqueous sulfuric acid solutions containing  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  or  $ZrO_2$  fine particles, International Journal of Hydrogen Energy, 33, 929-936, 2008、査読有

②N. Aoyagi, R. Nagaishi, F. Esaka, R. Yamada: Hydrogen production and morphological change of Chrysotile Asbestos in the radiolysis of aqueous solution: Chemical Letters, 890-891, 36, 2007、査読有

③R. Nagaishi, Z. Yoshida, R. Yamada, Y. Hatano: Radiation-induced catalytic reduction of Chromium in aqueous solution containing  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  or  $SiO_2$  fine particles, Radiation Physics and Chemistry, 75, 1051-1054, 2006、査読有

[学会発表] (計 15 件)

①山田禮司、永石隆二、熊谷友多: 酸化剤添加硫酸水溶液中でのガンマ線照射による水素ガス生成、放射線化学討論会、産総研(つく

ば)、2008年9月

②Y. Kumagai, R. Nagaishi, R. Yamada: Coexistence of Colloidal Silica on the Radiation Induced Reactions in Potassium Dichromate Solutions, 7<sup>th</sup> Int. Symp. on Advanced Science Research, 原科研(東海)、2007年11月

③R. Nagaishi, N. Aoyagi, R. Yamada, Y. Hatano, Z. Yoshida: Radiation-induced Reduction of Metal ions in aqueous solution systems and its application, 1<sup>st</sup> Asia-Pacific Symp. on Radiation Chemistry, Shanghai(China)、2006年9月

[図書] (計 1 件)

①永石 隆二, 放射線化学のすすめ-電子、イオン、光のビームがくらしを変える、産業をつくる- 第4章水の放射線分解とその応用、学会出版センター、2006

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 石英、アルミナなどの耐強酸性の酸化剤固体を触媒とするアルコール添加硫酸水溶液を使用する放射線誘起水素製造方法

発明者: 山田禮司, 永石隆二

権利者: 同上

種類: 特許

公開番号: 2007-326755

出願年月日: 平成18年6月9日

国内外の別: 国内

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

山田 禮司 (YAMADA REIJI)

日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究主幹

研究者番号: 90370486

#### (2) 研究分担者

永石 隆二 (NAGAISHI RYUJI)

日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究主幹

研究者番号: 00354895

北辻 章浩 (KITATSUJI YOSIHIRO)

日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究副主幹

研究者番号: 30354898

(期間 2005年~2007年)

箕野 嘉彦 (HATANO YOSHIHIKO)

日本原子力研究開発機構・先端基礎センター・センター長

研究者番号: 90016121

(期間 2005年~2007年)

(3)連携研究者

北辻 章浩 (KITATSUJI YOSIHIRO)

日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学

研究部門・研究副主幹

研究者番号：90016121

(期間 2008 年)

簗野 嘉彦 (HATANO YOSHIKO)

日本原子力研究開発機構・先端基礎センタ

ー・センター長

研究者番号：90016121

(期間 2008 年)

熊谷 友多 (KUMAGAI YUTA)

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：

(期間 2008 年)