

論文の内容の要旨

論文題目 水-シリカ界面における放射線誘起反応の研究

氏名 熊谷 友多

シリカやアルミナ、ジルコニアのような固体酸化物との共存下にある水では、放射線分解による水素の発生量が増加するなど、放射線効果がバルクの水溶液とは異なることが報告されている。この固液界面における特異な放射線効果は放射線化学の基礎的な研究対象であると同時に、原子力工学を始めとする様々な分野における重要な界面現象と関連している。

例えば、原子炉の水化学では、原子炉材料との界面にある水や、材料表面に生じた亀裂に取り込まれた水への放射線効果を考えることができる。また、放射性廃棄物の地層処分では、多重バリアシステムを構成する様々な物質との共存下で地下水の放射線分解が生じると考えられる。さらに、界面におけるラジカル反応に注目すれば、セラミック材料の表面改質技術や、鉍物粉塵の肺への影響など、幅広い分野と基礎的な関連を見出すことができる。

このため、水と固体酸化物との共存状態における特異な放射線効果の基礎を解明することができれば、界面と放射線、ラジカルの関わる多くの分野の進展に貢献できると考えられる。

そこで、これまでも特異な放射線効果について報告の多い水-シリカ界面に着目し、放射線による活性種の発生から最終的に観測される放射線効果に至る反応経路への界面の効果を基礎的に明らかにすることを本研究の目的とした。特に、界面の存在下での水の放射線分解生成物の反応過程の多くは明らかにされておらず、固液共存下での放射線効果の理解に向けた課題と言える。

そのために、本研究ではまず、二クロム酸イオンの放射線誘起還元反応に対するシリカゲルの添加効果を調べた。その結果、活性種の収量変化に加えて、水の分解で生じる OH ラジカルの反応経路がシリカゲルの添加により影響を受ける可能性を見出した。次に、この OH ラジカルの反応経路に対する影響を詳しく調べるため、ナノサイズのシリカコロイド共存下での OH ラジカルの反応を時間分解で観測した。これにより、OH ラジカルの捕捉反応が水-シリカ界面で起きることを明らかにした。一方で、シリカコロイド共存下での水和電子の反応挙動を時間分解で調べた結果、水-シリカ界面と水和

電子の直接の相互作用はほとんどないことが分かった。以下では研究の結果をより具体的に述べ、最後に本研究の結果から示唆される水-シリカ共存系での特異な放射線効果のメカニズムについて述べる。

まず、二クロム酸イオンの放射線誘起還元反応に対するシリカゲルの添加効果について述べる。過塩素酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液に対して、9.1 wt. %までのシリカゲルを添加し、ガンマ線照射による二クロム酸イオンの還元量を測定した。その結果、シリカゲル添加量に応じた還元収量の増加が観測された。9.1 wt. %のシリカゲルの添加により、二クロム酸イオンの還元収量は25 %程度増加した。一方で、シリカゲルの共存による還元収量の増加は *t*-butanol もしくは銀イオンを水溶液に添加することによって抑制された。*t*-butanol を 100 mM 含む試料においても、シリカゲルの共存によって二クロム酸イオンの還元量は僅かに増加したが、シリカゲルを添加することによる放射線エネルギーの吸収量の増加を考慮すると、二クロム酸イオン還元収量の増加は認められなかった。水溶液中の放射線誘起反応において *t*-butanol は OH ラジカルの捕捉剤となる。そのため、*t*-butanol の添加によってシリカゲルの共存効果が抑制されたことから、シリカゲルの共存効果が生じる過程において OH ラジカルの反応挙動が重要であることが示唆された。銀イオンの添加では、水溶液中の銀イオン濃度の増加に従って、シリカゲルの共存による二クロム酸イオン還元量の増加は抑制された。銀イオン濃度が 100 μM を越えると、還元量の増加は半分以下となり、シリカゲル添加による放射線エネルギーの吸収量の増加を考慮した場合には、シリカゲル共存による還元収量の増加はわずかであった。銀イオンは放射線の水分解で生じる OH ラジカルおよび H 原子と反応するため、銀イオンの添加は活性種の反応経路を大きく変える。従って、銀イオンの添加によるシリカゲル共存効果の大幅な抑制から、シリカゲル共存効果が水溶液中の活性種の反応動力学に強く依存していることが示唆された。

そこで、水-シリカ共存系における活性種の反応挙動を明らかにするために、ナノサイズのシリカコロイドを用いて、パルスラジオリシス法により、OH ラジカルおよび水和電子の過渡挙動を時間分解で調べた。まず、OH ラジカルの反応挙動に対するシリカコロイド共存効果として、シリカコロイドによる OH ラジカル捕捉反応が観測された。粒径の異なるシリカコロイドについて OH ラジカルとの反応性を調べた結果、シリカコロイドの OH ラジカルに対する反応性は、およそ粒径の2乗に比例して増加することが分かった。このため、シリカコロイドによる OH ラジカル捕捉反応はシリカコロイド表面での反応であると考えられる。また、シリカコロイド共存下ではシリカコロイドによる OH ラジカル捕捉反応の生成物と考えられる過渡吸収が紫外領域に観測された。反応物が OH ラジカルであること、シリカコロイドによる OH ラジカル捕捉反応が表面反応であると考えられること、および光吸収スペクトルの類似性から、生成物はシリカ表面上の non-bonding oxygen hole center ($\equiv\text{Si-O}^\bullet$) であると推定し、OH ラジカルとシリカ表

面のシラノール基との反応を提案した。一方で、シリカコロイドによる OH ラジカル捕捉能は水溶液の pH に依存することが観測された。シリカコロイドによる OH ラジカル捕捉能は、pH の低下とともに増加する傾向にあり、シリカコロイド表面の OH ラジカルに対する反応性は、pH 8 から pH 4 にかけて、少なくとも 3 倍程度に増加することが推察された。ただし、シリカコロイドの OH ラジカル捕捉能の増加は、pH の低下に対して単調ではなく、pH 7 では捕捉能が特異的に高くなり、pH 7 から pH 6 にかけて捕捉能の減少が観測された。pH 7 から pH 6 にかけての捕捉能の減少には、pH 6 以下で粒径の増大が観測されたことから、粒子の凝集が影響していると考えられる。pH の低下に伴うシリカコロイドと OH ラジカルとの反応性の増加から、シラノール基の電離状態に依存して変化する界面の水分子の構造が、シリカコロイド表面と OH ラジカルとの反応に関係している可能性が考えられる。

一方で、水和電子の反応挙動に対しては、シリカコロイドの共存はほとんど影響を与えなかった。粒径の異なるシリカコロイドについて、水和電子の減衰挙動を時間分解で測定し、その共存の影響を調べたが、pH 8 では、最も粒径の小さい平均粒径 1.2 nm のシリカコロイドについて僅かな影響が観測された以外には、水和電子の減衰挙動にシリカコロイド共存による有意な変化は観測されなかった。また、平均粒径 2.8 nm のシリカコロイドでは、pH 4 から pH 8 までの pH 領域で水和電子の減衰挙動を調べたが、シリカコロイド共存による減衰挙動の有意な変化は認められなかった。ただし、水溶液が OH ラジカル捕捉剤を含まない場合には、シリカコロイドの共存によって水和電子の減衰速度が遅くなった。これは、シリカコロイドによる OH ラジカル捕捉反応が、水和電子と OH ラジカルとの反応を抑制したためと考えられる。また、シリカコロイド共存下では水和電子と過酸化水素との反応が遅くなることも観測された。これは、シリカコロイドによる過酸化水素の吸着や触媒的な分解によって、水和電子との反応が抑制されたためと考えられる。

以上で述べた本研究の結果からは、水-シリカ共存系における特異な放射線効果は次のようにして現れると考えられる。水の放射線分解によって生じる主な活性種である水和電子と OH ラジカルのうち、酸化性の OH ラジカルは共存するシリカに捕捉され、水溶液中の酸化反応が抑制される。一方で、水和電子は共存するシリカの影響を受けることなく、水溶液中での還元反応に寄与する。そのため、水溶液中には還元的な雰囲気を作られる。従って、水-シリカ共存系における特異な放射線効果として多くの報告がある水素の発生については、共存シリカによる OH ラジカル捕捉反応が、水素と OH ラジカルとの反応を抑制し、水溶液中の水和電子の一部が水素の生成に寄与するために水素の発生量が増加すると考えられる。また、シリカコロイド水溶液中での水和電子の過渡挙動を調べた限りにおいては、例えば、表面反応などを通して、シリカの共存によって水和電子から積極的に水素を発生させる反応は起きていないと考えられる。