

審査の結果の要旨

氏名 熊谷 友多

水は身近で最もポピュラーであることから、水の放射線分解についてはこれまで多くの知見が蓄積されてきた。しかし、これらはバルク水の放射線分解であった。近年になり、原子力の分野で放射性廃棄物の地層処分、原子力材料の腐食、固体界面のラジカル反応等の課題を検討する上で、局所空間の水の放射線分解、固体界面の水の放射線分解の理解が重要であることが認識され、固液共存・不均一系での水の放射線化学の研究が進められるようになり、固体酸化物のエネルギー・電荷移動、固体酸化物共存による反応過程への影響、最終生成物などの観点での研究が進められている。

本研究では、放射線化学の理解を固液共存・不均質系へ拡張を行うことを目指して、水-固体酸化物共存下での特異な放射線効果の観測、放射線分解で生ずる活性種の反応過程を明らかにし、そのメカニズムの解明と、反応全体の整合的な描像を追究するため、これまでにある程度の知見が蓄積され、高純度試料の調整が比較的容易な水-シリカ共存系を対象に、捕捉剤を用いた定常照射実験と時間分解能を持ったパルスラジオリシスによる実験を行った。

本論文は七章からなり、第一章では上に述べたような背景と、本研究の目的を述べている。

第二章は実験方法をまとめている。まず、不純物を極力排し、ナノサイズに粒径を整えたシリカコロイドの調整法についてまとめ、調整したシリカコロイドの特性評価として粒径、表面電離量測定法について述べている。放射線照射に使用したパルスラジオリシス法、ガンマラジオリシス法についても述べている。

第三章は酸性水溶液中での二クロム酸イオンの放射線誘起反応に与えるシリカゲルの効果について測定したものである。二クロム酸水溶液の放射線反応機構は確立しており、放射線照射で生ずる水分解生成ラジカルのうちH原子と H_2O_2 が二クロムイオン($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)を還元、OHラジカルが酸化し、全体では還元され、その還元量を測定することにより線量計として利用される。これに10%のシリカゲル添加で二クロム酸イオンの還元収量が25%増大する。t-ブタノールを含む二クロム酸水溶液を用いた実験ではOHが捕捉され、そこで生成したラジカルが還元に回るので還元収量は大幅に増加し、しかもシリカ添加量には依存しなくなる。 Ag^+ イオン存在下の二クロム酸水溶液にシリカゲルを加えると Ag^+ 濃度増加とともに還元収量は減少した。これらのシリカゲル添加実験をもとにシリカゲルからの活性種の発生、吸着した二クロム酸の界面での還元、OHラジカルによる酸化反応の抑制などの可能性が検討され、そのうち最後の寄与が最も大きいと結論されている。

第四章はパルスラジオリシス法を用いてOHラジカルの反応過程に対するシリカ共存の影響を明らかにしている。ナノサイズのシリカコロイドとして粒径、1.2, 2.5, 5.3 nmの三種類を用いて、フェロシアンイオン $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ がOHラジカルと反応して $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ を生成するが、これに対するシリカコロイドの添加効果を評価し、OHラジカルがシリカコロイドと反応することを明らかにした。さらに、粒径を変化させたシリカコロイドの反応性を粒子重量、粒子数、総表面積との比較から、反応性が表面積に

比例すると結論している。さらに、OH ラジカルとの反応で生成する紫外領域の吸収はシリカ表面に形成された $\equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet$ や $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}^\bullet$ の吸収で説明でき、表面の表面シラノール基と OH ラジカルとの反応を推定している。さらに、この過程を確認するために OH ラジカルとの反応性の pH 依存性も検討し考察した。

第五章は水分解で OH とほぼ同量生成する水和電子とシリカコロイドの反応性を検討している。パルスラジオリシス法により水和電子の吸収の減衰をシリカコロイドの粒径毎に添加量を変化させて観測した。その結果、水和電子とシリカコロイドとは反応性が低いことを明らかにした。過酸化水素存在下での測定も行い、水和電子と過酸化水素の反応性がシリカコロイド存在下で減少することを見だし、その原因として過酸化水素がシリカコロイドへ吸着、あるいは表面で分解する等の可能性を挙げている。

第六章は考察の章で、実験で得られた結果をもとに OH ラジカルとの反応性について議論するとともに、既往の結果との比較を行っている。

第七章は結論で、本研究をまとめるとともに今後の課題と展望を述べている。

以上、要すればシリカコロイド、シリカゲルを対象に水-固体酸化物共存下での特異な放射線効果の観測、放射線分解で生ずる活性種の反応過程を明らかにした。放射線効果研究として原子力工学への寄与は大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。