

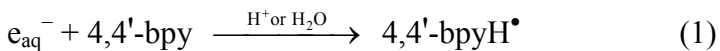
研究テーマ代表者（東大院工）勝村庸介

実験参加者（東大院工）工藤久明、室屋裕佐、林銘章、韓鎮輝、  
宮崎豊明、山下真一、佐伯誠一、熊谷友多  
平杉慎、作美明、上田徹

【はじめに】近年、小型かつ高効率化が可能な次世代原子炉として超臨界冷却型軽水炉が提案され設計がなされるようになった。冷却水温度は 280 ~ 550 と従来型軽水炉と比較して高い。放射線環境下における水の放射線分解挙動を理解しておくことは、冷却水自体の化学的雰囲気変化や炉内材料腐食への影響等、炉の安全性を保つ上で重要である。これまで 300 までの水の放射線分解については調べられてきたが、それより高温の亜臨界、超臨界水についてはほとんど知られていない。我々はこれまで 400 までの主な水分解生成物収量(水和電子、H、OH)の温度・圧力依存性を行ってきたが[1, 2]、今回それらの 450 までの測定に成功した。さらに、水分解生成物だけでなく、分子ラジカルの収量や吸収スペクトルの温度依存性についても調べた。

【実験】東大原専攻 35MeV ライナックを用いたナノ秒パルスラジオリシス実験を行った。10 or 90ns の電子ビームを照射し、Xe フラッシュランプを分析光に用いた吸収分光測定を行った。また、照射試料は高温高压セルで温度・圧力を制御しつつフローさせた。照射部は 6mm 径、15mm 長の円筒形であり、両端を透明なサファイア窓で挟み、分析光を通す。

【450 までの放射線分解生成物の G 値】400 から 450 における水の放射線分解生成物の収量を測定した。これまでの実験において電子捕捉剤にメチルビオローゲンを用いてきたが[1]、400 以上では熱分解を起こすため用いることは不可能であった。そこで、その熱分解生成物である 4,4'-bpy の適用を 450 までの実験に試みた。オフラインにて熱分解を調べた結果 450 までは安定であり、捕捉剤として有効であることがわかった[2, 3]。まず Ar 飽和させた 0.5 mM 4,4'-bpy + 0.4M t-BuOH 溶液を用い、



で生成する 4,4'-bpyH<sup>•</sup>ラジカルの収量から水和電子の G 値 {G(e<sub>aq</sub><sup>-</sup>)} を評価した[2]。従来の 380 ~ 400 の結果(メチルビオローゲン溶液による結果[1])との相関を取ると、非常によく繋がった。密度および温度依存性は図 1 に示す。高温かつ高密度になるほど G(e<sub>aq</sub><sup>-</sup>)は減少した。H、OH 捕捉剤として t-BuOH の代わりにエタノールを用いて同様の実験を行ったが、同様の結果が得られた。

次に、N<sub>2</sub>O 飽和させた 0.5 mM 4,4'-bpy + 10mM HCOONa 溶液を用いて、合計の収量 {G(e<sub>aq</sub><sup>-</sup>)+G(H)+G(OH)} を評価した。以下の反応により、e<sub>aq</sub><sup>-</sup>、H、OH はいずれもギ酸ラジカル CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>を生成し、最終的に(1)と同様の生成物 4,4'-bpyH<sup>•</sup>を与える。

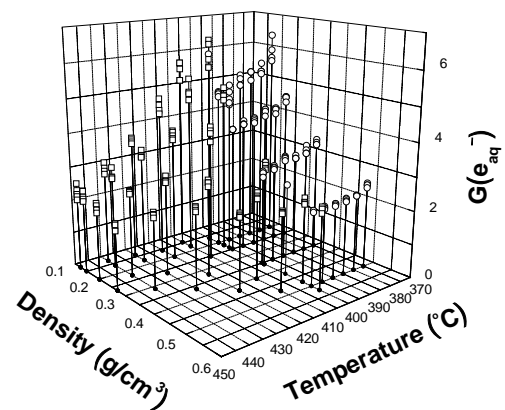
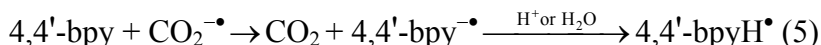
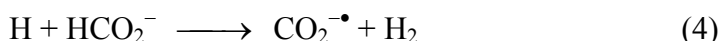
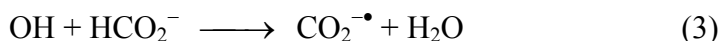


Fig. 1  $G(e_{aq}^-)$  as a function of density and temperature obtained by (○) methyl viologen [2] and (□) this work.



得られた  $\{G(e_{aq}^-)+G(H)+G(OH)\}$  の温度および密度依存性の結果を、図 2 に示す。図 1 の  $G(e_{aq}^-)$  と同じ傾向を示した。低密度側においては収量の著しい増加が見られた。超臨界状態は気相と液相の間にあると考えられるが、分解生成物の収量は、その 2 つの相よりもはるかに大きい。超臨界状態においては水分子がクラスタを形成していると考えられており、ミクロな凝縮状態が不均一に散在していることから、エネルギー付与から分解に至るまでの初期過程が気相や液相とは根本的に異なると考えられる。

**【ギ酸ラジカルの G と吸収スペクトル】**  $N_2O$  飽和させた  $HCOONa$  溶液を用いて(2)-(4)の反応によりギ酸ラジカルを生成させ、室温から 380 までのギ酸ラジカルの収量とスペクトルを測定した。ギ酸ラジカル  $CO_2^{\cdot-}$  は非常に強い還元性を示すラジカルとして知られ、その酸化還元電位は  $[E(CO_2/CO_2^{\cdot-}) = -1.9 V]$  である。まず照射せず熱分解のみの測定を行った。250 までは安定であったが、300 から 450 にかけて熱分解が顕著となった。400 においては流速  $1 mL/min$  の時 75% が分解し、 $4 mL/min$  の時 50% が分解した。主な生成物は  $<350$  以下の時  $HCHO$ 、超臨界状態では  $CO$  であった。パルスラジオリシスを行い、ギ酸ラジカルを測定した結果を図 3 に示す。室温では  $EA_{max} = 5.28 eV (235 nm)$  ( $\epsilon = 240 \pm 5 m^2 mol^{-1}$ ) であり、温度上昇と共にレッドシフトし  $380^\circ C$  において  $EA_{max} = 4.51 eV$  であった。ラジカルの時間減衰は 2 次減衰を示すことから、二体反応を起こすことがわかった。またその反応速度定数は、300 以下ではほぼ一定であるが、それ以上になると急上昇した。 $G_d(CO_2^{\cdot-})$  の温度依存性は、図 4 に示す。ギ酸ラジカルのモル吸光係数が一定であるとすると、100 以下および超臨界領域において  $G(CO_2^{\cdot-}) = \{G(e_{aq}^-)+G(H)+G(OH)\}$  となる。しかし  $150 \sim 350$  においては  $G(CO_2^{\cdot-}) < \{G(e_{aq}^-)+G(H)+G(OH)\}$  となった。この領域におけるギ酸の熱分解生成物は  $HCHO$  であり、 $OH + HCHO \xrightarrow{1 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}}$  によると考えられる。また 400 において  $G_d(CO_2^{\cdot-})$  は密度依存性を示し、結果を図 2 に示すが、 $\{G(e_{aq}^-)+G(H)+G(OH)\}$  のそれと非常に良く一致することがわかった。

[1] M. Lin, Y. Katsumura, Y. Muroya, *et al.* *JPC A*, **2004**, 108, 8287-8295. [2] M. Lin, Y. Katsumura, H. He, *et al.* *JPC A*, **2005**, 109, 2847-2854. [3] M. Lin, Y. Katsumura, H. He, *et al.* 第 47 回放射線化学討論会講演要旨集、北海道大学、2004 年 10 月 9 - 10 日, p.13.

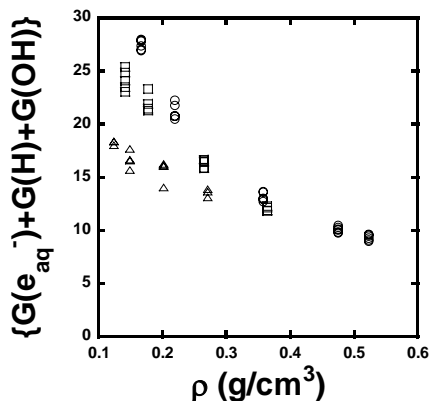


Fig. 2 Density effect on  $\{G(e_{aq}^-)+G(H)+G(OH)\}$  at (○) 400, (□) 430, and (△) 450 °C.

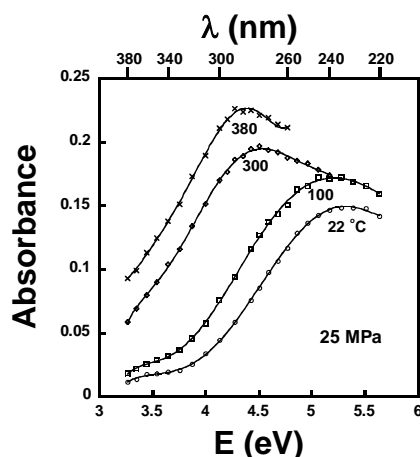


Fig. 3 Temperature dependent spectra of carboxyl radical at 25 MPa.

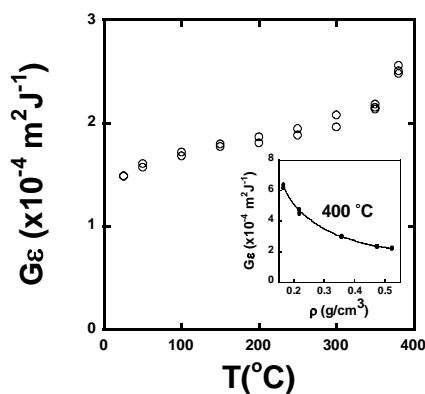


Fig. 4  $G_d(CO_2^{\cdot-})$  as a function of temperature at 25 MPa. Inset: density effect on  $G_d(CO_2^{\cdot-})$  at 400 °C.