

課題目標・目的及び研究成果

1. 当初の目的・目標	<p>本事業では、放射性廃棄物の持つエネルギーを有効利用するため、放射線—固体相互作用（コンプトン・光電効果等）によって放射線を化学反応に適した数十 eV 以下の多数の光子・電子へ変換する技術開発を行う。この時、固体材料の種類及び幾何学的構造の制御によって発生する光子・電子の数及びエネルギーを最適化させ、水や二酸化炭素、環境ホルモンの分解等の化学反応の促進を図ることを目的とする。発生する光子・電子の数及びエネルギーについて理論計算を行い、この結果を化学反応実験結果と対応させながら、反応システムの最適化を目指す。</p>
2. 研究成果	<p>【事業項目 1】 (当初想定して得られた成果)</p> <p>既存の計算コードの中から、本研究を実施する上で適当な光子電子輸送計算コードについて、広く文献調査を行った。その結果、発生電子の運動エネルギーを低エネルギー側まで計算できる MCNP コードを本研究に適応した計算コードとして決定することができた。但し、MCNP コードは低エネルギー光子については精度良く計算できないという欠点があることから、実際にγ線照射中に固体材料から放出される低エネルギー光子（紫外・可視光領域の光）について確認するため、γ線照射中に固体材料から放出される発光をその場観測するために測定システムを構築した。この結果、実際にγ線照射下において低エネルギー光子も発生していることを確認し、以下に示す分解反応実験結果との比較から、本反応は固体材料から放出される低エネルギー光子・電子の双方によって促進されているが、低エネルギー電子放出の寄与がより顕著であることが示唆された。</p> <p>そこで、MCNP コードによって1枚の板状金属に対して、γ線を一方向から照射した場合に板状金属から放出される電子の数とエネルギー分布を計算した結果、当初想定していた通り、発生する電子の数は構成元素の種類によって変わることが示された。また、板状金属から外部へ放出する電子の数にはγ線の入射方向依存性があることが見出され、入射方向と同じ方向に放出する電子の方が、逆方向へ放出する電子よりも多い事が示唆された。更に板状金属の厚さ（体積）を変えて計算を行うと、放出電子数はある一定の厚さまでは増加し、それ以上の厚さでは減少することが分かり、本反応に用いる材料の厚さに上限があることも分かった。</p> <p>2枚の金属板にγ線照射した時に板から放出する電子数を MCNP コードによって計算した結果、2枚の方が1枚よりも発生電子数が1桁以上多くなることが分かった。また金属板2枚の場合においても、厚さが薄い時には原子番号の大きな金属板の方が電子発生数が多いことが示された。金属板の厚さと発生電子数の関係を調べた結果、厚さが 0.2-0.3mm 程度まで厚くなるほど放出電子数は増加し、それ以上厚くなると徐々に電子数は減少することが計算から示唆された。これは金属板が厚くなるほど、γ線との相互作用（コンプトン・光電効果）の頻度が高まり発生</p>

電子数が増加するが、ある厚さ以上になるとγ線の遮蔽効果により電子数が減少すると結論された。

上記計算結果に基づいて放射線-固体相互作用を利用した水の分解反応実験を行った。即ち、水のみ、或いは水と金属材料を入れた容器に対してγ線照射を行い、この時に発生した水素の量を比較した結果、水単位体積当たりからの水素生成量は金属材料を入れると1桁以上増加するという成果を得た。厚さが0.5mm以下の薄い金属材料を用いた場合には、水素生成量は原子番号の大きな材料ほど増加し、MCNPを用いた計算結果と実験結果はよく対応した。また、水を入れた容器の中にステンレスの板を並べ、この板の厚さを様々に変えてγ線照射を行ったところ、厚さ0.2mmのステンレス板を用いた時に水素生成量は多くなり、金属板の厚さに最適値があるという理論計算結果を支持する成果が得られた。以上のように、放射線-固体材料相互作用を利用してγ線を低エネルギーの主に電子に変換する、またこの時、材料の原子番号や厚さを制御することによって水からの水素生成効率を1桁以上増加させることに成功した。この定量的評価としてγ線のエネルギー収支をG値で示すと次のようになる。水のみに対してγ線照射を行った時の水単位体積(1ml)からの水素生成量 $0.022 \mu \text{mol}$ をγ線の直接分解と仮定すると水素ガス生成のG値は約0.04と見積もられる。これに対し、水8ml中にTiO₂粉末20gを入れた時の水単位体積(1ml)からの水素生成量は $2.6 \mu \text{mol}$ であり、G値は約4.7と見積もられる。

また、水の分解によって発生する水素の逆反応、即ち、水素と酸素の再結合を抑制するための実験を行った。水素透過特性を有する5族金属のTa板や、水素吸蔵・透過特性を有する10族の金属のPd板を水の中に入れてγ線照射をすると、生成した水素は、これらの金属板中に吸蔵されており、予想通り、水素分子を反応場(水)から分離できることを確認した。また水中にメタノールなどの犠牲溶液を添加することも逆反応抑制に効果的であることが分かった。例えば水の中に半導体や絶縁体材料を共存させた場合にはγ線照射によって電子(e⁻)-正孔(h⁺)が生成し $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2$ のプロセスを経て水素が生成すると考えられるが、この時、犠牲剤は正孔(h⁺)によって酸化され電子(e⁻)-正孔(h⁺)の再結合を抑制すること等が考えられる。

一方、水の分解実験で得られた知見を基に、放射線-固体相互作用を利用した二酸化炭素の分解実験を行った。即ち、反応容器の中に二酸化炭素と固体材料を共存させ、外部からの放射線照射により一酸化炭素に分解した。固体材料の構成元素や形状などを選択しながら、一酸化炭素生成量について比較した結果、予想通り二酸化炭素のみに照射した場合よりも、金属板を入れた方が一酸化炭素生成量は増加した。また金属板の原子番号が大きいほど生成量が増加する傾向が認められた。即ち、二酸化炭素のような安定な気体分子であっても、γ線-固体相互作用によるエネルギー変換を行えば効率的な分解が可能となり、更に化学工業合成プロセスにおける主要原料である一酸化炭素も得られることを確認した。

(当初想定していたが得られなかった成果)

γ 線-固体相互作用によって発生した電子によって二酸化炭素を効率的に分解するためには、固体表面近傍における二酸化炭素分子の密度をできるだけ高くすればよいと当初想定していた。このため、固体材料として吸着剤を用い、二酸化炭素分子を材料表面にできるだけ多く吸着させれば一酸化炭素生成効率が增加すると推測していた。実際に、**Molecular Sieve 4A**, **Ga₂O₃**, **SiO₂**等の吸着力の異なる様々な材料を利用して実験を行ったが、どの吸着剤を用いても一酸化炭素の生成は認められなかった。吸着による二酸化炭素分子の安定化や固体表面による触媒的な再結合促進がこの原因として考えられ、固体表面への反応分子の吸着は、必ずしも効率的な分解を促さないことも明らかとなった。

(当初想定していなかったが副次的に得られた成果)

2枚の金属板に γ 線照射した時に、金属板の厚さを固定し、板同士の間隔を変化させた時の電子発生密度(単位体積当たりの電子数)を計算すると、間隔が狭くなるほど電子発生密度が増加することが見出された。この結果から、1枚の金属板から発生した電子や光子が、隣り合う金属板と相互作用し、更に低エネルギーの電子を発生させることが考えられた。即ち、板同士の間隔が狭くなるほど、この相互作用の頻度が高まり、電子発生密度が増加すると推測された。

実際に、水を入れた容器の中にステンレスの板を等間隔で並べ、この容器に γ 線照射を行うと、ステンレス板の厚さに係わらず、板同士の間隔が狭くなるほど水単位体積当たりからの水素生成量は増加する傾向が認められた。これは理論計算から示唆されたように、板同士の間隔を狭くするほど水単位体積当たり放出される低エネルギー電子の数が増加し、水の分解による水素発生が促されたと考えられる。

当初は、金属板を構成する元素や板の厚さ(体積)が、 γ 線の低エネルギー電子への変換効率に影響を与える大きな因子と考えていたが、板同士の間隔(配置)が、これらと同程度またはそれ以上に重要な因子であることが理論計算的・実験的に明らかとなった。この成果により、本事業では、板状の材料に限らず、材料同士の間隔の狭い粉末状材料も使用することになり、大きな研究展開に結びついた。実際に、容器の中にチタニア(**TiO₂**)粉末と水を入れ γ 線を照射したところ、単位体積当たりから発生した水素の量は、水のみ γ 線照射した時に発生する水素量の数十倍、多いものでは百倍程度となり、飛躍的な水素生成効率の向上が認められた。

【事業項目2】

((当初想定して得られた成果))

環境ホルモンとして報告されている有害有機化合物を文献により調査し、整理分類を行った。この結果、環境ホルモン中のベンゼン環が主な毒性発現部であり、このベンゼン環を効率よく分解する事が本技術テーマの大きな課題である事が明らかとなった。そこで環境ホルモンの一つであるフタル酸を対象に、実際の環境水溶液中に拡散した濃度(20ppm程度)に合わせて γ 線照射による分解実験を行った。この結果、環境ホルモ

ンの毒性発現部と考えられるベンゼン環が本手法で速やかに分解され無害化されることが分かり、大きな分子であっても分解が可能であることを見出した。この時、フタル酸溶液に Fe の板を共存させると、ベンゼン環の分解は更に効率的に進行することも確認した。以上のように、 γ 線照射によってベンゼン環が分解されることを確認すると共に、固体材料を共存させることによって、共存させない場合よりも毒性発現部の分解効率が向上することを実証した。更に、上記フタル酸溶液に各種金属片 (Pb,Mo,Ni,W,Fe,Al) を入れ、 γ 線照射を行ったところ、予想通り、水溶液中に原子番号の高い材料を入れると特にベンゼン環の分解効率は向上することを確認した。

(当初想定していたが得られなかった成果)

反応容器の中にフタル酸溶液を含む水溶液と各種金属片 (Pb,Mo,Ni,W,Fe,Al)、更に触媒を共存させ、外部から γ 線照射を行えば、触媒的(固体表面的)分解反応が加わるため、分解効率が飛躍的に向上するのではないかと当初想定していた。実際に TiO_2 等の光触媒を共存させ、 γ 線照射を行うと、僅かに分解効率は向上したが顕著な変化は認められなかった。しかし、この結果から、 γ 線照射下では、固体表面で進行する触媒的分解反応よりも固体表面から放出された低エネルギー電子による直接分解反応の方が支配的に進行することが明らかになった。

(当初想定していなかったが副次的に得られた成果)

反応容器の中にフタル酸溶液を含む水溶液と各種金属片 (Pb,Mo,Ni,W,Fe,Al) を入れ、 γ 線照射を行うと、ベンゼン環の分解効率は向上したが、殆ど全ての固体材料から金属イオンが水溶液中に溶出し、有機化合物と安定な錯体を形成するという問題点も見出された。そこで各種金属片の厚さを変える等、フタル酸溶液に入れる固体材料の形状を変えて同様な実験を行ったが、どの場合においても金属イオンが水溶液中に溶出し、有機化合物と安定な錯体を形成することが分かった。このように、 γ 線のような高エネルギー照射下では、水中に共存させる金属イオンの溶出が著しく、また溶出した金属イオンはベンゼン環分解後の鎖状有機化合物と速やかに安定な化合物を形成し、その後は分解効率が極めて低下することが明らかとなった。これらの結果から、水溶液中の有害有機化合物の分解においては、 γ 線照射そのもののベンゼン環分解効率(即ち毒性部分解能力)の高さを優先し、あえて固体材料を共存させない、或いは、固体材料を共存させる場合には、水や放射線に安定な元素、例えば Au などを利用することを考えた。

上記問題点を解決するための指針を得るために、 γ 線以外の光(紫外可視光)を照射した実験も行い、比較検討した。フタル酸溶液に TiO_2 触媒を入れ紫外可視光照射を行った結果、ベンゼン環の分解に関しては γ 線照射ほど速やかではないが、 TiO_2 触媒の水中への溶出も起こらず、徐々にフタル酸は分解されることが分かった。金属イオンの溶出を除くと、 γ 線照射下でも紫外可視光下でも、分解反応は同様に進行したため、 γ 線照射下においても固体表面近傍で生成した OH ラジカル ($\text{OH}\cdot$) の酸化作用によってフタル酸が分解されると推測した。このため有機化合

物の分解は水で希釈する希薄系を行う事が効率的と結論した。

【事業項目 3】

(当初想定していて得られた成果)

MCNP コードを利用した計算方法を更に発展させ、複数の金属板や金属酸化物の板を並べた場合についても適用し、各場合について発生電子数や吸収エネルギーを計算することに成功した。また固体材料に対して垂直に γ 線が入射する場合だけでなく、材料のあらゆる方向から等方的に入射する場合についても計算した。これにより、放射線-固体相互作用によって発生する電子の数、エネルギー分布を精度よく計算することが可能となり、汎用的なシミュレーションシステムとして構築することができた。この結果、特に反応場に固体材料を入れて γ 線照射した場合について計算される反応場（本研究においては水や二酸化炭素など）の吸収エネルギーは γ 線-固体相互作用を利用した化学反応効率（分解効率）と対応していることが明らかとなった。これらの成果により、理論計算によって反応場の吸収エネルギーを計算することで反応場に共存させる固体材料の種類や形状最適化が可能となった。

大規模化へのシステムデザインについては、本技術開発で実施した実験や計算の結果・成果の総括を行い、これに基づいて放射線エネルギーを利用した化学反応システムデザインについて検討した。放射線-固体相互作用を利用した化学反応システムデザインにおいては、高エネルギー放射線（ γ 線）照射によって固体表面から反応場に放出される低エネルギー電子の密度をできる限り高くする事が重要な鍵であることが明らかとなった。特に、水や二酸化炭素などの安定な液体・気体分子の分解反応を促進させるためには、薄い固体材料をできる限り間隔を狭くし反応場にできるだけ多く三次元的に並べることが有効であると結論した。

【事業全体】

γ 線などの高エネルギー放射線を利用した化学反応は 1960 年代頃から研究されており、報告されている G 値からも分かるように各化学反応の効率は一般に極めて低いことが知られていた。ところが、放射線そのものの利用ではなく、放射線-固体相互作用（コンプトン効果や光電効果、二次電子放出など）を利用した高エネルギー光子の低エネルギー（数 eV～数十 eV）電子への変換を行う事によって、様々な化学反応効率を飛躍的に向上させ得ることを本事業で実証した。

化学反応効率を向上させるためには、固体表面から反応場に放出される低エネルギー電子の密度をできる限り高くする事が重要な鍵であることが本技術開発で明らかとなった。発生する電子のエネルギーや密度（数）は、 γ 線照射を受ける固体材料の構成元素や体積だけでなく、反応場の体積・密度、固体材料同士の間隔に影響を受ける事が分かった。具体的には、 γ 線照射を受ける固体材料が薄い場合は、厚さが厚いほど γ 線-固体相互作用の頻度が高まり、低エネルギー電子の放出数が増加するが、或る厚さ以上になると放出数は一定になり逆に材料による放射線遮蔽効果によって、電子発生数は減少する。このため、原子番号や密

度が比較的大きな（凡そ原子番号が 20 以上，密度が 3.5 以上の）固体材料では厚さ 0.5mm 程度，原子番号や密度が小さな（凡そ原子番号が 20 未満，密度が 3.5 未満の）固体材料では厚さ 2mm 程度までと， γ 線-固体相互作用を利用した化学反応システムを構築する上で固体材料の体積（厚さ）の上限値があることも本技術開発で明らかとなった。また隣接する固体材料の間隔が狭いほど，電子と固体材料との相互作用が高まることも本技術開発で見いだされた。従って，放射線エネルギーを利用した化学反応システムデザインにおいては，薄い固体材料をできる限り間隔を狭くし反応場にできるだけ多く三次元的に並べることが重要であり，このようなデザイン体系を組めば，反応場単位体積当たりの分解効率が向上すると期待される。また本技術開発において低エネルギー電子発生密度は反応場の吸収エネルギーと相関があることが見出された。実際に，本事業において反応場の吸収エネルギーが高くなるように固体材料の構成元素と幾何学的形状を制御した結果，水単位体積からの水素生成量は， γ 線のみ照射に比べて 2 桁向上した。

一方，環境ホルモンの分解など，比較的大きな有害有機化合物の分解にも放射線エネルギーの利用は有効であることを実証した。また本手法は，有機化合物の毒性発現部であるベンゼン環の分解に特に有効であることを強調したい。この分解は，有機化合物を含む水溶液が γ 線照射によって生成する OH ラジカルの酸化作用によって進行する事が考えられるため，有機化合物の分解は水で希釈する希薄系を行う事が効率的と考えられる。OH ラジカルを効率よく発生させるためには γ 線-固体相互作用による電子発生が効果的ではあるが，水溶液中に共存させる固体材料からのイオン溶出により，より安定な有機化合物を形成させることが問題となるため，有害有機化合物分解のシステムデザインとしては，有機化合物を十分に希釈した水溶液に直接 γ 線照射を行い，ベンゼン環などの分解の難しい部位を切断してから，光触媒材料を入れ紫外可視光照射を行うことによって徐々に分解するような 2 段システムを提案するに至った。

【得られた成果の外部発表】

（論文発表、特許、データベース化、表彰、受賞、口頭発表、その他）

- (1) 原子力システム研究開発事業成果報告会（平成 20 年 1 月 22 日 大手町サンスカイルーム）
- 2) 原子力システム研究開発事業成果報告会（平成 21 年 1 月 28 日 コクヨホール・品川）