

PULSE RADIOLYSIS ON NANOPARTICLE DISPERSING AQUEOUS SOLUTION

K.Takayanagi^{1,A)}, T.Kojima^{A)}, R.Taniguchi^{A)}, S.Okuda^{A)}, S.Seino^{B)}, T.Yamamoto^{C)}

A) Research Institute for Advanced Science and Technology, Osaka Prefecture University
1-2, Gakuen-cho, Sakai, Osaka 599-8570

B) The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University
8-1, Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047

C) Graduate School of Engineering, Osaka University
2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871

Abstract

For gamma-irradiated water in which nanoparticles such as TiO₂, Al₂O₃ and SiO₂ are dispersing, the enhancement of hydrogen generation has been investigated. The reactivity of the nanoparticles for transient species such as hydroxyl radicals and solvated electrons has been studied by a microsecond pulse radiolysis.

パルスラジオリシスによる微粒子懸濁水の放射線分解過程の研究

1. はじめに

水素はエネルギー源として注目され、その発生過程の研究が行われている。水に γ 線を照射すると放射線分解によって水素が発生するがTiO₂等の微粒子を懸濁させた水溶液では、この発生が促進されることという報告がある^[1,2]。しかし反応機構は十分解明されていない。実用化のために十分な水素の発生量を得るには、反応機構を解明するとともに微粒子の最適化が必要である。

本研究では、酸化物微粒子の懸濁水に放射線を照射した場合の反応について知見を得ることを目的とする。マイクロ秒パルスラジオリシスにより、短寿命中間体の反応の初期過程を調べ、微粒子添加効果を定量的に評価した。また、ガンマ線照射による水素の収量を測定し、短寿命中間体の反応との関係を調べ、水素生成の反応機構について検討した。

2. 実験方法

2.1. 試料

本研究で用いた微粒子はTiO₂、Al₂O₃、SiO₂ (Nanophase Tech. Corp.製)である。超純水製造装置 (Simpli lab: ミリポア工業(株)製)により精製された超純水 (比抵抗値: 18 M Ω ·cm以上)に微粒子を懸濁させた。試料液の溶存気体の置換にはArガス (99.999%: 日本酸素(株)製)を使用した。TEM観察・粒径分布・ ζ 電位測定により、得られた微粒子の特性を表1に、Al₂O₃微粒子のTEM観察による明視野像を図1に示す。

表1 微粒子の特性

微粒子の種類 (Nanophase Tech. Co.製)	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1次粒子径 (公称値) (nm)	30	33	26
2次粒子径 (測定結果) (nm)	60	180	530
ζ 電位 (測定結果) (mV)	11.5	- 8.8	- 9.0

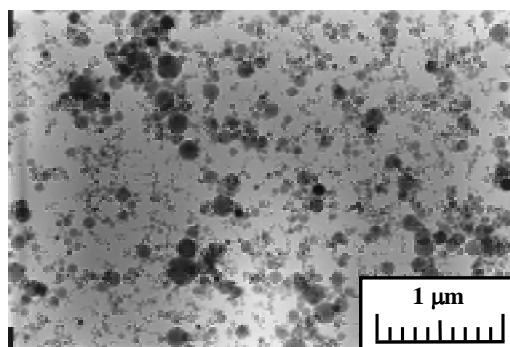


図1 TEM明視野像 (Al₂O₃)

TiO₂の結晶型の解析のためのX線回折を行い、大部分がアナターゼ、残りがルチルであることが確認された。

2.2. γ 線照射と水素の定量

試料 (超純水及び0.1 wt% 微粒子懸濁水)を30 ml入れたピアーズバイアルを密封し、線量率5.8 kGy/h、吸収線量が100 kGyで γ 線照射を行った。水素の定量をガスクロマトグラフィで行った。

¹ E-mail: gr201@mtl.osakafu-u.ac.jp

2.3. パルスラジオリシスと測定系

パルス電子線を試料に照射すると、放射線分解により、試料中に様々な短寿命中間体が生成される。試料セルを透過した後、一部が生成物に吸収される。この吸収光の強度の時間変化を測定すると、短寿命中間体の生成・減衰の様子を動的に観測することができる^[3]。

大阪府立大学先端科学研究所のマイクロ ミリ秒パルスラジオリシスシステムの計測系を整備し、新たな系として確立した^[4]。この概略を図2に示す。

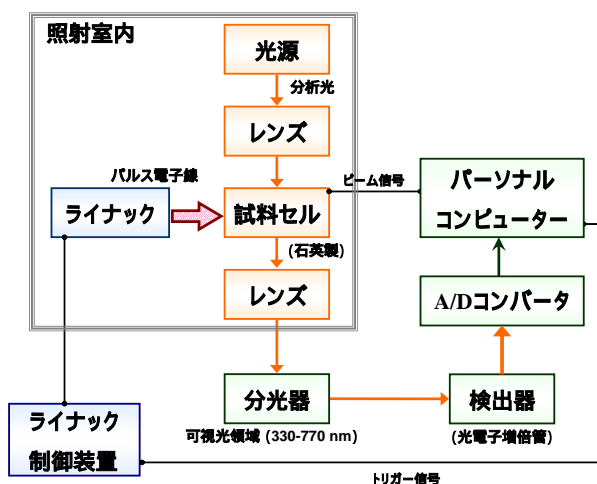


図2 パルスラジオリシスシステムの概略図

電子線には、エネルギー10 MeV、パルス幅4 μsのものを用いた。一連の実験に先立って線量測定には10 mmol · dm⁻³ KSCN水溶液を用いた^[5]。

ヒドロキシルラジカル(・OH)は次のように反応し、水素生成の反応において重要な役割を果たしている。



ここで・OHの吸収ピークは紫外域に存在するため、・OHの捕捉剤としてKSCNを用いて次の反応により生成された(SCN)₂⁻・を定量した。その反応を下記(2)に示す。



微粒子添加効果を定量的に評価するために、0.001 wt%微粒子と濃度0.1、0.25、0.5、1 mmol · dm⁻³のKSCN水溶液を共存させた系に対し過渡吸収測定を行った。

3. 実験結果と考察

3.1. 水素収量の測定結果

水に対するγ線照射で得られた水素収量を1とし、微粒子を添加した際に発生した水素収量を測定した結果を図3に示す。

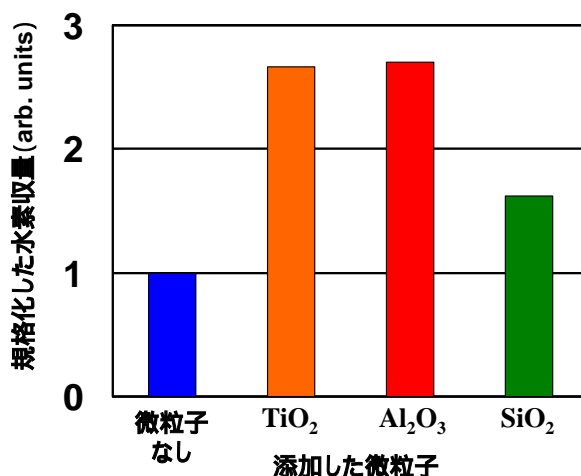


図3 γ線照射した各微粒子の懸濁水に対する水素収量の測定結果 (水に対する結果で規格化している。)

この結果、微粒子を共存させた系において水素収量が増えることが確認された。

反応機構として次の2つが考えられる。水の放射線分解により生成されたH・から水素分子が生成される反応が微粒子表面で促進される。微粒子内部で電子-正孔対が生成され、微粒子表面でH⁺から水素分子が生成される。後者は光触媒反応と類似しているが光触媒活性を持たないAl₂O₃からも同様の結果が得られたことから、この機構だけによるものとは考えにくい。

3.2. パルスラジオリシスにおける吸収線量測定

10 mmol · dm⁻³ KSCN水溶液を用いた線量測定の結果を図4に示す。

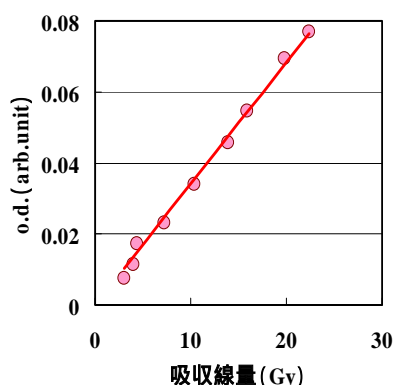


図4 KSCN水溶液による線量測定結果 (475 nm)

この図から、20 Gyまでの範囲において吸光度(o.d.)と吸収線量との間に線形関係があることが確認できた。以下に示す過渡吸収スペクトルでは、パルス照射直後の吸光度の値を用い、線量はすべて10 Gyに規格化した。

3.3.微粒子添加効果

パルス電子線を照射した $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KSCN水溶液と水の過渡吸収スペクトルを図5、6に示す。

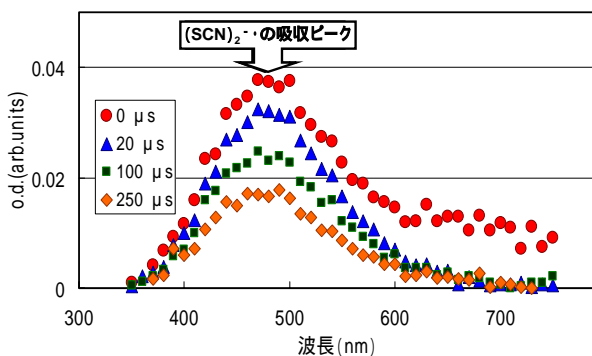


図5 パルス電子線を照射したKSCN水溶液の過渡吸収スペクトル

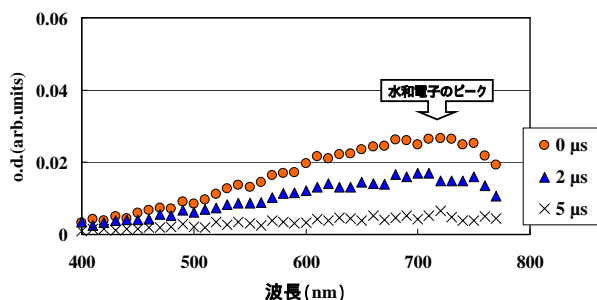


図6 パルス電子線を照射した水の過渡吸収スペクトル

この図で照射直後からの時間変化を示した。波長475 nm付近の吸収ピークは $(\text{SCN})_2 \cdot^-$ のピークによる。また、水和電子は720 nm付近に吸収ピークを持つが、寿命が短いことがわかる。

0.001 wt% Al_2O_3 微粒子とKSCN水溶液を共存させた系に対する測定結果を図7示す。

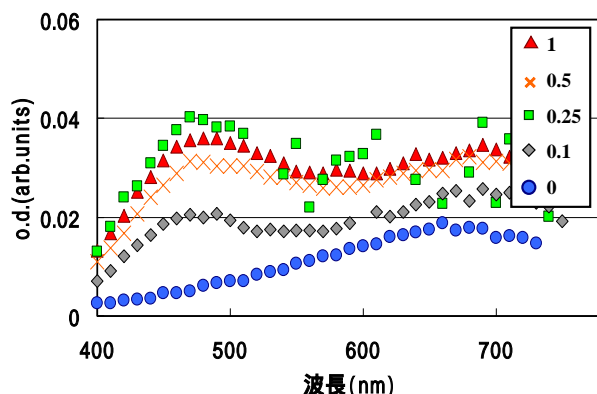


図7 0.001 wt% Al_2O_3 を懸濁した各濃度 ($\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) でのKSCN水溶液の過渡吸収スペクトル

この測定結果において480 nmでの $(\text{SCN})_2 \cdot^-$ の吸

光度の値をKSCN水溶液の各濃度に対してプロットしたものを図8に示す。

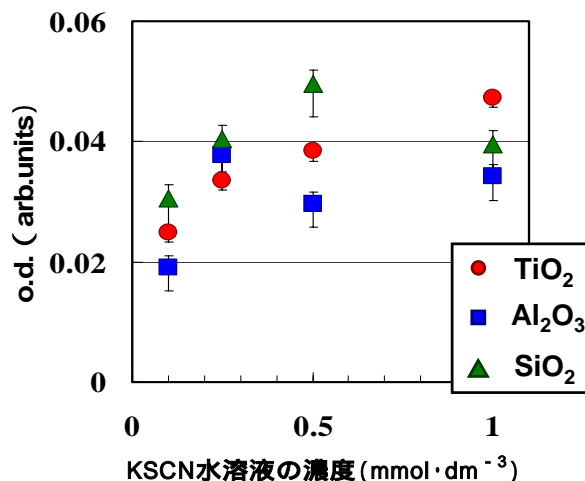


図8 異なる種類の微粒子に対する KSCN水溶液の濃度と吸光度との相関

KSCN水溶液の濃度を高くすると反応(2)によって捕捉される $\cdot\text{OH}$ の量が飽和し、その結果より各微粒子の添加効果を定量的に比較できる。本実験では、図8から微粒子の種類による $\cdot\text{OH}$ の収量の差は認められなかった。この理由として、 $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上のKSCN水溶液に微粒子を添加したデータが得られていないことと、微粒子の濃度が γ 線照射実験における濃度の1/100であることが考えられる。

4. まとめ

- ・ 微粒子が懸濁する水の放射線分解において水素発生が促進されることが確認された。
- ・ パルスラジオリシス計測系を確立し、光過渡吸収の測定を行った。
- ・ 微粒子を懸濁した KSCN 水溶液での競争反応を調べ、水素発生の機構を明らかにする指針が得られた。

参考文献

- [1] Y.Wada, *et al.*, *Prog. Nucl. Energy*, **29** 251(1995).
- [2] S.Seino, *et al.*, *Radioisotopes*, **49** 354 (2000).
- [3] E.J.Hart, *et al.*, *J.Am.Chem.Soc.*, **84** 4090 (1962).
- [4] 小嶋崇夫他., “大阪府立大学ライナックを用いたマイクロミ秒パルスラジオリシス装置の利用” *Proceedings of the 28th Linear Accelerator Meeting in Japan*, Tokai, Jul. 30-Aug. 1 2003
- [5] G.E.Adams, *et al.*, “*Pulse Radiolysis*”, Academic Press, (1965).