

パルスラジオリシス法及びガンマラジオリシス法による有機物フリーな白金コロイド水溶液中におけるナノ粒子形成過程研究

Pulse radiolysis- and gamma radiolysis-studies on formation process of nanoparticles in organics-free platinum colloidal aqueous solution

*室屋 裕佐¹, 仮屋 深央¹, 石田 一成², 和田 陽一², 伊藤 剛²,
太田 信之³, 山下 真一⁴, 古澤 孝弘¹

(1.阪大産研, 2.日立・研開, 3.日立 GENE, 4.東大)

パルスラジオリシス法及びガンマラジオリシス法を用いて、ヘキサヒドロキソ白金酸懸濁液から生成するナノ粒子の生成過程を調べた。水和電子との反応による生成物ラジカルと OH ラジカルとの反応による生成物ラジカルの相互作用で形成する長寿命のラジカルペアがナノ粒子の前駆体であることが示唆された。

キーワード：ヘキサヒドロキソ白金酸、ナノ粒子形成過程、パルスラジオリシス、ガンマラジオリシス

1. 緒言

構造材料の腐食環境制御のため、現在 BWR では、白金ナノ粒子注入による触媒コーティングの技術開発が進められている^[1]。一般的に貴金属のナノ粒子生成にはアルコール等の還元剤が用られるが、冷却水への添加剤には有機物を含まないことが望ましい。近年、イオン交換したヘキサヒドロキソ白金酸の懸濁水溶液のガンマ線照射によりナノ粒子が生成できることが報告されているが^[2]、そのナノ粒子形成過程は明らかでない。pH 調整剤によって生成効率が大きく異なり、NH₄OH を用いると全く生成しない^[2]点に着目し、パルスラジオリシス法やガンマラジオリシス法を用いて放射線化学反応の初期過程やナノ粒子形成過程を調べた。

2. 実験

H₂[Pt(OH)₆]懸濁液に対し、NaOH または NH₄OH を用いて pH 調整を行った。ナノ秒電子線パルスラジオリシス (~80 Gy/shot) やガンマ線照射(線量：2~15 kGy)により、過渡吸収や最終生成物を調べた。

3. 結果・考察

まずパルスラジオリシスにより最初期過程 (<μs) の e_{aq}⁻ および OH と懸濁粒子との反応速度定数(k (M⁻¹s⁻¹))を調べた。NaOH、NH₄OH いずれの場合も、e_{aq}⁻ とは k=2.4×10⁹、OH とは k=1.1×10⁹ (M⁻¹s⁻¹) (pH8.6) であったが、異なる吸収スペクトルのラジカルが生成した。次に、長時間領域のラジカル挙動を pH 添加剤や pH による変化を調べた(図 1)。既往の報告^[3]にて、e_{aq}⁻ と OH からそれぞれ還元、酸化を受けたラジカルが、長寿命のペアを形成することを見出しているが^[3]、NaOH の場合にはこれが見られ(図 1 上)、pH8.8→9.8 と変化させても長寿命のままであった。一方、NH₄OH の場合はラジカルが著しく短寿命化し(図 1 下)、pH9.1→9.7 へと上昇させると更に短寿命化した。ガンマラジオリシスより、ナノ粒子は高 pH ほど生成しやすいことから、この長寿命のラジカルペアがナノ粒子の前駆体として振舞っており、アンモニア添加では配位子が変化しこれが阻害されることが示唆された。

参考文献

- [1] Y.J. Kim, NPC2010, Oct 3-7, Quebec City, CNS (2010). [2] K. Ishida, *J. Nucl. Sci. Tech.*, **54**, 356-364, (2017).
[3] M. Kariya, 原子力学会 2018 秋の年会, 3C10 (2019).

*Yusa Muroya¹, Miou Kariya¹, Kazushige Ishida², Yoichi Wada², Tsuyoshi Ito², Nobuyuki Ota³, Takahiro Kozawa¹

¹ISIR, Osaka Univ., ²Res. Develop. Gr, Hitachi, Ltd., ³Hitachi-GE Nucl. Energy, Ltd.

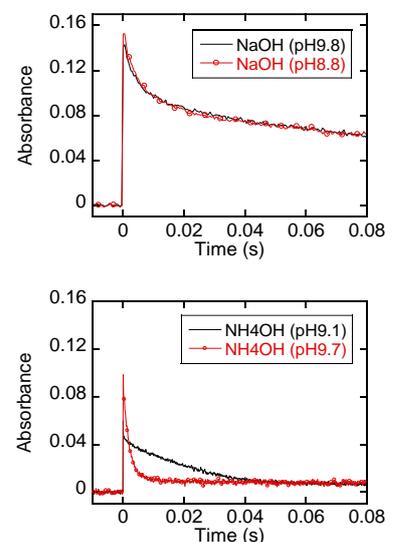


図 1. pH 調整剤および濃度の異なる白金試料を用いたパルスラジオリシス：生成物ラジカルの長時間挙動測定 (上図) NaOH、(下図) NH₄OH。(線量：ca.80 Gy、測定波長：380 nm)