水の放射線分解による水素の生成[†]

大 野 新 一

日本原子力研究所原子炉化学部

319-11 茨城県那珂郡東海村

Key Words: hydrogen energy, decomposition of water, radiation source, fission energy, fusion energy, 14-MeV neutron, thermal spike, low-energy ions

1. 水素エネルギーとは

化石、原子力、太陽などの一次エネルギー源に対して、われわれが消費するさいのエネルギー形態（二次エネルギー）は、電力と燃料（重油、軽油、天然ガスなど）である。その比率は、日本の場合、電力28%と燃料72%である。またアメリカの場合でも、電力24%に対して燃料の割合は76%と大きい。燃料は、「輸送途中の損失がない」、「貯蔵ができる」など電力にはない利点があるため、この比率は今後もあまり変わらないと考えられる。

しかし、環境汚染が深刻になり、化石燃料の枯渇が迫りつつある。ここに「水素」が登場する。資源である水は無尽蔵、燃やしても水にもどるだけで有害物質は出さない理想的な燃料である。問題はいうまでもなく、どのようにして水から水素をつくるか、そして一次エネルギーをどうするかである。熱化学法、光分解法、電気分解法などがとりあげられ、盛んに研究されている。ここでは放射線分解法についての考察を試みる。放射線分解法は一次エネルギーを原子力に求める。そのなかでも不整度の高い熱エネルギーに変換して使用する（核熱利用）方法でなく、不整度の低いわば質のよいエネルギーを直接に利用しようとするものである。その実現のためには、しっかりした目標に支えられた多くの基礎研究がなされなければならない。

2. 水の分解反応

[†] Radiolytic Decomposition of Water for Hydrogen Production. Shin-ichi OHNO: Chemistry Division, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Ibaraki Pref. 319-11.

$$= \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}, 1 \text{ atm}) \quad (1)$$

$$\Delta H = 57.8 \text{ kcal/mol} (298 \text{ K})$$

つまり標準状態にある気体 H_2O 1 mol の全部を分解して標準状態にある H_2 と O_2 を得るためには、反応に伴うエンタルピー変化 ΔH に相当する 57.8 kcal のエネルギーが必要である。エンタルピーは Gibbs の自由エネルギー G と系のエントロピー S に基づく項の和である（温度 T は一定）:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2)$$

外から熱エネルギーを吸収すれば、系は $T\Delta S$ を獲得できる。ところがすべての系は自由エネルギーが最小になって平衡状態にある。この状態から変化する、すなわち ΔG を得るためには、体積変化によるものを除きたいいわゆる有用な外からの仕事 L を必要とする。

$$\Delta G \leq L \quad (3)$$

可逆的という最も好ましい条件を用いたときに等号が成立する。一般には ΔG の値を超える L が必要である。各温度における反応(1)の $\Delta H, \Delta G, T\Delta S$ の値は図1から読みとれる。 ΔH の値は温度によらずほぼ一定であるが、 ΔG は温度によって大きく変わる。図1からつぎのことがわかる: 室温では、水の分解反応に必要なエネルギーの83%を自由エネルギーとして与え、残りを熱エネルギーとして与えればよい。4300 K では、必要な全エネルギーを熱エネルギーとして与えればよい。ただし混合気体 ($\text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$) から必要な H_2 を分離するために要する仕事は考えていない。

2.1 熱分解

熱分解 ($L=0$) では、 $\Delta G \leq 0$ すなわち G の減少する反応だけが起こる。反応系の G は圧力、温度、成分モル数の関数であるが、圧力も温度も一定の条件で反応を行わせるときは、 G は成分モル数の関数になり、最小の G を与えるような組成になったときに平衡状態

図 1 水の生成エンタルピーおよび生成自由エネルギー

になる。1 気圧、4300 K における反応(1)の平衡組成は反応が約67%進行した状態（平衡定数=1）、また1 気圧、298 K における場合は反応がまったく進行しない状態に相当する。

ここで注意しておくべきことは、 G の増加する反応でも、 G の減少する別の反応と組み合わせ、後の反応が放出する G を前の反応が利用することができれば、反応を進行させ得ることである。こうして4300 Kよりは低いいくつかの温度において、それぞれ適当な反応を熱だけで行わせ、結果的に水を分解することも可能となる。笛木氏の適切な解説があるので参照されるとよい¹⁾。

2・2 放射線分解

放射線とは何か？それは原子・分子を構成する原子核や電子と直接に相互作用できるほどに微細な粒子が運動エネルギーをもっている状態である。相互作用すなわち衝突により、その運動エネルギーは原子・分子の構成粒子に移行する。その結果、原子・分子の力学的状態（構成粒子の配列）は変化する。入射粒子は運動エネルギーを完全に失うまでつぎつぎに衝突を繰り返し、また衝突により原子・分子から飛びだした構成粒子(電子)も運動エネルギーをもつかぎり、“放射線”となる。こうして最初の入射粒子の運動エネルギー（たとえば1 MeV）は 10^5 個といった膨大な数の原子や分子に配分される。その過程は統計的に不可逆であ

り、また個々の相互作用は静電力に抗して構成粒子（たとえば電子）を引きはなす“仕事”である。 10^{-16} 秒という短時間で行われる急激なしかし純力学的な仕事に属する。

続いて生成したイオンあるいは励起分子の分解、イオンの再結合、イオン・分子反応、励起原子と原子との間に起こるイオン化反応などの物理化学的過程が起こる。これは先の電子配列の変化に続いて、原子核がより安定な場所を求めて“自発的”に移動する過程である。系の自由エネルギーは減少し、その分だけ $T\Delta S$ が増加する。こうして初期生成物とよばれる新しい化学種が出現するとともに、熱が発生してくる。

結局、放射線は原子・分子の世界に立ち入って力学的な仕事を行い、系の自由エネルギーを増大させるが、その増大のかかなりの部分は、不可避免的に失われて熱の発生につながる典型的な不可逆過程を伴うといえる。

2・3 光分解

時間的に変動する電場の作用により、原子・分子内の電子が励起される。放射線分解の場合と本質的に同じ仕事 L が系に対してなされる。

2・4 電気分解

古くから論じられているように、可逆変化に近い状況で電気的工作による自由エネルギー G の増加反応が進行する。その効率が高い（70～80%）が、熱から電力を得る効率が40%であるから、結局、～30%とかなり低い熱効率になる。

3. 水の放射線分解

3・1 水蒸気の電子線・ γ 線分解

基底状態の水分子は、5種類の軌道（ $1b_1, 3a_1, 1b_2, 2a_1, 1a_1$ ）に各2個ずつ合計10個の電子をもつ。イオン H_2O^+ をつくるに必要な最小の仕事は、 $1b_1$ 軌道から電子を引きはなす場合で、その値は12.6 eV である。入射電子の衝突により仮に20 eV を受けとるならば、7.4 eV がイオン化による放出電子の運動エネルギーとなり、最終的には熱になる。これはエネルギーの“無駄”遣いである。加うるに、入射電子は分子内の10個の電子を選択しない。 $1a_1$ 軌道の電子を引きはなすには540 eV の仕事が必要である。 H_2O^+ をつくるという目的だけから見ると、ここにも“無駄”がある。

放射線分解の収量は、放射線エネルギー100 eV の吸収当たりの生成化学種の個数、いわゆる G 値で表され

る。水蒸気の場合は、全イオン化（各軌道についての和）の $G \sim 3$ ，全励起の $G \sim 5$ である：

続いて励起種（励起分子と励起イオン）の断片化，イオン・分子反応が起こる。分子振動の時間（ 10^{-13} 秒）後に出現する生成物の種類と G 値を表 1 に示す²⁾。

表 1 水蒸気の放射線分解生成物の G 値²⁾

フラグメント	計算値	実験値
e^-	2.96	2.7, 3.0, 3.3
OH^-	0.04	—
H_3O^+	3.00	—
H	4.83 $\sim$ 5.21 ^{a)}	4.15
H_2 ^{b)}	0.28 $\sim$ 1.15	0.6, 0.45
O	0.83 $\sim$ 1.21	(1.05)
OH	6.70 $\sim$ 7.08	6.25
$G(-\text{H}_2\text{O})$	7.87	8 $\pm$ 1

a) $G(\text{"hot H"}) \leq 0.87$ を含む。

b) “分子状” H_2

この時点で系が獲得した自由エネルギーは放射線エネルギー（仕事）のうちの40%で，残りは熱になる。さらに時間が経過すると， G 値0.5の H_2 以外の他の生成物は中和および再結合反応により消失し，大部分のエネルギーは熱になる。

3.2 液体の水の放射線分解

水分子に対する最初の放射線作用は，液相でも気相でも変わらない。しかし生成するイオン対 ($\text{H}_2\text{O}^+ + e^-$) や励起状態 (H_2O^*) の挙動には不明のところが多い。たとえば H_2O^* と周囲の水分子との相互作用により，イオン化する，脱励起する，ないしは系内を移動して不純物に捕捉されるなどのうち，どの経路をとるかまだ何もわかっていない。ともかく放射線エネルギーの付与された地点に何かが生成し，その地点からその何かが相互に反応しつつ拡散する。拡散終了時（均一系になったとき）における生成物とその G 値は，電子線・ γ 線の場合，つぎの式で表される：

G 値は放射線の種類によって変化する。放射線の単位飛程距離当たりのエネルギー付与（LET）の関数としてプロットしたものを図 2 に示す。LET の大きい場合は， H_2 や H_2O_2 などの分子状収率が増加し，

図 2 水の分解生成物 G 値の LET 依存性

H , e_{aq}^- , OH などのラジカル収率が減少している。

3.3 原子炉における水素生成の G 値

ウランを含む水溶液を燃料とした水均質炉における放射線分解は，古く1950年代に研究された³⁾。それは分解生成物が爆鳴気であること，また生成物のうちの H_2O_2 濃度が高くなると燃料のウラニル塩を沈殿させる ($\rightarrow \text{UO}_4$) ために関心が払われたからであった。

Boyle, Mahlman らのアンブル実験の結果⁴⁾，硫酸ウラニルの濃度を C として

$$G(\text{H}_2) = 1.83 - kC^{1/2} \quad (6)$$

で表される。 k は0.04 $\sim$ 0.06の値をとる定数である。図 3 を参照のこと。なお100 $\sim$ 250°C の範囲で温度の影響はなかった。また硝酸ウラニルの場合の Sowden らの結果⁵⁾によれば，

$$G(\text{H}_2) = 2.0 - 0.8[\text{NO}_3^-]^{1/3}$$

である。

図 3 UO_2SO_4 濃度による $G(\text{H}_2)$ の変化⁴⁾

α = 核分裂片エネルギー / 全放射線エネルギー

当然のことながら当時の研究は，添加剤 (Fe^{2+} , Cu^{2+}) を用いた水分解の抑制，および触媒による分解ガスの再結合を目標とし，積極的に水素生成を目的とはしていない。

実際の水均質炉における水素発生量も報告されている。Los Alamos 研究所の SUPO 炉 (25 kW, 75°C) からの $11\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ ，また Oak Ridge 研究所の HRE 炉 (1 MW, 250°C, 67 atm) からの $280\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ が報告値

である⁶⁾。G値に換算すると、前者が2、後者が1.3である。

水冷却型の不均質炉では、水均質炉に比べて水素発生量は一般に小さい。Harwell 研究所の DIDO 炉 (8 MW, 加圧水型) では $G(D_2)=1.8 \times 10^{-3}$ が最大値。そして水の純度が高くなると水の分解量はさらに小さくなり、ついに観測されなくなる。これは生成した幾種類かの化学種 (式(5)) が相互に反応するからである。いまの場合、

のような反応により、 H_2 や H_2O_2 から逆に水が形成される。沸騰条件では H_2 や O_2 が急速に系外に除かれるため、逆反応はなくなる⁷⁾。この事実は、Argonne 研究所の Boiling Water 炉で実際に確認されている: Borax III 炉 (8MW, 21atm) における $G(H_2)$ は 0.2~0.5, EBWR 炉 (1~40MW, 21~42atm) における $G(H_2)$ は 0.15~0.21 でいずれも加圧水型炉に比べて大きい⁸⁾。

4. 放射線エネルギー源

地球上に存在する放射線の量は少ない。あるいは総量は多くても密度は小さくて利用できない。放射線源としては原子炉 (核分裂), 核融合炉, ないしは加速器に限られる。加速器のエネルギー源は電力であることを考えると, 本稿の考察から除外される。

例として ^{235}U の核分裂のさいに放出される約 200 MeV のエネルギー, ならびに D-T 融合反応のさいに放出される 17.5 MeV のエネルギーの内訳を表 2 に示す。

表 2 放射線源

^{235}U 核分裂:	核分裂片	160 MeV
	n (2.5)	6
	γ	12
	壊変: γ	7
	β	8
D-T 融合	$\longrightarrow$ $\begin{cases} 14 \text{ MeV} \\ 3.5 \end{cases}$	$\begin{matrix} n \\ \alpha \end{matrix}$

4.1 水均質炉

水均質炉では、核分裂で放出される全エネルギーが水に吸収される。しかもそのうちの80%は核分裂片の運動エネルギーであるから、いわゆる LET 値が大きい。図 2 からわかるように、分子状生成物 H_2 の収量

は高く、ラジカル収量が低いので、水素生成の目的には有利である。実測値は $G(H_2)=2$ 。

4.2 水冷却型不均質炉

固体燃料を使用する水冷却炉では、核分裂片や β 線の大部分は、飛程が短いためそのエネルギーは燃料中で熱に変換される。中性子と γ 線 (核分裂エネルギーの約12%を占める) は、燃料・水・構造材の三者にはほぼ質量に比例する割合で吸収される。よって核分裂エネルギーの数%程度が水分解に有効である。さらに LET 値も低いため、実測された $G(H_2) \approx 1$ も水均質炉の場合よりも小さい。

4.3 使用済み燃料

原子炉の使用済み燃料も線源として利用することが考えられる。しかし核分裂片の放射性壊変 (表 2 参照) のおよそ90%は燃料棒とりはずし前に終わるので、核分裂エネルギーの 0.5~1%がいわゆる使用済み燃料に含まれる。飛程の理由で β 線は利用できない、また γ 線も燃料棒にも吸収されるので、この値は 0.2% 程度であると思われる。そして LET の低い γ 線の場合の $G(H_2) \approx 0.45$ は小さい。

4.4 D-T 核融合炉

核融合炉では、放出エネルギーの80%を中性子が、残りを α 線がうけもつ。 α 線はプラズマに閉じ込められるが、プラズマからでてくる 14 MeV 中性子は真空壁を通過し、外側にある物質に吸収される。この中性子をうける部分はブランケットとよばれるが、プラズマ閉込め用電磁石をもつ核融合炉の場合、電磁石の大きさからブランケットの厚さは 1 m 以下に制限される。1 m の厚さで 14 MeV 中性子を吸収するためには、ブランケット物質は 200 気圧以上の気体もしくはそれに相当する密度を必要とする⁹⁾。さらに D-T 反応の場合では、ブランケット中で ${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$ 反応により燃料 T の合成を行う必要がある。しかし他の炉で T を製造し、また固体もしくは液体を考えることにすれば、14 MeV 中性子のエネルギーのほとんどを反応物質に吸収させることができる⁹⁾。

4.5 エネルギー吸収密度

ここで放射線利用を考えるときに、放射線エネルギーの総量とともに重要なもう一つの因子、エネルギー密度に触れておく。地球にふりそそぐ太陽エネルギーの総量は、人類が消費する化石燃料の 1 万倍という膨

大な量である。しかしその密度が地球表面全体の平均で $160\text{W}/\text{m}^2$ と希薄である点に、太陽エネルギー利用の困難さがある。水均質炉で水が吸収するエネルギー密度は $\sim 20\text{MW}/\text{m}^2$, $1,000\text{MW}$ 級の不均質炉で冷却水がうける線量は $\sim 10\text{MW}/\text{m}^2$, 使用済み燃料の場合はさらに数桁小さいであろう。 ^{60}Co などの RI 線源で実用的には高い線量率 $10^6\text{rad}/\text{hr}$ は $10\text{kW}/\text{m}^2$ に相当する。核融合炉ブランケットがうけるエネルギー密度は $3\text{MW}/\text{m}^2$ の程度である⁹⁾。

4.6 14MeV 中性子の魅力

以上の考察から、放射線エネルギー源としては均質炉と核融合炉に限られることがわかる。均質炉では燃料 (^{235}U など) と反応物質 (水) が混在している。そのため生成物 (放射性的核分裂片および H_2) も混じり合う。水均質炉はすでに経験済みである。実測値 $G(\text{H}_2)=2$ から計算されるエネルギー効率は 6% であり、残りの 94% のエネルギーは結局は熱として水に移行する。もちろんそれは発電に利用することはできる。

これに対して核融合炉では、燃料 (D および T) と反応物質は器壁によって隔離されている。反応物質は、透過性の大きい中性子のエネルギーを直接に吸収する。場合によっては器壁の温度を低く保った状態で反応物質の温度を高く ($2000\sim 3000^\circ\text{C}$) することもできるので、放射線利用と核熱利用の両面から、核融合炉は特別に興味あるエネルギー源である^{8),9)}。

5. 14MeV 中性子と原子との反応

高速中性子と原子核との弾性散乱の結果、原子核は運動エネルギーを得て系内を走る。軽い原子核は、反跳による速度が大きいので、他の原子分子に対しては電離性放射線となる。重い原子核 (例: 質量数100) は、反跳エネルギーが 100keV 以下のものが多く、他の原子分子に対しては電離作用よりはむしろはじき出し作用が顕著で、しかも衝突カスケードによるサーマルスパイクを形成する。

他方、中性子と原子核との非弾性散乱 (n, γ), (n, n'), (n , 荷電粒子) では、 γ, p, α 線が発生する。これらは他の原子分子に対して電離放射線であり、その作用は従来の放射線化学の研究成果から理解できる。

したがって 14MeV 中性子による化学反応は、①サーマルスパイク化学反応、② keV イオン(原子)による化学反応、③放射線化学反応、④熱化学反応の組み合わせられたものとして理解できる。

図4 14MeV n と原子との反応

6. サーマルスパイク化学反応⁹⁾

プラズマ外に飛びでた中性子を、まず質量数 $100\sim 200$ の比較的重い原子集団に弾性散乱させる。エネルギー移行量 ($\sim 100\text{keV}$) が小さく、反跳核がその軌道電子を保持したまま近傍原子と衝突を繰り返す。このエネルギー領域では電子励起作用がないから、このカスケードにより系内にごく短時間 $\sim 10\text{\AA}$ のホット領域が発生するといえる。その温度は 1 万度程度と見積もられるので、通常的手段では考えられないような化学反応が期待される。たとえば H_2O を共存させておけば、大部分の H_2O は解離し、解離フラグメントは拡散法則にしたがってホット領域外へ拡散する。温度が平衡温度にまで冷却したときフラグメントの再結合が起こるが、フラグメントの種類により局所濃度に違いがあるから、必ずしも H_2O を再生しないで H_2 や O_2 , H_2O_2 が蓄積される。

つぎに General Atomic 社のプロジェクトグループの計算結果の一部を示す⁹⁾。 14MeV 中性子が原子番号 Z の原子と 1 回衝突して失うエネルギーのうち、反跳原子の運動エネルギーに移行する割合は、 H の 100% から Mg の 10% を経て U の 1% と Z の増加とともにめらかに変化する (核データは ENDFB IV ライブラリーおよび Bohr 複合核モデルから推定したものを使

図5 14MeV 中性子の衝突によるサーマルスパイクエネルギーへの変換の割合⁹⁾

用)。しかし運動エネルギーを得た原子の速度が大きければ電子励起が起り、熱効果に寄与しない。この効果を Lindhard 模型で計算し、真にサーマルスパイク形成に費やされる割合を求めたのが図5である。

つぎに Xe-H₂O(9:1) で 40keV のサーマルスパイクが発生したとする。時間の経過とともに中心温度が低下し、H, OH 濃度が変化する。計算結果によれば⁹⁾、入力 40keV の 6% が H₂ として貯えられる。サーマルスパイク内分解が H₂O→H+OH でなくて H₂O→2H+O であれば、効率は2倍になる。いずれにしても低い値である。他の系についての検討が望まれる。

7. keV イオン(原子)の反応

～MeV の α 線・p 線の速度は～10⁹cm/s である。また γ 線の作用は 50～1000eV 電子の作用に等価であるが、この電子の速度も～10⁹cm/s である。これに対して、たとえば数 keV の O⁺ イオンの速度は～10⁷cm/s である。放射線作用を模式的に考えるに、従来の放射線化学では 1 個の点電荷が～10⁹cm/s の速度で 1 個の原子に衝突してくるのに対して、ここでいう keV イオン(原子)の反応では、数個の点電荷がゆっくりとしかし同時に 1 個の原子に衝突してくる。そして標的原子と入射原子の間で瞬時的に分子が形成され、分子軌道が交差する機構により両原子の内殻軌道の励起と多電子励起が頻ぱんに起こる¹⁰⁾。内殻励起はオージェ過程を経るので、いずれの場合も励起された多価のイオンが生成される。また入射原子と標的原子間の弾性散乱も高い確率で起り、はじき出されるときに化学結合が切れる。内殻励起・多重励起・はじき出しとも従来の外殻電子励起を主とする γ 線・電子線の放射線化学にはみられない現象である。これがどのような化学効果をもたらすか、研究はまったく進められていない。なお形式的な LET 値は 100～1000eV/Å ときわめて大きく、現在の知識ではその反応や収率を予測することはできない。

8. 放射線化学反応

H₂O の分解については「3. 水の放射線分解」で述べた。そこで問題となった温度は室温から 250°C までであったが、核融合炉ブランケットでは 1000～3000°C の温度が考えられる。このような高温における実験はまだなされていない。放射線による仕事ながされて系の自由エネルギーが増加する過程には温度効果はないが、後続過程すなわち自由エネルギーの減少する自発変化は温度に依存する。具体例をあげよう：

Bibler, Firestone によれば¹¹⁾、218°C 以上では

の反応が活性化エネルギー 20kcal/mol で起こる。また Anderson らは¹²⁾、100から 350°C の温度上昇による G(H₂) の増加(約 2 倍)の現象を正荷電 H₃O⁺ の中和のさいの生成物の変化によると考えた。すなわち H₃O⁺-クラスター H₃O(H₂O)_n⁺ が中和されるとき

n が大きいときは(11)式、*n* が小さいときは(12)式に従うとして水蒸気の放射線分解におけるラジカル収率に温度と圧力効果があると説明した。また水蒸気の γ 線分解での G(H₂) は 0.45、あるいは逆反応が起ればゼロに近い。しかし Boyd ら¹³⁾の電子線パルスによる高線量率照射 (10²⁷eVg⁻¹s⁻¹) では、164°C で G(H₂) = 1.6、さらに温度効果もあって、400°C では G(H₂) = 3.2 であった。また必ずしも明確な実験条件ではないが Cerrai らによれば¹⁴⁾、CIRENE 炉の水ループ(～230°C、気-液 2 相系)における H₂ 発生量から推定した最大 G(H₂) は 13.6 という大きな値である。このように温度、線量率、固体触媒の有無などにより放射線分解収率はかなり大きく変わりうるのである。

つぎに 2 つ以上の反応を組み合わせて間接的に水を分解する方式を考えよう。核分裂片や α 線による CO₂ の分解反応：

の収率は、G(CO) = 10 で大きい¹⁵⁾。γ 線や電子線分解の場合は G(CO) = 4.5 と低いが、Febetron からの電子線パルスを用いた高線量率照射では G(CO) = 8 である¹⁶⁾。ここでできた CO に H₂O を作用させると容易に H₂ が得られる：

またつぎの(15)式の反応が効率よく起きれば、同じように H₂ が得られる：

9. 熱化学反応

中性子の 14MeV エネルギーのうち化学エネルギーに変換しなかったものは熱エネルギーになる。中性子を粒状の耐熱材 ThO₂, ZrO₂, MgO などうけて 2000～3000°C の高温に保ち、その間隙を H₂O や CO₂ を通過させる方法が考えられる。あるいは(15)式の反応であれば、中性子を直接 Fe₃O₄ でうけてもよいし、放射化が問題であれば He や Ar ガスループによる間接的

な加熱も可能であろう。

10. 期待される水素製造効率

水均質炉 (HAR) では、核分裂エネルギーのうちの 6% に相当する H_2 の生成 ($G(H_2)=2$) があり、残りの 94% が熱になることをすでに述べた。ただしより高い温度条件、あるいは水素発生を促進する触媒共存下におけるデータはない。

不均質炉である沸騰水型炉 (BWR) では、 $G(H_2)=1$ であるが、そもそも核分裂エネルギーのうちの 3~5% だけが冷却水に吸収されるから、水素生成のエネルギー効率は 0.1~0.2% にすぎない。ほとんどのエネルギーは熱になる。

核融合炉からの中性子による H_2 生成効率はどのくらいの値になるのか？ データがないので予測は困難である。

まず、サーマルスパイクに移るエネルギーの割合は、一元素系についての計算結果を示す図 5 によれば、数% の程度でしかなさそうである。~keV 重イオン、~MeV 軽イオン、 γ 線などの占める割合は、ブランケット中の原子核の種類に依存するから、ある程度まで任意に選ぶことができる。

たとえば軽元素の系では、中性子エネルギーは弾性、非弾性散乱とも高速の軽イオン線または γ 線発生に使われるので、100% 放射線に変換できる。また放射線であれ、keV イオン線であれ、正味の反応が起こらないように系を選んでおけば、すべてのエネルギーを熱に変え、熱化学反応に利用することもできる。

つぎにおのおの場合の効率を調べよう。100% 放射線エネルギーとして利用する場合は、現在までに知られているデータによれば、 CO_2 の分解 (G 値=10) の効率が 30% で最大である¹⁷⁾。これは D-T 融合エネルギーの 24% に相当する。また熱化学反応の場合、たとえば Fe_3O_4 -FeO 系であれば、 H_2 生成効率として 74% が見込まれている¹⁸⁾。これは D-T 融合エネルギーの 60% に相当する。

以上述べたことをまとめたのが表 3 である。 H_2 製造効率というのは、得られた H_2 を燃焼させたときに発生するエネルギーと核反応のさいに放出された全エネルギーとの比である。残りのエネルギーは熱になる。熱は電力に変換でき、さらに水の電気分解で H_2 をつくることができる。しかし図 1 をみてわかるように、高温ではより少ない仕事 (電力) で水を分解することができる。予想される効率は、たとえば 1380°C で 52.5% であるという¹⁹⁾。

表 3 H_2 製造効率

線 源	放射線	反応系の 吸収(%)	G	効 率
^{235}U (HAR)	ff, β .88	100	2	6
	n, γ .12	100		
^{235}U (BWR)	n, γ .12	30~50	1	0.1 ~0.2
D-T	n .80	100	?	?

注1. n の反応

	G または効率	効率(%)
サーマル スパイク	0~0.04	5~10%
keV イオン	?	?
放射線化学	?~1	10(30%)
熱化学	?~1	74%

注2. 水の電気分解

11. 結語：これからの課題

H_2 製造用の融合炉に対して分裂炉の利点は、技術が開発されていることである。核熱に基づく水電解法による H_2 製造効率 30% に対して、水均質炉を用いて放射線分解法も同時に行えば、 H_2 製造効率は $6+94 \times 0.4 \times 0.8=34\%$ に増加する。250°C 以上の温度、あるいは分解促進剤共存下の放射線分解の研究はもちろん、非常に興味のあることである。

核融合炉は未開発の技術であるが、長所は全放出エネルギーの 80% が単一の放射線 (14MeV 中性子) で、しかもその大部分が反応系に吸収されること、および反応系の温度を高くしうることである。強力な 14MeV 中性子源があれば、それを用いた照射実験も可能となろう。それまでになされなければならない基礎的な研究項目を以下に列挙しておく。

- (1) 0~14MeV 中性子に関する核データの整備。
- (2) 任意の反応系が与えられたとき、14MeV 中性子により系がうける電離性放射線、重イオン線、あるいは熱の詳細な効果を見積もるための理論および計算法の確立。
- (3) サーマルスパイク内の温度および化学種濃度の時間変化に関する知見：理論だけでなく、たとえば試料の外側からサーマルスパイクを直接に検知できるような実験技術の開発が望ましい。
- (4) ~keV イオンあるいは原子の化学反応に関する測定データの蓄積。表 3 をみるとわかるが、この部分のデータが最も不足している。このためには低エネルギーの粒子加速装置をつくり、標的分子との衝突により放出される電子・光の測定と生

成物の測定を同時に行い、衝突現象と化学反応の関連を明確にする必要がある。

- (5) 従来の放射線化学の延長として、極端な条件下での収率測定が重要である。たとえば、高温、高圧、高線量率、さらに高 LET などの効果である。さらに 2 相系、あるいは固体触媒共存効果も重要である。どの一つをとってもきわめて困難な実験ではあるが、 H_2 製造効率の表(表 3)を完成させるために必要である。
- (6) 従来の熱分解の温度を 2000 ないし 3000°C に延長した実験が必要である。
- (7) 高温度における材料(たとえば腐食性の熔融塩 Fe_3O_4 など)の取扱い技術の開発、高温における生成物相互の分離技術の開発など。

文 献

- 1) 笛木和雄: 化学の領域, **33**, 14 (1980)
- 2) S. Ohno, et al.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 2153 (1975)
- 3) A.O. Allen: *The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions*, Van Nostrand, N.Y. (1961)
- 4) J.W. Boyle, et al.: *Proc. 1st Geneva Conf.*, **7**, 576 (1956); J.W. Boyle, H.A. Mahleman: *Nucl. Sci. Engng.*, **2**, 492 (1957)
- 5) R.G. Sowden, E.M. Lynde: *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 2593 (1958); *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 2084 (1959)
- 6) J.K. Dawson, R.G. Sowden: *Chemical Aspects of Nuclear Reactors*, vol. 2, Butterworths, London (1963)
- 7) S. Gordon, E.J. Hart: *2nd Geneva Conf.*, vol. 29, 13 (1958)
- 8) L.A. Booth, ed.: *Fusion Energy Applied to Synthetic Fuel Production*, CONF-770593 (1973)
- 9) GA-Project Staff, *Study of Chemical Production Utilizing Fusion Neutrons*, GA-A 15371 (1979)
- 10) M.E. Rudd: *Radiat. Res.*, **64**, 153 (1975)
- 11) N.E. Bibler, R.F. Firestone: *J. Phys. Chem.*, **76**, 621 (1972)
- 12) A.R. Anderson, et al.: *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 359 (1966); *Nature* (London), **209**, 199 (1960)
- 13) A.W. Boyd, et al.: *Can. J. Chem.*, **51**, 4048 (1973)
- 14) E. Cerrai, et al.: *Energia Nucleare*, **16**, 768 (1969)
- 15) A.R. Anderson: *Fundamental Processes in Radiation Chemistry*, ed. P. Ausloos, Interscience Pub., N.Y. (1968), Chap. 5
- 16) C. Willis, et al.: *Can. J. Chem.*, **48**, 1951 (1970)
- 17) M. Steinberg: *Adv. Nucl. Sci. Tech.*, **1**, 247 (1962); *A Survey of Applications of Fusion Power Technology to the Chemical and Material Processing Industry*, BNL-18866 (1974)
- 18) M. Steinberg, V.D. Dang: *Hydrogen Production using Fusion Energy and Thermochemical Cycles*, BNL-24209 (1978)
- 19) H.S. Isaacs, et al.: *Hydrogen Production from Fusion Reactors Coupled with High Temperature Electrolysis*, BNL-24777 (1978)