

## 山梨県若手研究者奨励事業 研究成果概要書

所属機関名

国立大学法人東北大学

職名・氏名

大学院生・渡邊 晶斗 ⑩

## 1 研究テーマ

ナノ構造体の界面・構造制御に基づく新規放射線計測装置の創出

## 2 研究の目的

実験物理学における観測対象となる現象の複雑化や、物質の微細構造化に伴い、その計測技術の発展も必要となっている。放射線計測の精度を左右する最も重要な要素は検出器の性能であり、本研究では、有機シンチレーション検出器の開発を対象とした。これは、有機蛍光体の発光を利用して放射線を検知する検出器である。有機シンチレーション検出器は、その特異な発光特性から、微弱な放射線信号を高い時間分解能で検出可能であるという特徴をもち、精密な放射線信号の計測が要求される実験物理学においてその性能を発揮する材料である。しかしながら、当該分野の観測対象となる X 線やニュートリノの検出効率が非常に低く、要求される検出効率を達成するためには、これらの放射線を捕捉し、反応を起こす金属元素を材料中に導入する必要がある。

しかしながら、有機シンチレータへの金属元素の導入はシンチレータの発光効率の低下を引き起こし、材料物性の大幅な悪化を招く。そのため、次世代の検出器開発には、この金属の混合に関する新たな技術の創出が鍵となる。そこで申請者は、金属酸化物のナノ粒子を有機物中に均一に分散させる”ナノ分散技術”に着目した。この技術は、優れた光学特性を保ったまま金属と有機物を混合する方法として様々な産業分野で注目されているものである。本研究では研究対象として X 線計測やニュートリノ実験で用いられる Zr を選定し、当該金属を  $\text{ZrO}_2$  ナノ粒子として有機液体シンチレータ中に導入することを試みた。

## 3 研究の方法

親水性のナノ粒子は通常、疎水性の有機溶媒中に混合することは出来ない。混合を実現するためには、ナノ粒子表面を有機分子によって被覆し、表面物性を疎水性に改質する必要がある。この際の表面有機修飾層の材料設計が分散の可否を握る最重要項目である。これまでの研究において、液体シンチレータ中への  $\text{ZrO}_2$  ナノ粒子の分散には成功しているものの、その Zr の添加濃度は 0.33 wt% に留まっており、実用化のためには、更なる高濃度の Zr の導入が必要である。

そこで今年度の研究では、表面修飾層の空間的設計に着目した。ナノ粒子の分散には、表面の有機分子と溶媒の分子の間の分子間力（反発力）が重要である。しかし、単純な 1

## 留意事項

① 3 枚程度で作成してください。

② 特許の出願中等の理由により、一定期間公表を見合わせる必要がある箇所がある場合であっても、所定の期日までに公表可能な範囲で作成・提出してください。当該箇所については、後日公表可能となった際に追記して再提出してください。

分子での修飾の場合、修飾分子の構造化が生じてしまい、この構造化が溶媒—修飾分子間の反発力を弱めることが近年指摘されている。この問題を克服ために、炭素鎖の長さを異にする 2 種の分子で修飾をし、修飾層の非秩序化を企図することによる、ナノ粒子分散性の向上を試みた。

3 フェニルプロピオン酸 (3PPA)、6 フェニルヘキサン酸 (6PHA) の 2 種類の修飾分子を 1:0, 3:1, 1:1, 1:3, 0:1 の比率で混合することで 2 種分子修飾  $\text{ZrO}_2$  ナノ粒子を合成し、その性能を評価した。

#### 4 研究の成果

合成した 2 種分子修飾  $\text{ZrO}_2$  ナノ粒子を TEM によって観察した。図 1(a)にその結果を示す。いずれの条件下においても粒径が数 nm に均一された粒子が形成された。この際、粒径は混合比 1:0, 3:1, 1:1, 1:3, 0:1 の試料に対して各々  $5.9 \pm 1.7$ ,  $5.0 \pm 1.0$ ,  $5.2 \pm 2.6$ ,  $5.2 \pm 2.0$ ,  $5.4 \pm 1.3$  nm と推定された。次に、熱重量分析の測定により、ナノ粒子表面への有機物の付着の有無を確認した。図 1(b)に熱重量分析の結果を示す。全ての試料において、 $200 \sim 500^\circ\text{C}$  の範囲にかけて顕著な重量減少が見られた。この重量減少は、ナノ粒子表面に付着した有機物が表面から脱離した際のもものと帰属される。このことから、全ての試料においてナノ粒子の表面修飾に成功したことが示された。この際の重量減少率は、各々 17.4, 11.3, 17.4, 14.6, 17.4 wt%であった。これらの粒径、重量減少率を用いて、ナノ粒子の表面修飾密度の推算を行った。その結果、各々の試料において、単位面積 ( $1 \text{ nm}^2$ ) 辺り、3.6, 2.7, 3.4, 2.2, 3.4 本の有機分子が付着してたことが判明した。粒径や表面修飾密度等への修飾剤混合の影響は見られず、本実験がナノ粒子の核形成、核成長には影響を及ぼさないことが分かった。

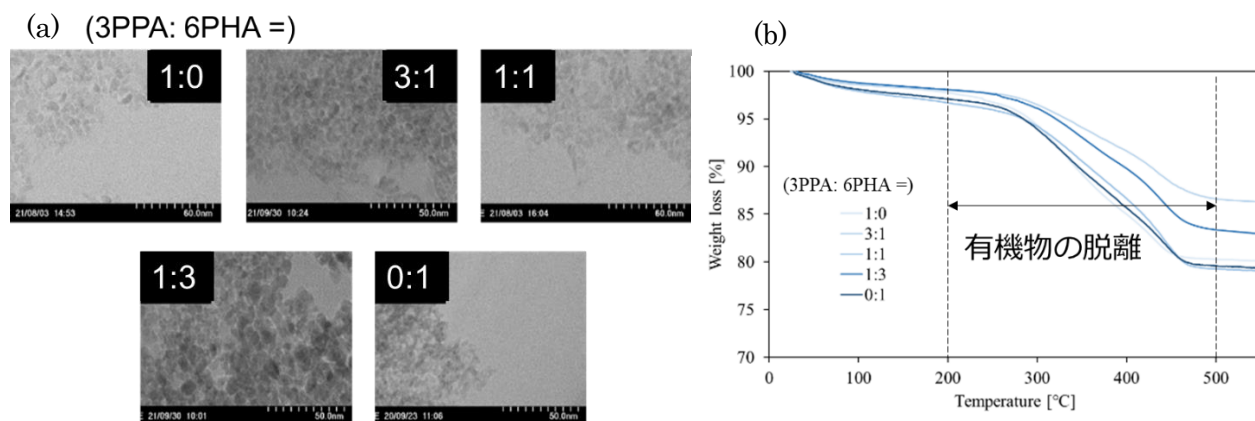


図 1. (a) TEM 像による 2 種分子修飾  $\text{ZrO}_2$  ナノ粒子の観測.

(b) 2 種分子修飾  $\text{ZrO}_2$  ナノ粒子の熱重量分析の結果.

次に、これらの  $\text{ZrO}_2$  ナノ粒子の液体シンチレータ中での分散性を評価した。ICP-AES によって Zr の濃度を測定することで、ナノ粒子がどの程度の濃度まで分散するかを評価した。結果を図 2 に示す。3PPA, 6PHA 単体の修飾の際、各々の Zr 濃度は 0.016, 0.33 wt%と

#### 留意事項

- ① 3 枚程度で作成してください。
- ② 特許の出願中等の理由により、一定期間公表を見合わせる必要がある箇所がある場合であっても、所定の期日までに公表可能な範囲で作成・提出してください。当該箇所については、後日公表可能となった際に追記して再提出してください。

なっていたが、その一方で、2種の分子を混合して修飾することにより、その濃度は2倍以上の値に向上した。従来の1分子修飾の系の場合、分散濃度は修飾密度に相関するとされているが、ここでは、分散濃度は修飾密度に依らずに増加した。このことから、この分散濃度の上昇は2種の分子の混合の影響を受けたものであることが示唆され、これより、分散濃度向上の手段としての2種分子の混合修飾の有効性が検証されたこととなる。Zr濃度は1:1の比率で修飾分子を混合した際に最大となり、その値は1.32 wt%となった。

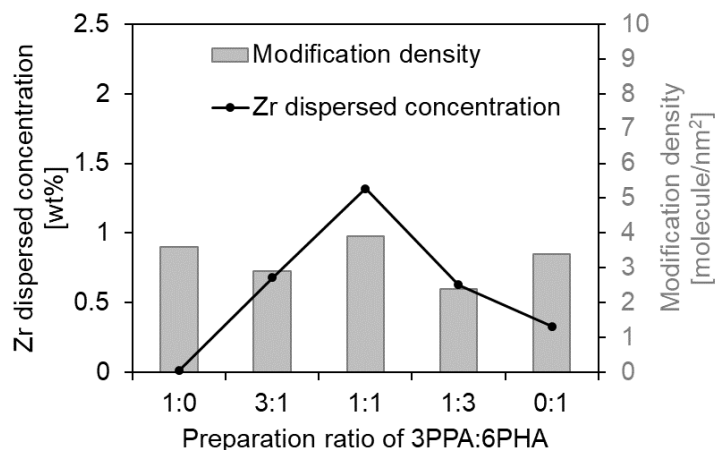


図 2. 液体シンチレータ中の Zr 濃度とナノ粒子表面修飾密度の比較.

## 5 今後の展望

本研究において、表面修飾層の空間的設計に着目することで、従来法より一桁大きい、1 wt%以上の金属を液体シンチレータ中に導入する手法を開発した。しかしながら、現状では、ナノ粒子分散液から反応副生成物や未反応修飾分子等が除去しきれておらず、液体シンチレータとして用いるには純度が低い。そこで、この分散液の精製が第一の課題である。また、溶液中でのナノ粒子の分散状態の制御も完全ではなく、現在では2~30 nm程度の凝集粒子として分散している状態となっている。性能を十二分に引き出すためには、この凝集の改善が必要であり、今後合成プロセスを見直していく予定である。

## 6 研究成果の発信方法（予定を含む）

本助成金によって得られた成果は、2024年3月に開催された第71回応用物理学会春季学術講演会、日本セラミックス協会2024年年会にて報告を行っている。また、2024年4月にイギリスにて開催予定であるLSC2024においても成果報告を行う予定である。更に、2024年度中に本成果をまとめた論文を国際学術誌に投稿予定である。

## 留意事項

- ① 3枚程度で作成してください。
- ② 特許の出願中等の理由により、一定期間公表を見合わせる必要がある箇所がある場合であっても、所定の期日までに公表可能な範囲で作成・提出してください。当該箇所については、後日公表可能となった際に追記して再提出してください。