山梨県若手研究者奨励事業 研究成果報告書

東北大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 大学院生 渡邊 晶斗

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

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、 その計測技術もより高度なものが必要となる.しかし現状、その開発の上では、放 射線の検出を担う材料の性能がボトルネックとなっており、更なる計測技術の高度 化には、この放射線検出器の開発が不可欠である.

本研究では、素粒子物理実験や高エネルギー物理実験に用いられる検出器を開発の対象とする.これらの実験においては、計数率の極めて低い現象を正確に計測で きるような高感度の検出器が求められる.

このような要件を満たす検出器として、有機シンチレーション検出器が候補に挙 げられる.これは、有機蛍光体と光検出器(光電子増倍管やフォトダイオード等) を組み合わせた検出器であり、入射した放射線を光子に変換し、リアルタイムで検 出するものである.有機シンチレーション検出器は、主構成要素が有機物であるこ とから、大型化が容易であり、尚且つ無機材料系の検出器と比較すると、放射性不 純物(<sup>232</sup>Th,<sup>238</sup>U 等の崩壊系列の核種)の混入が少ない.そのため、大型装置の構成 によって、観測対象イベントの補足確率を上げることで、極めて微弱な放射線の計 測も可能にする材料である.

しかしながら、有機シンチレータが検出できる放射線は、α線やβ線等の荷電粒子 に限定され、当該分野の観測対象となる X線やニュートリノ等の検出効率は非常に 低いものとなっている.要求される検出感度を達成するためには、これらの放射線 を捕捉し、荷電粒子に変換する機能を持つ金属元素を材料中に導入することが必須 となる.

この際の有機シンチレータへの金属元素の導入方法の開発が、本分野における最 大の課題となっている.従来方法では、金属を有機塩や有機金属錯体などの分子種 として溶解させる方途が主となっているが、これらの分子種はシンチレータ中で消 光剤として働き、シンチレータの発光効率の低下、すなわち材料物性の大幅な悪化 を招くことが指摘されている.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.この方途として,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 ているものであり,申請者は当該技術の放射線分野への応用を試みている.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ZrO2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り、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 ZrO<sub>2</sub>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<sup>1</sup>、 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(図1)<sup>2</sup>. 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.



図 1. 表面修飾層の空間的設計によるナノ粒子分散性の向上.

ナノ粒子の合成には、亜/超臨界水熱合成法を用いた<sup>3</sup>. これは、ナノ粒子の結晶 核形成と、表面の有機修飾を数分以内という短いスケールで完結させる優れた合成 法である. この手法によって2種分子修飾 ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子の一段階合成を試みた. 合 成手順は次の通りである:

- ① 5 mlの反応管に、3.75 mlの前駆体 ZrOCl<sub>2</sub> 溶液と修飾分子を封入した. この際, Zr と修飾分子のモル比が 1:4 となる量の修飾分子を用いた.
- ② 300°C, 30 MPa の亜臨界条件下で, 10 分間反応を行った.
- ③ 反応生成物をトルエンで回収することにより、ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子のトルエン中での分 散液を調整した.
- ④ 得られた分散液にエタノールを加え、遠心分離を施すことで反応生成物の洗浄を 行った。
- ⑤ 上述のステップを3回繰り返したのち,沈殿物を乾燥させることで,分析用の粉 末状 ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子試料を得た.

2種分子修飾に向けて、本研究では、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の比率で混合し、 ナノ粒子合成を行った.得られた5種類の試料に対して、その性能を評価した.

また,得られた ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子分散液に,可視光(425 nm 近傍)で発光する蛍光体 である DPO, POPOP を各々5,0.5 g/L の濃度で溶解させることにより,ナノ粒子分散 有機液体シンチレータの作製し,当該試料のシンチレーション(放射線誘起発光) 特性の評価を行った.

4. 研究の成果

合成した2種分子修飾 ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子のX 線結晶構造の結果を図1(a) に示す. いずれの試料においても、ZrO<sub>2</sub>結晶の単斜晶相の (-111), (111) 面、および正方晶相の (101) 面に帰属されるピークが観測された. このことから、全ての条件下において ZrO<sub>2</sub>のナノ結晶の合成に成功したことが示唆される. リートベルト解析により、 その結晶子径は混合比 1:0, 3:1, 1:1, 1:3, 0:1 の試料に対して、各々4.4±1.3, 5.1±3.3, 5.2 ±2.6, 5.8±1.5, 4.5±1.6 nm と算出された.

次に, TEM 像によるナノ粒子の観察結果を図 1(b)に示す. 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, 粒径は各々5.9±1.7,5.0 ±1.0,5.2±2.6,5.2±2.0,5.4±1.3 nm と推定された. 粒径, 結晶子径は概ね似た値を取 っており, このことは, 合成したナノ粒子が ZrO<sub>2</sub>の単結晶であることを示唆する.



図 1. (a) 2 種分子修飾 ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子の XRD パターン. (b) TEM 像による 2 種分子修飾 ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子の観測.

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2に熱重量分析の結果を示す. 全ての試料において、200~500°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.



図 2.2 種分子修飾 ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子の熱重量分析の結果.

続いて、粒子表面への修飾剤の実際の吸着比率の推定を、液相クロマトグラフィ ー(HPLC)による分析によって試みた.粉末試料を1MのNaOH溶液に添加し、 一晩攪拌することで修飾剤を脱離させた.遠心分離によってナノ粒子を分離し、得 られた上澄み液をHPLC分析にかけ、検出された修飾分子ピーク強度を比較するこ とにより、ナノ粒子表面に付着した修飾分子の定量分析を行った.結果を図3に示 す.2種の修飾分子が混合している3:1,1:1,1:3のサンプルについて実際のナノ粒子 への吸着比は各々45:54,77:22,82:18となった.この結果から、粒子表面への2種の 分子の吸着が確認でき、また、仕込み比の変更によって吸着比率を制御することが 可能であることを示すことができた.

これらの粒径,重量減少率,吸着比率の情報を用いて,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 nm<sup>2</sup>)辺り,各々 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 3. HPLC による表面吸着分子の分析結果.

次に、これらの ZrO<sub>2</sub>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4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 4. 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.

続いて、図5に、ナノ粒子分散液の吸収スペクトルと、その様相を示す.ここで は、代表して最もZr濃度の高い1:1修飾の試料のデータのみを記載した.シンチレ ーション光の生じる420 nm以上の領域(3.研究の方法参照)において吸収帯は観測 されず、調整した分散液は光学的に透明であった.よって、添加金属種によるシン チレーション光の再吸収の影響は小さいものであることが予見され、発光効率の低 下についても抑制されることが期待される.



図 5.2 種分子修飾 ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子の様相および吸収スペクトル

最も Zr の濃度の高かった 1:1 修飾の試料を用いて液体シンチレータを作製し,その性能評価を行った.

図6に、X線を照射した際の試料の発光スペクトルを示す.添加した蛍光体である POPOP 由来の、425 nm にピークを有する発光帯が観測された.このことから、 ナノ粒子分散液体シンチレータが、X線と反応し、蛍光を生じる材料であることを 確認することができた.



図 6. ZrO<sub>2</sub>ナノ粒子分散液体シンチレータの X 線励起発光スペクトル.

最後に, <sup>137</sup>Cs の γ 線 (662 keV) に対するパルス波高スペクトルの計測を行った. 本測定は, γ 線一光子ごとの発光パルスを計測し, 得られた信号を積算し, ヒス トグラム化するものであり, 単位エネルギー (1 MeV) 辺りの放射線に対する発光 効率を正確に推定できるものである. 横軸が発光強度に相当する. パルス波高スペ クトルを図7に示す. 比較用に, 従来用いられている有機金属錯体を用いて, 同程 度のZr(1wt%)を溶解させた試料の測定結果も併記した. 本研究で作製したナノ粒 子分散液体シンチレータの波高値は従来法のものよりも大きく, 発光効率に優れた シンチレータの作製に成功したことがわかる. 単位エネルギー辺りの発光量で換算 すると, その値は 4000 photons/MeV という値となった. 有機金属錯体を用いたもの では, その値は 840 photons/MeV であったことから<sup>4</sup>, 本研究で作製したシンチレー タは, 従来のものと比較して 4 倍以上の発光効率を示すことが分かった.



5. まとめ今後の展望

有機液体シンチレータへの金属導入手法としてナノ分散技術に着目し、ZrO<sub>2</sub>ナノ 粒子の表面構造の制御による Zr の高濃度添加を試みた.2種の分子で表面修飾を行 うことで、1.32 wt%という高濃度の Zr を液体シンチレータ中に添加することに成功 した.また、その発光効率は従来のものの4倍以上の値を示したことから、本研究 で作製した材料系の実用化は大いに期待できるものである.

しかし,実用化に向けて越えなければいけない点として,分散溶液の高純度化, ナノ粒子の凝集の完全な抑制,のふたつの項目が挙げられる.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.

また、放射光のX線検出器として利用するためには発光量が物足りず、より高い 発光量(おおよそ10000 photons/MeV 以上)を示し、尚且つ放射線耐性に優れる検出 器の開発が望まれる.この用途としては、量子ドットの形態で金属を添加すること を試みた.しかしながら、分散安定性や放射線耐性の点で良好な材料を合成できて いない、量子ドットはイオン結合を介して修飾が施されており、共有結合によって 修飾分子が吸着する酸化物ナノ粒子と比較すると、修飾分子の脱離が容易に生じる ことが判明し、これが前述の不安定性の原因であることが考えられる.このことか ら、当該材料においても界面の制御が非常であり、特に、安定性向上のための修飾 技術の開発に注力する.

## 【参考文献】

- 1. A. Watanabe, A. Magi, A. Yoko, G. Seong, T. Tomai, T. Adschiri, Y. Hayashi, M. Koshimizu, Y. Fujimoto, and K. Asai, *Nanomaterials* **2021**, *11*, 1124.
- T. Tomai, N. Tajima, M. Kimura, A. Yoko, G. Seong, T. Adschiri, J. Colloid Interface Sci. 2021, 587, 574–580.
- 3. T. Arita, J. Yoo, Y. Ueda, T. Adschiri, Chem. Lett. 2012, 41, 1235–1237.
- A. Watanabe, A. Magi, M. Koshimizu, A. Sato, Y. Fujimoto, K. Asai, Sens. Mater. 2021, 33, 2251.