

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K20917

研究課題名（和文）ニュートリノレス二重ベータ崩壊探索用ナノ粒子添加液体シンチレータの開発

研究課題名（英文）Development of liquid scintillators loaded with nanoparticles for neutrino-less double beta decay search

研究代表者

浅井 圭介 (Keisuke, Asai)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：60231859

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：ニュートリノの粒子としての性質の研究を進める上で、ニュートリノレス二重ベータ崩壊現象の探索は重要な実験の一つである。この現象を探索するための手法として、二重ベータ崩壊が生じると考えられる原子核を、酸化物ナノ粒子として液体シンチレータ中に大量に導入し、その崩壊エネルギーを計測するための液体シンチレータの開発に成功した。ナノ粒子添加という手法により、高い分散濃度とシンチレーション収率を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ニュートリノの粒子としての性質の研究を進める上で、ニュートリノレス二重ベータ崩壊現象の探索は重要な実験の一つである。この現象を探索するための手法として、二重ベータ崩壊が生じると考えられる原子核を、酸化物ナノ粒子として液体シンチレータ中に大量に導入し、その崩壊エネルギーを計測するための液体シンチレータの開発に成功した。ナノ粒子添加という手法により、高い分散濃度とシンチレーション収率を実現した。

研究成果の概要（英文）：Neutrino-less double beta decay experiments are one of important experiments to elucidate the nature of neutrino. In this study, we have successfully developed liquid scintillators which contain candidate elements for neutrino-less double beta decay as oxide nanoparticles. Loading as the nanoparticles, high dispersion concentration and high scintillation yield have successfully been achieved.

研究分野：素粒子実験、化学工学、材料科学

キーワード：ニュートリノレス二重ベータ崩壊 超臨界水熱合成 ナノ粒子 液体シンチレータ

### 1. 研究開始当初の背景

ニュートリノの粒子としての性質の研究は未だ途上であり、多様な実験研究が展開されている。ニュートリノの解明すべき性質として焦点となる一つが、ニュートリノには、別の反粒子が存在するのか、あるいは自身が反粒子であるのか、という点である。この議論に決着を付ける実験研究の一つが、ニュートリノレス二重ベータ崩壊現象の探索である。この現象を探索するための手法として、二重ベータ崩壊が生じると考えられる原子核を、液体シンチレータ中に大量に導入し、その崩壊エネルギーを計測するというものが有力である。そのためには、液体シンチレータの主成分であるトルエンなどの有機溶媒に、該当する原子核を多量に導入する必要がある。現状では、例えば有力な候補の一つである  $^{100}\text{Mo}$  の場合、化合物や錯体として導入しようとしても、その溶解度が低いため、0.1%程度の導入に留まっている。さらに、添加した錯体などが消光剤となるため、シンチレータの発光量低下を招く。

上記の問題を解決するため、トルエンなどの有機溶媒への分散が可能な Mo などの酸化物ナノ粒子を添加する手法を考案した。即ち、有機溶剤に分散可能な、対象となる原子核を含む金属元素の酸化物ナノ粒子を、超臨界プロセスにより合成し、それらを添加した液体シンチレータを開発することを目的とする。

二重ベータ崩壊探索用の液体シンチレータ開発の観点からは、従来の化合物添加の手法とは全く異なるものであり、試みられた例は皆無である。なお、シンチレータ一般に対象を広げても、シンチレータに対してナノ粒子を添加するという手法は、世界でも申請者のグループでのみ展開されている。これまでは、プラスチックシンチレータに対する感度付与の目的でナノ粒子を添加してきた。その技術を基盤とし、本研究では、線源をナノ粒子として液体シンチレータに添加するという、独創性の高い技術開発を行う。本技術が確立すれば、ニュートリノの性質に関する実験的研究が飛躍的に進むものと期待される。

### 2. 研究の目的

研究期間内に、 $^{100}\text{Mo}$  および  $^{96}\text{Zr}$  などの酸化物ナノ粒子を分散させた液体シンチレータが、ニュートリノレス二重ベータ崩壊現象の探索に適した性能を持つことを実証する。具体的には、次の2点を実証することが必要となる。

- ・ $^{100}\text{Mo}$  および  $^{96}\text{Zr}$  を対象とし、それらの酸化物ナノ粒子を合成し、液体シンチレータに十分な濃度で分散可能であることを実証することを目的とした。本研究では合成手法の最適化により、高濃度化を目指した。

- ・ナノ粒子を添加した液体シンチレータの、自身の発光に対する透明性を左右する要因を明らかにし、透明性を高めることを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、 $^{100}\text{Mo}$  や  $^{96}\text{Zr}$  を主成分とする酸化物ナノ粒子を液体シンチレータに大量に分散させる技術を開発した。水の温度を上げると、誘電率の低下により、水の極性は低くなる。このため、亜臨界・超臨界水は、極性の低い有機物と任意の割合で均一相を形成する。この性質により、超臨界反応場に有機分子を供給することで、亜臨界・超臨界水中での金属酸化物ナノ粒子の結晶形成と、有機分子による粒子の表面修飾が可能となる。有機分子により表面修飾された粒子は、未修飾の粒子に比べより均一なサイズ・形状を有する。一般に、ナノ粒子表面の有機修飾剤の分子数が増大するほど粒子径が小さくなり、粒子の凝集が抑制される。また、有機修飾されたナノ粒子は、有機溶媒に高濃度に分散する。超臨界水熱合成法により、表面に有機分子を修飾することにより、液体シンチレータの主成分であるトルエンなどの有機溶媒に対して分散性の高いナ

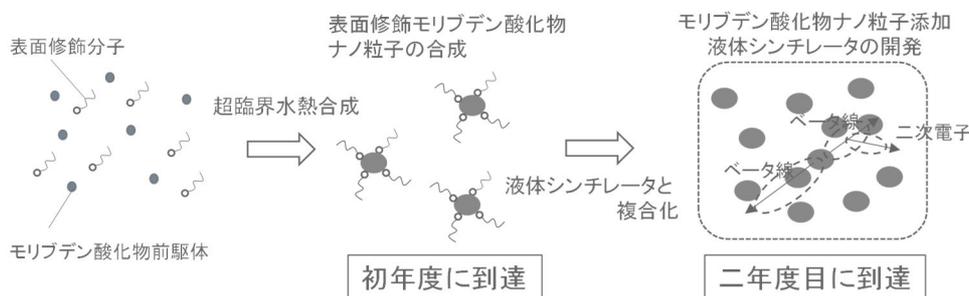


図1 全体の開発工程とスケジュール ( $^{100}\text{Mo}$  を対象とした場合)

ノ粒子を合成した。また、酸化物ナノ粒子に、微量の Ce を導入することにより、ナノ粒子そのものに蛍光性を付与した。合成開始溶液中での金属元素濃度や修飾有機分子の種類、あるいは合

成温度・時間・圧力を通じて、ナノ粒子の分散性や蛍光特性を最適化した。合成したナノ粒子を液体シンチレータへと分散し、そのシンチレーション特性を解析した。最終的には、その特性をナノ粒子合成の段階へとフィードバックし、最適なシンチレーション特性を有するナノ粒子添加液体シンチレータを開発した。

本研究は2段階の計画で構成される。一段目は、有機溶剤に分散する Mo あるいは Zr 酸化物ナノ粒子の合成であり、二段目は、ナノ粒子添加液体シンチレータの開発である。図1に全体の開発工程とスケジュールを示す。

#### 4. 研究成果

ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子の合成については、前駆体溶液の調整と、亜臨界・超臨界水熱合成でのナノ粒子合成という二段階の手法で実施した。

##### 【前駆体溶液の調整】

・塩化酸化ジルコニウム八水和物を精製水に 0.2 mol/L になるように溶解し、ZrOCl<sub>2</sub> 水溶液を調製した。

・KOH を 0.4 mol/L になるように精製水に溶解した。

・0.2 mol/L の ZrOCl<sub>2</sub> 水溶液 50mL と 0.4 mol/L の KOH 水溶液 50 mL を混合し、拡販を行うことで、Zr 前駆体のコロイド溶液を得た。

・未反応物質を洗浄するために、得られた前駆体溶液を 6000 rpm で 10 分間遠心分離にかけ、上澄みを除去した。

・精製水を 100 ml になるように追加し、同様の操作を繰り返した。

・100 mL の精製水を残留物に加え、一晚攪拌することで Zr 前駆体溶液を得た。

・硝酸溶液もしくは KOH 溶液を加えながら攪拌し、pH が 5.8 になるように調節した。

この前駆体溶液を用いて ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子を合成した。ここでは特に、高い分散濃度を実現可能とした、異種修飾分子を用いたナノ粒子合成の方法と結果について述べる。

##### 【ナノ粒子合成】

・3-フェニルプロピオン酸 (3PPA) と 6-フェニルヘキサン酸 (6PHA) を、モル比で 1:0, 3:1, 1:1, 1:3, 0:1 の割合になるように混合し、3PPA と 6PHA の仕込み比が異なる 5 つの修飾剤溶液を調製した。なお、ここでは、電子系溶媒であるトルエンなどへの分散を考慮し、溶媒との高い親和性を有すると考えられるフェニル基を末端に有する分子を修飾剤として使用した。

・5 mL ハステロイ管に 3.75 mL の Zr 前駆体溶液および修飾剤溶液を封入した。Zr と修飾分子 (二種類の分子を合わせた量に対して) のモル比を 1:3 に設定した。

・振盪式リアクター加熱攪拌装置に、反応容器であるハステロイ管リアクターを設置し、200°C で 20min 間の余熱を行った。その後、300°C および 30 MPa での亜臨界水熱合成を 10 min 間行った。

結晶相の同定には、XRD パターンにおける単斜晶相の( $\bar{1}11$ )および(111)のピーク、および正方晶相の(101)のピークを用いた。3PPA:6PHA の比率が 1:0, 3:1, 1:1 の試料の XRD パターンにおいては、単斜晶相の( $\bar{1}11$ )および(111)のピーク、および正方晶相の(101)のピークの、3 つのピークが全て観測された。一方で、3PPA の割合の増大とともに、単斜晶相の(111)のピーク強度が低下し、消失した。さらに、3PPA のみで修飾した試料においては、単斜晶相の( $\bar{1}11$ )のピーク強度も低下し、正方晶相の XRD パターンに近づいた。これらの結果から示されるように、修飾剤の仕込み比率を変更することにより、結晶相の比率が変化することが分かった。

また、Halder-Wagner 法を用いて結晶子径の算出を行った。3PPA:6PHA の仕込み比が 1:0, 3:1, 1:1, 1:3、および 0:1 の試料のナノ粒子の結晶子径はそれぞれ、 $4.4 \pm 1.3$ 、 $5.1 \pm 3.3$ 、 $5.2 \pm 2.6$ 、 $5.8 \pm 1.5$ 、および  $4.5 \pm 1.6$  nm であった。全ての試料において、シングルナノサイズの結晶子が形成したことが示された。

また、全ての試料の TEM 像において、球状の粒子が観測された。50 個の粒子を抽出し、平均値を計算することにより、粒子径を算出した。粒子径は、3PPA:6PHA の仕込み比が 1:0, 3:1, 1:1, 1:3、および 0:1 の試料においてそれぞれ、 $5.9 \pm 1.7$ 、 $5.2 \pm 2.4$ 、 $4.9 \pm 1.0$ 、 $5.7 \pm 1.2$ 、および  $5.4 \pm 1.3$  nm であった。これらは XRD パターンから算出した結晶子径と同じ程度であり、得られたナノ粒子が、シングルナノサイズの ZrO<sub>2</sub> の結晶であることが示された。

全ての試料の TGA 曲線では、250°C ~ 500°C の温度域において、ナノ粒子の表面修飾を行っていた有機分子の脱離分に相当する顕著な重量損失がみられた。この重量損失と、TEM 像から算出したナノ粒子の粒子径を用いて、表面修飾密度の算出を行った。なお、二種類の分子が、仕込み比と同じ比率でナノ粒子表面に吸着したと仮定して計算を行った。算出した表面修飾密度の値を表 1 に示す。本実験においては、 $2.2 \sim 3.6$  Molecules/nm<sup>2</sup> 程度の表面修飾密度であった。二種類の分子の修飾を施しても、一種類の場合と、表面修飾密度に大きな変化は生じなかった。

調製された ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子分散液中のナノ粒子の分散性を調査するために、ICP-AES で Zr 分散濃度の測定を行った。3PPA:6PHA の仕込み比を 1:0, 3:1, 1:1, 1:3、および 0:1 に設定したナノ粒子の分散液中の Zr 分散濃度はそれぞれ、0.016、0.68、0.74、0.63、および 0.33 wt% であった。二種類の分子による修飾を行うことで、Zr の分散濃度が大きく向上することが示された。特に、3PPA:6PHA の仕込み比を 1:1 に設定することで、最大の Zr 分散濃度が得られた。このことから、修飾剤の仕込み比率は、1:1 の割合が最適であると判断した。一種類の分子で合成した場合には、分散濃度は 0.33 wt% が最大であったことから、二種分子修飾を行うことにより、以前の 2 倍以上

の Zr 分散濃度を得ることが可能であることが分かった。

表 1 ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子の表面修飾密度

3PPA:6PHA	重量損失 (wt%)	表面修飾密度 (Molecules/nm <sup>2</sup> )
1:0	17.0	3.6
3:1	14.6	2.7
1:1	17.4	3.4
1:3	11.3	2.2
0:1	17.4	3.4

液体シンチレータ用の試料として、最も Zr 分散濃度の高かった、3PPA:6PHA の仕込み比を 1:1 (最適仕込み比率) に設定して合成したナノ粒子の分散液を採用した。この分散液の概観を図 2 に示す。ナノ粒子による散乱の白濁がやや観測されるものの、高い透明度の分散液が得られた。また、この分散液の吸収スペクトルでは、紫外光領域においてレイリー散乱に起因する吸光度の増加が見られたが、液体シンチレータ用の蛍光体として用いられる POPOP の発光が生じる 420 nm 付近での吸光度は非常に小さい値に留まり、光学的透明性に優れたナノ粒子分散液を調製したと言える。



図 2 二種分子修飾 ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子の分散液の外観

二種分子修飾 ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子分散液 (トルエン溶媒) に、DPO と POPOP を溶解することで ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子添加液体シンチレータを作製した。その液体シンチレータについて、<sup>137</sup>Cs からの 662 keV のガンマ線を用いた波高スペクトル測定を行い、シンチレーション収率を求めたところ、4000 photons/MeV と推算された。これは、有機金属錯体として 0.6 wt% の Zr を添加した液体シンチレータでのシンチレーション収率 (1900 photons/MeV) と比較して顕著に高く、ナノ粒子添加という手法がシンチレーション収率の観点でも良好な結果を生じることが示された。

さらに、ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子に Ce を添加し、ナノ粒子に発光機能を付与することを試みた。現状では、残念ながら、Ce<sup>3+</sup>からの明瞭な発光は得られていない。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Akito Watanabe, Arisa Magi, Akira Yoko, Gimyeong Seong, Takaaki Tomai, Tadafumi Adschiri, Yamato Hayashi, Masanori Koshimizu, Yutaka Fujimoto, and Keisuke Asai	4. 巻 11
2. 論文標題 Fabrication of liquid scintillators loaded with 6-phenylhexanoic acid-modified ZrO <sub>2</sub> nanoparticles for observation of neutrinoless double beta decay	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 1124
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/nano11051124	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Akito Watanabe, Arisa Magi, Masanori Koshimizu, Atsushi Sato, Yutaka Fujimoto, and Keisuke Asai	4. 巻 33
2. 論文標題 Development of Zr-loaded Green-emitting Liquid Scintillator for Detection of Neutrinoless Double Beta Decay	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Sensors and Mater.	6. 最初と最後の頁 2251-2261
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.18494/SAM.2021.3411	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 渡邊 晶斗, 越水 正典, 横 哲, 成 基明, 筈居 高明, 阿尻 雅文, 林 大和, 藤本 裕, 浅井 圭介
2. 発表標題 二重 崩壊探索実験用液体シンチレータへの分散性の向上を企図した二種分子修飾 ZrO <sub>2</sub> ナノ粒子の合成
3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡邊 晶斗, 越水 正典, 横 哲, 成 基明, 筈居 高明, 阿尻 雅文, 林 大和, 藤本 裕, 浅井 圭介
2. 発表標題 ZrO <sub>2</sub> ナノ粒子装荷液体シンチレータにおけるナノ粒子の分散濃度向上を企図した修飾剤の仕込み比検討
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡邊 晶斗、越水 正典、横 哲、成 基明、苜居 高明、阿尻 雅文、林 大和、藤本 裕、浅井 圭介
2. 発表標題 二重 崩壊実験用ZrO <sub>2</sub> ナノ粒子装荷液体シンチレータにおけるナノ粒子の分散性の制御
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊 晶斗、越水 正典、横 哲、成 基明、苜居 高明、阿尻 雅文、林 大和、藤本 裕、浅井 圭介
2. 発表標題 液体シンチレータへの高濃度分散を企図した二種分子修飾ZrO <sub>2</sub> ナノ粒子の合成
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊 晶斗、越水 正典、横 哲、成 基明、苜居 高明、阿尻 雅文、林 大和、藤本 裕、浅井 圭介
2. 発表標題 ニュートリノレス二重 崩壊検出を企図した二種分子修飾ZrO <sub>2</sub> ナノ粒子添加液体シンチレータにおける修飾剤仕込み比率の影響
3. 学会等名 応用物理学会 極限的励起状態の形成と量子エネルギー変換研究グループ 第3回研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊 晶斗、越水 正典、横 哲、成 基明、苜居 高明、阿尻 雅文、林 大和、藤本 裕、浅井 圭介
2. 発表標題 二重 崩壊探索実験用液体シンチレータの開発に向けた 二種分子修飾 ZrO <sub>2</sub> ナノ粒子の合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡邊 晶斗、越水 正典、藤本 裕、浅井 圭介
2. 発表標題 サリチル酸6リチウム装荷液体シンチレータの作製および中性子検出特性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊 晶斗、越水 正典、藤本 裕、浅井 圭介
2. 発表標題 凝集誘起発光特性を示す色素を用いた新規液体シンチレータの開発
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊 晶斗、越水 正典、藤本 裕、浅井 圭介
2. 発表標題 凝集誘起発光を示す蛍光体を用いた液体シンチレータの蛍光体濃度依存性の評価
3. 学会等名 応用物理学会 極限的励起状態の形成と量子エネルギー変換研究グループ 第4回研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊 晶斗、佐藤 敦史、越水 正典、藤本 裕、浅井 圭介
2. 発表標題 凝集誘起発光特性を示すテトラフェニルエチレン結晶シンチレータの開発
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡邊晶斗, 越水正典, 藤本裕, 浅井圭介
2. 発表標題 中性子検出器への応用を企図した6Li添加液体シンチレータの開発および発光機構の解明
3. 学会等名 第36回研究会「放射線検出器とその応用」
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡邊晶斗, 越水正典, 藤本裕, 浅井圭介
2. 発表標題 中性子検出を企図したサリチル酸6Li添加液体シンチレータの開発
3. 学会等名 極限的励起状態の形成と量子エネルギー変換研究グループ 第二回研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊晶斗, 越水正典, 藤本裕, 浅井圭介
2. 発表標題 高発光性中性子検出器開発を企図したサリチル酸6Li添加液体シンチレータの材料設計
3. 学会等名 第14回日本セラミックス協会MFD研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡邊晶斗, 間木ありさ, 越水正典, 佐藤敦史, 藤本裕, 浅井圭介
2. 発表標題 ニュートリノレス二重崩壊検出を企図したZr装荷緑色発光液体シンチレータの開発
3. 学会等名 極限的励起状態の形成と量子エネルギー変換研究グループ 第一回研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊 晶斗、間木 ありさ、横 哲、成 其明、筈居 高明、阿尻 雅文、越水 正典、藤本 裕、浅井 圭介
2. 発表標題 ニュートリノレス二重 崩壊検出のための液体シンチレータ装荷用有機修飾ZrO <sub>2</sub> ナノ粒子合成における温度条件の効果
3. 学会等名 セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡邊晶斗、間木ありさ、越水正典、藤本裕、浅井圭介
2. 発表標題 ニュートリノレス二重ベータ崩壊検出を企図したZr含有緑色放出液体シンチレータの開発
3. 学会等名 第35回 研究会「放射線検出器とその応用」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊晶斗、間木ありさ、横哲、成基明、筈居高明、阿尻雅文、林大和、越水正典、藤本裕、浅井圭介
2. 発表標題 二重 崩壊実験への応用を企図した有機修飾 ZrO <sub>2</sub> ナノ粒子装荷液体シンチレータの開発およびナノ粒子合成温度条件の最適化
3. 学会等名 第 12 回日本セラミックス協会マテリアル・ファブリケーション・デザイン研究会ハイブリッドセミナー
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊 晶斗、間木 ありさ、横 哲、成 基明、筈居 高明、阿尻 雅文、林 大和、越水 正 典、藤本 裕、浅井 圭介
2. 発表標題 二重 崩壊実験への応用を企図した6フェニルヘキサン酸修飾 ZrO <sub>2</sub> ナノ粒子装荷液体シンチレータの開発
3. 学会等名 第 68 回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊晶斗、間木ありさ、横哲、成基明、筈居高明、阿尻雅文、林大和、越水正典、藤本裕、浅井圭介
2. 発表標題 二重 崩壊実験用液体シンチレータへの装荷を企図したZrO <sub>2</sub> ナノ粒子の合成における修飾剤の検討
3. 学会等名 化学工学会第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊 晶斗、間木 ありさ、横 哲、成 基明、筈居 高明、阿尻 雅文、林 大和、越水 正典、藤本 裕、浅井 圭介
2. 発表標題 ニュートリノレス二重 崩壊実験用液体シンチレータの開発を企図した芳香族カルボン酸修飾ZrO <sub>2</sub> ナノ粒子の合成
3. 学会等名 セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	越水 正典  (Koshimizu Masanori)  (40374962)	東北大学・工学研究科・准教授    (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------