

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月 1日現在

機関番号：16101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2012

課題番号：22656186

研究課題名（和文）酸化チタンナノ粒子に固定する $\beta$ 線放出核種の有効利用に関する研究研究課題名（英文）Studies on effective use of  $\beta$ -ray emitter fixed in titanium dioxide nanoparticles

研究代表者 三好 弘一(MIYOSHI HIROKAZU)

徳島大学・アイソトープ総合センター・教授

研究者番号：90229906

研究成果の概要(和文):ベータ線放出核種のトリチウムを固定した酸化チタン粒子を調製した。これらを塗布乾燥して調整したITO修飾電極を用いて観測した光酸化電流値は、トリチウムを含まないものに比べて明らかに増加し、チオニン色素を用いた光増感でも同様に観測された。これらはベータ線の効果を示しており、可視光領域にサブバンドの形成による吸収を確認した。光酸化電流の安定化はナフィオン高分子を用いた酸化チタンナノ粒子によりなされた。

研究成果の概要(英文): Tritium, which is a beta-emitter, was encapsulated in titanium dioxide particles. Photooxidative current of an ITO electrode modified by tritium encapsulated titanium dioxide increased comparing with that of titanium oxide without tritium. The similar results were observed even in a photosensitization with thionine dye. These indicated an beta-ray effect that had an absorption of a sub-band in a visible region. The photooxidative current was stabilized by using titanium dioxide nanoparticles using Nafion.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,100,000	0	1,100,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
総計	2,600,000	450,000	3,050,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード： $\beta$ 線、酸化チタンナノ粒子、光酸化電流、トリチウム

### 1. 研究開始当初の背景

酸化チタンナノ粒子を用いた湿式色素増感太陽電池に関する研究や酸化チタン粒子のX線誘起光電気化学に関する報告がなされている。一方、 $\beta$ 線エネルギーの光エネルギーへの変換は、液体シンチレータを内包したナノ粒子分散液中でなされている。本研究では、比較的安全性が高く透過力の弱い低エネルギー $\beta$ 線放出核種を酸化チタンナノ粒子内部に固定して内部から酸化チタン粒子への電子移動とその表面吸着化学種の反応への

の関与について研究する。このような $\beta$ 線の化学反応への利用はほとんど研究がなされていない。また、本研究により放射性同位元素の有効利用と利用分野の拡大並びに湿式太陽電池の耐久性向上が期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、犠牲剤による酸化チタンナノ粒子の光生成正孔への電子の注入を放射性同位元素(RI)の $\beta$ 線を用いて行うことに挑戦する。具体的には、以下の3点について研究期

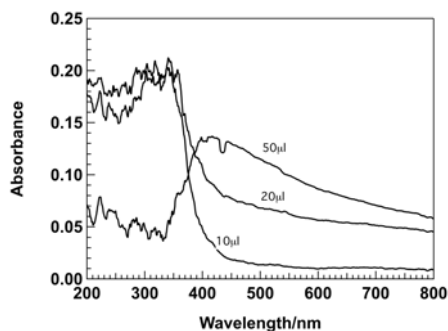
間中に明らかにする。(1) 飛散等の安全性を考慮してβ線放出核種を酸化チタン粒子内部に固定する方法を確立する。(2) 内部から酸化チタン粒子表面への電子供給及び電位を電子受容体を用いて評価する。(3) 光電気化学測定を行い、β線の酸化チタンナノ粒子の犠牲剤としての評価を行う。

### 3. 研究の方法

(1) β線放出核種の酸化チタンナノ粒子への固定は、ゾルーゲル法を用いて、チタンテトライソプロポキシド(TTIP)の加水分解による重縮合により酸化チタンナノ粒子形成時に取り込んで固定する。限外ろ過装置を用いて、洗浄・濃縮し、酸化チタンナノ粒子にβ線放出核種が固定されていることを確認する。2) 放射能の異なるβ線標識化合物固定酸化チタンナノ粒子水分散液に、それぞれ電子受容体として酸化還元電位既知のロイコ色素を加えてその青色の吸光度変化からβ線による電子生成の確認を行う。3) β線標識化合物固定酸化チタンナノ粒子及び酸化チタンナノ粒子を透明(ITO)電極に塗布乾燥して修飾電極とし、光酸化電流を測定して比較して犠牲剤としての効果を評価する。

### 4. 研究成果

(1) β線標識化合物固定酸化チタン粒子の調製とその修飾電極の光酸化電流測定  
トリチウムを固定した酸化チタン粒子の吸収スペクトルを図1に示す。



**Figure 1 Absorption spectra of TiO<sub>2</sub> particles dispersed in aqueous solutions with 2%, 4%, and 9% water content.**

TTIP の加水分解による重縮合で生成する酸化チタン粒子の吸収スペクトルでは400nmより長波長領域が粒子サイズによる光散乱により図のように変化した。これらの酸化チタ

ン粒子にトリチウムをゾルーゲル法により固定した。

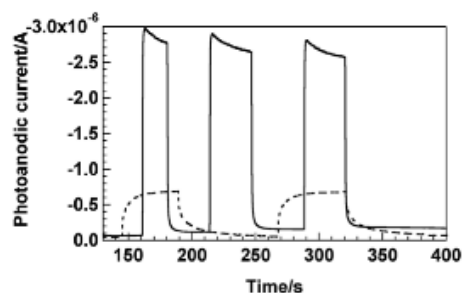
トリチウム固定酸化チタン粒子修飾透明電極のトリチウム分布のイメージングプレート(IP)画像を図2に示す。



**Figure 2 <sup>3</sup>H β-ray image of <sup>3</sup>H @ TiO<sub>2</sub>-modified ITO electrode on imaging plate (IP). An FLA-9000 imaging scanner with 50 µm resolution was used.**

図にみられるように、電極一面に黒色となっていてトリチウムが全体的に分布していることがわかった。

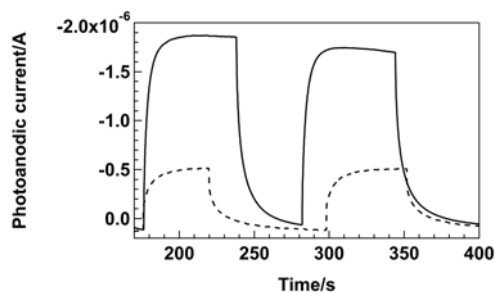
このような電極を用いて光酸化電流を測定して、トリチウムβ線の光酸化電流に及ぼす影響について調べた。図3に、典型的な光照射時間とそのとき観測された光酸化電流を示す。



**Figure 3 Chronoamperograms of ITO electrodes modified with <sup>3</sup>H @ TiO<sub>2</sub> and □ @ TiO<sub>2</sub> particles at +0.1 V vs Ag/AgCl.**

図3にみられるように、トリチウムを含まない酸化チタン粒子(□ @ TiO<sub>2</sub>)では約0.6 µAの光酸化電流が観測され、トリチウムを含む(6.8 kBq)酸化チタン粒子では、約2.7 µAと約4.5倍大きな光酸化電流が観測された。この系では、犠牲剤は含まれていない。

そこで、トリチウムによる光酸化電流の増大であることを確認するために、トリチウムを含まない酸化チタン粒子修飾電極上に370 kBqの<sup>3</sup>H-メチオンを滴下乾燥して光酸化電流を測定した。図4にその結果を示す。



**Figure 4** Chromatograms of ITO electrode modified with □@ TiO<sub>2</sub> (dotted line) and <sup>3</sup>H-methionine-coated □@ TiO<sub>2</sub> particles (solid line) at +0.1 V vs Ag/AgCl.

図4にみられるように、トリチウムを含まない酸化チタン粒子修飾電極の光酸化電流約0.6 μA が<sup>3</sup>H-メチオニンを370 kBq 滴下することで1.9 μA まで増加した。従って、この光酸化電流の増加は、トリチウムのβ線によって増加したことを示している。一方、図3の結果から、トリチウムを内包した酸化チタン粒子修飾電極では、6.8 kBq のトリチウムで2.7 μA まで増加したことから、図4の370 kBq で1.9 μA の増加は滴下したトリチウムの近傍にある酸化チタン粒子のみにβ線の効果が偏ったことによると考えられる。これに対して、トリチウム内包酸化チタン粒子は、トリチウムが内包されていることからβ線が均一に酸化チタン粒子に作用したためであると考えられる。

#### (2) トリチウムβ線の光酸化電流に及ぼす寄与の考察

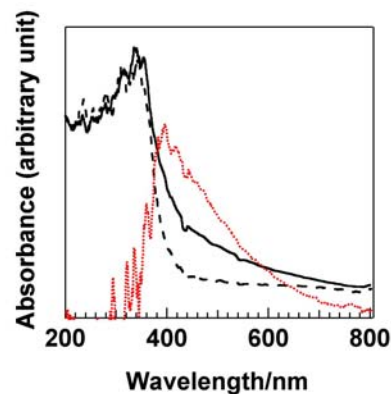
<sup>3</sup>H-メチオニンのメチオニンの濃度はトリチウムの放射能(6.8 kBq)から計算すると6.4 pmol となり、このメチオニンが犠牲剤として働いている可能性は低い。一方、トリチウムの放射能から計算されるβ線は1秒間に6900回壊変しており、平均5.7 keVのβ線エネルギーを持つ。酸化チタン粒子のバンドギャップエネルギーが3.07 eVであるので、1秒間当たり、 $3.9 \times 10^6$  電子の流れが生じる。 $1.6 \times 10^{-19}$  A・s を用いてそのとき流れる電流を計算すると、6.2 pA となった。また、Ti-Kの励起エネルギーは4.965 keVであるので、このTi-K 端の励起として考えると、そのとき流れる電流値は0.81 pA となる。これらの計算の結果から、バンドギャップエネルギーやTi-K 端の励起によって生じる電流値では、観測されているμA の電流値を説明することはできないことがわかった。

#### (3) チオニン色素の増感効果

チオニン色素をトリチウム含有酸化チタン粒子並びに酸化チタン粒子修飾電極上に塗布乾燥し光酸化電流を測定した。トリチウム含有酸化チタン粒子では15 μA が得られたが5 μA まで減少した。酸化チタン粒子では、3 μA が得られたが2 μA まで減少した。チオニン色素の酸化還元電位は+0.264 V vs Ag/AgCl であり、酸化チタン粒子の伝導帯下端の電位より低く、その励起準位は、伝導帯電位よりも高いことからチオニン色素は有効に増感作用していると考えられる。さらに、その際、トリチウムβ線はより効果的に光酸化電流を増大することがわかった。

#### (4) トリチウム含有酸化チタン粒子のエネルギー状態におけるサブバンドの形成

トリチウム含有酸化チタン粒子と酸化チタン粒子水分散液の吸収スペクトルを測定して比較した。その結果、両者の差スペクトルから、400 nm にピークを持つ吸収がトリチウム含有酸化チタン粒子にみられることがわかった。このことから、トリチウム含有酸化チタン粒子で光酸化電流値が増大したのは、この400 nm 付近にピークを持つサブバンドの形成によると思われる。また、このサブバンドの形成は、トリチウムを含有することで形成したと考えられる。図5に、両者の吸収スペクトルとその差スペクトル(赤点線)を示す。

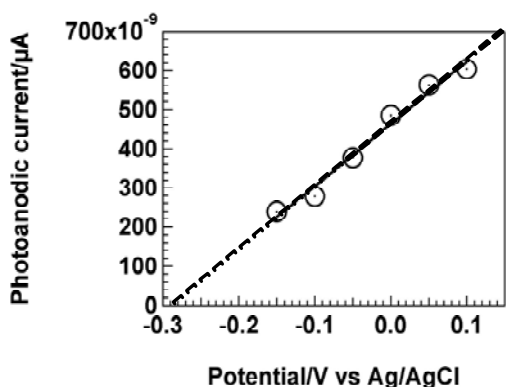


**Figure 5** Absorption spectra of TiO<sub>2</sub> (solid line) and <sup>3</sup>H @ TiO<sub>2</sub> (broken line) aqueous suspensions. The red dotted line represents the difference between the spectra.

このサブバンドの電位を調べるため、光酸化電流と設定電位の関係を図6に示す。図6にみられるように、光酸化電流値が0になる設定電位がサブバンドの電位と等しいと考えられることから、図から-0.29 V vs Ag/AgCl が得られた。この値は、酸化チタン粒子の伝導帯電位である-0.6 V vs Ag/AgCl よりも低い

ことから矛盾しない。

Figure 6 Plot of photoanodic current vs



potential of  $^3\text{H}$  @  $\text{TiO}_2$ -modified electrode at pH 7.

(5) トリチウム含有酸化チタン粒子の光酸化電流の安定性

観測された光酸化電流は、ゆっくりと減少した。図7に光酸化電流とその時間依存性を示す。

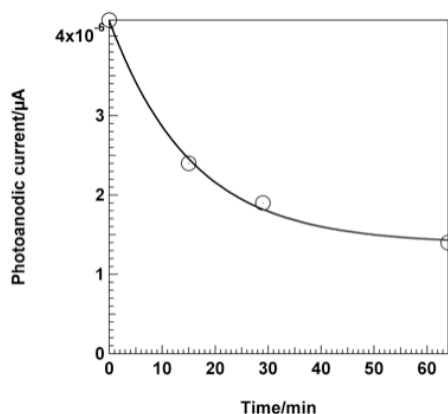


Figure 7 Plot of photoanodic current vs time for  $^3\text{H}$  @  $\text{TiO}_2$ -particle-modified electrode at 0 V vs Ag/AgCl.

この光酸化電流の減少は、トリチウムβ線により酸化チタン粒子調製時に形成したサブバンドの安定性を示していると考えられる。すなわち、サブバンドは光照射に伴って消失していくと考えられる。あるいは、トリチウムが酸化チタン粒子から電解質溶液中に流出している可能性も考えられる。

(6) トリチウム含有酸化チタン粒子の光酸化電流増大の機構について

これまでの結果からトリチウム含有酸化チタン粒子( $^3\text{H}$  @  $\text{TiO}_2$ )の光酸化電流の増大は、伝導帯下端の電位の下にサブバンドを形成し、そのため400 nm付近の光吸収が増加したことによると考えられた。また、そのサブバンドは光照射により消失するまたはト

リチウムの流失により減少した。以上の結果を図8に示す。

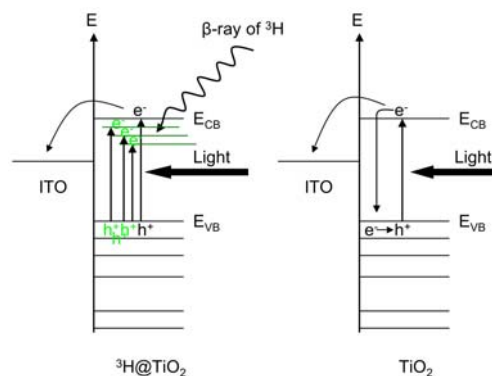


Figure 8 Proposed model for effect of  $\beta$ -rays in  $^3\text{H}$  @  $\text{TiO}_2$ .

(7) トリチウムβ線の犠牲剤としての評価

トリチウムを含有することにより、光酸化電流は  $2.7 \mu\text{A}$  で4.5倍増加し、チオニン色素を用いた場合の光酸化電流は  $15 \mu\text{A}$  で5倍増加した。しかしながら、これらの光酸化電流は安定ではなく減少していくことから考えると、既存の犠牲剤の代わりにはならない。そこで、酸化チタン粒子の調製法とトリチウムの流失を減らす為の方法を検討した。

① ナフイオン高分子を用いた酸化チタンナノ粒子の調製と光酸化電流値の安定性

ナフイオン高分子の添加量とそのとき生成する酸化チタンナノ粒子の吸収スペクトルを図9に示す。図9に示すように、吸収端から計算される最大のバンドギャップエネルギーは  $10 \mu\text{l}$  のナフイオン高分子を添加したもので、 $3.9 \text{ eV}$  が得られた。このバンドギャップエネルギーから推定される粒子の御大きさは約  $1 \text{ nm}$  であった。

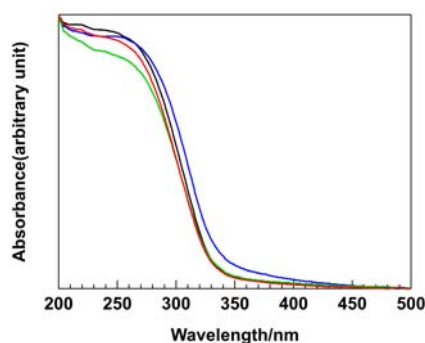


Figure 9 Absorption spectra of  $\text{TiO}_2/\text{Nafion}$  aqueous dispersions. Amount of Nafion:  $1 \mu\text{l}$  (black),  $2 \mu\text{l}$  (blue),  $5 \mu\text{l}$  (green),  $10 \mu\text{l}$  (red).

光酸化電流は、ナフイオン高分子の添加量  $1 \mu\text{l}$  で  $2.4 \mu\text{A}$ 、 $2 \mu\text{l}$  で  $3.4 \mu\text{A}$ 、 $5 \mu\text{l}$  で  $1.3 \mu\text{A}$ 、 $10 \mu\text{l}$  で  $3.2 \mu\text{A}$  となり、光照射10分間で安定であった。1例を挙げると、 $3.26 \pm 0.08 \mu\text{A}$

(n=5)が得られた。図7からは10分で約40%まで減少していたことから考えると、本方法では十分な安定性が得られた。

②トリチウムの流出について、光酸化電流測定後の電解質溶液中のトリチウムの放射能を測定することで評価した。その結果、トリチウムの流出率は6.6%から8.9%であり、91.1%から93.4%のトリチウムが酸化チタンノ粒子に残っていたことを示している。放射能で、346 kBqから337 kBqであった。一方、本サイズの酸化チタン粒子の光酸化電流の波形はトリチウムを含まない波形にほぼ同じであり、トリチウムのβ線が効果的に作用していることを確認できなかった。これは、粒子径が1nmと小さくトリチウムβ線の飛程より短いことから、β線が効果的に捕捉されていないことが考えられる。

(結論)

- ① β線放出核種であるトリチウムを酸化チタン粒子及びナノ粒子に固定することができた。
- ② トリチウムを固定する事で、酸化チタン粒子及びナノ粒子の光酸化電流が増加した。
- ③ チオニンを用いた光増感においてもトリチウムを固定することで光酸化電流が増加した。
- ④ トリチウムの流出を防ぐことで光酸化電流は安定化した。
- ⑤ トリチウムを固定することによる酸化チタン粒子及びナノ粒子の光酸化電流の増大は、サブバンド形成によると考えられた。
- ⑥ 酸化チタン粒子の粒子径がトリチウムβ線の効果に影響を与えることが示唆された。

以上の結果より、「酸化チタンナノ粒子に固定するβ線放出核種の有効利用に関する研究」として、β線放出核種の1例としての外部被ばくの可能性の少ないトリチウムの固定による有効利用とそれによる酸化チタン粒子及びナノ粒子の犠牲剤の代わりに使用できる可能性を示すことができた。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計1件)

1. 三好弘一、金崎英二、β線放出核種を含む酸化チタンナノ粒子修飾電極における光酸化電流に対するβ線の効果、日本化学会西日本大会、2011年11月12日(徳島大学 徳島県).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

三好弘一 (MIYOSHI HIROKAZU)

徳島大学・アイソトープ総合センター・教授

研究者番号：90229906

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：