

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630427

研究課題名(和文)有機物により構成される生体等価型輝尽蛍光体の開発

研究課題名(英文)Organic optically-stimulable phosphors equivalent to biological tissue

研究代表者

越水 正典(Koshimizu, Masanori)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40374962

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機物を主要成分とし、生体組織と等価な原子番号分布を有する輝尽蛍光材料の合成を目的とした。そのためには、有機無機ハイブリッド材料の合成手法の確立が不可欠である。本研究では、ゾルゲル法というone potの手法、および超臨界水熱合成したナノ粒子のポリマーへの分散という2段階プロセスによる合成手法の2つの手法を採用し、いずれの手法においても、透明な有機無機ハイブリッド蛍光材料の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：We aim at developing optically-stimulable phosphors composed mainly of organic materials to achieve biological tissue-equivalent response for ionizing radiation. We have developed phosphors based on organic-inorganic hybrid materials using two methods: one is sol-gel method, and the other is the synthesis of surface-modified nanoparticles in supercritical water followed by hybridization of the nanoparticles with polymers. For two synthesis methods, we successfully fabricated transparent organic-inorganic hybrid phosphors.

研究分野：放射線物理化学

キーワード：線量計 輝尽蛍光 熱蛍光 有機無機ハイブリッド 生体等価

1. 研究開始当初の背景

輝尽蛍光体は、放射線の線量測定に用いられる蛍光体の一種である。放射線照射後に、この蛍光体に対して適当な波長の光を照射すると、その波長よりも短波長の光が放出される。通常の光励起において、このようなことは生じない。また、この発光の量は、非常に幅広い線量範囲で、照射線量に比例する。この2点を利用し、低ノイズかつ広いダイナミックレンジでの線量測定が可能な時間積分型の素子として、放射線工学分野で広く利用されている。その過程を図1に示す。

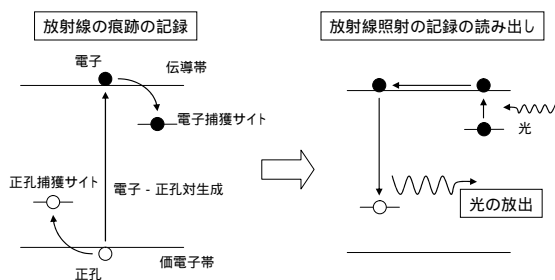


図1 輝尽蛍光過程の模式図

現在、輝尽蛍光材料が最も頻繁に用いられているのは、イメージングプレートである。主にX線ラジオグラフィ(レントゲン撮影)に用いられている。一方、最近、医療分野における線量計としての利用可能性の開拓も進んできており、例えば名古屋大学の渡辺准教授のグループでは、輝尽蛍光体と光ファイバーとを組み合わせ、放射線治療時の体内での線量をリアルタイムに計測する技術の開発を進めている。しかしながら、生体計測を行う上では、現状の輝尽蛍光体の組成は最適とはいえない。典型的な輝尽蛍光体は、ハロゲン化バリウムベースの無機結晶粉末で構成されており、その密度は 5 g cm^{-3} 程度であり、構成元素の原子番号も大きいので、放射線の吸収効率が生体組織と大幅に異なる。そこで本研究では、有機物ベースの輝尽蛍光体を開発し、生体での線量計測用途に供する。

これまでに有機物ベースの輝尽蛍光材料は存在しない。有機物での構成が可能となれば、生体内部での線量評価を行う際に、生体等価な材料でもモニターすることが可能となる。これは、正確な線量測定を行う上で、非常に大きなメリットであり、チャレンジする価値があると考えられる。

一方、輝尽蛍光材料を有機物で構成するというのは、材料科学的には一つのチャレンジである。輝尽蛍光過程を図1に示す。輝尽蛍光材料においては、放射線照射により生じた電子正孔対が、それぞれ準安定的にそれらを保持するサイトへとトラップされる必要がある。これが、放射線照射の痕跡の記録に対応する。その後、このトラップから電子を伝導帯へと(読み出し光により)光励起し、この伝導電子が正孔と再結合する際に、発光が生じる。この発光量が、放射線量に比例する

こととなる。無機結晶においては、これらのトラップサイトは、不純物サイトや格子欠陥に相当し、その濃度の制御は比較的容易である。

本研究では、無機結晶と同様の状況を有機物ベースの材料で実現するために、電子や正孔のトラップサイトとして、価数変化の可能な遷移金属・希土類元素イオンを用いる。これらを高濃度に含む系として、これらの金属の有機錯体結晶を構成するのが、本研究でのアイデアである。このような系における放射線照射効果はほぼ知られておらず、全くの未踏領域であるため、チャレンジングな研究であるといえる。

2. 研究の目的

研究期間内に明らかにし、達成することは、次の2点である。

(1) 有機物ベースの物質での輝尽蛍光挙動の実現

有機金属錯体結晶、あるいは有機金属錯体結晶とポリマーとの複合体において、世界で始めて輝尽蛍光挙動を実現する。

(2) 有機物ベースで輝尽蛍光挙動を実現するためのストラテジーの確立

無機結晶ベースの場合とは、物質設計の方針が明確に異なる。特に、電子や正孔をトラップするサイトを、遷移金属・希土類元素イオンとして、どのように導入した物質系が必要となるのかを解明する。

3. 研究の方法

本研究では、2つの手法により、有機無機ハイブリッド材料の合成に成功した。一つはゾルゲル法という one pot での合成法である。もう一つは、超臨界水熱合成により表面修飾ナノ粒子を合成後、ポリマーとのハイブリッド材料を合成する手法である。本稿では後者の合成手法とその成果を述べる。

超臨界水熱合成法を用いて、有機修飾されたナノ粒子の合成を行った。超臨界水とは臨界点 374°C 、 22.1 MPa を超えた状態の水を言う。この超臨界水は誘電率の低下から無極性化し、同じく無極性な有機溶媒とよく混合し、高い反応性を示す。この性質を利用した水熱合成法を超臨界水熱合成法と言い、有機修飾金属酸化物ナノ粒子の合成に有効である。

直接合成法では、バッチリアクターに前駆体溶液である $\text{Hf}(\text{OH})_4$ 水溶液と修飾剤であるカルボン酸を直接入れて合成を行った。

使用した実験試薬

- 98.5% HfCl_4 (和光純薬)
- 精製水
- 水酸化カリウム(固体、和光純薬)
- オクタン酸(和光純薬)
- オレイン酸(和光純薬)
- ステアリン酸(和光純薬)
- マンデル酸(和光純薬)

- 99.5%エタノール(和光純薬)
 - n-ヘキサン(和光純薬)
- ナノ粒子合成手順は下記の通りである。
- (1) HfCl_4 へその化学量論比で電荷が等価となるように KOH 水溶液を添加。(HfCl_4 1 mol に対して、 KOH 4 mol となるように混合)
 - (2) 析出物である白いスラリー状の $\text{Hf}(\text{OH})_4$ を遠心分離器で沈め上澄みを取り除き、捕集(10000 rpm で3回)
 - (3) 集めたスラリー状 $\text{Hf}(\text{OH})_4$ を水へ再分散させバッチ管へ想定の圧力条件を満たすように入れた。
 - (4) 超臨界反応装置に反応容器であるバッチ管リアクターを所定の温度(250 ,300 ,350 or 400)で10分間設置して反応させた。
 - (5) 反応終了後、反応器内容物を水、ヘキサンを用いて捕集した。
 - (6) 回収した内容物の上相であるヘキサン溶液を分離した。
 - (7) 分離したヘキサン溶液にエタノールもしくはアセトンを添加した。添加後、ヘキサン溶液に遠心分離をかけて上澄みを捨て、残った沈殿物をナノ粒子として捕集した。

その後、合成したナノ粒子をポリマーとハイブリッド化した。合成したハフニアナノ粒子を用いてプラスチックシンチレータの作製を行った。その作製方法を以下に示す。

- (1) 粉末状の合成したハフニアナノ粒子を乳鉢で細かくすり潰した。
- (2) ハフニアナノ粒子及びb-PBDをTHFに添加した。(b-PBDはスチレンに対して0.1 wt%の割合で用いた。)
- (3) THF溶液に超音波を30分あてて、よく分散させた。
- (4) その後、ポリスチレンを加え、攪拌する。
- (5) ポリスチレンが溶けきったら、10 ml スクリュー管に流し込み、60 で乾燥させる。

THF がすべて蒸発しサンプルが固まったら、サンプルを取り出して完成とした。

4. 研究成果

図1に合成したナノ粒子のTEM像を示す。修飾剤なしの時は修飾剤による粒子成長の抑制が無いため、修飾剤ありの時に比べ大きい粒径となった。粒径は20 nm程度であった。修飾剤を用いた場合には、いずれの粒子もナノオーダーの粒径であることを確認し、粒子間距離の形成からも、表面修飾されていることも示唆された。

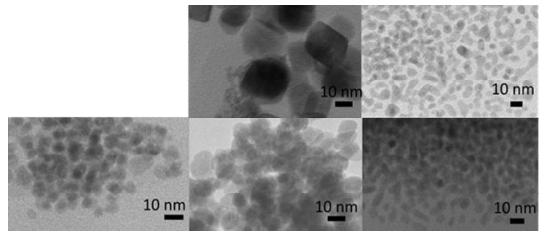


図1 合成したナノ粒子のTEM像

THF 20 ml にハフニアナノ粒子 0.1 g を添加してその THF 溶液の分散性を静置してからの時間を計測して調べた。THF 溶液にハフニアナノ粒子を添加した時のナノ粒子の分散性を図2に示す。THF への分散性はある程度あるもののほとんどの粒子は数時間で沈んでいき、数日後には上澄みは透明になっていた。数日静置後の THF 溶液にレーザーを当てるとチンダル現象が確認された。このことから、特に修飾率の高い粒子は高い分散性を維持出来ることが分かる。また、合成した有機無機ハイブリッド材料の外観を図3に示す。透明なハイブリッド材料の合成に成功した。



図2 THF へのナノ粒子分散の様子

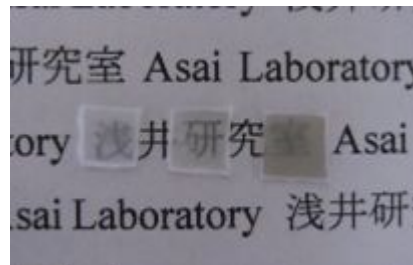


図3 合成したハイブリッド材料の外観

また、図4および図5に、合成したハイブリッド材料の蛍光およびシンチレーションスペクトルを示す。有機無機ハイブリッド蛍光体としての合成に成功したことが示された。

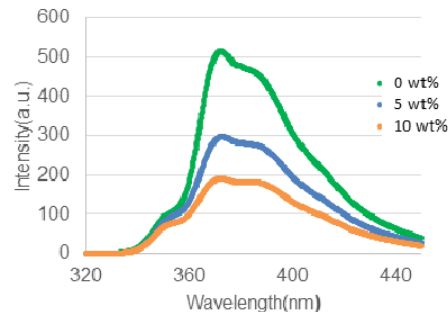


図4 合成したハイブリッド材料の蛍光スペクトル

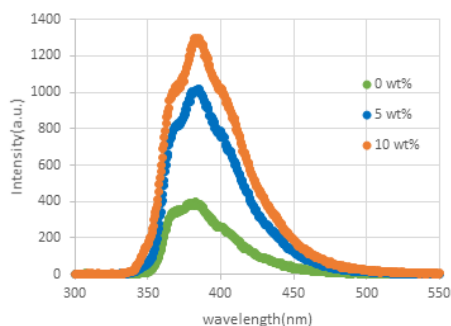


図5 合成したハイブリッド材料のシンチレーションスペクトル

残念ながら、現状まで有意な強度の輝尽蛍光は観測されていない。そのため、ハイブリッド材料の組成の選定が今後の課題となると考えられる。

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)

〔雑誌論文〕(計2件)

Yuki Araya, Masanori Koshimizu, Rie Haruki, Fumihiko Nishikido, Shunji Kishimoto and Keisuke Asai, "Enhanced Detection Efficiency of Plastic Scintillators upon Incorporation of Zirconia Nanoparticles", *Sensors and Materials*, 27 (2015) 255-261. 査読有
<http://myukk.org/SM1063.html>

Yan Sun, Masanori Koshimizu, Natsuna Yahaba, Fumihiko Nishikido, Shunji Kishimoto, Rie Haruki and Keisuke Asai, "High-energy X-ray detection by hafnium-doped organic-inorganic hybrid scintillators prepared by sol-gel method", *Appl. Phys. Lett.*, 104 (2014) 174104. 査読有
doi: 10.1063/1.4875025

〔学会発表〕(計7件)

平田 智之、野口 多紀郎、相田 努、高見 誠一、阿尻 雅文、越水 正典、藤本 裕、柳田 健之、錦戸 文彦、春木 理恵、岸本 俊二、浅井 圭介、プラスチックシンチレータへの添加を目的とした有機修飾ハフニアナノ粒子の作製、化学工学会第80年会、平成27年3月20日~21日、芝浦工業大学(東京)

小田切 泰海、越水 正典、藤本 裕、柳田 健之、浅井 圭介、中性子検出用 Li 含有型プラスチックシンチレータの開発、第62回応用物理学会春季学術講演会、平成27年3月12日、東海大学湘南平塚キャンパス(平塚)

平田 智之、野口 多紀郎、越水 正典、岸本 俊二、春木 理恵、錦戸 文彦、柳田 健之、藤本 裕、相田 努、高見 誠一、阿尻 雅文、浅井 圭介、ハフニアナノ粒子含有プラスチックシンチレータのX線検出特性、第62回応用物理学会春季学術講演会、平成27年3月12日、東海大学湘南平塚キャンパス(平塚)

近野 唯、越水 正典、錦戸 文彦、春木 理恵、岸本 俊二、柳田 健之、藤本 裕、孫 彦、浅井 圭介、Hf ナノ粒子含有プラスチックシンチレータの高エネルギーX線検出特性評価、第62回応用物理学会春季学術講演会、平成27年3月12日、東海大学湘南平塚キャンパス(平塚)

Yasumi Odagiri, Masanori Koshimizu, Yutaka Fujimoto, Takayuki Yanagida, Keisuke Asai, Development of Li-loaded plastic scintillators for neutron detection, The 10th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring, 平成27年3月1日、Technol Convention Center - Hosoda Hall (大洗)

Yui Konno, Masanori Koshimizu, Fumihiko Nishikido, Rie Haruki, Shunji Kishimoto, Takayuki Yanagida, Yutaka Fujimoto, Yan Sun, Keisuke Asai, High-energy X-ray detection capability of Hf-nanoparticle-loaded plastic scintillators synthesized by sol-gel method, The 10th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring, 平成27年3月1日、Technol Convention Center - Hosoda Hall (大洗)

Tomoyuki Hirata, Takio Noguchi, Masanori Koshimizu, Shunji Kishimoto, Rie Haruki, Fumihiko Nishikido, Takayuki Yanagida, Yutaka Fujimoto, Tsutomu Aida, Seiichi Takami, Tadafumi Adschiri, Keisuke Asai, X-Ray detection properties of plastic scintillators loaded with supercritical water synthesized HfO2 nanoparticles, The 10th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring, 平成27年3月1日、Technol Convention Center - Hosoda Hall (大洗)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.qpc.che.tohoku.ac.jp/~qpc/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

越水 正典 (KOSHIMIZU, MASANORI)

東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：40374962

(2)研究分担者
()

研究者番号：

(3)連携研究者
()

研究者番号：