

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25709088

研究課題名(和文)有機無機ハイブリッド材料を用いたX線検出用テラレーメイドシンチレータの開発

研究課題名(英文)Development of fast scintillators for X-ray based on organic-inorganic hybrid materials

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) 19,700,000円

研究成果の概要(和文)：放射光施設で発生する高エネルギーX線用の高速応答検出器の必要が高まっている。そこで本研究では、高速応答性を有するプラスチックシンチレータに対して、重元素酸化物のナノ粒子を添加することにより、プラスチックシンチレータそのものの高速応答性を損なうことなく、高エネルギーX線の検出感度を飛躍的に向上することに成功した。特に、超臨界水熱合成により作製した酸化物ナノ粒子と、プラスチックとのハイブリッド化を可能としたことにより、多様なX線エネルギーに特化したテラレーメイドシンチレータの開発が可能となった。

研究成果の概要(英文)：There is an increasing demand for fast-response detectors for high-energy X-ray photons from synchrotron radiation sources. In this study, we developed fast scintillators based on plastic scintillators incorporated with nanoparticles of heavy element oxides. By the incorporation, the detection efficiency of the plastic scintillators was significantly enhanced. The hybridization of plastic scintillators with nanoparticles synthesized via supercritical hydrothermal route enables the fabrication of fast scintillators for specific X-ray energy regions.

研究分野：放射線物理化学

キーワード：シンチレータ 放射光 有機無機ハイブリッド ナノ粒子 高速応答性

## 1. 研究開始当初の背景

第三世代の放射光施設の建設により、近年、数十 keV 程度の X 線の利用が急速に進んできている。光源技術の発達により、このエネルギー領域で発生可能な X 線強度が飛躍的に向上するとともに、散乱・分光測定において、多様な系を対象とした手法が開発・導入されてきた。他方、このエネルギー領域に対応した検出器開発では、課題が残っている。特に高速応答性を有する検出器の不足は、高計数率での散乱測定や、バースト状ノイズを回避すべき状況での時間分解測定において、実験遂行における重大な支障をもたらしている。

概ね 20 keV 以下のエネルギーの X 線であれば、アバランシェフォトダイオード (APD) による直接検出により、十分な時間分解能 (典型的に 100 ps 程度) と実用上十分な検出効率を得られる。しかしながら、20 keV 以上になると、APD では、検出効率と時間分解能との間に原理的なトレードオフが存在するため、高エネルギー X 線検出への応用は非常に困難である。一方、既存のプラスチックシンチレータを利用すれば、厚さを稼いだ場合には、ある程度 (典型的には 10~20% 程度) の検出効率の達成は可能であるものの、更なる向上は難しい。これは主に、プラスチック中への高濃度の重元素添加が困難であるためである。

## 2. 研究の目的

本研究では、上記の困難を克服する手法として、有機無機ナノハイブリッド材料の利用を提案する。ナノメートルサイズで相分離した有機無機ハイブリッド材料を用いることにより、

- ・無機ドメイン：検出対象放射線との相互作用機能 (+ 発光機能)

- ・有機ドメイン：発光機能

という機能分化を図る。この手法により、溶解度の制限を大幅に超えるほどの多量の重元素添加が可能となり、高検出効率達成可能となる。

申請者はこれまでに、ZrO<sub>2</sub> および HfO<sub>2</sub> 系の酸化物ナノ粒子を添加した系において、高エネルギー X 線検出効率の大幅な向上を実証してきた。本研究では、その成果に基づいて、多様な X 線エネルギーに対応可能な高速シンチレータ材料の実用化を目指す。

## 3. 研究の方法

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。超臨界では誘電率が低下するため、溶媒の性質がより無極性化し、同じく無極性な有機溶媒とよく混合する。この性質を利用した

水熱合成法が超臨界水熱合成法であり、有機修飾金属酸化物ナノ粒子の合成に有効である。ハステロイ製のバッチリアクターに前駆体溶液である Hf(OH)<sub>4</sub> 水溶液と修飾剤であるカルボン酸を入れて合成を行った。実験手順は下記の通りである。

1. HfCl<sub>4</sub> に、その化学量論比で電荷が等価となるように KOH 水溶液を添加した。(HfCl<sub>4</sub> 1 mol に対して、KOH 4 mol となるように混合した。)

2. 析出物である白いスラリー状の Hf(OH)<sub>4</sub> を遠心分離器で沈殿させ (10000 rpm)、上澄みを除去し、スラリーを捕集した。これを 3 回行った。

3. 集めたスラリーを水へ再分散させ、バッチリアクターに想定 of 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リアクターを所定の温度 (250 °C、300 °C、350 °C or 400 °C) で 10 分間設置して反応させた。

5. 反応終了後、反応器内容物を水および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。

8. 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。

合成したオクタン酸修飾ナノ粒子を添加したプラスチックシンチレータを、下記の手順にて合成した。

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 (蛍光体) を THF に添加した。b-PBD をスチレンに対して 0.1 mol% の割合で添加した。

3. THF 溶液に超音波を 30 分間照射し、よく分散させた。

4. その後、THF 溶液にポリスチレンを 0.9 g 添加し、攪拌子を用いてよく攪拌した。

5. ポリスチレンの溶解後、7 ml の試験管へ THF 溶液を流し込んだ。

6. 60 °C で乾燥させ THF が乾ききったら、試験管を壊してシンチレータを回収した。

7. シンチレータを 3mm 厚程度で且つ平滑になるように研磨して成形した。

作製したシンチレータ材料の高エネルギー X 線検出特性の評価を行った。特性評価には、高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory AR NE7A を用いた。照射する X 線のエネルギーを 67.4 keV とした。なお、この X 線エネルギーは、現状で想定する用途の一つである。<sup>61</sup>Ni の核共鳴散乱実験に対応したものである。シングルバンチ運転モードを利用したため、X 線のパルス間隔は 1.26 μs である。

X 線検出特性を評価する上で取得したデータのの一つが、波高スペクトルと呼ばれるものである。波高スペクトルとは、PMT からの電

気信号をアンプにより積分・増幅し、その強度によって MCA でチャンネル分別することで作成されたヒストグラムである。測定は、X 線 1 光子を繰り返し照射し、各チャンネルに対応する強度の信号をカウントすることで行われる。すなわち、横軸のチャンネル数は信号強度（シンチレータからの積分発光量に対応）を示しており、シンチレータから放出された光子数に比例する。今回の実験では、単一エネルギーの X 線照射に対して測定を行っている。そのため、このスペクトルのピーク位置は、同一エネルギーの X 線入射に対する発生光子数、即ち単位エネルギーあたりの発光光子数（発光量）に対応する。また、縦軸はカウント数であり、その信号強度の検出イベントを得た回数に対応する。オプティカルグリッドを用いてシンチレータを PMT（HAMAMATSU, R7400P: ホウケイ酸ガラス窓、感度波長 300-650 nm）に取り付けた。この際、結晶からシンチレーション光が逃げのを防ぐため、テフロンテープを反射材として使い、接着面以外の表面を覆った。検出器からの信号を電荷敏感型プリアンプとメインアンプにより増幅し、マルチチャンネルアナライザ（MCA）に接続し、波高スペクトルの測定を行った。

一方、検出器の時間応答性を評価するため、波高スペクトル測定と同様の検出器を用いて、検出信号の時間プロファイルを測定した。これは、検出器から得られた検出信号と、加速器から供給される X 線入射タイミングに対応する信号との時間差のヒストグラムであり、検出器の時間分解能に対応するものである。（理想的な応答速度の検出器では、これが  $\delta$  関数となる。）この測定では、検出器からの信号を高速アンプにて増幅し、Constant Fraction Discriminator (CFD)を用いて信号のタイミングを決定した。検出器からの信号と X 線入射に対応する信号との時間差を、Time-to-Amplitude Converter を用いて電圧へと変換し、MCA を用いてヒストグラムとした。X 線の検出イベント数と入射 X 線強度から、検出器の固有検出効率を算出した。ノイズと弁別するための閾値電圧以上の信号を全て検出信号であると想定し、検出イベント数を入射 X 線光子数で割ることにより、検出効率を算出した。

#### 4. 研究成果

各修飾剤を用いて合成された粒子の TEM 像を図 1 に示す。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。一方、表面修飾剤を用いた場合には、いずれの粒子でも 10 nm 以下の粒径であることが確認された。これは、表面修飾により粒子の結晶成長が抑制されたためであると推察される。

各修飾剤を用いて作製されたハフニアナ

ノ粒子の熱重量曲線を図 2 に示す。オクタン酸修飾の試料については、アセトン洗浄とエタノール洗浄の双方の場合を比較した。

【ステアリン酸修飾】重量減少率が大きく、またそのピークはステアリン酸の沸点とほぼ一致している。つまり、未修飾のステアリン酸が捕集した粒子と一緒に残っていて洗浄が不十分なことが分かる。本研究では洗浄が困難であったため、シンチレータへの添加に適さないと判断した。

【オレイン酸修飾】オレイン酸修飾ハフニアノ粒子は、エタノール洗浄後捕集した時、粘土状の質感であった。このため、修飾が不十分であると推測し、オレイン酸修飾ハフニアノ粒子をアセトン洗浄とエタノール洗浄に分けて洗浄した。アセトン洗浄後の粒子の質感は粉状であった。エタノール洗浄時の方がアセトン洗浄時に比べ、重量減少ピークが低温域でありオレイン酸の沸点に近かった。また、重量減少率もアセトン洗浄時の方が小さく、こちらの場合に未修飾のオレイン酸をより除去していると推測される。

【オクタン酸修飾】粒子は白色粉末であった。重量減少率は 7%程度であった。これは、既往の研究の、デカン酸修飾ハフニアノ粒子の TGA による重量減少率(7%)と近い重量減少率であった。

【マンデル酸修飾】粒子は白色粉末であった。重量減少率は 9%程度であった。

【修飾剤なし】修飾剤なしの粒子でも重量減少が確認された。100 から重量減少が始まっており、無修飾ハフニアノ粒子は水和物の状態であると推測される。

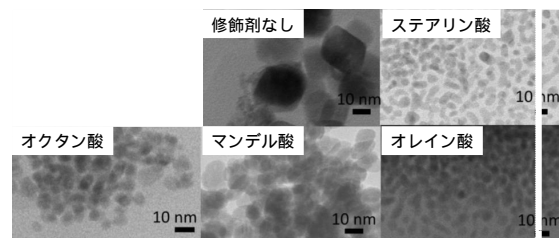


図 1 各修飾剤分子を用いた場合のナノ粒子の TEM 像

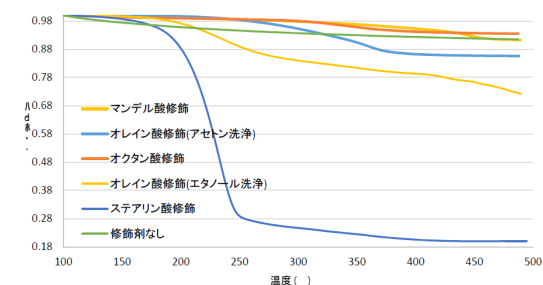


図 2 ナノ粒子の熱重量曲線

作製したシンチレータの X 線励起蛍光スペクトルを図 3 に示す。370 nm の蛍光ピークは b-PBD の発光に帰属される。粒子添加により X 線蛍光スペクトルから発光量が増加し

ていることを確認した。このスペクトルの測定系では、強度は、(シンチレーションによる発光量) × (X線により付与されるエネルギー) となる。この図における強度の増大は、ナノ粒子添加による付与エネルギーの増大のためである。

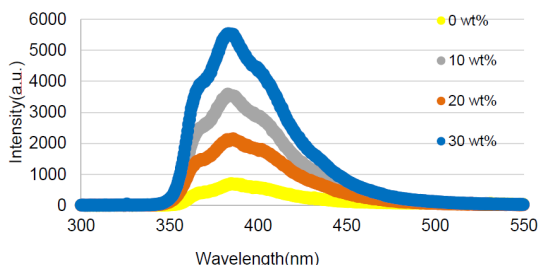


図3 ナノ粒子添加シンチレータの X 線励起蛍光スペクトル

異なる濃度でハフニアナノ粒子を添加したシンチレータについて、それを搭載したシンチレーション検出器からの波高スペクトルを図4に示す。粒子添加により検出数の増加が確認された。これは、粒子添加による X 線との相互作用確率の増大に起因すると推察される。添加濃度上昇に伴い、波高スペクトルのピーク形状が不明瞭になり、また低チャンネル側へのシフト、即ち発光量の減少も確認された。本研究で合成したシンチレータ材料では、ハフニアナノ粒子からほぼ発光が生じない。一方、入射 X 線のエネルギーは、二次電子を通じ、ポリマードメインとナノ粒子の双方に付与される。即ち、ナノ粒子添加量の増大に伴う発光量の減少は、当初から想定されており、今回の結果は想定の範囲内である。

算出された検出効率を表1に示す。無添加のものと比較し、ナノ粒子を添加したもので顕著な検出効率の向上が見られた。しかしながら、30 wt%までナノ粒子添加量を増大した場合には、検出効率は20 wt%の場合と比較して低下した。このことは、図4における発光量の減少により説明されると考えている。即ち、ナノ粒子添加量増大に伴い、X線との相互作用確率は増大したものの、発光量低下により、閾値以下の信号強度の検出信号となるものが多くなり、結果として検出効率が低下したと推察される。

図6に時間分解能曲線を示す。いずれの添加率においても信号は数 ns で減衰しており、長寿命成分は検出されなかった。このため、すべての検出信号は即発蛍光成分によるものと言える。よって作製されたシンチレータでは、良好な時間応答特性を維持したまま検出効率の向上が可能となった。

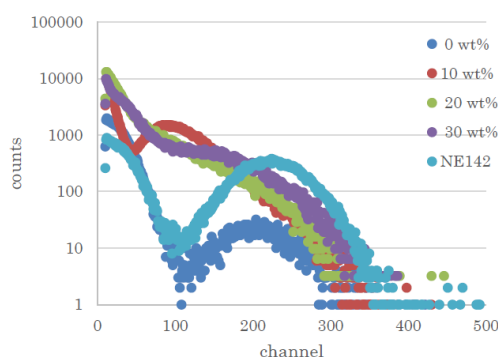


図4 ナノ粒子添加シンチレータを搭載したシンチレーション検出器の波高スペクトル

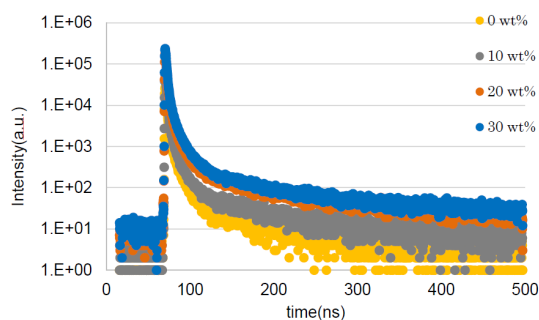


図5 ナノ粒子添加シンチレータを搭載したシンチレーション検出器の時間分解能曲線

表1 検出効率

ハフニアナノ粒子添加率	厚さ	検出効率
0 wt%	3.2 mm	3%
10 wt%	2.7 mm	14%
20 wt%	2.7 mm	19%
30 wt%	2.7 mm	17%

## 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4件)

Rie Haruki, Masanori Koshimizu, Fumihiko Nishikido, Ryo Masuda., Yasuhiro Kobayashi, Makoto Seto, Yoshitaka Yoda, and Shunji Kishimoto, "Dynamics of iodine anions in KI and LiI aqueous solutions studied by <sup>127</sup>I nuclear resonant quasi-elastic scattering", *Hyperfine Interactions*, 237 (2016) 71. 査読あり。DOI: 10.1007/s10751-016-1288-3

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. 査読あり。DOI: <http://dx.doi.org/10.18494/SAM.2015.1063>

M. Koshimizu, G.H.V. Bertrand, M. Hamel, S. Kishimoto, R. Haruki, F. Nishikido, T. Yanagida, Y. Fujimoto, K. Asai, "X-Ray Detection Capability of Bismuth-Loaded Plastic Scintillators", Jpn. J. Appl. Phys., 54 (2015) 102202. 査読あり。DOI: <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.54.102202>

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. 査読あり。DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4875025>

〔学会発表〕(計12件)

樋山史幸, 野口多紀朗, 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, 阿尻雅史, 浅井圭介, 重金属ナノ粒子を含有したプラスチックシンレータのX線検出特性, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 平成28年3月21日, 東京工業大学大岡山キャンパス(東京)

樋山史幸, 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 HfO<sub>2</sub> および ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子の作製, 化学工学会第81年会, 平成28年3月14日, 関西大学千里山キャンパス(吹田)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔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: