



26 シリカナノ粒子によるネットワーク構造化と放射線照射に対する効果 に関する研究

Studies on radiation effects to network structured silica nano particles

三好 弘一

H. Miyoshi

徳島大学アイソトープ総合センター

Radioisotope Research Center, University of Tokushima

概要

3種類のナノサイズのシリカ粒子を用いてネットワーク構造化する方法について検討した。その結果、シランカップリング試薬を用いてネットワーク構造化シリカナノ粒子を3種類調製することができた。これらの試料に γ 線照射することで、ネットワーク構造化したシリカナノ粒子とネットワーク構造化していないシリカナノ粒子で、生成する2次電子濃度に違いがあるか否かについて金微粒子の生成濃度から検討した。その結果、ネットワーク構造化することで、生成する金微粒子濃度とそのサイズに違いが生じることがわかった。これらは、生成する2次電子濃度の違いを示すとともに、生成する金微粒子のサイズが異なることからネットワーク構造の形成を示唆した。

1 研究の背景

二酸化ケイ素(SiO_2)は、絶縁体として知られており、化学的に不活性である性質を利用して、今日、放射性廃棄物の固形化材料の一部として利用されている[1]。一方、粒子としてそのエネルギー構造を考えた場合、そのバンドギャップエネルギーは8eV越えており、可視・紫外光照射では、基底状態にある電子は励起状態にまでエネルギーを与えることはできない。しかしながら、60-Co γ 線あるいは電子線のような高エネルギーの放射線の照射によれば、そのエネルギーは十分に励起状態にまで電子を励起させることができるはずである。Schalzら[2]が報告しているように、ナノサイズ(7-22nm)のシリカ粒子は γ 線あるいは電子線照射によって非常に興味深い性質を示すことが明らかになってきた。水溶液中に分散させたシリカナノ粒子の重量%が増加するにつれて、シリカナノ粒子による放射線エネルギーの吸収量が増大するとともに、シリカナノ粒子からの2次電子の放出量が増加することがわかった。彼らは、シリカナノ粒子で電荷分離が生じていることを証明するために、電子供与体である SCN^- [3]や電子受容体であるメチルピオロゲン[4]を利用して、放射線照射によって生じる電子やポジティブホールの挙動についてパルス放射線分解の手法を用いて明らかにした。その結果、シリカナノ粒子界面において電荷分離が生じ、2次電子は粒子の外に放出され、ポジティブホールは粒子の外には移動せず粒子内に残ることが明らかになった[3]。このように、シリカナノ粒子は、放射線エネルギーを吸収して電子を生成する電子供与体としての性質を有するとともに、粒子内にポジティブホールを残し粒子は電子受容体となることを示している。事実、1999年頃から米国では、放射性廃棄物の充填材に SiO_2 が使用されていたことによる、水素ガス発生が大きな問題として新聞等で報道されていた[5]。詰め替えをしなければならないとのことであった。もし、このような水素ガスが放射性廃棄物の充填されたタンク内に充満し、何らかの火花で発火すれば、大爆発が起こるとともに放射性廃棄物があらゆる方向に飛び散ることとなり、その放射線影響は無視できないものとなる。

本研究では、ナノサイズのシリカ粒子の高重量%化をさらに行い、シリカナノ粒子から放出される2次

電子の濃度を増加させることを目的とした。そのために、放射線エネルギーをより多く吸収させることに着目し、ナノサイズのシリカ粒子間にネットワークを形成させて、粒子径を変えずに高い重量%を達成することを試みるとともに、その時生じる2次電子を貯蔵する方法についても検討しようとした。このように、放射線エネルギーを効率的に吸収する方法を開発するとともに、化学エネルギーに変換することを将来の目標としている。

2 結果と議論

シリカナノ粒子は、LUDOXのHS-30(粒子径7nmのSiO₂30wt%水溶液)、HS-40(粒子径12nmのSiO₂40wt%水溶液)TM-50(粒子径22nmのSiO₂50wt%水溶液)をそのまま使用して、蒸留水により希釈して用いた。ネットワーク構造を調製するために、シランカップリング試薬として、Aldrich社製のtetraethyl orthosilicate (TEOS), 3-aminopropylsilicate (APS), isothiocyano-propylsilicate (CNS) 溶液を使用して上記サイズの異なる3種類のシリカナノ粒子溶液に添加し、攪拌しながら1日放置して試料とした。いずれの場合も、これらシランカップリング試薬を加えると溶液の粘性に増加が見られた。また、Biotine-Avidineの結合には、ROCHE社製のN-succinimide hydroxy esterを側鎖に持つBiotineを使用した。ネットワーク化したシリカナノ粒子の形状は、徳島大学医学部先端技術センターの透過型電子顕微鏡および走査型電子顕微鏡を用いて観察した。また、蛍光色素を含むシリカナノ粒子を用いることで、その結合状態をレーザー顕微鏡で観察することができた。放射線照射効果の検討は、日本原子力研究所高崎研究所の60-Co γ 線を空気の吸収線量で ~ 1 kGyとなるようにして、空気または窒素雰囲気下、室温で照射した(収率を高めるため、イソプロパノールを約5%添加した。)後、照射によって生じた色変化の可視・紫外吸収スペクトルを、島津UV-1700または日本原子力研究所高崎研究所の吸収スペクトル測定装置を使用して、光路長10mmの石英製セルまたはディスプレイセルを用いて行った。

粒子間ネットワーク構造化は、TEOS 1分子によるシリカナノ粒子間の結合形成によるネットワーク構造化と、APSとCNSシランカップリング試薬の結合によるAPS-CNSの連続した2分子を用いたシリカナノ粒子間の結合形成によるネットワーク構造化について検討した。さらに、APS-CNS 2分子の両末端にあるsilicateを核としたシリカナノ粒子の調製を行い、シリカナノ粒子の形成とともにネットワーク構造の形成を試みた。一方、粒子間距離を広げる目的で、Avidine-Biotine結合を利用したネットワーク構造化を試みた。Avidine-Biotineによるシリカナノ粒子のネットワーク構造化では、フルオレセイン蛍光分子を用いてピオチン化SiO₂のAvidineによる結合の遠心分離による確認および発光波長が長波長側へシフトすることにより、結合を確認した。

γ 線照射効果は、シリカナノ粒子が γ 線エネルギーを吸収することによって生じる2次電子により溶液中のKAuCl₄が還元されて生成するAu微粒子のサーフィスプラズモン吸収(例えば、 λ 520nm) [6]を観測することでネットワーク構造化したシリカナノ粒子の効果を検討した。対照実験として行った、ネットワーク構造化していないシリカナノ粒子(3種類のシリカナノ粒子の個数を 1.92×10^{17} 個に統一した)への γ 線照射では、凝集によると思われる紫色を呈し長波長側に吸収を示した。一方、TEOSならびにAPS-CNSを用いたネットワーク構造化シリカナノ粒子の場合、いずれも赤色を呈しており、凝集は起らなかった。このことは、シリカナノ粒子間のネットワーク構造化によりシリカナノ粒子間にAu微粒子が固定されてAu微粒子同士の凝集が妨げられたためと考えられる。TEOSならびにAPS-CNSの濃度変化(シリカナノ粒子が白色沈澱となる濃度まで)とこのAu微粒子の生成量との関係から、TEOSによるネットワーク構造化の方が、APS-CNSのネットワーク構造化よりもAu微粒子の生成量が多いことがわかった。これらは、TEOSとAPS-CNSのネットワーク構造の違いによるもので、APS-CNSでは、 $[APS-CNS]/[SiO_2]_0$ がある値を超えると、APS-CNSのそれぞれ2つのシリケート基の間に9個の原子を有している約1.14nm鎖部分

が互いに絡み合っテシリカナノ粒子の凝集を容易に引き起こし、塊となっテ粒子径そのものが変化してしまったと考えられる。特に、粒子径7nmのHS-30で著しかった。

3 まとめ

シリカナノ粒子の溶液中の重量%を、粒子径を変えずに増加させるために、TEOS分子およびAPS-CNS分子を用いてシリカナノ粒子間のネットワーク構造化を行った。さらに、これらのネットワーク構造化の γ 線照射に対する影響を検討した結果、 γ 線照射によって生成する2次電子によりAu微粒子の生成量が、1粒子あたりのAPS-CNS分子数、 $[\text{APS-CNS}]/[\text{SiO}_2]_p$ の値が約3.6まで変化しないこと、また、 $[\text{TEOS}]/[\text{SiO}_2]_p$ の増加とともにAu微粒子の生成量が増加することが明らかになった。いずれの場合も、HS-40(粒子径12nm)とHS-30(粒子径7nm)について確認された。これらから、APS-CNSとTEOSによるネットワーク構造は、シリカナノ粒子の粒子径を変えることなく形成させることが可能であることが示されるとともに、特にTEOSを用いたネットワーク構造化においては、Au微粒子の生成量が増加することがわかった。従って、同じ粒子径のシリカナノ粒子においてもその形状を変える(ネットワーク構造化)ことで吸収された γ 線エネルギーからより多くの2次電子を取り出せる可能性が示された。

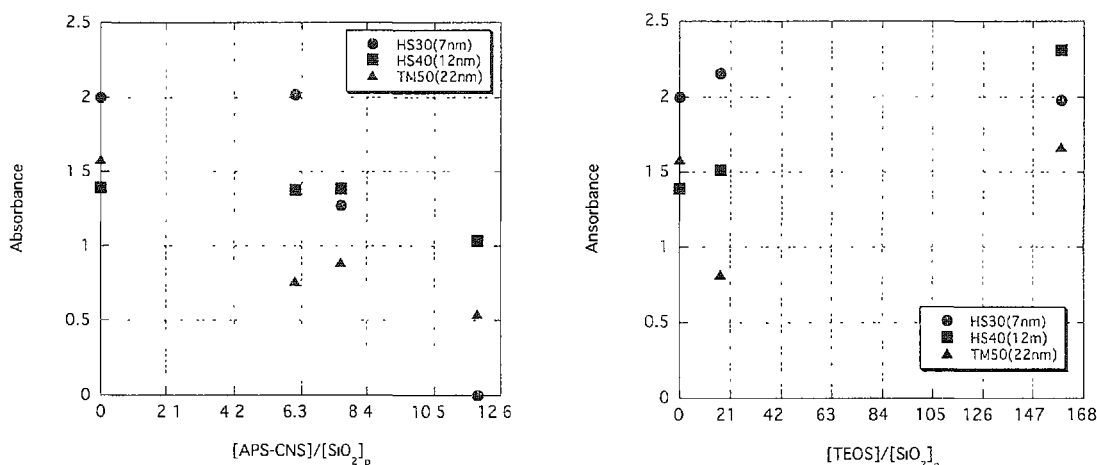


図1 生成したAu微粒子の吸光度と $[\text{APS-CNS}]/[\text{SiO}_2]_p$ および $[\text{TEOS}]/[\text{SiO}_2]_p$ の関係。60-Co γ 線25.8C/kgを3種類のシリカナノ粒子溶液に窒素雰囲気下で1時間照射した。

謝辞

γ 線照射では、60-Co使用の許可をいただいた日本原子力研究所高崎研究所の方々、特に、照射実験のサポートしていただいた高崎研究所の春山保幸氏に大変お世話になりました。ここに感謝の意を表します。また、透過型電子顕微鏡及び走査型電子顕微鏡による形態観察では、徳島大学医学部の榎山達夫氏に、レーザー顕微鏡観察では、同庄野正行博士に観察していただきました。深く感謝いたします。

参考文献

- [1]例えば、総合エネルギー調査会 原子力部会中間報告, 平成11年3月23日.
- [2] T. Schatz *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7225 (1998).
- [3] N. M. Dimitrijevic *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9080 (1999).
- [4] T. Schatz *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10209 (1999).

[5]例えば、米国インディアナ州の新聞記事 2000 年、"Radicactive waste tank sees bubble buildup" by Linda Ashton.

[6] A.Henglein *et al.*, *Langmuir*, 14, 7392 (1998).