

Radical Annihilation Performance of Ceria Nanosols

Produced by Photochemical Reaction

工学研究科総合工学専攻化学・物質工学コース 博士前期課程2年 藤田尚子
(派遣期間：平成24年 7月15日～平成24年 7月21日)

4th International Congress on Ceramicsにて表題の内容をポスター発表

1. 国際会議の概要

2年毎に世界各国の関連学会が共同で開催するセラミックス材料研究に関する国際会議である。対象となるトピックスは環境・エネルギー材料、磁気・光学材料、ナノ構造材料、宇宙関連材料、生体・医用工学材料など多岐にわたり、セラミックスが関わるあらゆる研究分野について30ヶ国以上から一同に会した研究者・技術者により議論が交わされた。

2. 発表内容と成果

セリアは特有の酸素欠陥構造ならびに光吸収能を利用して多様な用途に用いられている。最近、セリアが有する酸化還元特性に基づく液相中のフリーラジカル消去能(抗酸化能)や生体組織の放射線損傷に対する防御効果が報告され、その活用分野に新たな方向性が見出された。本研究室では光化学反応法により合成したセリアナノ粒子がスーパーオキシドアニオンラジカル($\cdot\text{O}_2^-$)に対して高い消去活性を示すことを報告してきた。しかしながら、セリアによる $\cdot\text{O}_2^-$ 消去機構は未だ不明確であるため、本研究ではこれを解明することを目的とした。

光化学反応によるセリアナノ粒子の合成は $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ に分散安定剤として AHA (6-Aminohexanoic acid) を含む水溶液 (pH 5.5) に紫外光を 25°C で一定時間照射することで行った。反応後、限外濾過により未反応塩を取り除くことで水性セリアゾルを得た。生成物の結晶構造、組成、形態、粒子径およびゾル濃度を Raman 分光法、XPS、TEM、DLS、ICP 発光分析法を用いて分析した。合成したセリアゾルのラジカル消去活性はヒポキサンチン/キサンチンオキシダーゼ反応系から発生する $\cdot\text{O}_2^-$ とシトクロム c (cyt c) の還元呈色反応を利用して調査した。この反応系にラジカル消去物質を添加したときの 550 nm における吸光度増加速度の減少率をラジカル消去率と定義した。さらに、比較対象として生体由来の $\cdot\text{O}_2^-$ 不均化酵素であるスーパーオキシドディスムターゼ (SOD) を用いた。

光化学反応によるセリアナノ粒子の生成は硝酸イオンが光還元される過程で生じるヒドロキシルラジカルにより Ce^{3+} が Ce^{4+} に酸化され、低溶解度の Ce^{4+} が酸化物あるいは水和酸化物として析出することで進行する。Raman 分光、TEM、DLS による分析の結果、生成粒子はナノサイズの酸素空孔を含む蛍石型 CeO_2 であることを確認した。Fig. 1 に $\cdot\text{O}_2^-$ 消去率

に及ぼすセリアナノ粒子あるいは酵素 SOD の濃度の影響を示している。濃度増加に伴いラジカル消去率が増加し、セリアナノ粒子が SOD 様活性を有することが分かった。また、セリアおよび SOD の 50% 消去濃度の比較 (CeO_2 : 1.47×10^{-3} pmol/well \ll SOD: 1.63 pmol/well) から、セリアが極めて高い単位粒子あたりの消去活性を示すことが分かった。

セリア表面での $\cdot\text{O}_2^-$ 消去機構には酸化 ($\cdot\text{O}_2^- + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{O}_2 + \text{Ce}^{3+}$) あるいは還元 ($\cdot\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ce}^{4+}$) の 2 経路が考えられる。低濃度セリア添加条件では H_2O_2 の増加が、高濃度セリア添加条件では H_2O_2 の減少および Ce^{3+} の増加が見られた。これより低濃度のセリアを添加した場合、 Ce^{3+} の酸化による $\cdot\text{O}_2^-$ 消去が起こり、高濃度のセリアを添加した場合、 Ce^{4+} の還元による H_2O_2 の分解が起こると考えられる。

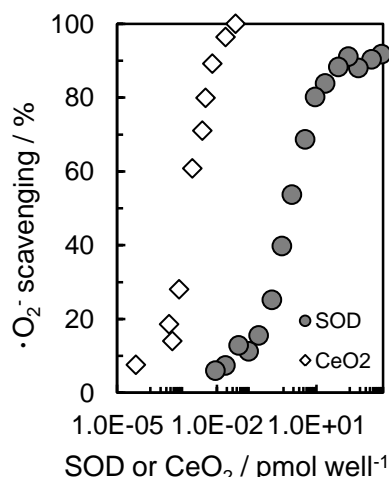


Figure 1. Dose-dependent $\cdot\text{O}_2^-$ scavenging activity of CeO_2 and SOD.

• We developed a novel photochemical technique for preparation of ceria (CeO_2) nanocrystals in simple aqueous solution containing only $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, where no additive and no heating are required. Under ultraviolet light illumination, photochemical oxidation of Ce^{3+} resulted in formation tetravalent state ($\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$) accompanied by reduction of NO_3^- , then ceria nuclear were formed through deprotonation of the $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$. The aqueous ceria nanosol was prepared via dialysis of the reacted solution against deionized water to remove the excess electrolyte. The obtained nanosol with redox activity was potent against reductive annihilation of superoxide anion or 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radicals, and their performances largely exceeded those of enzyme (superoxide dismutase) or ceria nanoparticles produced by a conventional solution synthesis. The results can be explained by well-dispersion of the nanoparticles in the aqueous medium and a high Ce^{3+} level in surface region.

3. 今後の展望と感想

今後の展望として、セリア存在下で DNA に酸化的損傷を与えることで、DNA が被る損傷に対してセリアがどう作用するかを調査する。酸化的損傷を寄与するものとして、紫外線および $\cdot\text{O}_2^-$ を用いる。

ポスター発表において複数人の方と討論する中で、自分自身では気付かないであろう知識が薄い部分や見落としていた部分が明確になった。また、そういった新しい発見を見出すためには、発表者というポジションであっても質問されるのをただ待つのではなく、自ら立ち寄ってくれた方に話しかけるべきだということを感じた。そして、そのためにはコミュニケーション力と英語のスキルを高める必要があると感じた。