

生体イメージング用 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 : \text{Mn}^{5+}$

近赤外ナノ蛍光体の液相合成

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 : \text{Mn}^{5+}$ near-infrared nanophosphors
by liquid phase synthesis for in vivo bioimaging

○上原 航¹, 石垣 雅¹, 岡本 優樹¹, 稲垣 徹^{1,2}, 本間 徹生³, 大観 光徳¹

(鳥大院工¹, 宇部興産㈱², JASRI³)

○W. Uehara¹, T. Ishigaki¹, Y. Okamoto¹, T. Inagaki^{1,2}, K. Ohmi³

(Tottori Univ.¹, Ube Industries, Ltd.^{1,2}, JASRI³)

E-mail: ohmi@ele.tottori-u.ac.jp

【背景】

我々は近赤外蛍光体の生体イメージングへの応用を検討している。現在、細胞などのイメージングには有機色素系蛍光体を用いられている。しかし励起光による蛍光体の褪色や可視領域の光を用いることによる生体での光散乱・吸収があり、in vivo での生体イメージングに適していない。光褪色を解決しつつ光損失を低減させる方法として、化学的安定性が高く従来よりも長波長の近赤外光を有する蛍光体をイメージングに用いることが考えられる[1]。そこで、人体への低毒性及び化学的安定性、近赤外発光を有する無機蛍光体として Mn^{5+} を不活したハイドロキシアパタイトに着目した。前回の春季応用物理学会の報告[2]では、液相反応法により $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 : \text{Mn}^{5+}$ ナノ粒子蛍光体を初めて作製したことを報告した。しかし、合成時における Mn の価数変化については不明な点が多くより効率的に Mn^{5+} を置換しうる方法は分かっていない。本研究では、作製した試料内、及び作製途中の前駆体溶液内の Mn の価数を XAFS 測定により解析した。

【実験方法】

目的物質の $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 : \text{Mn}^{5+}$ 近赤外蛍光体は液相反応法により作製した。まず原料 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaH_2PO_4 をそれぞれイオン交換水に溶解させた。室温で十分に攪拌を行った後に KMnO_4 を加え、さらに攪拌を行った。次にこの溶液に NaOH 水溶液を滴下し pH を調整した。この時 pH は 11.4, 12.4, 12.8, 13.0 の 4 点に調整した。その後オートクレーブにて 150°C で 6 時間の水熱処理を行った。最後に遠心分離により沈殿物を回収し、凍結乾燥することで粉末試料を得た。

【実験結果と考察】

Figure1 に合成した蛍光体試料の X 線回折(XRD)測定の結果を示す。ICSD パターンとの比較により全ての試料で $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ の生成を確認できる。フォトルミネッセンス(PL)・PL 励起(PLE)測定を行った (Figure2)。pH 11.4 で作製した試料は発光を確認できなかったが、その他の試料では 1157 nm に発光が確認できる。この発光は Mn^{5+} の ${}^1\text{E} \rightarrow {}^3\text{A}_2$ 遷移による発光と一致する[3]。また、PLE スペクトルより 650 nm をピークに長波長領域に広がる Mn^{5+} の励起帯が確認できる。作製した試料及び作製時の前駆体に含まれる Mn の電子状態を評価するため、Spring-8(課題番号:2016A1677)にて XAFS 測定を行った。詳細については当日報告する予定である。

【参考文献】

- [1] 曾我 公平, バイオマテリアル-生体材料, **29**, 95 (2011).
- [2] 第 63 回応用物理学会秋季学術講演会 22a-S423-7.
- [3] M.F. Hazenkamp, et al., Chem. Phys. Let., **265**, 264 (1997).

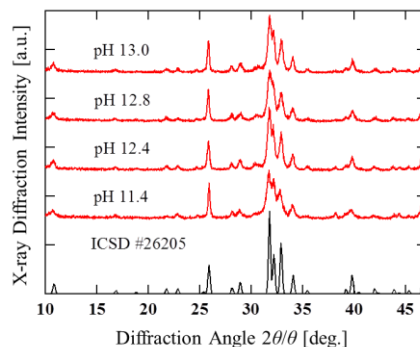


Fig.1 XRD patterns of the synthesized phosphor samples.

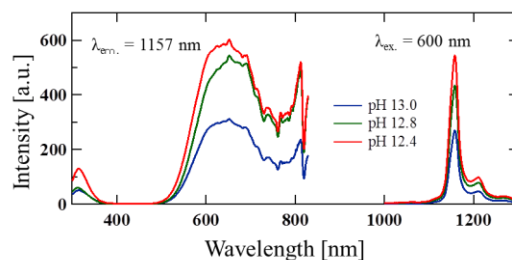


Fig. 2 PL and PLE spectra of the synthesized phosphor samples.