

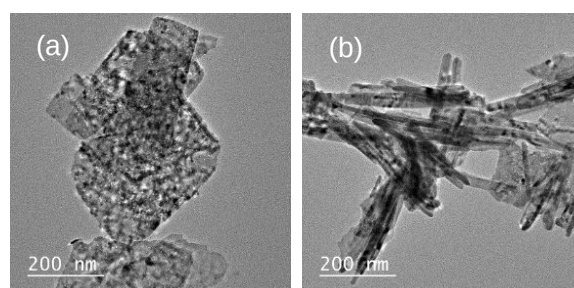
(Y,Gd)₂O₃:Yb³⁺,Er³⁺アップコンバージョン蛍光ナノシートの作製と評価Synthesis and characterization of (Y,Gd)₂O₃:Yb³⁺,Er³⁺upconversion fluorescent nanosheets慶大理工¹, 理研², 阪大³ ○磯 由樹¹, 佐藤 丞¹, 磯部 徹彦¹, 神 隆² 吉岡 芳親³Keio Univ.¹, RIKEN², Osaka Univ.³, Yoshiki Iso¹, Jo Sato¹, Tetsuhiko Isobe¹, Takashi Jin²,Yoshichika Yoshioka³

E-mail: iso@appc.keio.ac.jp

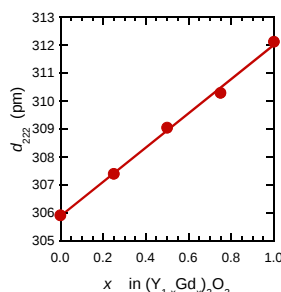
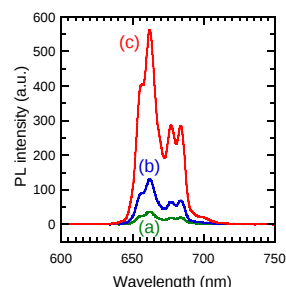
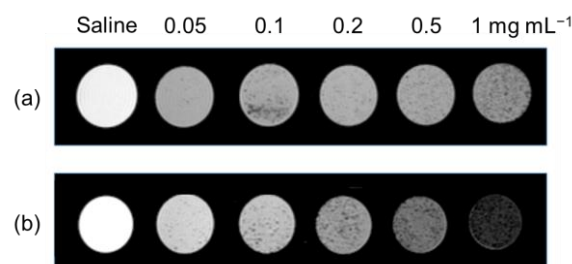
【目的】MR 造影剤のひとつである Gd 製剤は、T₁ 強調の造影能を有する。したがって、Gd³⁺ を含有したアップコンバージョン蛍光ナノシートは、マルチモーダルバイオイメージングへの応用が可能と考えられる。そこで本研究では、Y₂O₃ ナノシートを合成する知見を活用して、Gd³⁺ を含有したナノシートの合成を目指した。次に、シート状の形態を維持できる焼成条件で、(Y,Gd)₂O₃ に Yb³⁺ と Er³⁺ をドーピングしたアップコンバージョン蛍光ナノシートを作製し、その特性を評価した。

【実験方法】(Y,Gd)₂O₃ を作製するため、所定の Y/Gd 比で、硝酸イットリウム 6 水和物、硝酸ガドリニウム 6 水和物、水およびトリエチルアミンをテフロン容器に投入し、160 °C で 2 h オートクレーブ処理を行い、前駆体試料を合成した。洗浄・乾燥の後、所定温度で 2 h 焼成し、焼成試料を得た。次に、Yb³⁺ と Er³⁺ をドーピングした (Y,Gd)₂O₃:Yb³⁺,Er³⁺ を作製するため、仕込みモル比を Y:Gd=100:0 または 75:25 とし、原料にさらに硝酸イッテルビウム 3 水和物および硝酸エルビウム 5 水和物も使い、(Y+Gd):Yb:Er=89:10:1 として同様の操作を行った。

【結果および考察】Fig. 1 に 600 °C 焼成で得られた (Y,Gd)₂O₃ 粒子の TEM 像を示す。シート状の形態を維持できるのは、Gd の割合が 25 % 以内であることがわかった。各仕込みモル比に応じた (Y,Gd)₂O₃ 粒子の (222) ピークの XRD 精密測定によると、Fig. 2 に示すように、面間隔は Gd の割合とともに直線的に増加した。このことから、Gd³⁺ は Y₂O₃ の Y³⁺ と置換固溶している。次に、(Y,Gd)₂O₃:Yb³⁺,Er³⁺ を作製した。TEM 観察より、焼成温度を 800 °C まで上げても、粒子はシート状の形態を維持できることを確認した。蛍光スペクトルを Fig. 3 に示す。波長 975 nm の近赤外光での励起により Yb³⁺ の ²F_{7/2} → ²F_{5/2} 遷移、続いて Er³⁺ へのエネルギー移動が起こり、⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} 遷移による 660 nm 近傍の赤色蛍光が観測された。焼成温度が高いほど、蛍光強度が増大した。この原因として、消光作用を有する表面の OH 基の減少、および粒子の結晶性の向上が考えられる。次に、(Y,Gd)₂O₃:Yb³⁺,Er³⁺ ナノシートの MR 造影能の評価を行った。Fig. 4 に示すように、Gd を含有した試料で T₂ 強調の造影能が確認された。一方、T₁ 強調では造影能が見られなかった。金属錯体の Gd 製剤に比較して、(Y,Gd)₂O₃:Yb³⁺,Er³⁺ ナノシートが含有する Gd³⁺ と水分子の相互作用が弱いためと推察される。

Fig. 1 (Y,Gd)₂O₃ 粒子の TEM 像.

Y:Gd= (a) 75:25, (b) 50:50.

Fig. 2 (Y,Gd)₂O₃ 粒子の仕込み比と (222) の面間隔 d₂₂₂ との関係.Fig. 3 (Y,Gd)₂O₃:Yb³⁺,Er³⁺の蛍光スペクトル. 焼成温度(°C): (a) 600, (b) 700, (c) 800.Fig. 4 アガロースゲルに(1%)分散した (Y,Gd)₂O₃:Yb³⁺,Er³⁺ ナノシートの T₂ 強調 MRI 画像. Y:Gd= (a) 100:0, (b) 75:25.