

生体イメージング用 $\text{Ca}_{10-x}\text{Ba}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2:\text{Mn}^{5+}$ 近赤外ナノ蛍光体

$\text{Ca}_{10-x}\text{Ba}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2:\text{Mn}^{5+}$ near-infrared nanophosphor for in vivo imaging

鳥取大学¹ °(M1)財満祐太郎¹, 石垣雅¹, (M2)竹内遼¹, (M1)松原航平¹, (B4)田中翔人¹,
大観光徳¹

Tottori Univ.¹, °Y. Zaima¹, T. Ishigaki¹, R. Takeuchi¹, K. Matsubara¹, S. Tanaka¹, K. Ohmi¹

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

研究背景・目的

我々はこれまでの研究で、液相合成法により $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2:\text{Mn}^{5+}$ [HAp: Mn^{5+}] ナノ粒子蛍光体の合成に成功している^[1]。しかし in vivo での生体イメージングに用いるには、発光強度が不十分である。一方、今学会における松原の報告のとおり、固相反応法により作製した Ca リン酸塩系蛍光体に微量の Ba を添加することで、大幅な輝度の増加を確認している。本研究では、液相合成法による $\text{Ca}_{10-x}\text{Ba}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2:\text{Mn}^{5+}$ [CaBaHAp: Mn^{5+}] ナノ粒子の合成を検討し、Ba の部分置換による発光特性の変化を調査した。

実験方法

原料に NaH_2PO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ を用い、これらをイオン交換水に十分溶解させ混合した。KMnO₄ に NaOH(aq)(1M)を加え pH を調整した。これらの混合液を水熱合成法により 150°C で 6h 熟成させることで、CaBaHAp: Mn^{5+} ナノ粒子の粉末試料を得た。Ba 濃度 x を、0, 1, 2.5, 5, 10 と変化させた。

実験結果

Figure 1 に X 線回折(XRD)パターンを示す。x=10 のみ BaHAp 結晶相、他の試料は HAp 結晶相の回折パターンが確認できる。また、回折ピークは Ba 濃度の増加につれ、低角度側へシフトしている。これはイオン半径の大きい Ba が HAp の Ca サイトに置換したためと考えられる。

Figure 2 に波長 550nm で規格化した拡散反射スペクトルを示す。Mn を付活していない undope 試料と比較し、x = 5 以外の試料から、600 nm 付近において Mn^{5+} 特有の $3d^2$ 内殻遷移 ($^3\text{A}_2 \rightarrow ^3\text{T}_2$, $^3\text{A}_2 \rightarrow ^3\text{T}_1$) によるブロードな吸収を確認することができる。CaBaHAp 混晶試料は CaHAp や BaHAp 試料に比べ吸収強度が低下しており、混晶による Mn 付活量の促進は確認できない。

Figure 3 に走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。CaBaHAp および BaHAp 試料からナノ粒子の存在を確認できる。また、BaHAp では CaHAp と同様にロッド状の粒子であるが、CaBaHAp 混晶試料では球状の粒子が確認される。この形態変化は文献[2]の報告結果と一致する。PL 測定結果などの詳細は当日報告する。

謝辞

本研究の一部は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(分子・物質合成)の支援により九州大学で実施された。

参考文献

- [1] 上原航 他, 信学技法, EID2016-43, pp.117-120, (2017).
- [2] A. Yasukawa, et al., J. Colloid Interface Sci., **288**, 468–474(2005).

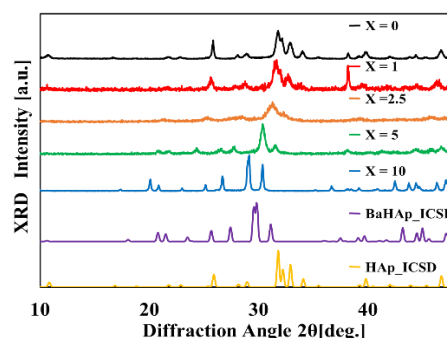


Fig. 1. XRD patterns

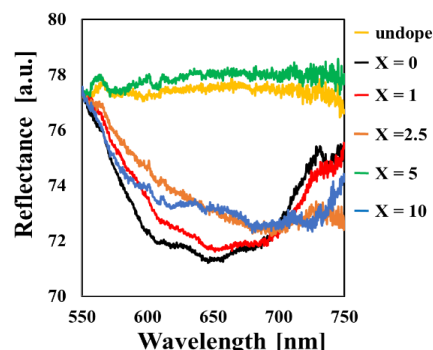


Fig. 2. Diffuse reflection spectra

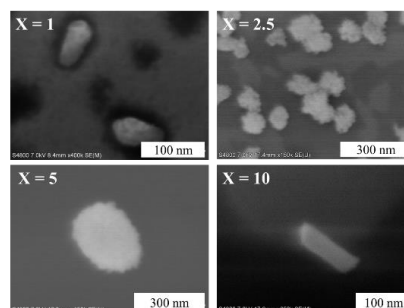


Fig. 3. SEM images