

研究論文

クエン酸含有ハイドロキシアパタイト粒子への Eu³⁺イオン/Na⁺イオン共ドーピングと発光特性の評価

石 婉玉*, †片岡卓也*,**, 橋本拓実*, 劉 自振*, 多賀谷基博*

Eu³⁺/Na⁺ Co-Doping in Citric Acid-Containing Hydroxyapatite Particles and Evaluation of Their Photoluminescence Properties

by

Wanyu SHI*, †Takuya KATAOKA**, Takumi HASHIMOTO*,
Zizhen LIU* and Motohiro TAGAYA*

(Received Jun. 11, 2021; Accepted Jul. 28, 2021)

Abstract

In order to enhance the visualization quality in the bioimaging, our group have investigated the photoluminescence properties of Eu³⁺-doped hydroxyapatite (Eu:HA) particles. However, there is a problem of lower internal quantum efficiency (η_{int}), which can be attributed to the higher symmetry around Eu³⁺ ion as well as the deactivation in vacancy defect site. In this study, we synthesize a citric acid-passivated Eu:HA (Cit/Eu:HA) particles by co-doping Eu³⁺ and Na⁺ in the synthetic process to optimize the environment around Eu³⁺ ion and suppress the vacancy defect, so as to improve the η_{int} value of the particles. As a result, as the Na⁺ concentration increased, the citric acid concentration on the Eu³⁺/Na⁺-co-doped Cit/Eu:HA particles decreased and the ratio of Eu³⁺ present in the Eu:HA structure increased. Further, the decreased citric acid concentration on the Eu³⁺/Na⁺-co-doped Cit/Eu:HA particles turned out to lead to low η_{int} value.

Keywords: Photoluminescent particles, Hydroxyapatite particles, Eu³⁺/Na⁺-co-doping, Citric acid, Bioimaging

1. 緒言

発光粒子は、細胞を可視化するバイオイメージング材料として応用が期待されている¹⁾。その例として、量子ドットが報告されており、内部量子収率 (η_{int}) は高い (50%) もの、毒性元素を含有しており、溶出した際の生体毒性が指

摘されている²⁾。そこで、本研究グループでは、優れた生体親和性を有するハイドロキシアパタイト (HA) を母材とし³⁾、発光寿命が長く、発光スペクトルの半値幅は狭く、生体毒性が比較的低い希土類元素であるユーロピウム(III)イオン (Eu³⁺) のドーピング系に着目した⁴⁻⁶⁾。HA は2種類のカルシウム (Ca) サイトを持っており、*c* 軸と平行に C₃ 対称性を持つ columnar Ca (Ca(I)サイト)、HA 単位の四隅に存在する OH 基を囲むように存在し、C_s 対称性を持つ screw axis Ca (Ca(II)サイト) の2つがある⁷⁾。Eu³⁺を Ca サイトへ置換することで発光性 HA 粒子を合成でき^{8,9)}、バイオメディカル分野における応用が期待されている。しかし、Eu³⁺ドーピング HA (Eu:HA) 粒子を波長 393 nm で励起した場合、 η_{int} は 2~13%程度であり¹⁰⁻¹²⁾、既存のバイオイメージング発光粒子と比較して低い課題がある。この原因として、HA 構造内

令和3年6月11日受付

* 長岡技術科学大学大学院工学研究科 物質材料工学専攻：
新潟県長岡市上富岡町 1603-1

Tel: 0258-47-9345 Fax: 0258-47-9300

Department of Materials Science and Technology, Nagaoka
University of Technology, 1603-1 Kamitomioka, Nagaoka,
Niigata 940-2188, Japan

** 岡山大学学術研究院ヘルスシステム統合科学学域: 岡山県
岡山市北区津島中 3-1-1

Graduate School of Interdisciplinary Science and Engineering in
Health Systems, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka,
Kita-ku, Okayama 700-8530, Japan

†:連絡先/Corresponding author