

無機バイオマテリアル $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の Eu^{2+} 及び Dy^{3+} 共添加：
蛍光及び残光制御に向けて
Co-doping of Eu^{2+} and Dy^{3+} ions in inorganic biomaterials $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

東京大工 ○早川洸海, 松井裕章

Faculty of Engineering, The Univ. of Tokyo, ○Hiromi Hayakawa and Hiroaki Matsui

E-mail: hayakawa-bioeng@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

無機バイオマテリアルは医療応用に向けて開発された生体物質であり、特に、人工関節やインプラント等への医療応用が実現されている。特に、リン酸カルシウム系材料は骨成分に関係し、高い生体親和を持つ。リン酸カルシウム系材料は希土類元素を添加することで高い蛍光性を示すことが知られ、バイオセンシングに向けた光学応用に期待される。本研究では、リン酸カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) を主な対象とする。 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ は多形態 (β , α 及び α' 相) を有し、合成条件に伴って異なった結晶相が生成され、発光特性にも影響を与える。本課題は、無機バイオマテリアルを用いた応力発光材料の開発を目指しており、その視点からも蛍光制御に加えて残光制御も実施する。更に、無機バイオマテリアルという材料学的観点からは、近赤外蛍光 (生体窓と波長) への進展への挑戦も将来的な構想に含まれる。本発表では、 Eu^{2+} 及び Dy^{3+} 共添加 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の構造学的及び光学的制御を報告する。

Eu^{2+} 及び Dy^{3+} 共添加 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ は、 CaCO_3 と $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を母物質の合成原料として選び、 Eu_2O_3 及び Dy_2O_3 を希土類元素の出発原料とした。試料作製は固相反応法を採用し、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の熱分解をも茎とした 300°C での予備焼成後に 1350°C での本焼成を行った。本焼成は、水素還元雰囲気 (N_2/H_2 ガス) 内で実施し、Eu イオンの価数還元 ($\text{Eu}^{3+} \Rightarrow \text{Eu}^{2+}$) を行った[1]。試料評価として、X 線回折による構造解析、及び蛍光・残光性を主に検討した。

得られた無添加 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ は、 1100°C 以上の高温域で安定な α 相が母体構造として得られた。一般的に、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ における α 型 (単斜晶系: P21/a) から β 型 (菱面体: R3m) の相転移は、 $900 - 1000^\circ\text{C}$ で長時間の熱処理を必要とする。本研究では、 1350°C の本焼成時からの室温への冷却は 3 時間程度のため、 α 型の $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ が室温で維持された。 α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ への Eu^{2+} 添加は、結晶の格子定数の影響を与え、特に、 b 軸及び c 軸方向の格子定数の増大を引き起こした (Ca^{2+} と Eu^{2+} のイオン半径の差異が関係する)。更に、 Eu^{2+} 濃度の増大と共に、 α 型 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ に加えて β 型の結晶相も確認され、不純物添加は結晶相にも影響を与える。一方、発光特性に関して、 Eu^{2+} 添加は波長 485 nm 近傍の蛍光ピークを示し、 Eu^{2+} 濃度の増加と共に、長波長シフトを示した。しかし、 Eu^{2+} 添加だけでは如何なる残光性も観測されなかった。一方、 Eu^{2+} 及び Dy^{3+} 共添加は強い残光性が出現した。それは、 Dy^{3+} イオンがキャリアトラップとして機能することが示唆される。

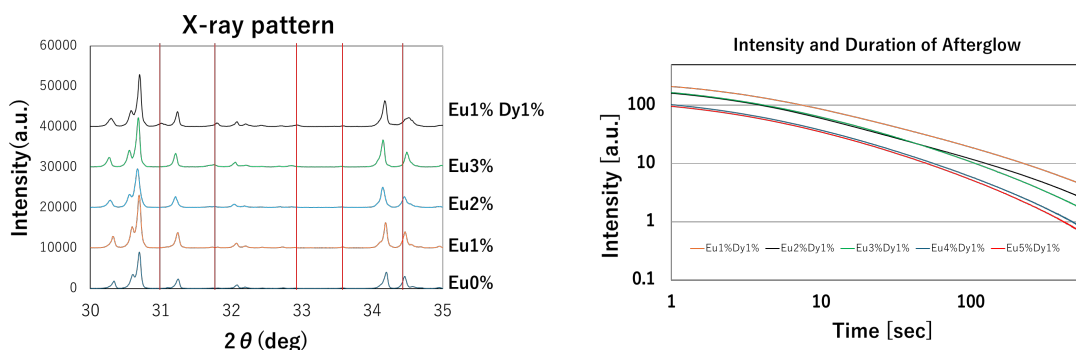


図 1. (左) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: Eu^{2+} , Dy^{3+} の XRD パターン及び (右) 残光曲線 (残光強度は、 254 nm 照射後の蛍光強度を計測)

[1] *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9, 1622. [2] *RSC Adv.*, 2016, 6, 10173