様式2

2019年度 生体医歯工学共同研究実施報告書

受理年月日	
受理番号	

西暦 2020 年 3 月 9 日

生体医歯工学共同研究拠点 研究所長会議 議長 殿

共同研究代表者
所属機関 山形大学 大学院理工学研究科
職 名 准教授
氏 名 松嶋 雄太
〒992-8510
山形県米沢市城南4－3－16
電話番号 0238-26-3165
FAX番号 0238-26-3165
E-mailアドレス: ymatsush@yz.yamagata-u.ac.jp

下記により、共同研究の実施報告を致します。

記

研究題目	(和)生体適合性 3d 遷移金属蛍光体の水溶性ナノ分散液の実現とバイオイメージング応用 (英)Water-soluble nanodispersion of biocompatible 3d-transition-metal phosphors for bioimaging application
研究領域	1. 生体材料に関する基礎・応用研究 2. 生体工学に関する基礎・応用研究 3. 生体機能分子に関する基礎・応用研究 ④. 化学・電気・機械・材料工学の生体応用研究
研究期間	西暦 2019 年 6 月 1 日 ～ 西暦 2020 年 3 月 31 日

研究組織

氏名	所属機関・部局等	職名	役割分担
松嶋 雄太	山形大学・大学院理工学研究科 物質化学工学専攻	准教授	研究統括
田村 豪人	山形大学・大学院理工学研究科 物質化学工学専攻	博士前期課程2年	試料合成・評価
鎌田 雄貴	山形大学・大学院理工学研究科 物質化学工学専攻	博士前期課程1年	試料合成・評価
市川 丈一郎	山形大学・工学部 物質化学工学科	学部4年生	試料合成・評価
小南 裕子	静岡大学・大学院総合科学技術研究科 工学専攻	准教授	特性評価

生体医歯工学共同研究拠点内対応教員	(共同研究をした教員名を記載) 静岡大学 電子工学研究所・原 和彦 教授

研究成果

本課題では、フッ素ドープアルミニウムリチウム(ALFO)を母体とする 3d 遷移金属深赤色蛍光体のバイオイメージング応用に関する研究を行った。ALFO 母体はアルミニウム、リチウム、フッ素、酸素の周期表上位の元素のみで構成される上、有害な重金属を含まず、酸、塩基に対して優れた耐久性を示すことから、バイオイメージング用蛍光体として優れた生体適合性が期待されている。これまでに、Mn^{4+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}などの 3d 遷移金属イオン発光中心より、生体の窓領域内である 650～800nm の深赤色の発光を確認している。電子顕微鏡では比較的自形の発達した、八面体型の数μm の大きさの結晶性粒子が観察されている。このような高結晶性粒子の生成には、リチウム原料に使用しているフッ化リチウムの自己フラックス効果が関与しており、フッ化リチウムが合成過程で融解して結晶性粒子の成長場として働いているものと考えられている。

昨年度から今年度にかけた取り組みにおいて水系分散液を調製した。そこでは、分散性を維持するために粒子濃度を低く抑える必要があること、そして、合成の段階で粒子径を制御する必要があることが明らかとなった。前者の課題の克服には発光効率の向上が必須であり、本年度は特性のさらなる向上を目的として発光メカニズムの解明に取り組んだ。

母体となるALFOは$LiAl_5O_8$組成のアルミン酸リチウムの関連化合物であり、$LiAl_5O_8$の格子酸素の一部がフッ素に置き換わっている。また、フッ素の置換に伴う電荷補償としてわずかにリチウムリッチな組成を持つ。ALFOと$LiAl_5O_8$はスピネル型骨格を取るという点で共通しているものの、Mn^{4+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}などの 3d 遷移金属イオンを導入した際の発光スペクトルが両母体で大きく異なることが分かっている。一般に、蛍光体の発光特性は発光中心イオン周囲の局所的な配位環境の影響を大きく受けるが、一方で、発光中心イオンの添加量はたかだか数%であり、実験的なアプローチではそのような局所構造の違いを特定することは困難であった。そのような課題に対し、分子動力学シミュレーションによる原子配列の可視化を行った。X 線構造解析の結果との整合性を十分に検証しながら慎重に解析した結果、ALFO の結晶は「結晶格子の三次元的な周期性」と「原子分布のランダム性」という相反する構造的要素を併せ持つことが明らかになった。このような構造的特徴は、X 線回折法で得られる平均構造では表現されていなかったものであり、ALFO 母体中の Mn^{4+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}の 3d 遷移金属イオンの発光の特異性と関連付けることができた。

使用した設備・資料・試料等	設備: 蛍光分光光度計、X 線回折装置 資料: 打ち合わせ用レジメ 試料: 蛍光体試料、合成反応容器、分析実験用容器

本研究成果に関連する論文発表状況

1. Y. Matsushima, R. Kobayashi, C. Sato, Y. Kamada, K. Sato, H. Tamura, H. Kominami, K. Hara, M. Kakihana, “Deep red phosphors based on fluorine doped lithium aluminate with the luminescent centers of 3d transition metals”, GFMAT-2 / BIO-4, Toronto, Canada, Jul. 21-26, GFMAT-081-2019 (2019). [招待講演]
2. Y. Matsushima, C. Sato, J. Ichikawa, H. Kominami, K. Hara, M. Kakihana, “Molecular dynamics simulation on a host material for deep red phosphors based on fluorine doped lithium aluminate”, JK-Ceramics 36, Tottori, Japan, Nov. 20-23, B-24 (2019).
3. Y. Matsushima, H. Tamura, R. Kobayashi, Y. Kamada, J. Ichikawa, C. Sato, H. Kominami, K. Hara, M. Kakihana, "Deep red luminescence based on 3d transition metals in lithium aluminates", PacRim13, Okinawa, Japan, Oct. 27-Nov. 1, 30-B2-S28-04 (2019).
4. Y. Kamada, H. Kominami, K. Hara, M. Kakihana, Y. Matsushima, “Deep red luminescence of Cr^{3+} in fluorine-doped lithium aluminate”, PacRim13, Okinawa, Japan, Oct. 27-Nov. 1, 28-P-S28-21 (2019).
5. J. Ichikawa, C. Sato, H. Kominami, K. Hara, M. Kakihana, Y. Matsushima, “Molecular dynamics simulation on phosphor host compounds based on lithium aluminate”, SmaSys 2019, Yonezawa, Japan, Oct. 10-11, CL24 (2019).
6. Y. Kamada, H. Kominami, K. Hara, M. Kakihana, Y. Matsushima, “Deep-red luminescence of Cr^{3+} in fluorine-doped lithium aluminate”, SmaSys 2019, Yonezawa, Japan, Oct. 10-11 (2019).
7. 松嶋雄太, 鎌田雄貴, 市川丈一郎, 北浦守, 武井貴弘, 小南裕子, 原和彦, 垣花眞人, “アルミン酸リチウム系深赤色蛍光体のCr^{3+}発光中心の局所的配位環境”, 日本セラミックス協会 2020 年年会, 明治大学・駿河台キャンパス, 3 月 18-20 日 (2020).

次年度の共同研究継続の有無	㊒ ・ 無	拠点内対応教員とご相談の上ご記入ください。 継続の場合には次年度の研究計画をご記入願います。

次年度の研究計画（継続の場合）

次年度は次のようにこれまでの成果を発展させる。

①発光メカニズムの解明

2019年度は分子動力学シミュレーションを用いてALFO母体の構造的特徴を明らかにし、発光メカニズム解明の糸口をつかむことができた。2020 年度も引き続きメカニズム解明に取り組み、発光色の制御と発光効率向上へ向けた材料設計指針を得る。具体的には、ALFO 母体に母体構成元素とはイオンサイズの異なる発光中心イオンを導入し、その際に生じる構造乱れを分子動力学シミュレーションで再現する。そして、そのような局所的配位環境に置かれた発光中心イオンの電子状態を、分子軌道法（DV-Xα法）を用いて計算し、ALFO 母体がもつ構造的特徴と3d 遷移金属発光中心イオンの発光特性の関連性を明らかにする。

また、上記計算科学的アプローチと並行して ESR や X 線吸収などの分光学的手法を用いて配位子場を解析し、実験的な観点から考察を裏付ける。これまでの取り組みの中で、3d 遷移金属発光中心イオンのうち Cr^{3+}の発光が配位環境に比較的敏感であることが分かっている。2020年度はCr^{3+}を中心に局所的配位環境という観点で発光特性を整理し、発光メカニズムの解明を目指す。

②合成プロセス制御による形態・粒径の最適化と、表面保護修飾剤を利用した水系ナノ蛍光体分散液の調製

ALFO 蛍光体では、850℃付近に融点をもつ原料のフッ化リチウムが自己フラックスとして働くことで高結晶性粒子が生成する。ALFO 粒子は酸・塩基にはほとんど溶解せず、また、アルミナ類似物質で非常に硬度が高いため、粒子を合成した後にエッチングや粉砕等の手段を用いてサイズを制御することが困難である。そこで、反応条件を精密に制御し、粒成長を抑制することで 1μm 以下の粒径のそろった結晶性粒子を合成する。サブミクロン～数十ナノメートル台の大きさの粒子が実現できた段階で、分散剤による表面保護を利用した水系分散液の調製を試みる。分散剤には、一般にスラリー調製に利用される界面活性剤のほか、将来的な分子識別能の付与を目的にシランカップリング剤の効果を試験する。