

蛍光シリカナノ粒子の調製とその特性

Preparation of Fluorescent Silica Nanoparticles and Their Properties

工学研究科 産業技術デザイン専攻
物質生命化学分野 博士前期課程
2024年3月修了

苗鵬飛

主査 中原由木子 副査 磯部信一郎 平山智之

研究背景

近年、蛍光ナノ粒子は蛍光標識材料として、DNA検出技術、免疫組織の化学染色及び疾病診断など医療分野への応用に注目され、開発研究が盛んでいる。但し、生物医学に应用する場合は、適切な粒子サイズ 300 nmを超えないことが望ましい報告もあった。また、ナノ粒子型蛍光材料は、従来に使用した有機色素の輝度が低く、人体に有害などの弱点があった。安全な材料からなる蛍光ナノ粒子の作製が期待している。

研究概要

実験方法

DMF (C₃H₇NO) に溶解した色素複合体溶液、エタノールと蒸留水と混合して、一定の時間で重合させた。次に、28%アンモニア水と TEOS (SiC₈H₂₀O₄) を添加し、一定の温度条件下で反応させた。得られたシリカナノ粒子コロイド溶液を遠心分離をかけて、1回目の遠心分離後に上清を除去し、DMFを加えて遠心分離を継続し、上澄みの除去と色素漏れの有無を確認した。続いて、蒸留水を加えて遠心分離し、アンモニアが残存したかどうかを確認した。この操作をアンモニアが残存しないことが確認できたまで繰り返した。最後に、沈殿物を回収して、自然乾燥させて、蛍光シリカナノ粒子の粉末が得られた。

実験結果

アンモニア水の蛍光シリカナノ粒子粒径への影響

アンモニア水の添加量は、3.75 mlを基準として変化(0.375~5.625 ml)した。Fig.1 は SEM(走査型電子顕微鏡) 写真である。アンモニア水の添加量の増加と共に粒径が大きくなり、粒子の均一性も良くなった。アンモニア水の添加量が1.25倍の場合は最も均一性が良かった。アンモニア水の添加量を1.5倍まで増加する場合は粒子が凝集した。

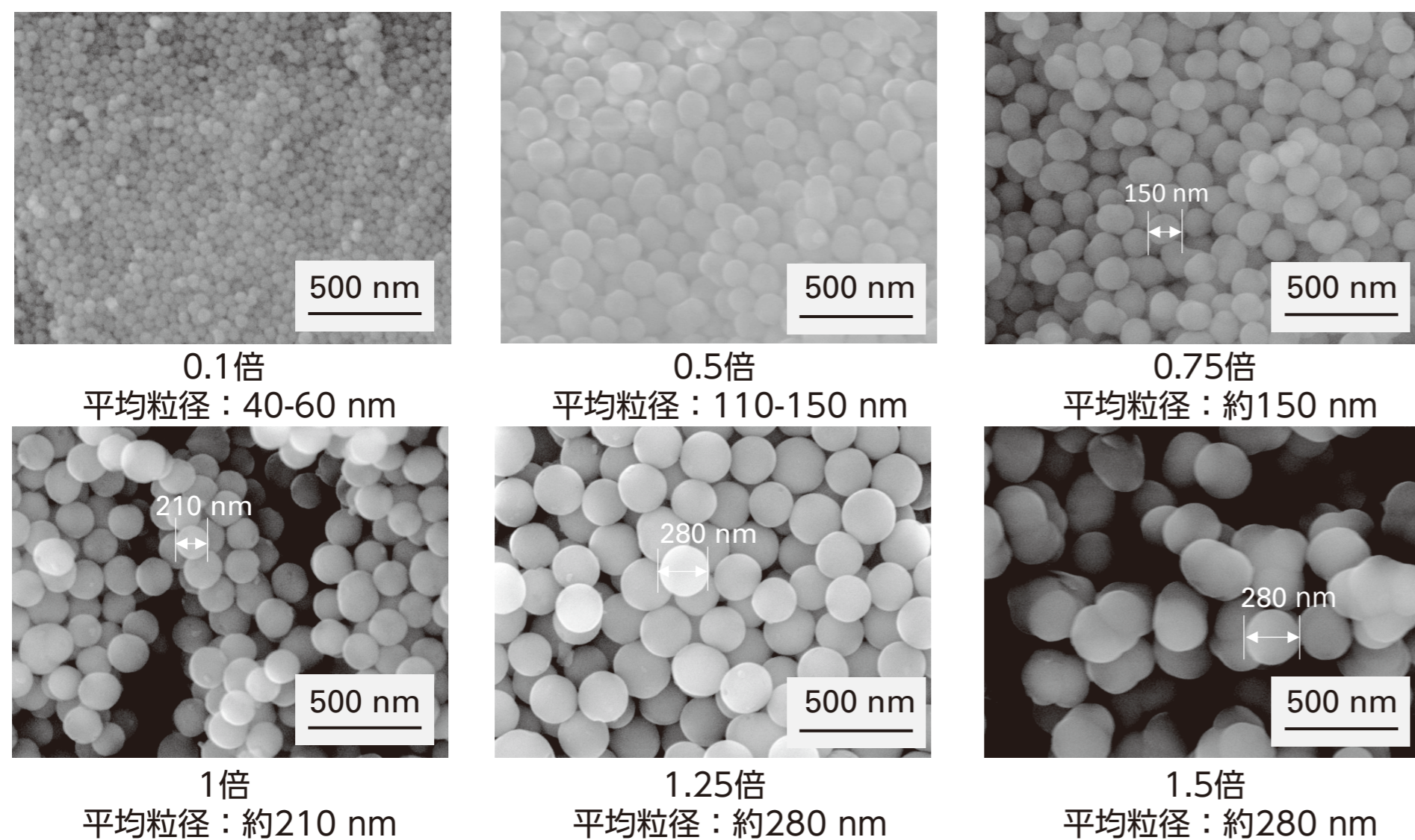


Fig.1 アンモニア水の添加量による粒径への影響

研究目的

本研究では、新規蛍光色素で作った色素複合体を用いて、ゾルゲル法により、色素複合体をシリカナノ粒子内部に固定して、蛍光シリカナノ粒子を調製した。粒径が 300 nm以下の蛍光シリカナノ粒子の粒径制御因子を調べるため、アンモニア水と TEOS の添加量、重合時間、反応時間、反応温度などの条件変化で実験を行った。さらに、得られたシリカナノ粒子蛍光強度も測定し、蛍光強度の値を高める方法を検討した。

重合時間の影響

色素複合体溶液を水-アルコール混合液の中にそれぞれ1 h、5 h、15 hの重合時間で実験を行った。Fig.2には得られた粒子のSEM観察写真を示している。重合時間は1 hから15 hまでに変化しても粒径への影響はあまりなかった。三つの条件で得られた粒子の平均粒径は約 200 nmであった。

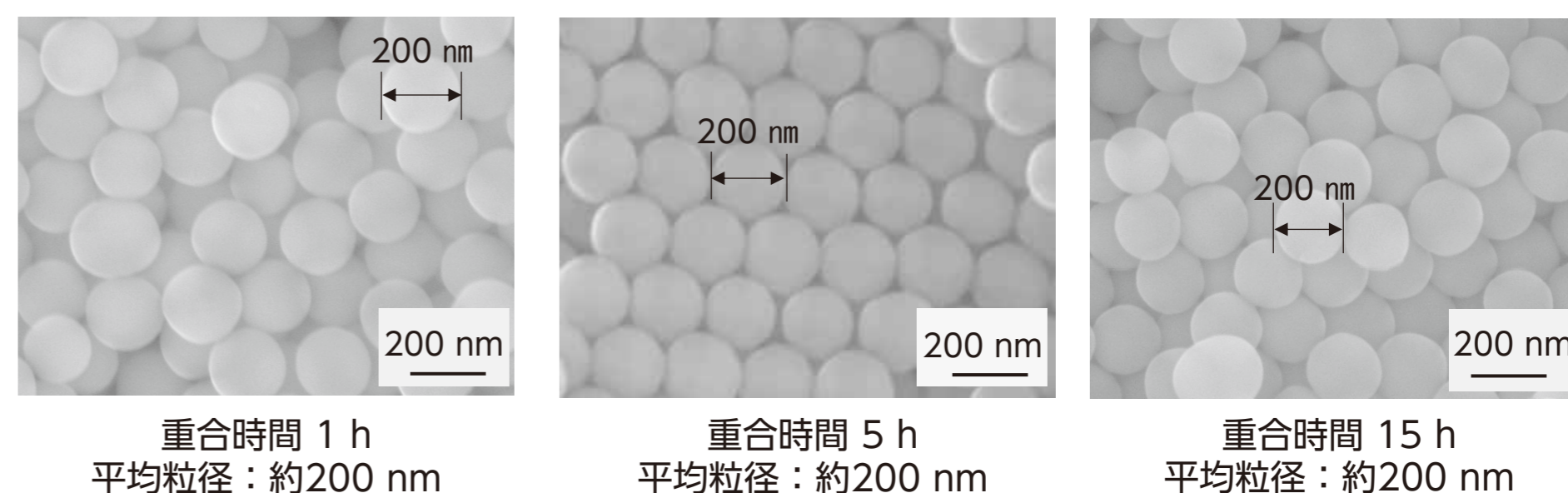


Fig.2 重合時間による粒径への影響

蛍光シリカナノ粒子の蛍光強度測定

Table 1 に示す条件で調製した蛍光シリカナノ粒子の蛍光強度を測定した。結果は Fig.3 に示す。測定溶媒は蒸留水と界面活性剤を添加した蒸留水の二種類であった。蛍光強度を測定するとき、溶媒に界面活性剤を添加した場合は蛍光強度の値が大きくなったことがわかった。

Table 1 シリカナノ粒子の調製条件

No	28%アンモニア水	TEOS	重合時間	反応時間	反応温度
①	3.75ml	2ml	0 h	24 h	25°C
②	3.75ml	2ml	0 h	48 h	25°C
③	3.75ml	2ml	1 h	24 h	40°C
④	3.75ml	2ml	1 h	48 h	40°C
⑤	3.75ml	2ml	5 h	24 h	40°C
⑥	3.75ml	2ml	5 h	48 h	40°C
⑦	3.75ml	2ml	15 h	48 h	40°C

(Red色素複合体の添加量①、②14×10⁻⁷ mol、③~⑦は1×10⁻⁶ mol)
(エタノール 35 ml、蒸留水 5 ml)

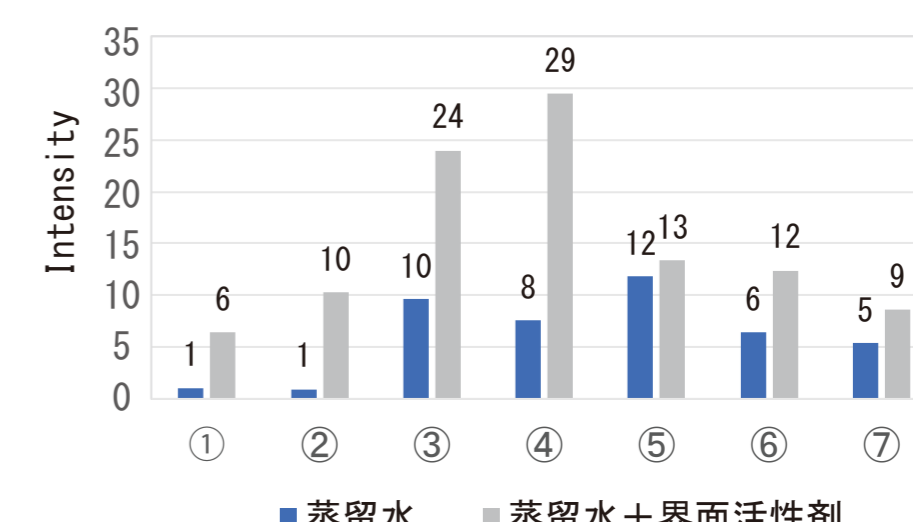


Fig.3 蛍光強度測定結果

総括

本研究ではゾルゲル方法で分散よく、平均粒径が 40 nm~530 nmの蛍光シリカナノ粒子が得られた。アンモニア水添加量の増加と共に粒径が大きくなった。TEOSの増加と共に粒子サイズが若干増大し、粒径分布にも影響が与えられた。重合時間は1時間以上になると、粒径への影響はほぼ見られなかった。蛍光強度を測定するとき溶媒に界面活性剤を使用した場合は蛍光強度の値が大きくなった。



指導教員コメント

蛍光ナノ粒子は医療分野への応用に期待されている。さらに、粒子サイズの制御や生体に無毒性などにも要求されている。この修士論文は新規色素をシリカナノ粒子に内包し、ゾルゲル法で蛍光シリカナノ粒子を調製した。分散性がよく平均粒径は 300 nm 以下の粒子が得られた。アンモニア水及び TEOS の添加量の変化、反応温度と反応時間はナノ粒子のサイズ及び凝集性に影響があった。この論文は蛍光シリカナノ粒子の粒径制御に貢献したと思う。

中原由木子