

交番磁界中で自己発熱するスピネル型セラミクス複合粒子の開発

Development of the spinel type composite particle having self-heating ability in an AC magnetic field

研究代表者 新居浜高専環境材料工学科 准教授 平澤英之

Hideyuki Hirazawa

The spinel type ferrite composite materials that have self-heating ability in AC magnetic field were studied in order to improve their heat generation ability and application to thermal coagulation therapy. The fine powder of FeFe_2O_4 was synthesized by co-precipitation method and fine particle of MgFe_2O_4 ferrite was prepared by co-precipitation method and calcined at 700°C . The self-heating ability of FeFe_2O_4 and MgFe_2O_4 were confirmed at 370 kHz, 1.77 kA/m in AC magnetic field, and their heat generation ability was improved by electroless Co plating. However the hysteresis loss was decreased for Co plating MgFe_2O_4 , it was considered that their good heating ability might be caused by another factor differs from hysteresis loss.

要旨

本研究では、交流磁場中で自己発熱するスピネル型フェライトナノ粒子の合成手法を確立し、さらに無電解メッキによる複合粒子を作製することで交流磁場中での発熱能力の更なる向上を目指すものである。そこで、スピネル型 FeFe_2O_4 および MgFe_2O_4 に着目し、共沈法によりフェライトの合成を行った結果、いずれの試料においてもスピネル型フェライトの単相を作製することに成功した。また、得られたフェライト試料について無電解メッキ法による Co コーティング複合粒子の合成を試みた結果、いずれの試料においても発熱能力を向上させることに成功した。しかし、この発熱能力の向上に影響を及ぼす因子については特定することができず、発熱要因を明らかにするには至らなかった。

1. まえがき

現在、日本人の死因順位一位は悪性新生物（がん）であり、令和元年度には日本国内で年間約 37 万人ががんにより死亡している（厚生労働省 2019 年人口動態統計より）。このような病に対し、医療現場では外科治療、薬物療法、放射線治療を主軸とした多くの治療方法で治療が進められているが、完治に至らず効果的な治療法は確立されていない。そこで、新しいがんの治療法として、腫瘍部位を熱により壊死させる『交流磁場焼灼法』が提案されている⁽¹⁾。

本治療法は、磁性材料を生体内に投与し外部から交流磁場を印加することで発熱させ、腫瘍部位にダメージを与えることを目的としており、このとき磁

性材料は標的指向性を付与したりポソームで包埋することで腫瘍部位のみに選択的に留置させることができると考えている（ドラッグデリバリーシステム：DDS）。このことから、本治療技術を確立するためには生体内で優れた発熱能力を有する微粒子材料の開発が求められており、本研究では交番磁界中で良好な発熱を示す磁性微粒子材料の開発を試みた。

これまでの研究から、生体適合性を有し交流磁場中で発熱する磁性材料にはマグネタイトが有効であると考えられている⁽¹⁾。しかし、マグネタイトでは発熱能力が不十分であり、さらに経時変化の影響から発熱能力が低下してしまうこともわかっている⁽²⁾。そこで、本研究ではマグネタイトの発熱能力をさらに向上させるとともに、経時変化による発熱能力の低下を抑制するため、金属コーティング複合粒子の開発を試みた。また、様々なスピネル型フェライト粉末の中では MgFe_2O_4 が特に優れた発熱能力を有することを明らかにしてきており⁽³⁾、この MgFe_2O_4 についても金属コーティングを行うことで、更なる発熱能力の向上を試みた。

2. 実験方法

2.1 FeFe_2O_4 微粒子の合成

マグネタイト (FeFe_2O_4) 微粒子の合成は共沈法により行った。まず、塩化鉄 (II) 四水和物 0.02mol 及び塩化鉄 (III) 六水和物 0.04mol をそれぞれイオン交換水 20ml に溶解させ、各溶液中に濃度約 37% の塩酸を 2ml 滴下した。その後、2つの溶液を混合した。得られた混合溶液は、ホットスターラーで攪拌しながら

ら30%アンモニア水70mlを毎秒2滴の早さで滴下した。その後温度を50°Cに一定に保ちながら30分間熟成させ、得られた黒色の FeFe_2O_4 コロイドをpHが9になるまでデカンテーションにより洗浄した。この時、微小な粒子を素早く沈殿させるため、ネオジウム磁石を使い強制的に粒子を沈殿させ、上澄みを除去した。この操作を繰り返した後、ろ過、乾燥を経てマグネタイトの微粒子を作製した。

得られた粉末試料については、図1に示す交流磁場中での発熱能力試験、 $\text{Cu-K}\alpha$ をX線源とする粉末X線回折測定、交流磁場中でのヒステリシス損失測定、BET法による粒子径算出、SEM観察のキャラクタリゼーションを行った。

2.2 FeFe_2O_4 粒子へのコーティング

前項で作製した FeFe_2O_4 微粒子への金属コーティングは、無電解メッキ法により行った。まずメッキ浴を作製するため、硫酸コバルト七水和物、次亜リン酸ナトリウム七水和物、クエン酸ナトリウム、塩化アンモニウムをイオン交換水に溶解し、6mol/lの水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを9に調整した。その後、メッキ浴の温度を90°Cまで上昇させた後、2gの FeFe_2O_4 を混合した。Co被覆の厚さはめっき時間によって制御できると考えられており⁽⁴⁾、今回の研究では、膜厚の異なる試料を作製するためにめっき時間を60分間、120分間、180分間と変化させ作製を行った。無電解めっき後は、溶液をろ過、洗浄し、乾燥させることでCoコーティング FeFe_2O_4 粒子を作製した。

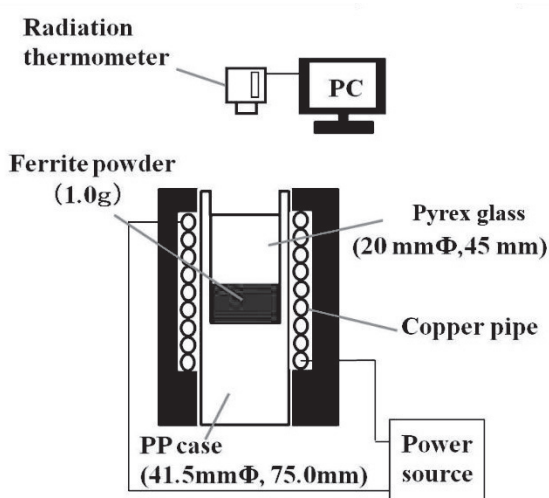


図1 交流磁場加熱実験装置の概略。(370 kHz, 1.77 kA/m)

2.3 MgFe_2O_4 複合粒子の作製

様々なスピネル型フェライトの中で最大の発熱能力を示すことがわかっている MgFe_2O_4 について、水熱合成による微粒子材料の合成とCoコーティングによる発熱能力の向上を試み、複合粒子の作製を行った。まず、硝酸マグネシウム(II)六水和物0.05mol及び硝酸鉄(III)九水和物0.10molをイオン交換水100mlに溶解させた。得られた混合溶液は、ホットスターラーで攪拌している6mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液120ml中に毎秒2滴の早さで滴下した。その後温度を80°Cに一定に保ちながら1時間熟成を行い、得られた茶色のコロイドをpHが10になるまでデカンテーションにより洗浄した。この操作を繰り返した後、ろ過、乾燥を経て MgFe_2O_4 の前駆体を作製した。前駆体粉末は、250°Cで14時間~20時間の水熱合成、或いは700°Cで1時間大気中での焼成を行い目的とする MgFe_2O_4 を作製した。また、得られた MgFe_2O_4 について、前項2.2と同様の手順により無電解メッキを行い、Coコーティング MgFe_2O_4 粒子の合成とキャラクタリゼーションを行った。

3. 結果及び考察

3.1 FeFe_2O_4 微粒子の合成

共沈法により合成した FeFe_2O_4 粒子は、XRD結果からスピネル型フェライトのピークのみが確認でき、 FeFe_2O_4 の単相を作製することに成功した(図は示さず)。そこで、得られた FeFe_2O_4 粉末1.0gについて20分間交流磁場を印加した際の温度変化について、図2に示す。グラフより、交流磁場を印加すると同時に

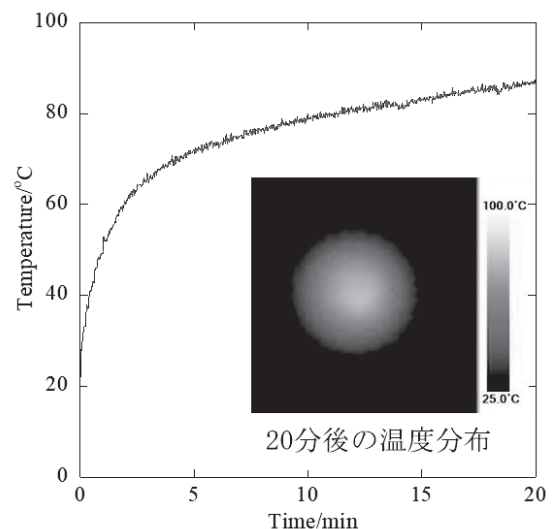


図2 FeFe_2O_4 粒子1.0gの交流磁場中での温度変化

温度が上昇し始め、20 分後には最大で約 90°C 程度まで温度が上昇することがわかった。そこで、 FeFe_2O_4 粒子の発熱能力を更に向上させることを目的とし、無電解メッキによる Co コーティング FeFe_2O_4 の作製を行った。

3. 2 FeFe_2O_4 複合粒子の合成

図 3 には、共沈法により作製し各めっき時間で Co コーティングを行った FeFe_2O_4 の交流磁場中での加熱実験結果を示す。また、グラフには室温からの上昇温度量 (ΔT) を表しており、比較のためコーティングを行う前の FeFe_2O_4 の結果も表している。グラフより、コーティングを行っていない FeFe_2O_4 と比較し、めっき時間を 1 時間、2 時間とした試料では発熱能力が向上することが分かった。このことから、無電解メッキによる FeFe_2O_4 への Co コーティング処理は、交流磁場による発熱能力を増大させる効果があると考えられる^[1]。しかし、めっき時間を 3 時間として作製した試料については、コーティングを行っていないマグネタイトよりも低い発熱能力を示した。これは、測定に用いた粉末試料 1.0g 中における FeFe_2O_4 量が変わってしまい、これに伴い発熱能力が低下したのではないかと予想される。このことから、今後、異なるめっき時間で試料を作製し、Co コーティング膜厚と発熱能力の関係について詳細に比較検討を行っていく必要があると考えられる。

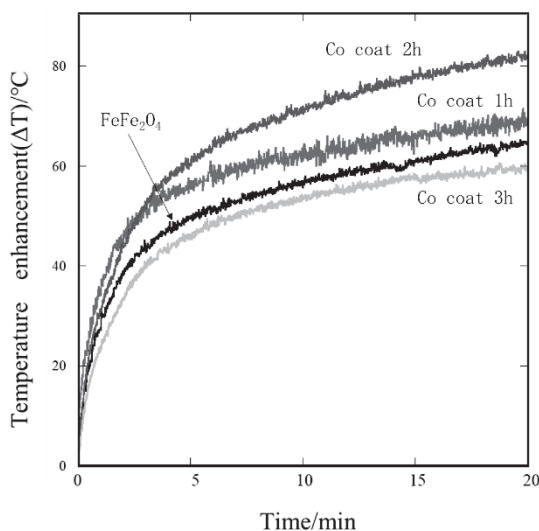


図 3 Co 無電解メッキを行った FeFe_2O_4 粉末 1.0g についての交流磁場中での発熱実験結果。(370 kHz, 1.77 kA/m)

図 4 には、共沈法により作製した FeFe_2O_4 に各めっき時間で Co コーティングを行った試料の XRD ピークを示す。グラフより、Co コーティング前後の試料においてピークに変化が見られず、全ての試料で FeFe_2O_4 の単相となっていることがわかった。このことから、Co コーティングによる結晶相の変化は確認できず、Co が非晶質として存在している可能性が考えられる。また、いずれの試料においても半価幅が増大したブロードなピークが確認でき、粒子サイズの小さい微粒子が得られていると考えられる。

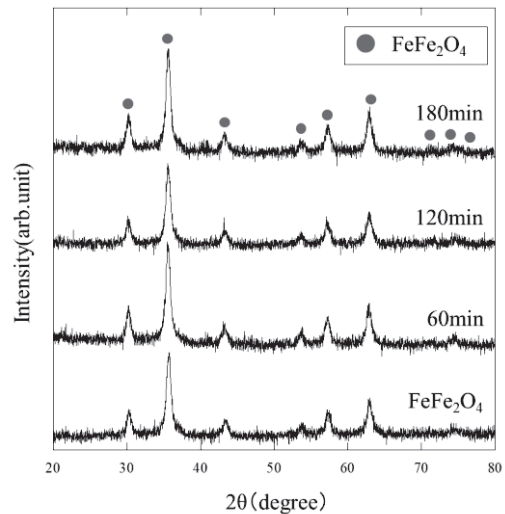


図 4 Co 無電解メッキを行った FeFe_2O_4 粉末の XRD 結果

交流磁場によるフェライトの発熱には、ヒステリシス損失が特に影響を与えると考えられている⁽⁵⁾。今回の研究では、このヒステリシス損失の発熱に加え、金属薄膜コーティングを行うことで表面層に発生するジュール熱が追加され、発熱能力がより一層向上すると考えて材料設計を行った。この場合、コアとなる FeFe_2O_4 はコーティング前後でヒステリシス損失に変化は生じないと推測される。図 5 には、共沈法により作製した FeFe_2O_4 及び各めっき時間 Co コーティングを行った FeFe_2O_4 について、交流磁場中で測定したヒステリシス損失の値と発熱能力の関係を示す。グラフより、コーティングを行っていない FeFe_2O_4 のヒステリシス損失の値が最も低く、めっき時間 2 時間でコーティングを行った FeFe_2O_4 が最大のヒステリシス損失を示した。めっきを行った FeFe_2O_4 の発熱能力の向上は、渦電流によるジュール熱であると予想していたが、今回のコーティングは

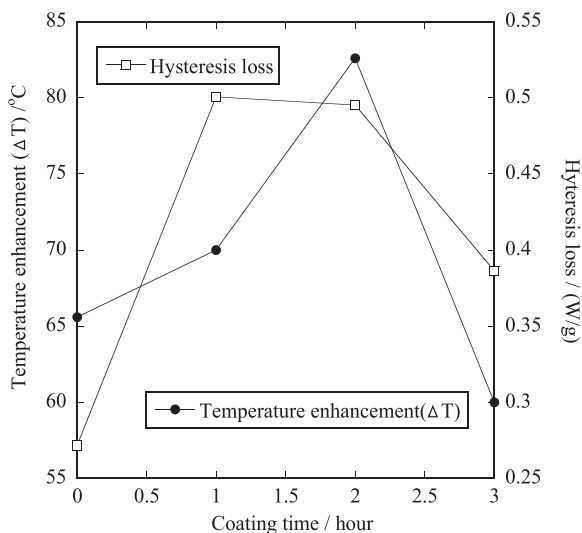


図 5 Co 無電解メッキを行った FeFe_2O_4 粉末の交流磁場中の温度上昇量 (ΔT) とヒステリシス損失の関係

強磁性を示す Co を使用したため、コーティング後の複合 FeFe_2O_4 でヒステリシス損失が増大したのではないかと考えられる。以上より、交流磁場中の発熱にはヒステリシス損失が強く影響しており、 FeFe_2O_4 の Co コーティングはヒステリシス損失を増大させ、発熱能力が向上することが分かった。

3.3 MgFe_2O_4 複合粒子の作製

前項の研究結果から、 FeFe_2O_4 粒子への無電解メッキはフェライト粒子の発熱能力を向上させること

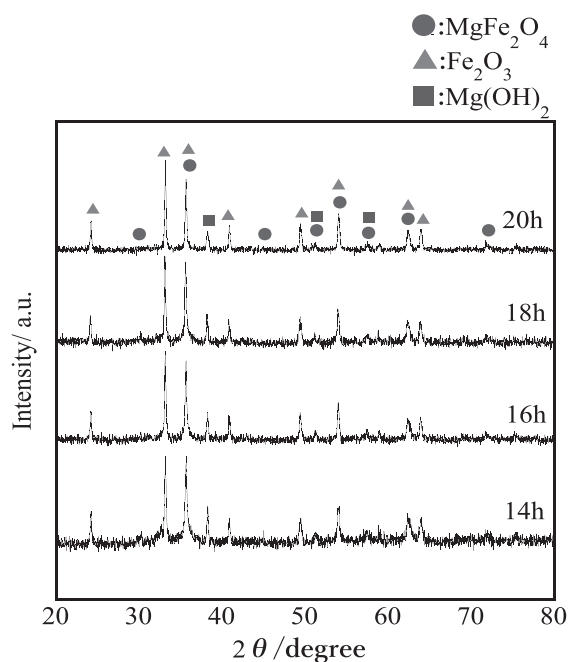


図 6 水熱合成法により作製した Mg フェライト粒子の XRD 結果

がわかった。そこで、スピネル型フェライトの中で特に高い発熱能力を有する MgFe_2O_4 を水熱合成法により作製し、無電解メッキを行うことで最大の発熱能力を有するフェライトの合成を試みた。

図 6 には逆共沈法で前駆体粉末を作製し、各時間水熱合成を行った試料の XRD 結果を示す。グラフより、全ての試料において MgFe_2O_4 に加え、 Fe_2O_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のピークが出現しており、フェライトの混合相となっていることがわかった。この結果から、今回の作製条件では MgFe_2O_4 の単相は得られず、より高温で焼成を行う必要があると考えられる。

図 7 には、逆共沈法で合成した前駆体粉末を大気雰囲気中で 700°C 焼成することにより作製した MgFe_2O_4 に対し、無電解めっきを行った試料の XRD 結果を示す。大気中 700°C で焼成を行った Non coating の試料においては、不純物相は確認できず、 MgFe_2O_4 の単相が得られていることが分かった。また、これと比較し、めっき時間を 30min から 120min まで増加させた試料においても、新たなピークは出現しておらず全てのコーティング試料において MgFe_2O_4 の単相が見られることが分かった。この結果は、 FeFe_2O_4 への Co コーティングの際と同様の傾向を示しており、Co コーティングによる結晶相の変化は確認できず、Co が非晶質として存在している可能性が考えられる。

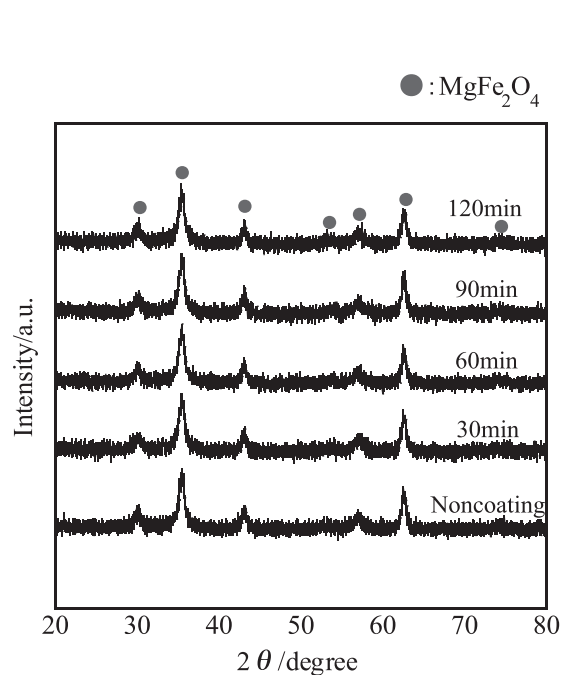


図 7 逆共沈法により前駆体粉末を作製し、 700°C で焼成した MgFe_2O_4 について無電解メッキを行った試料の XRD 結果

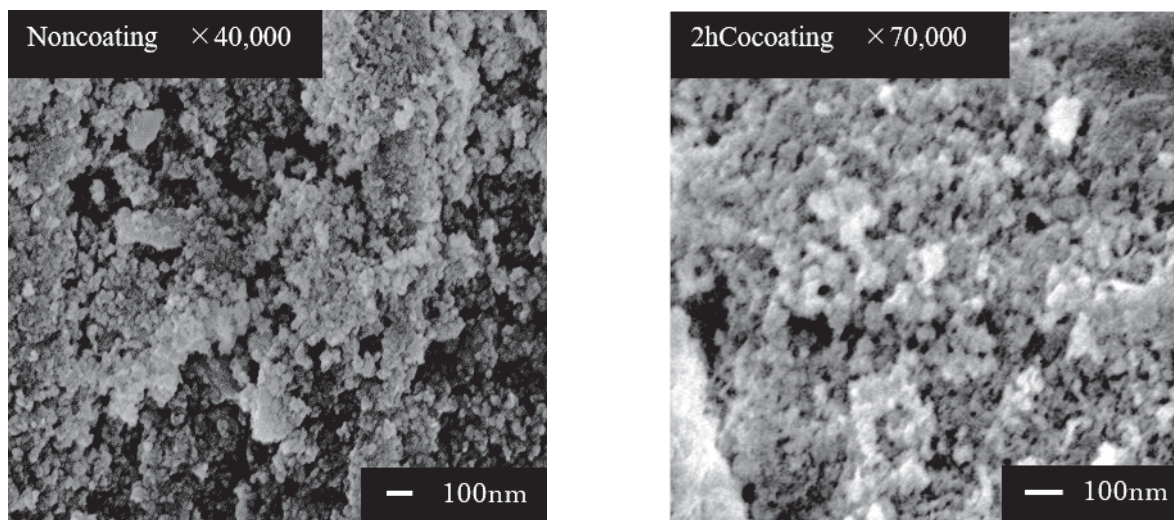


図.8 逆共沈法により前駆体粉末を作製し、700℃で焼成したMgFe₂O₄について無電解メッキを行った試料のFe-SEM 観察結果

図 8 には、逆共沈法により前駆体を作製し、700℃で焼成したMgFe₂O₄についてCo コーティングを行った試料のFE-SEM 観察結果を示す。FE-SEM 観察結果から、MgFe₂O₄および 2h のコーティングを行った複合粒子試料のいずれも数 10nm 程度の微粒子が得られていることがわかった。しかし、コーティング前後の試料で大きな粒子サイズに大きな変化は見られず、明確な膜状の形成物は確認できなかった。

図 9 には、逆共沈法により前駆体を作製し、700℃で焼成した試料について、各めっき時間 Co コーティングを行った MgFe₂O₄の交流磁場中での加熱実験結果を示す。グラフより、すべての試料において交流磁場を印加すると同時に試料の温度が上昇し始め、約 20 分後には温度上昇量が飽和しほぼ一定の値を示す様子が見られた。また、FeFe₂O₄の結果と同様に、コーティングを行っていない MgFe₂O₄に比べて無電解メッキを行った試料の発熱能力が向上しており、このことから MgFe₂O₄への金属薄膜コーティングはフェライト系材料の発熱能力を増大させる効果があると考えられる。

そこで、このような発熱能力の向上に影響を与えるメカニズムを明らかにするため、複合粒子の交流磁場中での磁氣的性質について測定を行った。図 10 には、逆共沈法により前駆体を作製し700℃焼成を行った MgFe₂O₄及び各めっき時間 Co コーティングを行った MgFe₂O₄について、交流磁場中で測定したヒステリシス損失の値と発熱能力の関係を示す。

グラフより、コーティングを行っていないMgFe₂O₄のヒステリシス損失の値は最大の値を示したが、発熱能力は低い値を示した。一方、めっき時間の増大に伴いヒステリシス損失は低下する傾向を示し、特にめっき時間を 2 時間としてコーティングを行った MgFe₂O₄では最小のヒステリシス損失を示したにも関わらず発熱能力は最大となった。このことから、Co コーティングMgFe₂O₄の発熱能力は、ヒステリシス損失に全く依存しておらず、コーティングを行った MgFe₂O₄はヒステリシス損失とは異なる要因で発熱能力が向上した可能性が考えられる。

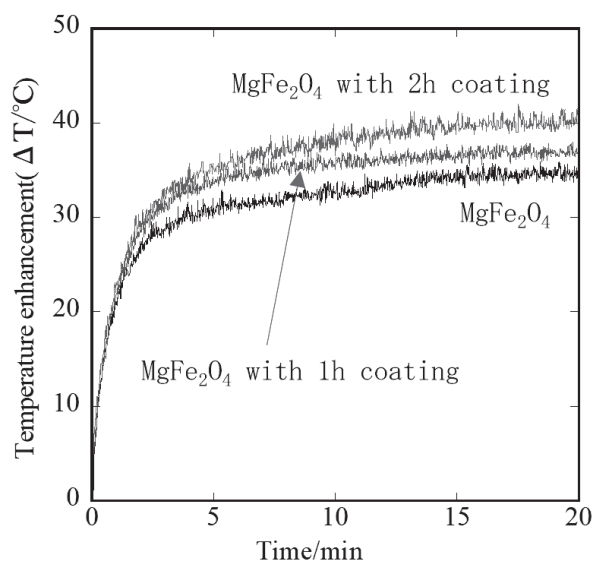


図.9 逆共沈法により前駆体粉末を作製し、700℃で焼成したMgFe₂O₄について無電解メッキを行った試料の交流磁場中での発熱実験結果。(370kHz 1.77kA/m)

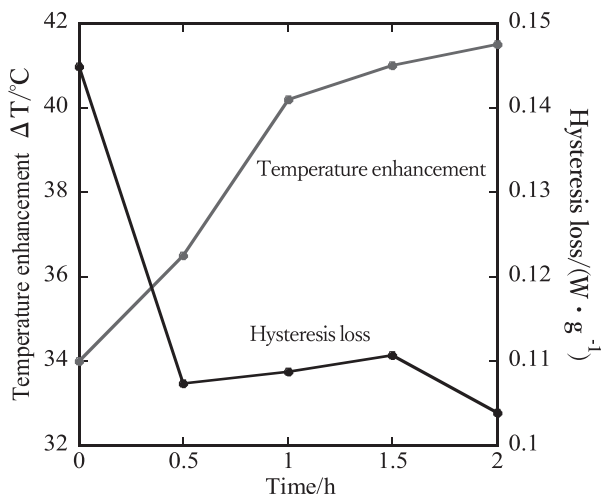


図 10 逆共沈法により前駆体粉末を作製し、700°Cで焼成したMgFe₂O₄について無電解メッキを行った試料の交流磁場中でのヒステリシス損失と上昇温度 ΔT の関係。(370kHz 1.77kA/m)

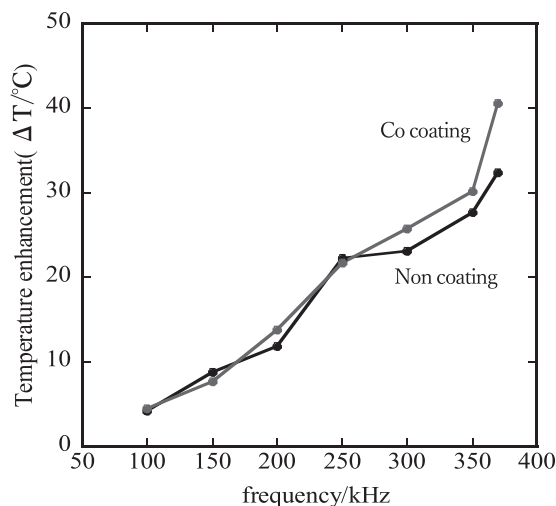


図 11 MgFe₂O₄複合粒子の周波数変化と交流磁場中での上昇温度 (370kHz 1.77kA/m)

ヒステリシス損失とは異なる別の発熱要因としては、渦電流損失やネール緩和による発熱などが考えられる。渦電流損失は、コイルに電流を流すと高周波によってできる高周波磁束が非加熱部を貫通し、電磁誘導により生じる渦状の誘導電流と抵抗とでおこるジュール損失により発熱する機構として知られている。渦電流損失による発熱は周波数の 2 乗に比例すると考えられており、周波数を変化させて交流磁場を印加することにより、この発熱の影響を明らかにすることができると予想される。そこで、図 11 には、逆共沈法により前駆体を作製し焼成したMgFe₂O₄に各めっき時間 Co コーティングを行った試料について、周波数を100kHzから370kHzまで変化させて測定した際の温度上昇(ΔT)を示す。グラフより、MgFe₂O₄及びコーティングを行った試料のいずれも100kHzから350kHzまでは一次関数的に発熱能力が増大していることから、発熱能力の傾向として、これはヒステリシス損失による発熱挙動に近いものと考えられる。しかし、コーティングを行った試料ではヒステリシス損失は大幅に減少しており、今回作製したCo コーティング粒子の発熱メカニズムについては、厳密に特定することはできなかった。

4. まとめ

本研究では、交番磁界中で自己発熱するスピネル型セラミクス複合粒子の開発の開発を目的とし、

FeFe₂O₄、MgFe₂O₄微粒子の合成と無電解メッキによるCo コーティング複合粒子の開発を行った。本研究により得られた知見を以下に示す。

交流磁場中で自己発熱する磁性材料の合成を共沈法により行った結果、FeFe₂O₄およびMgFe₂O₄の単相を合成することに成功した。そこで、無電解メッキによるCo コーティングを行った結果、いずれのフェライト試料においても発熱能力が向上することがわかり、特に無電解メッキを2h行うことで発熱能力が最大となるフェライト粒子を作製することができた。しかし、この発熱能力向上のメカニズムを特定するに至らず、今後はフェライト修飾物質をさらに変化させて複合材料の合成を行い、発熱メカニズムの解明に向けて研究を進める予定である。

謝辞

本研究は、公益財団法人マツダ財団の助成を受けて行われたものです。関係各位に心より御礼申し上げます。

発表論文

- [1] 鈴木安理, 二宮有砂, 平澤英之, 青野宏通, 共沈法により作製したFeFe₂O₄系粉末への薄膜処理と交流磁場発熱特性, 日本材料科学会四国支部令和元年度第28回講演大会, 2019年6月.

参考文献

- (1) 小林猛, 温熱療法によって賦活される免疫活性, *総合工学*, **23**, 2011, pp.40-50.
- (2) Hiromichi Aono, Hideyuki Hirazawa, Takashi Naohara, Tsunehiro Maehara, Hiroyuki Kikkawa, Yuji Watanabe, Synthesis of fine magnetite powder using reverse coprecipitation method and its heating properties by applying AC magnetic field, *Materials Research Bulletin* **40**, 2005, pp.1126-1135.
- (3) T. Maehara, K. Konishi, T. Kamimori, H. Aono, H. Hirazawa, T. Naohara, S. Nomura, H. Kikkawa, Y. Watanabe, and K. Kawachi, Selection of Ferrite Powder for Thermal Coagulation Therapy with Alternating Magnetic Field, *J. Mater. Sci.*, **40**(1), 2005, pp.135-138.
- (4) Yingying Zhou, Wancheng Zhou, Rong Li, Yang Mu, Yuchang Qing, Enhanced antioxidation and electromagnetic properties of Co-coated flaky carbonyl iron particles prepared by electroless plating, *Journal of Alloys and Compounds*, **637**, 15, 2015, pp.10-15.
- (5) H. Aono, H. Hirazawa, T. Ochi, T. Naohara, K. Mori, Y. Hattori, T. Maehara, H. Kikkawa, and Y. Watanabe, Synthesis of Fine $Mg_{1-x}Ca_xFe_2O_4$ Ferrite Powder Having High Heat Ability under AC Magnetic Field, *Chem. Lett.*, **34**(4), 2005, pp.482-483.