

交流磁場中で著しく発熱するガーネット型フェライト微粒子の最適化

Optimization of garnet type ferrite powder having high heat generation ability in AC magnetic field

新居浜工業高等専門学校環境材料工学科 助教 平澤 英之

Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology,
Niihama College, Hideyuki Hirazawa

要旨

磁性微粒子材料を生体内で自己発熱させ、腫瘍部位を加熱壊死させる『交流磁場焼灼治療』を実用化するため、交流磁場中で著しく発熱する磁性ナノ粒子が求められている。これまでの研究から、逆共沈法で作製したガーネット系 $Y_3Fe_5O_{12}$ フェライトは、交流磁場中で優れた発熱能力を示すことを確認しているが、本研究により La を微量添加した $Y_3Fe_5O_{12}$ は発熱能力が著しく向上する事を発見した。また、ビーズミル粉碎を行ない微粒子化した La 添加型 $Y_3Fe_5O_{12}$ フェライトの発熱能力は、粉碎前と比較してさらに向上しており、これは微粒子化に伴う単磁区粒子の形成とネール緩和による影響であると考えられる。

1. はじめに

現在、生体内に投与したフェライト磁性材料を交流磁場により自己発熱させ、がん腫瘍を加熱壊死させる『交流磁場焼灼法』が提案されている。本治療法では、磁性材料をリポソームで包埋しがんへの標的指向性を持たせた抗体を付与することを想定しており、生体内に投与された磁性材料はがん腫瘍部位に選択的に留置される (Drug Delivery System)。そこで、腫瘍部位に交流磁場を印加することで磁性材料は約 42.5°C 以上まで発熱し、腫瘍部を効果的に凝固壊死させることができると考えられる。また、一度加熱された腫瘍部には HSP (ヒートショックプロテイン) が発現することが分かっており、これによりがんに対する免疫能が著しく向上する事が明らかになってきている。そこで、本治療技術の実用化のため、優れた発熱能を有する磁性微粒子材料の開発が切望されている。

一般的に、交流磁場によるフェライトの発熱はヒステリシス損失が強く影響すると考えられており、材料のヒステリシス損失を増大させることで発熱能力は向上すると考えられる [1]。そこで本研究では、ガーネット系フェライトの

中で最も高い発熱能力を有する $Y_3Fe_5O_{12}$ について [2]、フェライトへの微量添加が磁気的特性を向上させると報告されている La^{3+} を添加したフェライト粉末を作製し [3]、その交流磁場中での発熱挙動について検討を行った。また、最大の発熱特性を示した La 添加型 $Y_3Fe_5O_{12}$ について、ビーズミル粉碎による微粒子化を行い、発熱能力の向上と最適化を行なった。

2. 実験方法

La 添加型ガーネット系フェライトの作製には、出発材料として $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ を用いた逆共沈法により前駆体粉末の作製を行った。添加する材料である $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ は、得られる $Y_3Fe_5O_{12}$ 1mol に対して La^{3+} が、0- 0.50mol% 添加されるよう計算し秤量した。原料は全て純水中に溶解させ、湯浴上で 80°C 以上に加熱した NaOH 水溶液 (6mol/l, 200ml) 中に滴下を行った。得られた沈殿物は、pH が 8 以下になるまで純水により洗浄濾過を行い、乾燥機にて乾燥させた。得られた前駆体粉末は、 $600 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ の各温度で 1h 焼成を行い、フェライト

の作製を行った。

発熱能力の優れた La 添加型 $Y_3Fe_5O_{12}$ について、遊星型ビーズミル (FRITSCH:premium line P-7) を使用し、試料の微粒子化を行なった。粉碎は溶媒にエタノールを用いた湿式粉碎とし、 ZrO_2 製粉碎容器 (45cc) 中に試料粉末 5g を入れ、1000rpm で粉碎を行った。粉碎に使用したジルコニアビーズは、 $\phi=0.1mm$ 或いは $0.3mm$ のものを用い、粉碎時間の異なる試料をそれぞれ作製することで、粒子径と発熱能力の関係を調べた。得られた粉末試料について、Cu- $k\alpha$ を X 線源とする粉末 X 線回折測定、ヒステリシス損失測定、交流磁場中での加温実験等のキャラクタリゼーションを行った。交流磁場による発熱実験は、試料粉末を 1.0g とし、周波数 370kHz、磁場強度 1.77kA/m の条件で 20 分間交流磁場を印加させた際の上昇温度を、放射温度計により測定した。

3. 実験結果

3.1 逆共沈法による La 添加型 $Y_3Fe_5O_{12}$

Fig.1 に、逆共沈法により作製した、La を全く添加させていない $Y_3Fe_5O_{12}$ の焼成温度と交流磁場中での加温実験結果を示す。熱重量測定結果 (TGA) より、 $Y_3Fe_5O_{12}$ 前駆体粉末は

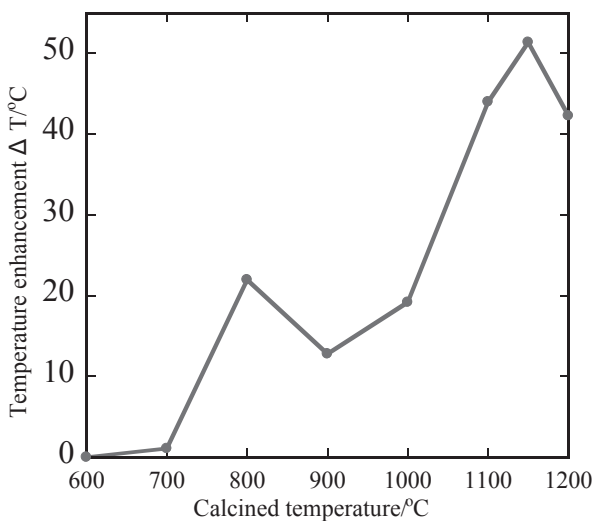


Fig.1 Relationship between calcined temperature and temperature enhancement (ΔT) for $Y_3Fe_5O_{12}$ powder in AC magnetic field.

600°C 以上の焼成で重量減少が終了しており、XRD 結果からフェライトの生成が確認されたため (図は示さず)、発熱実験結果は焼成温度が 600°C 以上の試料についてプロットした。グラフより、600°C で焼成した $Y_3Fe_5O_{12}$ について交流磁場を 20 分間印加した際の室温からの上昇温度 (ΔT) は 0°C であり、全く発熱は起こらなかった。しかし、焼成温度の上昇に伴い発熱特性は向上しており、特に 1150°C で焼成した試料の発熱特性は最大の値 ($\Delta T=51.4^\circ C$) を示した。これは、XRD 結果より 1000°C 以下の焼成では $Y_3Fe_5O_{12}$ に加え Fe_2O_3 を多く含んでおり、1100°C 以上の焼成により $Y_3Fe_5O_{12}$ のほぼ単相を形成したことから、発熱能力の無い Fe_2O_3 相の影響であると考えられる。これらの結果から、La 添加型 $Y_3Fe_5O_{12}$ は 1100°C 以上で焼成し作製することとした。

Fig.2 には、1150°C で焼成した La 添加型 $Y_3Fe_5O_{12}$ の XRD 結果を示す。グラフより、全ての La^{3+} 添加型試料において、微量の Fe_2O_3 ピークが見られたが、ほぼ $Y_3Fe_5O_{12}$ の単相が得られた。今回作製した試料中、最も多く La^{3+} を添加した $X=0.50mol$ の試料において、 La^{3+} を含む化合物のピークは確認できなかったことから、 La^{3+} は非晶質として粒界に存在しているか、 Fe_2O_3 の Fe と置換し、オルソフェライ

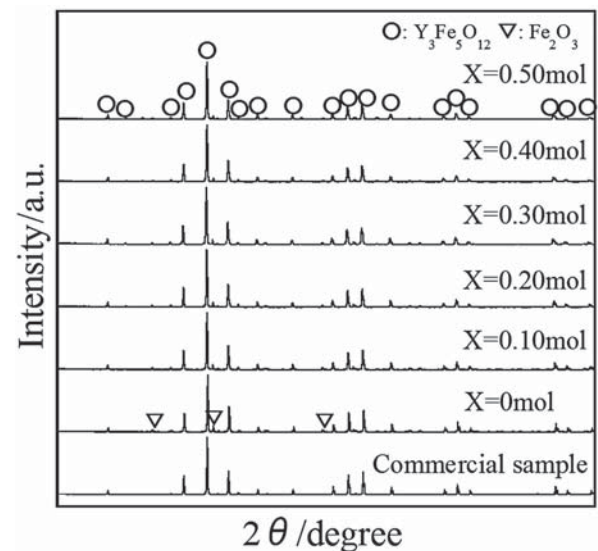


Fig.2 XRD results for La^{3+} Xmol added $Y_3Fe_5O_{12}$ powder prepared by reverse coprecipitation method and calcined at 1150°C.

ト LaFeO_3 を形成した、或いは $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 中に置換したと考えられるが、 La^{3+} 添加に伴うピークシフトは確認できず、格子定数に変化は見られなかった。

Fig.3には、La を 0~0.50mol 添加し 1150°C で焼成した $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 粉末試料について、20 分間交流磁場を印加した際の上昇温度 (ΔT) を示す。グラフより、 La^{3+} の添加量が増加するにつれ、試料の発熱能力は大きく向上する傾向が見られた。特に、 La^{3+} を 0.3mol% 添加した試料は $\Delta T=101^\circ\text{C}$ と今回作製した中で最も高い温度上昇を示した。しかし、 La^{3+} を 0.3mol% 以上添加した試料の発熱能力は低下した。このことから、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ への La^{3+} 微量添加は、交流磁場による発熱能力を大きく向上させる効果があることがわかった。そこでこの発熱能力が大きく向上した理由について、ヒステリシス損失・渦電流損失・ネール緩和・ブラウン緩和にそれぞれ着目し、ヒステリシス損失の測定、周波数を変化させた発熱実験を行なったが、明らかにすることはできなかった。

3.2 La 0.30mol 添加型 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の微粒子化

Fig.4 は、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ に La^{3+} を 0.30mol 添加し、1150°C で焼成した試料について、ビーズミル粉碎を行なった試料の XRD 結果を示す。粉碎に

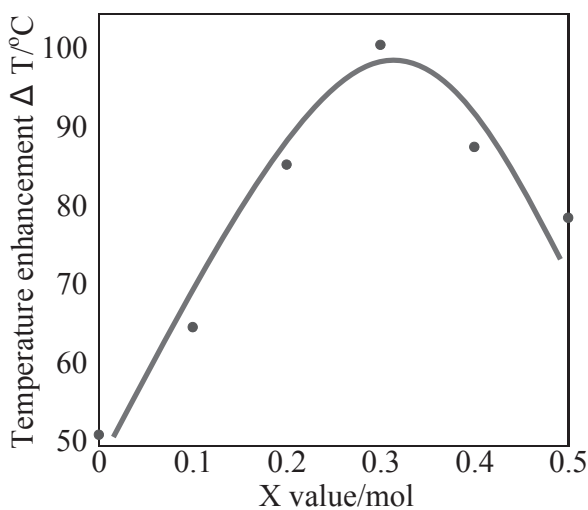


Fig.3 Temperature enhancement for La^{3+} Xmol added $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ powder in an AC magnetic field. All samples were calcined at 1150°C.

は、0.1mmφの ZrO_2 ビーズを用い、0min - 300min 粉碎を行なった結果をそれぞれ示している。粉碎を行っていない 0min の試料と比較し、粉碎を行なった全ての試料にはほぼ同様のピークのみが確認でき、ビーズミル粉碎に伴う不純物相の出現は見られなかった。またグラフより、粉碎時間の増加に伴いピークがブロードになっていることが分かり、粉碎により微粒子化が進んでいると考えられる。

Fig.5には、ビーズミル粉碎を行なった La0.30mol 添加型 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ フェライトについて、BET法により求めた表面積から粒子が完全な球であると仮定し計算により求めた粒子径をプロットしている。また、300min 粉碎を行なった試料について、FE-SEMにより観察した画像をグラフ内に挿入した。粉碎を行なう前の $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の粒子径は焼成により粒成長がおこっており、802nm と大きい値を示した。しかし、粉碎時間の増大に伴い、粒子径は急激に減少しており、最も低い値を示したのは 300min の粉碎を行なった試料（粒子径 30.6nm）であった。また、FE-SEMによる観察結果からも、ほぼ均一な粒子が確認でき、ビーズミルによる粉碎は $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ フェライトのナノ粒子化に効果的であることがわかった。

Fig.6 は、La を 0.30mol 添加した $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

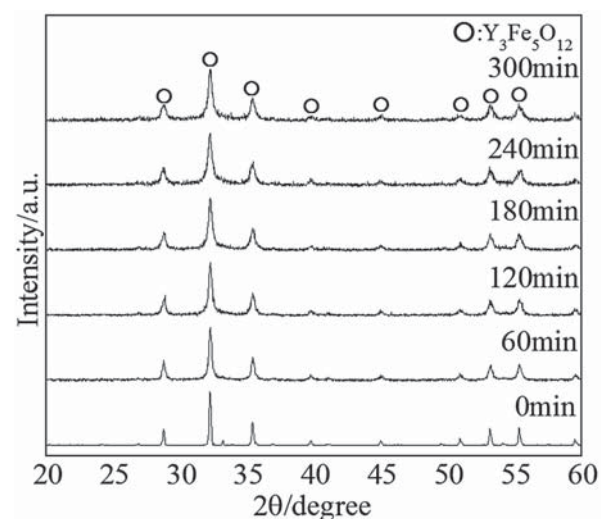


Fig.4 XRD results for $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ with added 0.3mol La^{3+} ferrite prepared by bead-milling. The milling time was indicated into the figure.

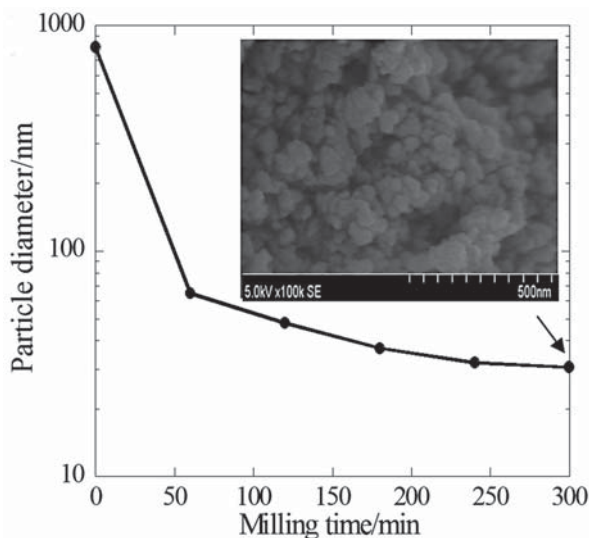


Fig.5 Relationship between the milling time and particle diameter for $Y_3Fe_5O_{12}$ with addition of La 0.3mol calculated from BET method.

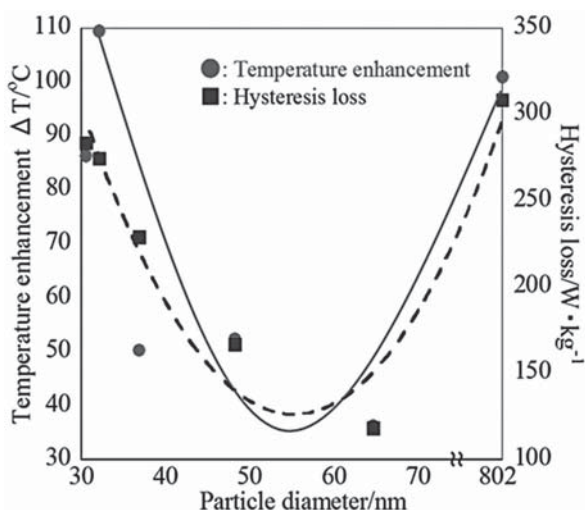


Fig.6 Relationship between the temperature enhancement, hysteresis loss, and particle diameter for La 0.3mol added $Y_3Fe_5O_{12}$ prepared using bead milling.

の粒子径と交流磁場中の発熱特性、および交流磁場中のヒステリシス損失の測定結果を示す。ビーズミル粉砕を行なった試料の発熱特性は、粒子径 35nm 程度までは低下している傾向が見られたが、35nm 以下まで粉砕を行なった試料では、発熱特性が急激に向上していることが分かった。特に、粒子径が 32.13nm である 240min 粉砕試料では、粉砕前よりも発熱能力が向上しており、今回作製したフェライトの中

で最大の発熱能力 ($\Delta T=109.5$) を示した。また、ヒステリシス損失についても発熱実験とほぼ同様の傾向を示しており、粒子径 35nm 程度までは粉砕前と比較してヒステリシス損失は低下したが、35nm 以下では再びヒステリシス損失が増大していることがわかった。一般的に、交流磁場中のフェライトの発熱は、ヒステリシス損失に起因すると考えられている。今回作製したフェライト微粒子は、微粒子化に伴い保磁力の最大となる単磁区粒子を形成し、ヒステリシス損失が増大したことにより、発熱能力が向上したと考えられる。しかし、ヒステリシス損失測定結果から、240min 粉砕試料のヒステリシス損失は、粉砕前より低い値を示したにもかかわらず、発熱能力は高い値を示した。このことから、240min 粉砕試料については、ヒステリシス損失の影響に加え、異なる他の要因により発熱能力が向上したと考えられる。

交番磁界中の微粒子材料の発熱要因としては、ネール緩和が報告されている [4]。ネール緩和は、磁気モーメントが結晶中で回転し外磁界に追従しようとするときに生じる損失であり、これによる発熱量は緩和時間と周波数に依存する。また、緩和時間は粒子径に依存するため、粒子径と周波数の影響により発熱能力が大きく変化すると考えられている。そこで、Fig.7 には La を 0.30mol 添加し、240min 粉砕を行なった $Y_3Fe_5O_{12}$ について、周波数を変化させ発熱実験を行なった結果を示す。グラフより、周波数が 200kHz から 300kHz の発熱実験では、周波数の増加に伴い上昇温度 (ΔT) が直線的に増大している。しかし、370kHz においてのみ発熱特性が大きく向上していることから、240min 粉砕試料 (粒子径約 32.12nm) では、周波数 370kHz の条件においてネール緩和による発熱がおこったと考えられる。

4. まとめ

本研究により、 $Y_3Fe_5O_{12}$ フェライトを逆共沈法で作製し、La を微量添加することで発熱能力を大幅に向上させることができた。また、La 添加型 $Y_3Fe_5O_{12}$ をビーズミル粉砕する事に

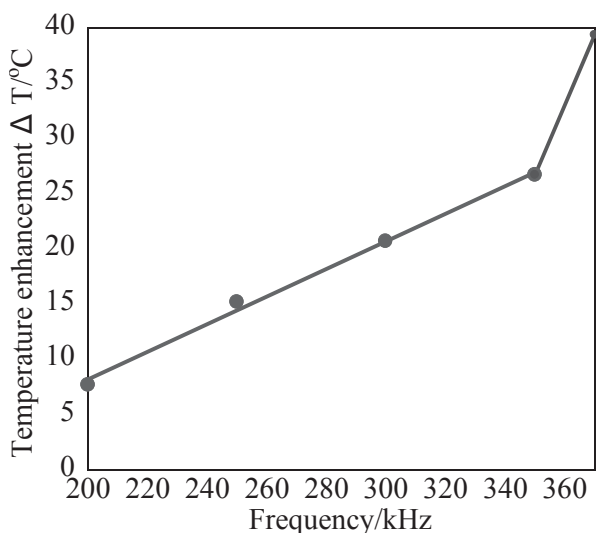


Fig.7 Temperature enhancement for fine La 0.3mol added $Y_3Fe_5O_{12}$ powder prepared by 240min milling.

より、数十ナノメートルまで微粒子化する事ができ、発熱能力もさらに向上させる事ができた。この発熱メカニズムは、ヒステリシス損失の影響に加えネール緩和の影響を受けると考えられ、発熱能力の優れた最適な $Y_3Fe_5O_{12}$ は、La を 0.3mol 添加し 240min 粉碎を行なった試料であることがわかった。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、助成いただいた公益財団法人京都技術科学センターに深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] Hiromichi Aono, Hideyuki Hirazawa, Takashi Naohara, Tsunehiro Maehara,

Hiroyuki Kikkawa, Yuji Watanabe, *Materials Research Bulletin*, Vol.40 **7**, 1126-1135 (2005).

- [2] Hiromichi Aono, Kenji Moritani, Takashi Naohara, Tsunehiro Maehara, Hideyuki Hirazawa, and Yuji Watanabe, *Materials letters*, vol.65 **10**, 1454-1456 (2011).
- [3] A.B. Gadkari, T.J. Shinde, P.N. Vasambekar, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.324 **1**, 1985-1991 (2012).
- [4] William Fuller Brown, *Physical Review*, Vol.130 **5**, 1677-1686 (1963).

研究成果発表

- 1) S. Yoshikawa, H. Hirazawa, H. Aono, T. Naohara, T. Maehara, and Y. Watanabe, High heat generation ability in an AC magnetic field of nano-sized $Y_3Fe_5O_{12}$ with Lanthanum 0.3mol% added powder prepared by bead-milling, *Proc. of the 27th International microprocesses and nanotechnology conference*, 6p-7-106 (2014).
- 2) K. Naganuma, H. Hirazawa, H. Aono, T. Naohara, T. Maehara, and Y. Watanabe, Heat generation properties in AC magnetic field for fine $MgAl_xFe_{2-x}O_4$ ferrite powder prepared by beads milling, *Proc. of the 27th International microprocesses and nanotechnology conference*, 6p-7-47 (2014).