

〈一般研究課題〉 ナノ磁性を利用した
有機無機複合マイクロ粒子作製
助成研究者 名古屋大学 岡 智絵美



ナノ磁性を利用した
有機無機複合マイクロ粒子作製
岡 智絵美
(名古屋大学)

Manufacturing of Organic-Inorganic Composite Microparticles
Using Magnetic Nanoparticles

Chiemi Oka
(Nagoya University)

Abstract :

The heating of magnetic nanoparticles under an alternating magnetic field has attracted attention for magnetic hyperthermia and drug delivery systems for cancer treatment. We propose using the heating to create organic-inorganic composite microparticles composed of thermosetting resin and magnetic nanoparticles. By dispersing magnetic iron-oxide nanoparticles in uncured polyfurfuryl alcohol (PFA) and exposing them to an alternating magnetic field, the nanoparticles' heating induces the curing of PFA, forming microscale composites. To improve acid resistance, because the acid is used as a catalyst for PFA curing, the iron-oxide nanoparticles were coated with silica before the composite manufacturing. SEM and SEM-EDX analyses confirmed the formation and structure of the composites, showing the presence of iron-oxide nanoparticles within the PFA matrix. This study demonstrates the feasibility of using magnetic nanoparticle-induced heating to create thermosetting resin composites, potentially expanding the applications of magnetic nanoparticles in material science. We also investigated the temperature dependence of agglomeration systems of interacting single-domain magnetic nanoparticles. Our study used electron spin resonance (ESR) experiments to measure how temperature-induced changes in the agglomerate state affect the peak-to-peak width of ESR spectra (H_{pp}) and validated these observations through simulations. Our research shows that the temperature at which magnetic iron-oxide nanoparticles

are completely dispersed probably corresponds to the point where the temperature dependence of H_{pp} disappears.

1. はじめに

磁性ナノ粒子は交流磁場下で発熱する特性を有している [1]. この発熱特性は、がん磁気温熱療法やドラッグデリバリーシステムなど、がん治療分野で注目されており、20年前から盛んに研究が進められている。本研究課題では、この磁性ナノ粒子の発熱特性を、がん治療分野ではなく、マイクロスケールの材料創製、具体的には、磁性活性炭粒子作製に応用可能な、有機無機複合マイクロ粒子作製に応用することを考えた。

磁性活性炭粒子は磁気分離回収が可能であり、水中や排ガス中の有害物質吸着に利用可能である。実際に、粒子径10 μm の磁性活性炭粒子を火力発電ボイラーで排出される水銀回収に利用する例が報告されている [2]. 磁性活性炭粒子は主に、植物由来活性炭の吸着サイトに磁性粒子を吸着させ作製されるが、この手法は吸着サイトを消費するため、活性炭の吸着性能は低下する [3]. 熱硬化性石油由来樹脂中に磁性粒子をあらかじめ混合し活性炭化することで、磁性付与に吸着サイトを使用しない磁性活性炭粒子作製も報告されているが、石油由来樹脂を使用すると炭化賦活化時の二酸化炭素排出が問題となる [4]. また、硬化した樹脂をマイクロスケールまで粉碎する必要もある。

そこで本研究課題では、活性炭応用実績報告のある植物由来熱硬化性樹脂、ポリフルフリルアルコール (PFA) [5] に着目し、磁性付与に吸着サイトを使用せず作製後の粉碎処理の不要な、磁性活性炭粒子作製に応用可能なPFA/磁性ナノ粒子複合マイクロ粒子を、磁性ナノ粒子の発熱特性を利用し作製することを考えた。本研究課題ではこの、磁性ナノ粒子の磁気発熱特性を利用した、PFA/磁性ナノ粒子からなる有機無機複合マイクロ粒子作製の確立を目指し実験を進めた。

また、本研究課題では温度変化に伴う磁性ナノ粒子の凝集状態変化の解明にも取り組んだ。有機無機複合マイクロ粒子作製では、磁性ナノ粒子の交流磁場下での発熱を利用し熱硬化樹脂PFAを硬化させる。したがって、磁性ナノ粒子の発熱量、凝集状態により得られる複合マイクロ粒子構造は大きく変化すると考えられる。さらに、磁性ナノ粒子の発熱量自体も凝集状態 (粒子間磁氣的相互作用の大きさ) に大きく左右される。磁性ナノ粒子は基本的に凝集しやすいものであり、分散処理を施していない磁性ナノ粒子は分散液中で少なくとも数100 nm程度の凝集体を形成して存在している。その凝集体は温度上昇に伴い崩壊する可能性が先行研究で報告されている [6]. しかし、先行研究はダイマーの崩壊に関する考察のみであり、3個以上の凝集体に関しての考察はない。

そこで、本研究課題では、磁性ナノ粒子の交流磁場下における磁気発熱特性を利用した有機無機複合マイクロ粒子作製の構造制御検討に向け、磁性ナノ粒子の凝集/分散温度依存性の解明にも着手した。

2. 有機無機複合マイクロ粒子作製

2.1 実験方法

図1に、磁性ナノ粒子の交流磁場下における発熱を利用したPFAと磁性ナノ粒子からなる有機無機複合マイクロ粒子の作製方法概略を示す。まず、未硬化PFA溶液にPFAの硬化反応の触媒であ

る有機酸と磁性ナノ粒子を混合する。そして、この溶液に交流磁場を印加する。交流磁場を印加すると磁性ナノ粒子は発熱する。この磁性ナノ粒子の発熱により、高温である磁性ナノ粒子表面で優先的にPFAの硬化反応が進行する。これにより、交流磁場をOFFし磁気分離による洗浄を行えば、PFAと磁性ナノ粒子の複合粒子が得られる。そのサイズは交流磁場印加時間で制御可能と期待できる。

本研究課題では、磁性ナノ粒子として、安価で合成の容易な磁性酸化鉄ナノ粒子を用いた。磁性酸化鉄ナノ粒子は、塩化鉄と水酸化ナトリウムを用いた共沈法により合成したものを用いた。その粒子径は6-10 nm程度である。交流磁場の条件は、励磁周波数2 MHz、磁場強度50 Oeを用いた。

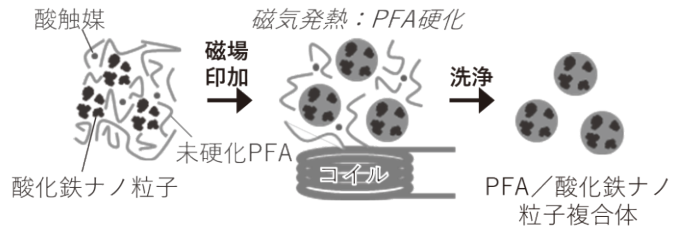


図1. PFAと磁性酸化鉄ナノ粒子からなる有機無機複合マイクロ粒子の作製方法概略

PFAは酸触媒存在下で100℃、1時間で硬化する。したがって、未硬化PFA溶液には酸化鉄ナノ粒子とともに酸触媒も添加する。しかし、酸化鉄ナノ粒子は酸に溶解する。そこで、酸化鉄ナノ粒子の酸触媒存在下での溶解を抑制するため、酸化鉄ナノ粒子のシリカ被覆を施してから有機無機複合マイクロ粒子作製に使用した。シリカ被覆は、テトラエトキシシランを用いて実施した。

酸化鉄ナノ粒子のシリカ被覆の確認は透過型電子顕微鏡 (TEM) で行い、シリカ被覆による酸耐性向上の確認は、酸化鉄ナノ粒子換算10 mgのシリカ被覆酸化鉄ナノ粒子と未被覆酸化鉄ナノ粒子を1.5 M硝酸中で1時間放置した際の酸化鉄ナノ粒子の溶出量から評価した。酸化鉄ナノ粒子の溶出量は、誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES) を用いて、溶出した鉄イオン量を測定し定量した。得られたPFA/酸化鉄ナノ粒子複合マイクロ粒子の構造は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い評価した。複合マイクロ粒子中の酸化鉄ナノ粒子の位置を考察するため、エネルギー分散型蛍光X線分光法 (EDX) による元素マッピングも実施した。

2.2 実験結果

図2に、シリカ被覆前後の酸化鉄ナノ粒子のTEM画像を示す。TEM画像から、シリカ被覆処理後、粒子径6-10 nm程度の酸化鉄ナノ粒子が膜厚4-8 nm程度のシリカに被覆されている、シリカ被覆酸化鉄ナノ粒子が得られていることがわかる。このシリカ被覆酸化鉄ナノ粒子と未被覆酸化鉄ナノ

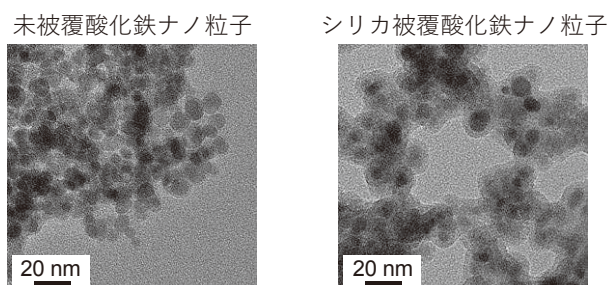


図2. 未被覆酸化鉄ナノ粒子とシリカ被覆酸化鉄ナノ粒子のTEM画像

粒子の酸耐性を調べたところ、シリカ被覆により1.5 M硝酸中での酸化鉄ナノ粒子の溶出が、未被覆酸化鉄ナノ粒子の4.3%に減少することが確認できた。したがって、シリカ被覆により酸耐性が向上したことが確認できた。

このシリカ被覆酸化鉄ナノ粒子を用い作製した、PFA/酸化鉄ナノ粒子複合マイクロ粒子のSEM画像とSEM-EDX画像を図3に示す。未硬化PFA溶液中のシリカ被覆酸化鉄ナノ粒子濃度は1

wt%とした。同様の磁場条件で、磁性ナノ粒子を添加せずにPFAに磁場印加をした場合、花状構造の粒子が得られることがわかっている。この花状構造は未硬化PFAに起因するものと考えられ、花状構造をもつ粒子は架橋されていないPFAが凝集し形成されたものと考えられる。一方で、酸化鉄ナノ粒子を添加した時に得られた粒子は、花状構造のないマイクロ粒子であった。酸化鉄ナノ粒子を添加した試料では花状構造粒子は観察されなかったことから、酸化鉄ナノ粒子の交流磁場下における発熱によりPFAの硬化が進行し、複合マイクロ粒子が形成されたと確認できた。実際に、

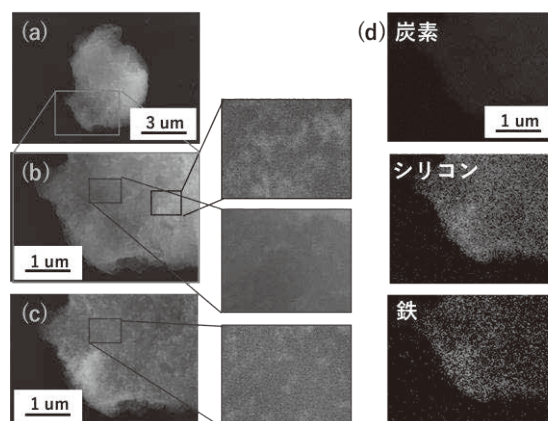


図3. PFA/酸化鉄ナノ粒子複合マイクロ粒子の (a),(b) 二次電子画像, (c) 反射電子画像, (d) SEM-EDXマッピング画像

SEM-EDXでは観察された粒子全体に、PFA由来である炭素と、シリカ被覆酸化鉄由来であるシリコンと鉄が検出されており、観察されたマイクロ粒子がPFA/酸化鉄ナノ粒子複合マイクロ粒子だとわかる。

図3(b),(c)に示したのは、図3(a)に示した複合マイクロ粒子の高倍率の二次電子画像と反射電子画像である。二次電子画像で複合体表面にナノスケールの粒状形状が鮮明に観察されることから、酸化鉄ナノ粒子が複合マイクロ粒子表面に存在していることがわかる。また、二次電子画像で粒状形状が観察されない箇所でも、反射電子画像では粒状形状が観察されることから、酸化鉄ナノ粒子は複合マイクロ粒子表面だけでなく、複合マイクロ粒子内部にも存在しているとわかった。反射電子画像では二次電子画像よりも、深い位置の情報を取得できる。このことから、酸化鉄ナノ粒子の交流磁場下における磁気発熱を利用した、酸化鉄ナノ粒子が表面と内部に存在するPFA/酸化鉄ナノ粒子複合マイクロ粒子形成が確認できた。

3. 磁性ナノ粒子の凝集/分散温度依存性の解明

3.1 ESR測定

磁性ナノ粒子として粒子径12 nmの酸化鉄ナノ粒子を用い、融点約280 K、350 Kの2種類のパラフィンを用いて酸化鉄ナノ粒子分散試料Sample (a), (b)を調製した。酸化鉄ナノ粒子濃度は63 μ g/mLである。この酸化鉄ナノ粒子分散試料のESRスペクトルのピーク幅(Hpp)の温度依存性を評価した。測定から、Sample (a)およびSample (b)がともに固体状態である200-280 Kでは、Hppは同様に減少していき、Sample (a)の融点を超える280 K以上では、Sample (a)のHppがSample (b)を下回ることがわかった。これは、融解により粒子が動き始め、分散状態への推移、つまり平均粒子間距離増加が起こったためと考える。この温度上昇に伴う粒子分散状態の変化とHppの関係を明らかにするため、シミュレーションを用い考察を行った。

3.2 粒子分布、凝集体数計算

古典的な単磁区モデルに基づくモンテカルロ・シミュレーションにより、粒子間相互作用エネルギーの総和が極小となる酸化鉄ナノ粒子分布を、各温度で計算した。外部磁場条件はx軸方向に100

A/mとした。計算で得られた酸化鉄ナノ粒子分布から、各温度における平均粒子間距離(中心-中心間)、酸化鉄ナノ粒子凝集体と単一酸化鉄ナノ粒子の数の比(Agglomerates/ monomers)を算出した。ここでは粒子間距離15 nm以下となる酸化鉄ナノ粒子の集合を凝集体と判断した。そして、温度上昇に伴い平均粒子間距離は増加し凝集体数は減少することを確認した。

3.3 粒子間距離, Hpp, 温度の相関考察

粒子間距離13, 14, 25, 73 nm (分布計算温度300, 320, 380, 400 K)の酸化鉄ナノ粒子分布計算結果を用い、ESR測定時と同様に直流磁場とマイクロ波(交流磁場)が存在する条件の計算を行い、酸化鉄ナノ粒子分布(粒子間距離), Hpp, 温度の関係を調べた。酸化鉄ナノ粒子上の格子を電子スピンの集合体であるマクロスピンとして扱い、Maxwell方程式による磁場計算, Landau-Lifshitz-Gilbert方程式によるスピン挙動計算の練成により計算を実施した。計算の結果、直流磁場(z軸方向)の増加に伴い、スピンの基底→励起→基底状態へと推移するような挙動が観察され、ESR測定におけるマイクロ波吸収と同様の挙動が観察された。本研究では、励起状態から基底状態に戻る際の過程に着目し、スピンの横磁化(x, y軸方向の磁化)が減少していく速度(横磁化減衰率 β)を算出した。 β はHppと比例関係があると予想される。

結果として、粒子間距離13, 14 nmでは、温度上昇に伴う β の減少がみられ、距離25, 73 nmでは明確な温度依存性はみられなかった(図4)。前者が凝集体状態、後者が分散状態に対応すると考えられる。図4から、温度上昇および粒子間距離増加により β (Hpp)は減少し、その後、分散状態への推移が完了すると、温度依存性が無くなると予想される。これは、Hppが温度上昇とともに減少していき、440 K付近で飽和する様子、および低粘度環境であり粒子間距離が大きいと予想されるSample (a)のHppがSample (b)よりも小さい事と一致している。したがって、酸化鉄ナノ粒子の凝集体状態から分散状態への推移がHppの温度依存性変化と相関する可能性を明らかにした。本成果は、Alexandria Engineering Journalに投稿され公開されている[7]。

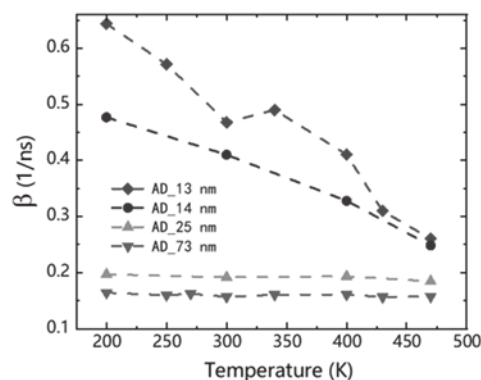


図4. 酸化鉄ナノ粒子間平均距離と横磁化減衰率 β の温度依存性

4. まとめ

本研究課題では、活性炭応用実績のある植物由来熱硬化性樹脂PFAに着目し、磁性付与に吸着サイトを使用せず作製後の粉碎処理の不要な、磁性活性炭粒子作製に应用可能なPFA/磁性ナノ粒子複合マイクロ粒子を、磁性ナノ粒子の発熱特性を利用し作製することを考えた。そして、磁性ナノ粒子の磁気発熱特性を利用した、PFA/磁性ナノ粒子からなる有機無機複合マイクロ粒子作製の確立を目指し実験を進め、PFAとシリカ被覆酸化鉄ナノ粒子を用い複合マイクロ粒子作製を実施し、その形成を確認した。このことから、提案する磁性ナノ粒子の発熱を利用した熱硬化性樹脂/磁性ナノ粒子複合マイクロ粒子作製が可能であることが確認できた。また、酸化鉄ナノ粒子の凝集/分散温度依存性を明らかにするため、Hppの温度依存性を調べ、その傾向をシミュレーションを用い考察した。そして、酸化鉄ナノ粒子凝集体状態から分散状態への推移がHppの温度依存性変

化と相関する可能性を明らかにした。今後は引き続き、磁性ナノ粒子の発熱特性温度依存性解明の観点も含めて、複合マイクロ粒子の構造制御を進め、磁性活性炭応用に向けた取り組みを進めていく。

謝辞

本研究課題は、名古屋工業大学産学官金連携機構設備共用部門、名古屋大学低温プラズマ科学研究センター、超高压電子顕微鏡施設、大学院工学研究科共用化委員会の共用設備を利用し実施された。また、治具作製などは名古屋大学工学研究科・工学部技術部の協力を得た。

参考文献

- [1] R.E. Rosensweig, Heating magnetic fluid with alternating magnetic field, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 252, 370-371 (2002)
- [2] W. Yang et al, Ion exchange resin derived magnetic activated carbon as recyclable and regenerable adsorbent for removal of mercury from flue gases, *Journal of the Energy Institute*, 97, 225 (2021)
- [3] 三浦大介, 磁性吸着剤と超電導高勾配磁気分離を用いた高度浄水処理の検討, *超電導 Web21*, 2014年5月号
- [4] S. Nijpanich et al., Synthesis of magnetic activated carbon based on a magnetite/butyl glycidyl ether-diluted bisphenol a/diethylenetriamine epoxy resin system, *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 10, 843 (2018)
- [5] 松本泰宏 他, フルフルアルコール樹脂粒子の開発, *ネットワークポリマー*, 34, 122-127 (2013)
- [6] A.L. Tronconi et al., Electron paramagnetic resonance study of ionic water-based manganese ferrite ferrofluids, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 122, 90-92 (1993)
- [7] B. Cheng et al., Insights into thermally-induced disruption of magnetic-nanoparticle agglomerates, *Alexandria Engineering Journal*, 96, 72-81 (2024)