

# 修士論文

平成 30 年度

## 共沈法による FeZn-M 系磁性微粒子の作製 及び特性評価

三重大学大学院 工学研究科 博士前期課程

機械工学専攻

生体システム工学研究室

飯田 亜子

# 目次

1 緒言	・・・1
2 理論	・・・3
2.1 磁性流体の理論	・・・8
2.2 コロイドの基礎理論	・・・8
3 試料作製	・・・17
3.1 材料設計	・・・17
3.2 試料作製	・・・19
3.3 合成条件の設定	・・・21
4 評価方法	・・・29
4.1 磁気測定	・・・29
4.2 組成分析	・・・29
4.3 粒子観察	・・・30
5 結果	・・・37
5.1 Zn 複合磁性流体の磁気特性評価	・・・37
5.2 FeZn-M 系磁性微粒子の磁気特性評価	・・・42
6 考察	・・・51
7 結言	・・・53
参考文献	・・・55
謝辞	・・・56

# 1. 緒言

ナノサイズの微粒子あるいは液滴が、溶媒である液体中に均一に分散しているものをナノコロイド溶液と呼ぶ。なかでも磁性流体 (magnetic fluid) とは、コア材に磁性を有する微粒子を用い、その表面に界面活性剤の一種である分散剤を被覆させることによってコロイドを形成させ、液体中に分散させたものである。磁性流体は流体としての流動性と、磁場に応答するという磁性体としての物理的性質を併せ持つ複合材料である。他にも熱伝導率が高いといった特徴や、印加磁場を変化させることにより見かけの粘度や比重が変化する性質を有している。そのため一般に工業分野において広く応用されており、乗用車等のダンパーやハードディスクの防塵シール、音響スピーカーの放熱材などに用いられている。一方で、磁性流体は医療分野へも応用されている。生体材料として使用する磁性流体は生体親和性の高い素材で作製する必要がある。磁性微粒子として用いられる鉄について、体内の鉄の量は成人男性で約3g、女性で2.5gといわれている。その内の60%はヘモグロビンとして血液に利用され、30%は貯蔵鉄として肝臓などで貯蔵されている。生体親和性に優れた磁性流体は実際に核磁気共鳴画像法 (Magnetic Resonance Imaging : MRI) 用の肝特異性造影剤として実用化されている。また、磁性流体のさらなる応用範囲の拡大として、磁気誘導により磁性流体に付加させた薬剤を目標とする患部へ運搬させ、効率的に薬物投与を行う薬剤運搬システム (Drug Delivery System : DDS) や電磁場中における磁性微粒子の発熱を利用した温熱療法 (Hyperthermia) などへの応用が期待されている。

当研究室では磁性流体の生体材料としての応用の拡大を目的とした研究が行われてきた。具体的には「単位質量当たりの磁力の向上」「毛血管および体内滞留性の延長」といったものが挙げられる。磁性流体の「単位質量当たりの磁力の向上」のためには、「構成材料の検討」や「合成条件の検討」という手法がとられてきた。従来ではコア磁性微粒子には酸化鉄、分散剤には糖が用いられてきたが、コアに異なる金属を付加したり分散剤に水溶性高分子を用いたりすることにより磁力の向上がみられた。磁性流体作製時の温度条件やpH条件が磁化に影響を与えることも分かっている。また、「毛血管内滞留性の延長」のためには、材料表面に対して合成高分子であるポリエチレングリコール (PolyEthylene Glycol, PEG) 誘導体によるコーティングを施す手法が汎用されている。材料表面に水和層が形成されることで臓器貪食細胞からのステルス化を図ることができる。

本研究においても磁性流体の応用範囲の拡大を目的とし、実験 I では磁性流体の「単位質量当たりの磁力の向上」のためにZn複合磁性流体の作製を行い、実験 II では「応用臓器部位範囲の拡大」のためにCu, Zn, Niの新たな金属元素を複合させたフェライト磁性微粒子を作製した。

実験 I において使用する分散剤は、官能基にカルボキシル基を持つ直鎖状の水溶性高分子で、生体に対する毒性が低いポリアクリル酸 (poly acrylic acid, 以下PAA) を採用した。

PAA被膜型磁性流体の磁気特性をさらに向上させるために、磁性微粒子生成の際にZnを複合させて試料を作製し磁気特性を評価した。同時に、試料作製方法を見直すためZnを複合した場合における試料作製前後におけるZnの組成比率の変化傾向と磁化との関係を調べた。試料作製条件は過去の研究を参考にして、金属塩混合溶液についての合成モル比を $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}=1:2$ ,  $\text{Zn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}=1:14:30$ ,  $\text{Zn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}=1:7:16$ ,  $\text{Zn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}=1:4:10$ の4条件を設定し、分散剤は分子量5000のPAAを濃度 $1.0 \times 10^{-2} \text{g/mL}$ と設定して合成時pHを9~12までの高アルカリ領域に種々変化させた試料の作製を行った。実験IIにおいて、 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子に新たにCu, Zn, Ni元素をそれぞれ複合させたフェライト磁性微粒子を作製した。鉄のみで構成された磁性流体は体内においてマクロファージなどの貪食細胞により主として肝臓と脾臓に蓄積されるが、含まれる金属によって異なる部位や臓器にも取り込まれる可能性が示唆されているため、CuやZnのような従来と異なる元素を用いることにより、新たな臓器等で効果を発揮する可能性を持つ磁性微粒子を作製することを目的とした。さらにCuは体内では微量金属作用を持つ元素として知られ消炎効果を発揮する可能性が指摘されており、セルロプラスミン (ceruloplasmin), モノアミン酸化酵素 (monoamine oxidase) などの銅たん白質、銅酵素の構成成分として存在し、鉄とともに造血機能に関与する。またZnは味覚障害、貧血、皮膚炎、口内炎、脱毛症、難治性の褥瘡 (じょくそう、床ずれ) などの防止効果が知られている。

これらの実験により磁性流体の応用臓器範囲の拡大に繋がる、磁化の高い磁性流体及び新たな薬剤効果が期待できる磁性微粒子を作製し磁気特性を評価した。

## 2. 理論

磁性流体の最大の特徴は、液体としての流動性を備えるにも関わらず外部磁場に応答することであり、このような特異的性質を利用した例としてサスペンションやシール材といった工業用途に対する応用がみられる<sup>1)</sup>。

磁性流体は磁性微粒子、分散剤、溶媒の三成分を構成要素としており、分散剤を被覆させた磁性体を溶媒中に均一分散させたコロイド溶液の一種である。本節では、磁性体とコロイド溶液の観点から磁性流体の基本的な物理的性質について述べる。

### 2.2.1 磁性体の理論

#### (a) 磁性

本研究で作製する磁性流体の重要な性質の一つに磁氣的性質（磁性）がある。物質の磁性は以下のように分類され、磁気モーメントを用いてそれぞれの性質が示される (Fig. 2.2.1)。

##### (i) 反磁性 (Diamagnetism)

反磁性物質では磁化率 (Magnetic susceptibility) の値は小さく、負となる。つまり外部磁場が働いたときも磁場の方向とは逆の向きに磁化される。

##### (ii) 常磁性 (Paramagnetism)

外部磁場がないとき、磁気モーメントの配向は熱運動のために無秩序となり互いに打ち消しあい全体としてみると磁化を示さない。外部磁場が作用するときは全体として磁場の方向に磁化される。

##### (iii) フェロ磁性 (Ferromagnetism)

フェロ磁性体では物質中の磁気モーメントが平行に並んでおり、原子の磁気モーメントが互いに強く相互作用して、外部磁場がない場合でも自発的に並んでいる。

##### (iv) フェリ磁性 (Ferrimagnetism)

フェロ磁性とほぼ同じ磁気特性を示すが、フェロ磁性では磁気モーメントが平行に並んでいるが、フェリ磁性では磁気モーメントが逆平行となっている。そのためフェリ磁性の磁気モーメントはその差となり生じる。

##### (v) 反強磁性 (Antiferromagnetism)

反強磁性体はフェリ磁性と同じく磁気モーメントが逆平行となって、その大きさが等しい物質である。

#### (b) 物質の磁氣的特性

##### (i) 磁石とは

常温付近の鉄材料は、その内部において Fig. 2.2.2 のように磁壁によって磁区と呼ばれる小部分が形成されている。各磁区の端は、それぞれ N 極と S 極で、Fig. 2.2.2 の矢印は、一

つの磁区の中で S 極から N 極に向けてひいてある。この Fig. 2.2.2 のように、磁区ごとに磁石の向きが異なり、Fig. 2.2.2 (a) の試料では材料の外面に磁極が現れない。Fig. 2.2.2 (a) の試料に対して外部磁場を与えると、磁壁が動き、磁区は Fig. 2.2.2 (b), (c) のように変わっていく。この過程で磁場に平行な向きの磁石をもつ磁区が増加し、同時に材料表面に磁極が現れる。こうして現れた S 極は、方向磁針の N 極を、N 極は方向磁針の S 極を引きつける。その後、外部磁場がなくなると、材料は元の Fig. 2.2.2 (a) の状態に戻ろうとするのであるが、磁壁が移動の途中で材料中の不純物や格子欠陥などにひっかかると、完全に元には戻れず、Fig. 2.2.2 (b) のような状態で止まってしまう。このときの材料の磁石の強さを残留磁化という。この材料の磁区構造を Fig. 2.2.2 (a) の状態にまで戻すには、ある強さの反対向きの磁場をかけて、磁壁を強引にもとの位置へ動かす必要がある。このときの磁場の強さを保磁力という。

### (ii) 磁化曲線

鉄材料の磁化は連続的に変化する磁場中において Fig. 2.2.3 のような挙動を示す。ここで磁化というのは、単位体積中の磁気モーメントのことである。

鉄材料に対する印加磁場が増大するにつれて、材料の磁化も増加し、①と記した曲線をたどっていく。やがて、材料の磁化は飽和磁化に達する。その後 B から連続的に磁場を減少させると、材料の磁化は①に沿ってではなく、②の曲線に沿って減少していく。したがって磁場の値がゼロになっても、材料は残留磁化  $M_r$  をもつ。さらに、逆向きの磁場を増大させていくと、保磁力  $H_c$  で材料の磁化は消滅し、さらに磁場を増大させていくと、材料の磁化は先ほどとは反対向きに飽和する。C の点から再び磁場を減少させていくと、材料の磁化は、今度は③の曲線に沿って変動する。このような曲線を磁気ヒステリシスと呼ぶ。

### (iii) 磁気モーメント

磁区の内部について局在スピン模式図を用いて考える。この模式図では各原子が磁気モーメントを持っていて、それはその原子に局在した内殻電子が担っていると考えられる。Fig. 2.2.4 の丸は、各原子に局在した内殻電子を、矢印はその磁気モーメントを表す。

材料中の内殻電子の磁気モーメントが Fig. 2.2.4 (a) のような方向を向いているとき、その材料は磁石の性質をもたない。磁区構造もないのである。それに対し、強磁性体と呼ばれる材料中ではとなりあう原子の磁気モーメントの間に互いに平行になろうとする力が作用し、大部分の磁気モーメントが Fig. 2.2.4 (b) に示したように同じ向きに揃うようになる。この Fig. 2.2.4 (b) では、他の方向を向いている磁気モーメントもあるが、大部分は上を向いている。したがって、この領域は、正味、上向きの磁石になっている。このような磁区の内部の単位体積あたりの磁気モーメントの和を自発磁化という。なお、大多数の磁気モーメントとは違う方向を向く磁気モーメントの数は、温度が下がるにつれて少なくなっていく、絶対零度では一つの磁区の中の磁気モーメントはすべて同じ方向を向いている。また、磁気モーメントを互いに平行にしようとする力を強磁性相互作用という。

## (iv) 超微粒子の単磁区構造

磁壁の両側にある原子の磁気モーメントは強磁性相互作用によって互いに平行となろうとするため、磁壁内の磁気モーメントは、徐々に向きを変えているはずである (Fig. 2.2.6). 強磁性相互作用にとってはこの向きの変更はなるべくゆっくり行われたほうが良い。そのためには、磁壁は厚いほうがよさそうだが、磁壁は厚ければよいというものでもない。それは、固体中では結晶構造の異方性を反映して、磁気モーメントの向きやすい方向（これを磁化容易軸という）と向きにくい方向があるからである。この異方性を磁気異方性という。例えば、Fig. 2.2.5において上下方向が磁化容易軸で、磁気モーメントは、上か下を向きやすいとする。すると、磁壁の中の磁気モーメントは、どれも向きたくない方向に向くことを強いられていることになる。このような磁気モーメントの数をなるべく少なくしようとすると、磁壁は薄いほうが良い。一般には磁壁の厚さというのは 100nm から、1000nm の間といわれている。

粒径が磁壁の厚さ程になると、その材料は単磁区構造と呼ばれる単一の磁区構造を持つ。

単磁区構造をとる微粒子では、その表面に N 極と S 極が現れることになる。従って超微粒子は、それ自身が一つの小さな磁石といえる。このような単磁区構造の超微粒子の保磁力は、バルクな物質より大きくなるのが期待される。実際、150 nm の超微粒子の保磁力は、2000 nm の粒子の二倍強とされる。

単磁区構造の磁性体の保磁力が大きいのは、自発磁化の反転が粒子内の磁気モーメントの一斉回転によって起こるからである。反転する前も後も、自発磁化は磁化容易軸を向くのだが、回転の途中で、本来なら向きたくない方向を向かなくてはならない。いわば、磁気モーメントは異方性エネルギーという山を越えなくてはいけないわけである。通常、バルクな磁性体の磁化は磁壁の移動によって起こる。このときも磁壁内部の磁気モーメントは異方性エネルギーの高い方を向いているが、それは磁場をかける前からそうだったのであって、磁壁の移動に際してエネルギーの高い磁気モーメントの数が増えるわけではない。それに対して、回転磁化の場合は、異方性エネルギーの山を越えるだけの活力を磁気モーメントに与えるために、強い磁場をかけなくてはならないのである。

この異方性エネルギーは、回転する磁気モーメントの数に比例するのだから、大きい粒子ほど回転しにくく、保磁力も大きい。逆に、あるサイズ以下の微粒子の保磁力の大きさはゼロになる。これは、異方性エネルギーがなくなるからではない。異方性エネルギーの効果は磁気モーメントの向きが熱的ゆらぎによって弱められる。このために、ある大きさより小さい微粒子では絶対零度でない限り、異方性エネルギーの効果より熱的ゆらぎの効果が上回るようになる。したがって、見かけ上異方性エネルギーがなくなり、保磁力はゼロになる。

そこで、単磁区構造の微粒子の、保磁力とサイズの関係を図示すると Fig.2.6 の実線のようになる。横軸は超微粒子の直径であり、 $D_p$  は保磁力がゼロになる時の直径である。粒子のサイズが充分大きくなると、今度は保磁力が Fig. 2.2.6 に点線で示したように減少してい

く。これは磁区構造が出来て、磁壁の移動による磁化反転が起こるからである。

詳しい理論によると、一個のイオンの持つ磁気モーメントを  $\mu$ , 単位体積中のイオン数を  $N$  として、磁化の値  $M$  を

$$M = N\mu B_s \left( \frac{\mu H}{k_B T} \right) \quad (2.1)$$

とすると

$$B_s(x) = \frac{2S+1}{2S} \operatorname{ctnh} \left( \frac{(2S+1)x}{2S} \right) - \frac{1}{2S} \operatorname{ctnh} \left( \frac{x}{2S} \right) \quad (2.2)$$

と定義されるブリルアン関数を用いて表される。全ての磁気モーメントの向きが揃えば、全磁気モーメントの大きさは飽和値  $N\mu$  のなるはずだから、ブリルアン関数は、実際の磁化が飽和値よりどれだけ小さいかを表している。  $S$  は、イオンの持つ電子スピン量子数と呼ばれ、イオンの元素によって  $1/2$ 、 $1$ 、 $3/2$ ・・・という整数の半分の値をとる量である。スピン量子数が  $S$  の場合、磁気モーメントは  $(2S+1)$  種類の向きを向くことが出来る。

また、磁化は、磁場と温度に依存するが、この二つの量にばらばらに依存するのではなく、 $(H/T)$  という組み合せたものの関数だということも重要である。また、 $B_s(X)$  という関数は、 $S \rightarrow \infty$  である関数  $L(X)$  に近づく。この関数はランジュバン関数と呼ばれ、磁化を古典統計力学で計算すると、 $B_s$  の代わりにこの関数が出てくる。

$S \rightarrow \infty$  の時、

$$B_s(x) \rightarrow L(x) = \operatorname{ctnh} \left( \frac{\mu H}{k_B T} \right) - \left( \frac{k_B T}{\mu H} \right) \quad (2.3)$$

・・・(ランジュバン関数の式)

常磁性体の試料に非常に強い磁場をかけると磁化は飽和し、そのとき試料中の全ての磁気モーメントは同じ方向を向く。磁化を飽和させて磁場を切ると、この試料の磁化は再びゼロとなる。これは、磁場がない時の常磁性体は、磁化のない状態が最も安定しているからである。実は磁化は、一度にゼロになるのではなく、ある一定の時間変化を経てゼロになる。この現象は磁気緩和現象と呼ばれる。

$$M(t) = M_0 \exp \left( -\frac{t}{\tau} \right) \quad (2.4)$$

この緩和は、必ずしも磁化が飽和したところから始まる必要はなく、 $M_0$  は磁場をきる直前の、任意の磁化の値である。  $\tau$  は緩和時間と呼ばれ、試料の種類や温度に依存する。磁化は、磁気を切ってから  $\tau$  秒後に、初期値の  $1/e$  となり、その後は、 $\tau$  秒ごとに公比  $1/e$  で等比数列的に減少する。

磁気緩和は、磁気モーメントの熱的ゆらぎによって起こる。たとえば、全ての磁気モーメントを磁場の方向にそろえても、磁場を切ると個々の磁気モーメントは再び自由に向きを変え始める。

#### (v) 超微粒子の磁気緩和と超常磁性

ここでは、直径が  $D_p$  より小さい単磁区構造の超微粒子について述べる。常温の鉄なら、数十 nm という小さい粒子である。個々の粒子は多数の磁性イオンを含んでいるが、イオンの持つ磁気モーメントの間の相互作用の影響は熱的なゆらぎに比べて充分強いので、イオンの磁気モーメントはそれぞれの粒子内部では向きが揃っている。すなわち、各粒子が飽和値に近い自発磁化を持っている。しかし、これらの超微粒子は互いにある距離を置いていて、粒子同士の磁気的な相互作用はないと考える。必然、微粒子ごとに磁気の方法はランダムになっている。そのため、あたかもランダムに配置されたイオンの常磁性状態と同じような構造になる。ただし、各粒子中の全磁気モーメントが、粒子中の磁性イオンの数の平均値を  $N_p$ 、一個のイオンの持つ磁気モーメントを  $\mu$  として  $N_p\mu$  程度の量で表される。いわば、巨大な原子の持つ磁気モーメントが常磁性状態にあるようなもので、超微粒子のこのような磁気状態を超常磁性状態とよぶ。超常磁性は外部磁場を印加された時のみ各超微粒子の磁気モーメントが磁場方向に配向し磁化を示し、磁場を取り除くと元の常磁性状態に戻る。その為、磁化曲線は Fig. 2.2.7 に示すように磁気ヒステリシスを示さず、ランジュバン関数で表される一定の曲線にのり、残留磁化も保磁力も示さない。

超常磁性状態にある超微粒子を多数集めて実験試料を作り、磁場をかけると、その試料の磁気モーメントはどのようになるのであろうか。各微粒子の磁気モーメントの向きが、熱的ゆらぎでランダムに方向を変えているのなら、一個のイオンの磁気モーメントの役割を担うのが、微粒子内の全磁気モーメントであるから、式(2.1)のイオンの磁気モーメント  $\mu$  を  $N_p\mu$  で置き換え、イオンの数  $N$  を試料中の粒子数と仮定できる。そして、直径 50 nm の超微粒子でも数千個のイオンを含んでいるため、 $N_p\mu$  は膨大な数であり、超常磁性微粒子の磁化はブリルアン関数ではなくランジュバン関数で表される。

一方で、熱的なゆらぎによって磁気モーメントの方向は不規則なものとなるが、それは一個のイオンに対しては容易に起こるものの、超常磁性微粒子の磁気モーメントの向きが変わるためには、その構成要素の各イオンの磁気モーメントがほとんど一斉に向きを変えなくてはならない。しかし、何千個もある磁気モーメントが一斉に向きを変えるということは非常にまれにしか起こらない。現実には起こることは、あるイオンの磁気モーメントが熱的ゆらぎによって下を向き、それがまだ上を向いたままの残りの磁気モーメントにひかれて再び熱的ゆらぎによって上向きに戻る前に、周囲にあるほかの磁気モーメントが下に向きをかえ、それがさらに周囲の磁気モーメントの向きを変えるというように、何段階もの反転が起こり、ついには全磁気モーメントが下向きになるということである。

ところが、ここにイオンの磁気モーメントの向きを妨げるものがある。異方性エネルギーである。Fig.2.2.6 の超微粒子の結晶軸は粒子ごとに異なり、そのために容易軸方向も格

子ごとに異なるため、磁化の方向も粒子ごとに異なる。

熱的ゆらぎの影響のみで全てのイオンの磁気モーメントが異方性エネルギーのピークを越す確率は、異方性エネルギーが大きいほど、また微粒子内の磁気モーメントの数が多いほど小さくなる。従って、磁気モーメントを数多く含む微粒子が磁気モーメントの向きを変えるには長い緩和時間を要する。緩和時間は、前述の確率の逆数に比例するからである。

超常磁性を観測するためには、タイムスケールに比べて、この緩和時間が短くならなくてはならない。緩和時間が長い微粒子は単磁区構造の強磁性体であり、その間にしばしば向きを変えるような緩和時間の短いものは超常磁性体である。

超常磁性の緩和時間は、温度にも依存し、温度が高いほど磁気モーメントは活性化されるため、異方性エネルギーのピークを越えやすい。すなわち、緩和時間が短いのである。いいかえれば、 $D_p$  は温度が高いと大きくなり、温度が下がると小さくなる。

なお、これまで緩和時間は粒子のサイズや温度で決定されると考えてきたが、粉体では緩和時間の長い粒子でも、液体に分散させコロイドにすると緩和時間を短くすることが出来る。その理由は、液体中では微粒子自体が回転できるからである。液体分子は絶えず超微粒子と衝突し、そのために超微粒子は絶えず動いている。これはブラウン運動と呼ばれる現象であるが、同時に向きも絶えず変わる。だから、磁化容易軸の向きが絶えず変動し、それに伴って超微粒子の自発磁化の向きが絶えず変わるのである。この場合、磁気モーメントの向きの変更に異方性エネルギーのピークを超える必要はないので、比較的大きい微粒子でもコロイドになれば超常磁性を示す<sup>2)</sup>。

## 2.2.2 コロイドの基礎理論

### (a) 極性

固体表面では電子の偏在により静電場が生じており、その強さは pH に依存する。イオン結合している無機塩や金属酸化物表面は水と接触時、水和反応により水酸化物を形成するが、このヒドロキシル基 (-OH) の解離が pH によって変化するためである。Fig. 2.2.8 はアルカリ性水溶液中での解離を示す。金属酸化物表面は、アルカリ性水溶液中では負に、酸性水溶液中では正に帯電する。帯電がゼロとなる pH は等電点と呼ばれ、金属酸化物の種類によって異なる。本研究で用いる  $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$  (Maghemite) の等電点は  $6.5 \pm 0.2$  である。

### (b) 電気二重層

水溶液と接する粒子表面は、溶液中からのイオンの吸着、あるいは表面の解離反応によって表面電荷を帯びている。表面電荷と反対符号の溶液中の対イオンは静電的に表面電荷へと吸着し、イオン固定層を形成する。しかし、粒子表面からの距離が遠くなるにつれて表面電荷の影響力は弱まるため、対イオンはイオンの熱運動によってバルク溶液中へ拡散しようとする。その結果、固-液界面にはある程度の広がりを持った拡散電気二重層が形成される (Fig. 2.2.9)。粒子表面近傍のイオン固定層を Stern 層と呼び、Stern 層より外側の

層を拡散層と呼ぶ。Stern 層と拡散層の境界は Stern 面と呼ばれ、最も表面に接近した対イオンの中心面で表面に化学的親和性を有するイオンが特異吸着を起こす面である。粒子表面から溶液にかけての電位の変化は Stern 層と拡散層の二つの部分に分けられる。Stern 層内には電荷が存在しないので、電位は直線的に変化し拡散層へと続き、拡散層では指数関数的に変化していく (Fig. 2.2.10)。

### (c) 分散剤

分散剤として使用される界面活性剤は一つの分子中に極性基と非極性基の両方を持つような両親媒性の化合物で、親油基と親水基の数と構造に依存して界面活性度が異なる。分子量が数千以上で界面活性機能を有するものを一般に高分子界面活性剤と呼ぶ。

粒子は粒子径の縮小に伴って比表面積が増大するため、表面自由エネルギーが増大することで不安定となる。そのため、粒子は凝集により見かけの表面積を減じて安定化しようとする。この様な粒子の凝集を防ぐためには粒子の表面自由エネルギーを低下させなければならない。分散剤は、固体粒子の固/液界面に吸着し、固/液の界面エネルギーを低下させて微粒子化を促進する。さらに、微粒子化された粒子どうしの凝集に対してエネルギー障壁をもうけることにより、凝集を妨げ分散安定化をはかる。分散安定化をはかるための粒子どうしの接触に対する斥力には①イオン性分散剤が固体表面に吸着することで生じる静電的斥力、②固体表面に吸着した分散剤の吸着層で生じる立体障害的斥力の二つが考えられる。これらの斥力がファンデルワールスの引力より大きければ分散は安定化する。

### (d) 高分子の吸着と分散作用

天然および合成高分子の多くは、コロイド粒子の表面に吸着して厚い吸着層を形成するので、分散系の安定性に大きな影響を与える。高分子吸着層の構造は一般にループ・テイル・トレイン構造をとる (Fig. 2.2.11)。すなわち界面に直接付着した train 層と溶液中に拡散した loop 層、tail 層から成っており微粒子の安定性には loop 層や tail 層の割合やそれらの長さが大きな影響を及ぼすものと考えられている。このような高分子の吸着性は高分子の種類とその分子量、担体表面の性質および溶媒の高分子に対する溶解性に影響される。

吸着担体は高分子吸着の driving force を決定する点で重要である。driving force としては静電気力、疎水結合力、ファンデルワールス引力、および水素結合力等が考えられるが、通常の系では二種類以上の力が同時に作用して高分子吸着が形成される場合が少なくない。一般的に言えることは負に解離した極性基を持つ高分子が明らかに負電荷の固体表面にも吸着することであり、静電気力が疎水性引力や高分子特有のエントロピー効果で打ち消されてしまうことである。この現象はタンパク質の固体表面への吸着の際によく見られる。

### (e) 高分子吸着層の立体障害効果

立体障害効果とは定義に、分子内で互いに接近して存在する原始または原子団の間の交

換反発力のために、正常な原子化の方向性をゆがめられたり、結合の周りの自由回転や共鳴現象が妨げられたりすることをいう。

例えば A と B という物質が反応するとする。反応が起こるためには A という攻撃試薬が B の反応点近傍まで到達しなければならない。仮に反応点の周囲の空間をすでに他の原子や原子団が占有していた場合、A の接近は妨げられ、反応は起こりにくくなる。逆にその空間が空いていれば、反応がスムーズに行われることとなる。例えばハロゲン化アルキルの  $S_N2$  反応の場合、反応点の近くに分子量の大きい置換基を導入すると、反応速度が著しく低下する。脱離基に対して背面からの攻撃の際、置換基と試薬の間で衝突を生じるからである。

### (f) 高分子吸着層間の立体反発力

表面が高分子で覆われたコロイド粒子の凝集過程は、まず表面吸着層の接触—交叉することで始まるが、吸着層の重なりから生ずる安定化の原因として二つの概念が考えられている。一つは混合効果 (Mixing effect) または浸透圧効果 (Osmotic effect) であり、他は容積制限効果 (Volume restriction effect) である。これら二つの効果を合わせて高分子吸着層の立体反発効果と呼ぶ。混合効果は吸着層の重なりで高分子セグメント間の相互作用が増加し、セグメント-溶媒分子間の相互作用の数が減少することから生ずる効果で、用いる溶媒の性質で効果が著しく変化する。また、その反発効果は吸着層の厚さと吸着セグメント密度に比例することが知られている。一方の容積制限効果は、粒子の接近で吸着層が圧縮されて吸着高分子鎖の配座エントロピーが減少することにより生ずる反発力である。一般に容積制限効果で生ずる反発力は混合効果が生ずるより近距離で作用するので、現実の系では重要な効果は及ぼさないと考えられている<sup>3)</sup>。

### (g) 立体反発力の大きさ

高分子吸着層の重なり合いで生じる自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) は通常、エンタルピー項 ( $\Delta H$ ) とエントロピー項 ( $-T\Delta S$ ) より成り立っている。吸着層の重なりで  $\Delta G$  が負になれば凝集が進行し、正であれば安定効果として作用する。この吸着層間立体反発力の大きさは、Flory の高分子溶液論の立場から吸着層の重なりによる斥力式が初めて Fischer により導かれた。Fischer は吸着層の重なりにより生ずる化学ポテンシャルの過剰分が吸着層間の立体反発力  $\Delta V_s$  として作用すると考え、球状粒子表面間の  $\Delta V_s$  に対し次の式を提出した。

$$\Delta V_s = \frac{4}{3}\pi kTBC_i^2 \left(\delta - \frac{H}{2}\right)^2 \left(3a + 2\delta + \frac{H}{2}\right) \quad (2.5)$$

ここで  $C_i$  は吸着層中のセグメント濃度、 $\delta$  は吸着層厚さ、 $H$  は粒子間距離、 $a$  は裸粒子の半径をそれぞれ表す。 $B$  は吸着した高分子鎖・溶媒間の第二ビリアル係数で  $B>0$  で  $\Delta V_s$  は正 (反発力) になるが、 $B<0$  の貧溶媒中では引力になることが本理論の特徴である。なお、

Fig. 2.2.12 に 高分子吸着層による立体安定化効果の模式図を示す.

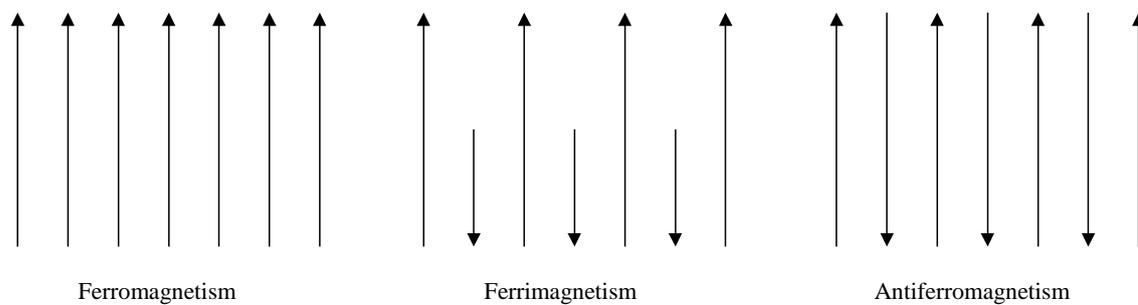


Fig. 2.2.1 Array of magnetic moment.

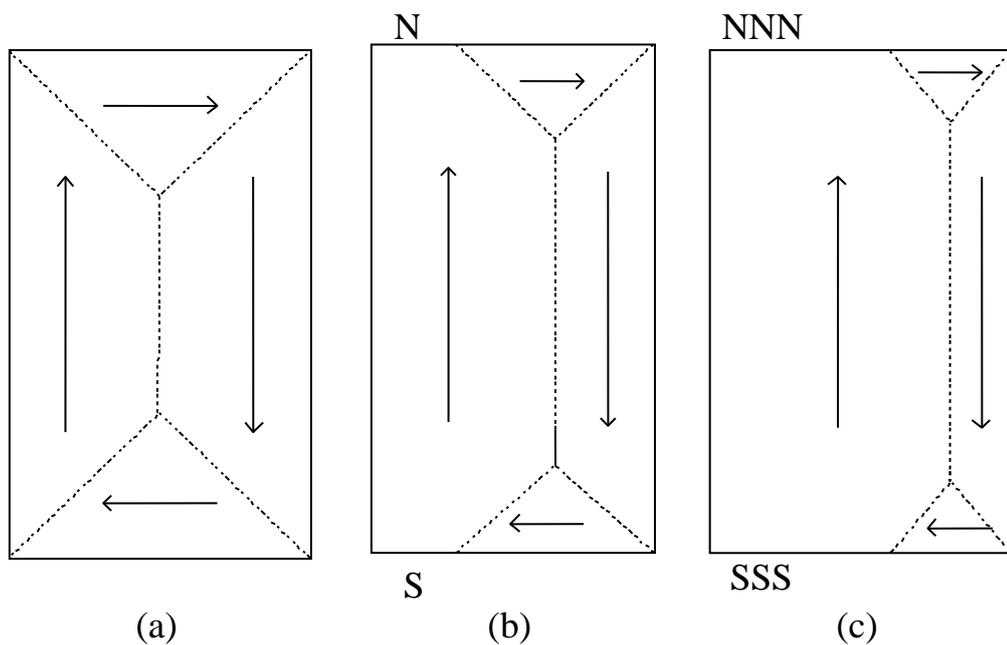


Fig. 2.2.2 Magnetic domain structure of ferromagnetic body.

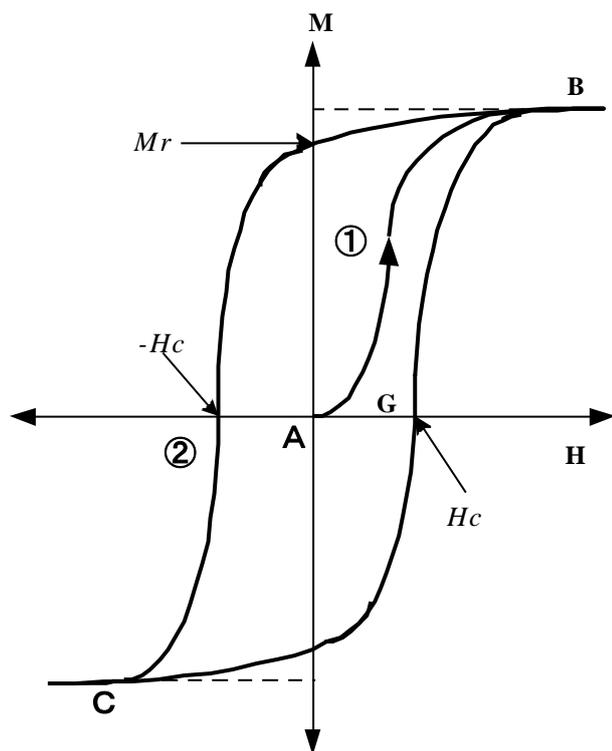


Fig. 2.2.3 Magnetization curve.

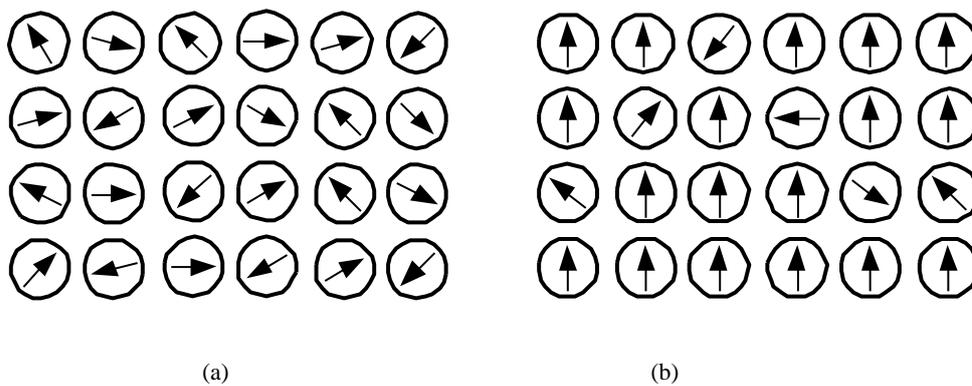


Fig. 2.2.4 Core electron and magnetic moment in each atom.

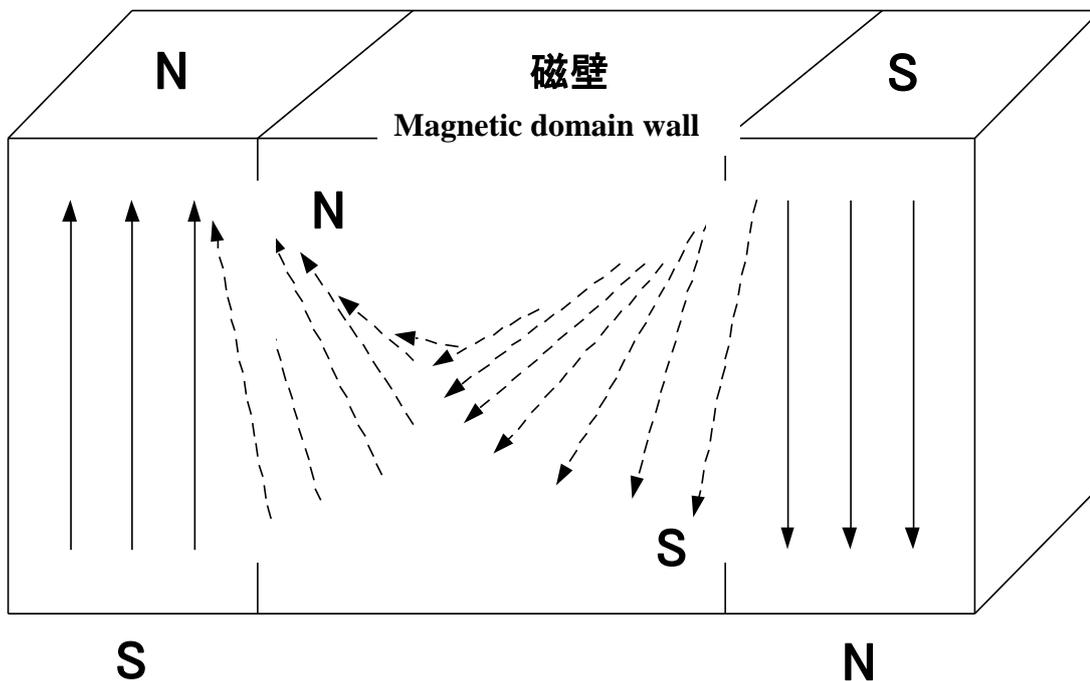


Fig. 2.2.5 Domain wall and magnetic moment.

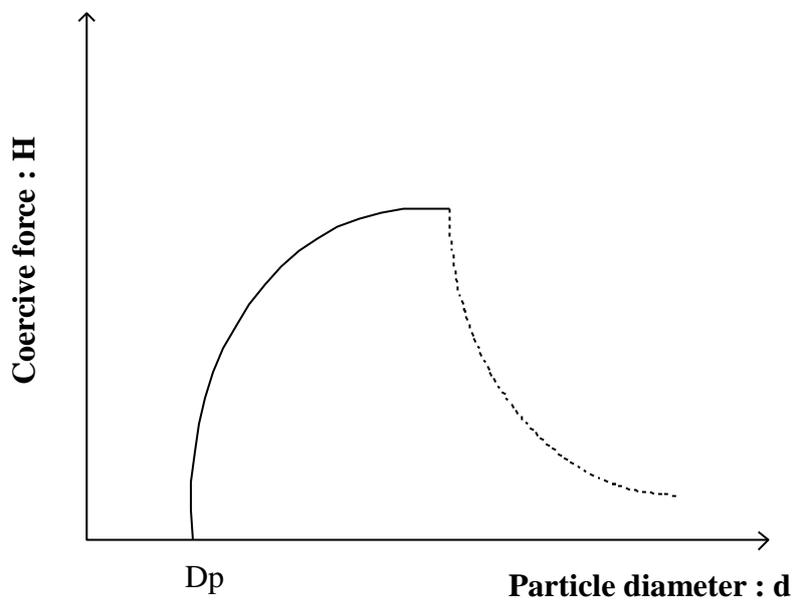


Fig. 2.2.6 Relation between particle size and coercivity of ferromagnetism particle.

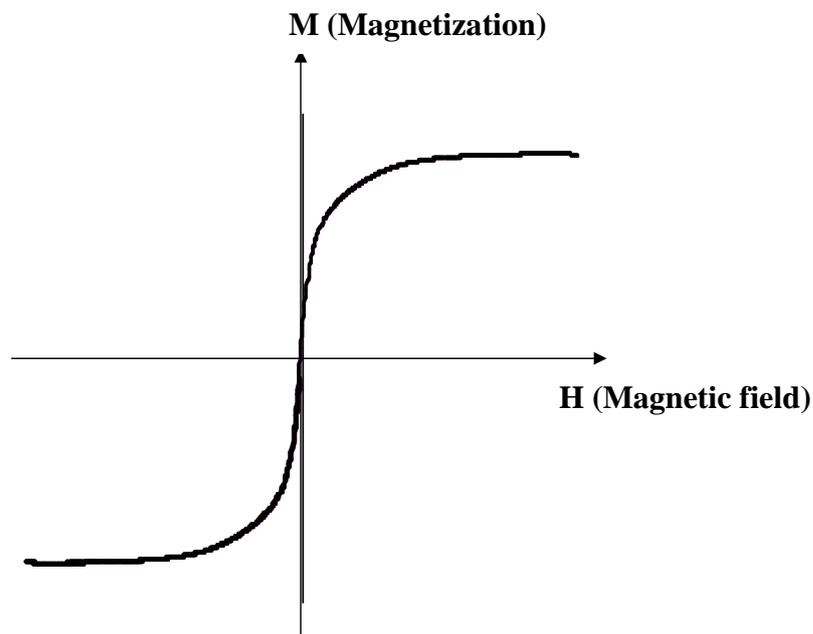


Fig. 2.2.7 Magnetization curve of superparamagnetic particle.

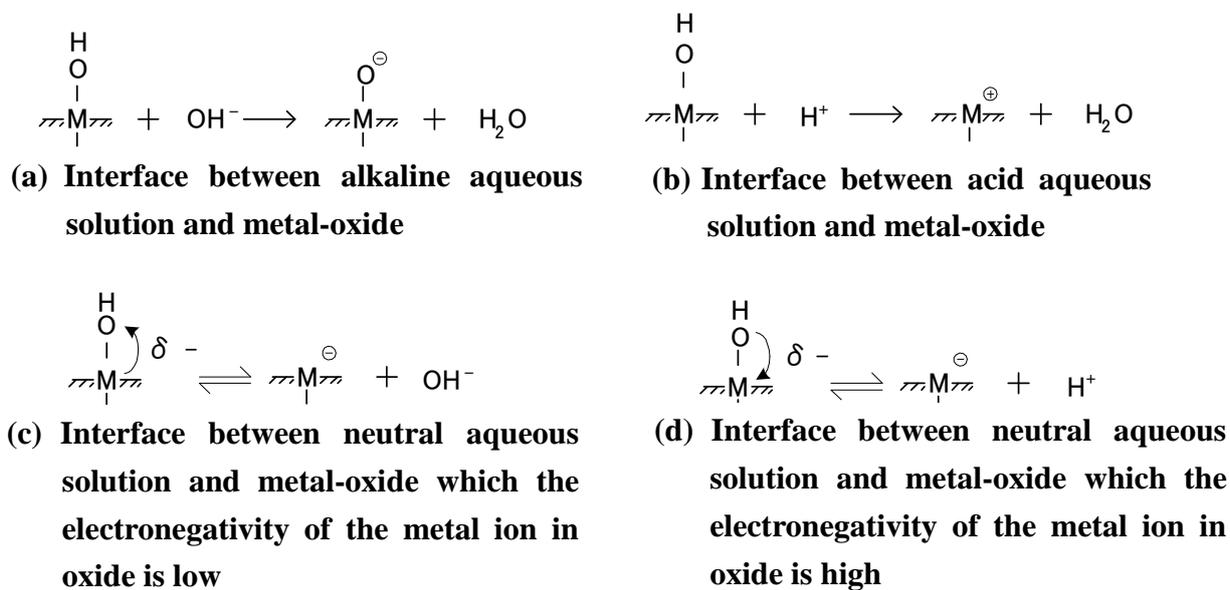


Fig. 2.2.8 Variation of solution interface.

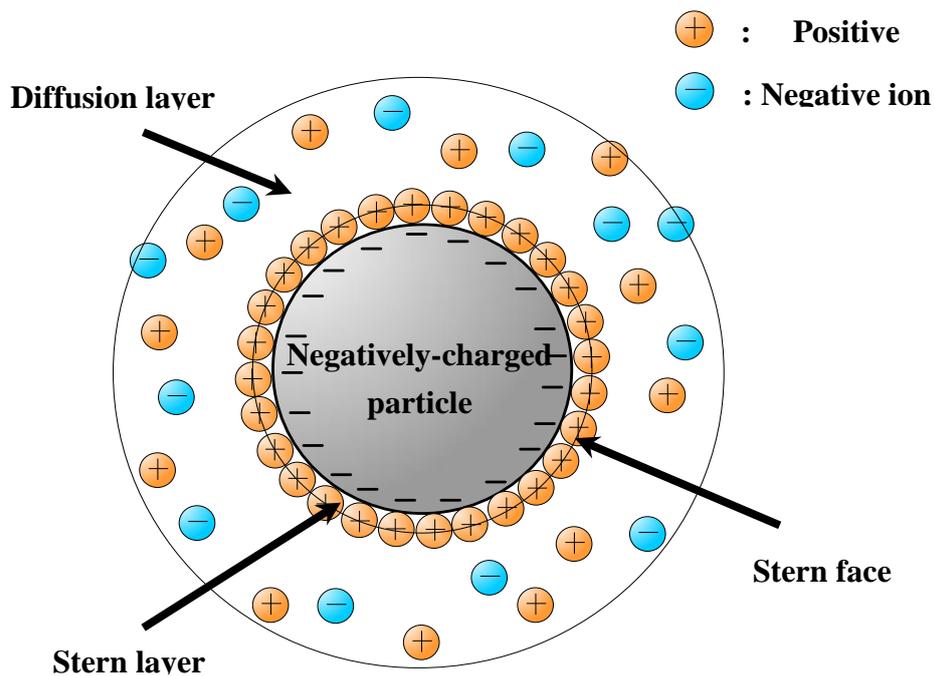


Fig. 2.2.9 electrical double layer.

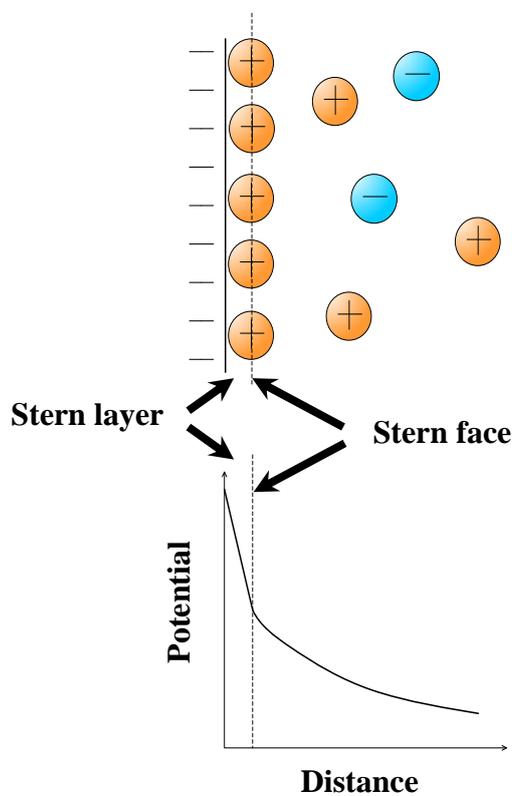


Fig. 2.2.10 Distribution of potentials of electrical double layer.

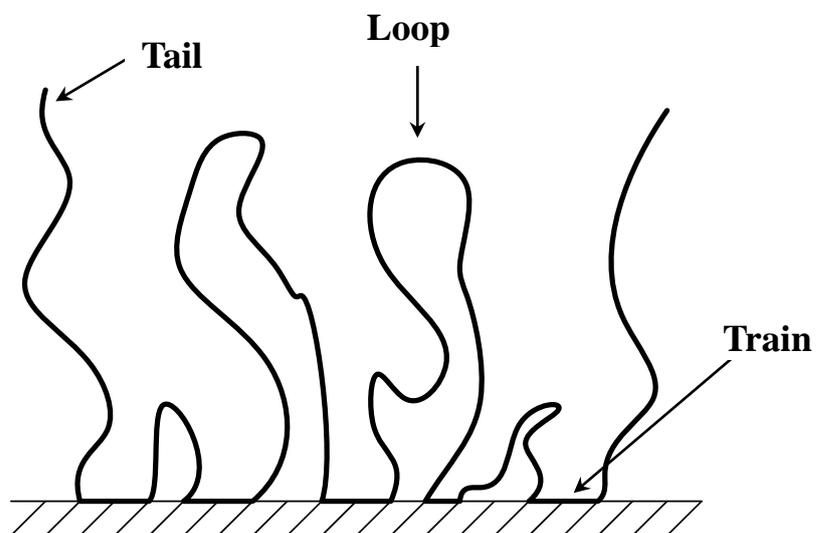


Fig. 2.2.11 Structure of loop·tail·train.

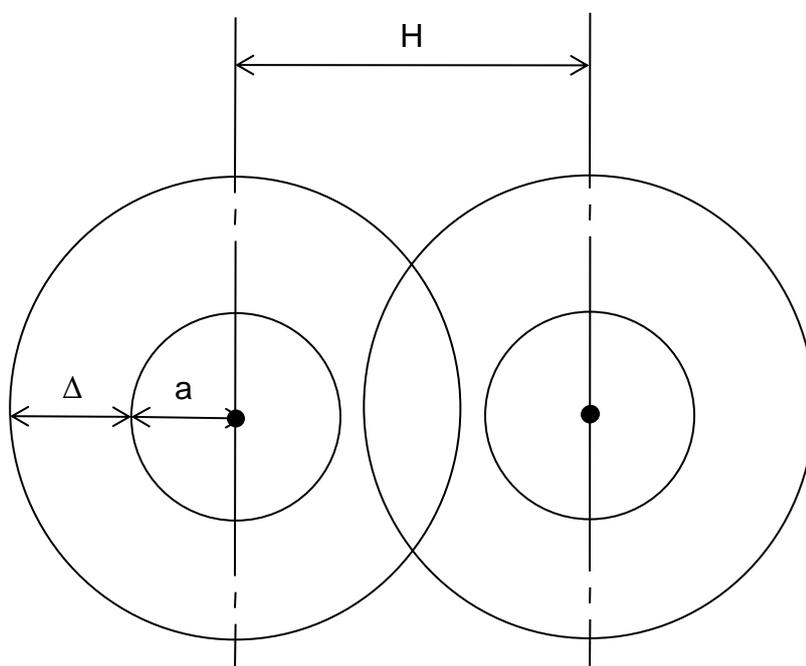


Fig. 2.2.12 Pattern diagrams of steric stabilization effect by polymer adsorption layer.

## 3. 試料作製

### 3-1. 材料設計

#### 3-1-1. 磁性微粒子

本研究では磁性流体の作製にあたり、磁気特性を決定づける磁性微粒子としてマグヘマイト ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) を使用した。マグヘマイトは酸化鉄の一種であり磁気特性にも優れ安価であるため磁気記録媒体や磁性流体など幅広く利用されている。また、生体に対しても比較的 안전とされているため医療分野でも利用されている。結晶構造はスピネルフェライトと呼ばれる構造を持ち、磁性はフェリ磁性となる。試料作製方法には共沈法を応用した化学合成を用いた。共沈法は、金属塩溶液から微粒子を生成させる方法の一つで、組成の制御が容易であり、化学的均一性と反応性の高い微粒子が得られる。また、大規模な実験装置を必要とせず比較的簡素な方法で合成を行うことが可能であり、短時間に大量生産が可能であることが挙げられる。また、この合成プロセスは微粒子をナノオーダーの粒径に制御して形成することができる。

スピネルフェライトはフェライトの一種である。フェライトの組成は  $M^{2+}\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  または  $M^{2+}\text{-Fe}_2\text{O}_4$  の一般式で表され、その結晶構造はスピネル型の立方晶系に属する、 $M^{2+}$ には Fe の他に Mn, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, Cd, などがある。スピネル型構造の単位胞は 8 分子より成っている。すなわち、上記の一般式の 8 倍の個数である 32 個の  $\text{O}^{2-}$  が面心立方最密充填構造を作り、8 個の  $M^{2+}$  と 16 個の  $\text{Fe}^{3+}$  は  $\text{O}^{2-}$  の間隙に入っている。これは  $\text{O}^{2-}$  のイオン半径が約  $0.8\text{\AA}$  であり、 $\text{O}^{2-}$  の方が大きいためである。Fig.3.1 にフェライトのスピネル型構造の単位胞を示す。

$M^{2+}$  が  $\text{Zn}^{2+}$  または  $\text{Cd}^{2+}$  の時、 $M^{2+}$  は 4 個の酸素に囲まれた格子点位置 (A 位置) を占め、 $\text{Fe}^{3+}$  は 6 個の酸素で囲まれた格子点位置 (B 位置) を占める。このような金属イオン分布のフェライトを正スピネル型のフェライトと呼ぶ。

$M^{2+}$  が  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , などの場合には、 $M^{2+}$  は B 位置を占め、 $\text{Fe}^{3+}$  の半数は B 位置を、残りの半数の  $\text{Fe}^{3+}$  は A 位置を占める。このようなフェライトを逆スピネル型のフェライトと呼ぶ。

スピネル型フェライトのうちで強磁性を示すのは逆スピネル型で、正スピネル型は常磁性を示す。逆スピネル型フェライトでは、A 位置を占める金属イオンと B 位置を占める金属イオンとの相互間に最も強力な超交換相互作用が働く。すなわち A, B 位置に存在する金属イオンの磁気モーメントを  $\overline{Fe}^{3+} \left[ \overline{M}^{2+} - \overline{Fe}^{3+} \right]$  といったように互いに反平行に結合する作用であり、その結果両位置にある  $\text{Fe}^{3+}$  の磁気モーメントは打ち消され、B 位置に残存する  $M^{2+}$  だけが差し引きの自発磁化として現れる。これをフェリ磁性 (ferrimagnetism) と呼ぶ。正スピネル型フェライトでは A 位置を非磁性体が占めるため、AB 間の超交換相互

作用は存在せず、B位置の2個の $\text{Fe}^{3+}$ は $\text{M}^{2+} \left[ \overset{\leftarrow}{\text{Fe}^{3+}} - \overset{\leftarrow}{\text{Fe}^{3+}} \right]$ といったように互いに反強磁性結合をするため、磁気モーメントは完全に相殺されて自発磁化を示さない<sup>4)</sup>。

以下に磁性微粒子の生成に用いた金属塩化物である塩化鉄(II)、塩化鉄(III)について述べる。<sup>5)</sup>

#### a) 塩化鉄(II) (FeCl<sub>2</sub> : ferric chloride)

式量 126.75。無水物のほかに一、二、四、六水和物も知られている。無水物は、鉄を乾燥塩化水素中で赤熱するか、水和物を塩化水素中で脱水すると得られる。淡緑色の六方晶結晶(塩化カドミウム型構造)。密度 2.99g/cm<sup>3</sup> 屈折率 1.567。融点 674°C。水、エタノールに易容、アセトンに可溶、エーテルに不溶。湿った空気中では色が変わり、最後には赤褐色となる。水 100g に 10°C で 64.4g、100°C で 105.7g 溶ける。鉄、水酸化鉄(II)あるいは炭酸鉄(II)などを真空中で塩酸に溶かすと水和物が得られる。ふつうには四水和物 FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O がえられ、これは淡緑色の単斜晶系晶で、密度は、1.926g/cm<sup>3</sup> で潮解性がある。エタノールに可溶。水 100g に 10°C で 37.6g、70°C で 45g 溶ける。

#### b) 塩化鉄(III) (FeCl<sub>3</sub> : ferrous chloride)

式量 162.21。無水物のほかに水和物 FeCl<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O (n=12, 2.5, 5.3, 5.6) も知られている。無水物は、鉄粉を塩素気流中で熱するか、塩化鉄(II)を塩化水素、塩化カルボニル、あるいは四塩化炭素などの中で熱すると得られる。また、水和物を濃硫酸上で脱水してもよい。透過光で紫赤色、反射光では暗緑色の六方晶系晶(ヨウ化ビスマス(III)型構造)。密度 2.804g/cm<sup>3</sup> (11°C)。融点 300°C、沸点 317°C。溶液は、赤色、液体は赤色、気体は黄褐色。気体は 322~448°C で Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> 分子からなる。Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> は四面体 Fe<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> の稜共有の複核錯体。750°C 以上では Fe<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> となる。エタノール、エーテル、アセトンに易溶。有機溶媒中では単量体として存在する。水 100g に 74.4g (0°C)、535.8g (100°C) 溶ける。酸化鉄(III)または水和酸化鉄(III)を塩酸に溶かした溶液に塩化水素を飽和させると六水和物 FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O が得られる。六水和物は黄褐色の斜方晶系柱状晶または単斜晶系板状晶。潮解性。融点 36.5°C、沸点 280°C。構造は *trans*-[FeCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]-Cl · 2H<sub>2</sub>O。水 100g に 246g (0°C) 溶ける。水溶液は強酸性でタンパク質凝固作用がある。その他の水和物として、FeCl<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O : 赤色、融点 73.5°C。FeCl<sub>3</sub> · 2.5H<sub>2</sub>O : 暗赤褐色、融点 56°C。FeCl<sub>3</sub> · 3.5H<sub>2</sub>O : 暗褐色の単斜晶系晶、融点 32.5°C。有機反応での酸化剤(無水物)、写真製版などでの金属腐食剤、媒染剤、止血剤などに用いられる。

#### c) 塩化亜鉛(II) (ZnCl<sub>2</sub> : zinc chloride)

式量 136.30。白色の粉末、または塊状固体。吸湿性が極めて強い。無水物は塩化カドミウム型結晶構造の三方晶系晶。密度 2.9g · cm<sup>-3</sup>。融点 283°C、沸点 732°C。亜鉛を塩酸に溶か

した溶液を蒸発濃縮して得られる。塩化水素ガスと亜鉛の反応を無水エーテル中で行わせるか、28℃以上の水溶液からは無水物が得られる。ほかに、種々の水和物が知られている。水 100g に 432g (25℃), 615g (100℃) 溶ける。メタノール, エタノール, エーテル, アセトンなど含酸素有機溶媒や, ピリジン, アニリンにも易溶。水溶液はわずかに加水分解してクロロヒドロキソ亜鉛酸イオンを生じ, 溶液は酸性を示す。脱水剤, 防腐剤, 乾電池材料など, 医薬品など多くの用途がある。

#### d) 塩化銅 (II) (CuCl<sub>2</sub> : copper (II) chloride)

式量 134.46。黄褐色の結晶。銅粉を塩素中で加熱するか二水和物を塩化水素気流中で熱して脱水すると得られる。塩化パラジウム(II)と同様, 平面上の[CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>が辺を共有した無限鎖をつくっている。密度 3.054g·cm<sup>-3</sup>。融点 498℃。(ただし 300℃以上では一部分解して CuCl になっている)。吸湿性が大きい。水, エタノール, メタノールに易溶。水溶液から 26~42℃で再結晶すると緑色の二水和物が得られる。これは 2 個の Cl と 2 個の H<sub>2</sub>O が Cu に平面トランス位で配位している。

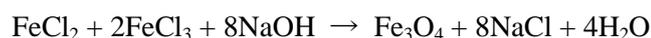
### 3-1-2. 分散剤

#### ポリアクリル酸 (Polyacrylic acid)

略称 PAA。アクリル酸の重合体。飽和炭化水素の直鎖炭素鎖であり, 官能基にカルボキシル基を有する。単量体であるアクリル酸に対して適当な重合開始剤, あるいは酸素を与えることで重合体を得る。吸水性及び親水性に優れる。また, 水に可溶であり水溶液は弱酸性を示す。エタノールに可溶, アセトンに難溶である。ナトリウム塩の状態では, 架橋剤を加えることでゲルを形成し, 優れた吸水性を示すことから紙オムツや土壌改善剤などに使用される。食品添加物や染料, 顔料などにも使用されるため生体に対する毒性は低い。分子量は数千から数百万と幅広く, 用途によって使い分けられる。本研究では, PAA の中でも低分子量域に属しており分散剤としての機能が期待されるものとして和光純薬 (株) 製の一級試薬で平均分子量が 5000 であるものを使用した。Fig.3.3 に PAA の構造式を示す。

## 3-2. 試料作製

以下に, 本研究における共沈法の化学反応式を示す。



上記の反応式では 2 つの式に分割されているが, マグネタイト微粒子の生成と分散剤の吸着は同時に行われている。また, 実際は FeO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の欠陥構造を持つ γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成していると考えられる。<sup>6)</sup>この際の溶液温度, 鉄塩濃度, アルカリの中和過剰量,

反応時間により、コロイドサイズをコントロールすることができる。

以下に実験 I における磁性流体の具体的な作製工程を示す。またフローチャートを Fig.3.4 に、合成装置を Fig.3.5 に示す。実験 II における磁性微粒子の作製では下記工程の 2), 3)は行わない。

1)  $M^{2+}$  (Cu, Ni, Zn)と塩化鉄を混合した水溶液の作製

$M^{2+}$  (Cu, Ni, Zn)と  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ の合計が 0.14mmol となるよう秤量し、酸化防止のために Ar ガスを通付加した蒸留水に溶かす。

2) 分散剤溶液の作製

PAA を濃度が  $1.00 \times 10^{-2}$  [g/mL]となるよう秤量し、金属塩と同様に酸化防止のためのアルゴンガスを通付加した蒸留水に溶かす。これにより分散剤溶液を得る。

3) 沈殿剤添加

(2) で作製した分散剤溶液に対して沈殿剤として 3 規定の NaOH 水溶液を適量加える。

4) 合成及び還流加熱

(1) で作製した金属塩混合溶液と (3) で作製した分散剤溶液をサーモマグネスター (Thermo magnestir : MGH-110, SHIBATA 社製) を用いて攪拌しながら合成温度の 358K に達するまで加熱する。358K に達した後に分散剤溶液を金属塩混合溶液に加え、pH を調整するため NaOH 水溶液を適量滴下する。その後、30 分間還流加熱し、反応を進ませた後、常温にて徐冷する。

5) 遠心分離

得られた溶液を遠心機(Centrifuge-5010, KUBOTA 社製)にて 3000 [rpm]で 15 分間遠心分離を行い粗大粒子を除去する。遠心機を Fig.3.6 に示す。

6) 透析

その後、透析膜を用いて透析を行う。なお、透析は透析膜外の溶液 (蒸留水) を繰り返し交換し、磁性流体の pH が蒸留水と同等になるまで行う。

7) 凍結乾燥

磁気測定や X 線回折用に試料を粉末状にする必要がある。溶液を液体窒素に浸けて凍結し、凍結乾燥装置(FZ-1(77400)型,ラプコンコ(株)製)を用いて試料を粉末状にする。

凍結乾燥とは水溶液及び水分を含む物質を急速に氷点下の温度で凍結させ、その凍結物の水蒸気圧以下に減圧して水を昇華させて除去し、物質を乾燥させる方法である。凍結の際に急冷することで結晶は微細になる。特に生体試料の乾燥には適しており、凍結乾燥された試料は、形態的・機能的にもその生体試料が本来持っている性質をできるだけ失わずに保存できる利点がある。Fig.3.7 に水溶液の圧力-温度状態図、Fig3.8 に凍結乾燥法の概念図、Fig.3.9 に凍結乾燥装置を示す。

### 3-3. 合成条件の設定

#### 3-3-1. 鉄イオン合成モル比

##### ・実験Ⅰ「Zn 複合磁性流体の磁気特性評価」

フェライトの逆スピネル構造より 2 価と 3 価の金属イオンの比率を 1 : 2 とした場合に高い飽和磁化が期待でき、過去研究においても共沈法により作製された磁性微粒子がこの比率で高い飽和磁化のピークを示したため、2 価 : 3 価 = 1 : 2 に設定した。また、過去の研究において分散剤にプルランを用いた際、合成モル比を  $\text{Zn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 14 : 30$  とした時に高い磁化が得られ、コンドロイチン硫酸を用いた際には合成モル比を  $\text{Zn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 7 : 16$  とした時に高い磁化が得られた。

そこで本研究では混合モル比率を変えることで飽和磁化にどのような変化をもたらすか調べるために  $\text{Zn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 14 : 30$  のもの (以下 Zn- 2.22mmol%-Zn と表記) と  $\text{Zn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 7 : 16$  (以下 4.17mmol%-Zn と表記) ,  $\text{Zn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 4 : 10$  (以下 Zn- 6.67mmol% と表記) のものを作製し、比較のために Zn を複合せずに混合モル比が  $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 2$  (以下 Zn -0.00mmol% と表記) となる試料を作成した。

##### ・実験Ⅱ「FeZn-M 系磁性微粒子の磁気特性評価」

実験Ⅰと同様に金属イオンの比率を 2 価 : 3 価 = 1 : 2 となるように設定する。Cu を複合させたフェライト磁性微粒子の特性を調べるため、以下のような条件を設定した。

#### (a) Fe-M 系磁性微粒子

実験Ⅰの結果より、最も飽和磁化が高い値を示した  $\text{M}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 7 : 16$  を基準に、 $\text{Cu}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 7 : 16$  (以下 Fe-Cu) ,  $\text{Zn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 7 : 16$  (以下 Fe-Zn) となる試料を作製した。

#### (b) FeZn-M 系磁性微粒子

##### (b-1) FeZn-Cu 磁性微粒子

(a) と同様に  $\text{M}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 7 : 16$  を基準に、混合モル比率による磁気特性への影響を調べるため以下のような条件を設定した。

- ・  $\text{Zn}^{2+} : \text{Cu}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 0.5 : 0.5 : 7 : 16$  (以下 Cu,Zn -2.13mmol% と表記)
- ・  $\text{Zn}^{2+} : \text{Cu}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 0.5 : 6.5 : 16$  (以下 Cu -2.13mmol%-Cu と表記)
- ・  $\text{Zn}^{2+} : \text{Cu}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 1 : 6 : 16$  (以下 Cu -4.35mmol% と表記)
- ・  $\text{Zn}^{2+} : \text{Cu}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 1.5 : 5.5 : 16$  (以下 Cu -6.67mmol% と表記)

##### (b-2) FeZn-Ni 磁性微粒子

NiにおいてもZn複合磁性微粒子を作製し、磁気特性を比較するため以下のような条件を設定した。

- $\text{Zn}^{2+} : \text{Ni}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 0.5 : 0.5 : 7 : 16$  (以下 Ni -2.13mmol% と表記)
- $\text{Zn}^{2+} : \text{Ni}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 1 : 6 : 16$  (以下 Ni -4.35mmol% と表記)

### 3-3-2. 合成温度

過去の研究において、磁性流体の作製の際、合成温度を358Kと設定した試料で最も高い飽和磁化が得られた。このことから、本研究においても合成温度358Kを設定した。

### 3-3-3. 合成時 pH 雰囲気

共沈法を用いた磁性流体の作製において、溶液 pH 環境の変化は材料の磁気特性に著しい影響を及ぼす。この要因の一つとして溶液 pH 環境の変化に伴う微粒子の組成の変化が挙げられる。FeO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒子において、塩化鉄(II)、塩化鉄(III)を用いた場合には、強アルカリによってFe(OH)<sub>2</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub>とした段階で、Fe(OH)<sub>2</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub>が徐々に酸化されてFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が生じる。このときの酸化反応の条件により、化学組成や結晶構造が異なる(Fig3.10) 7)。

過去の研究結果から、FeO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒子の組成が合成時 pH 雰囲気により変化することで磁性流体の特性も変化することが確認されている<sup>8)</sup>ため、本研究においても合成時 pH 雰囲気を種々変化させた試料の作製を行った。合成時の pH 雰囲気の調整は分散剤溶液と金属塩溶液を混合した後にNaOH水溶液の滴下量を調整して行った。

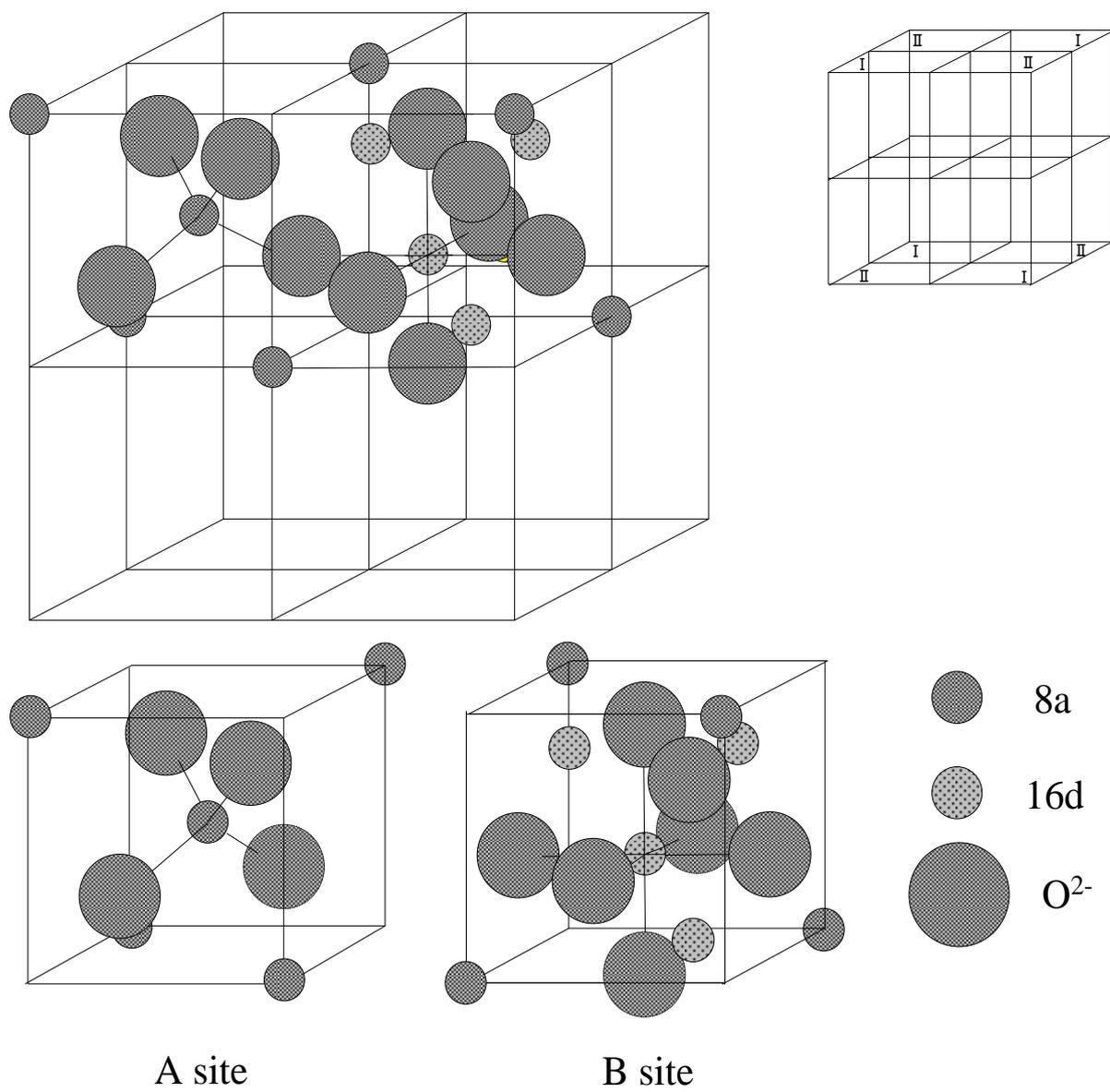


Fig.3.1 Structure of spinel ferrite

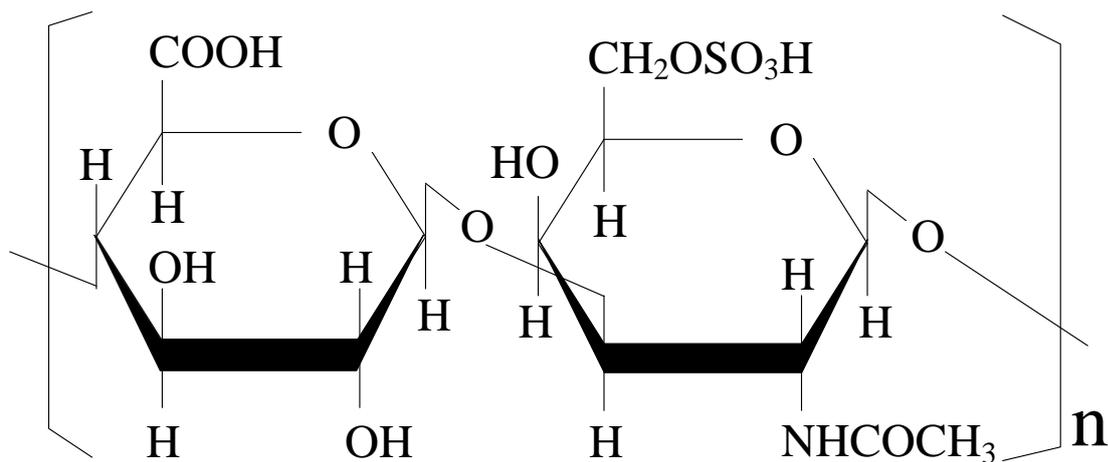


Fig.3.2 Chondroitin sulfate

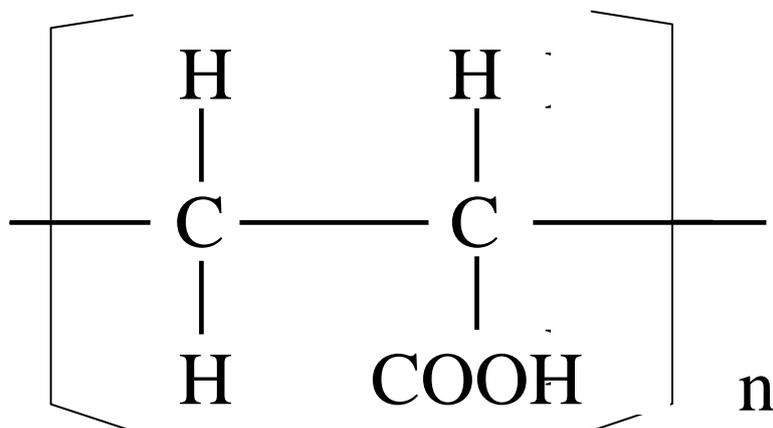


Fig.3.3 Polyacrylic acid

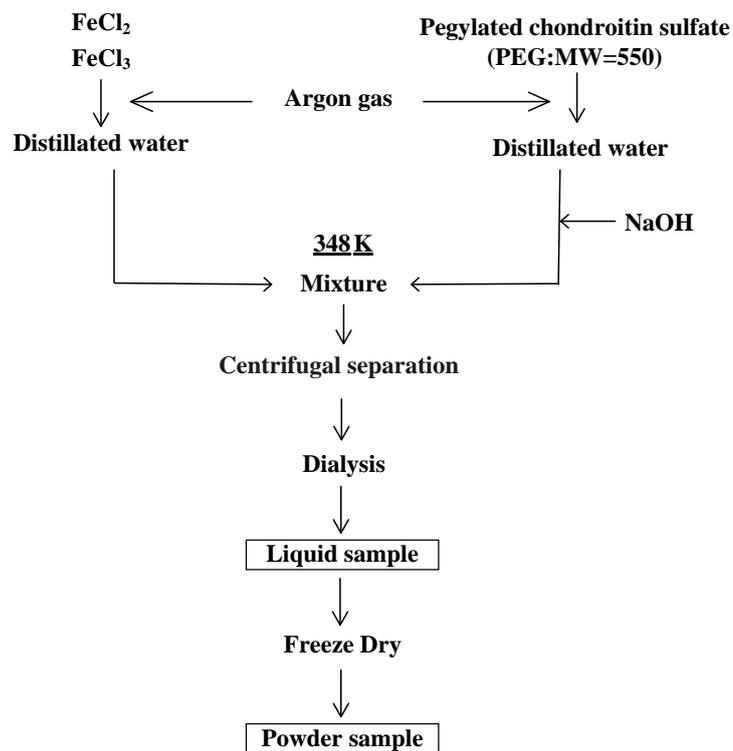


Fig.3.4 Synthesis process of magnetic particle coated with dispersant

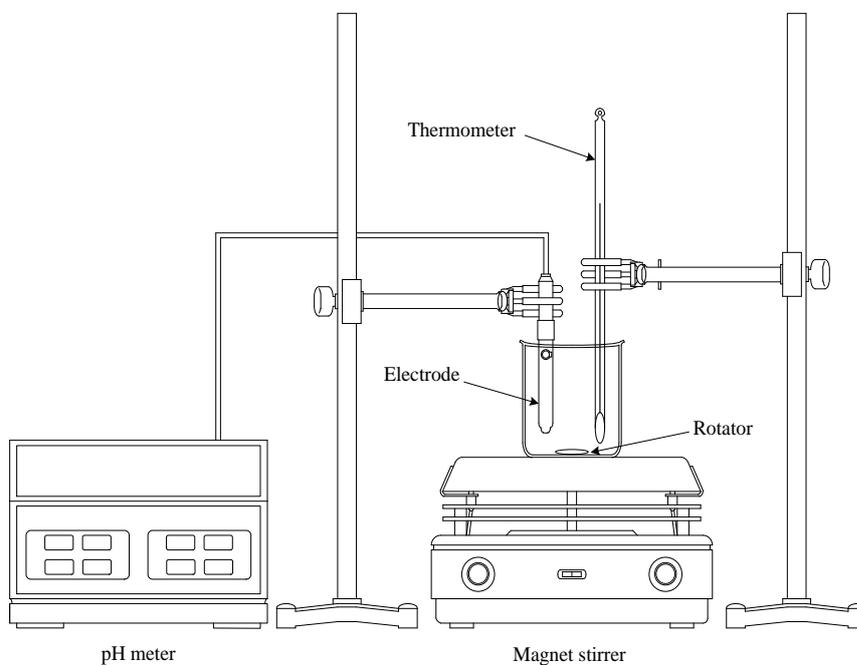


Fig.3.5 Synthesis device of magnetic particle coated with dispersant

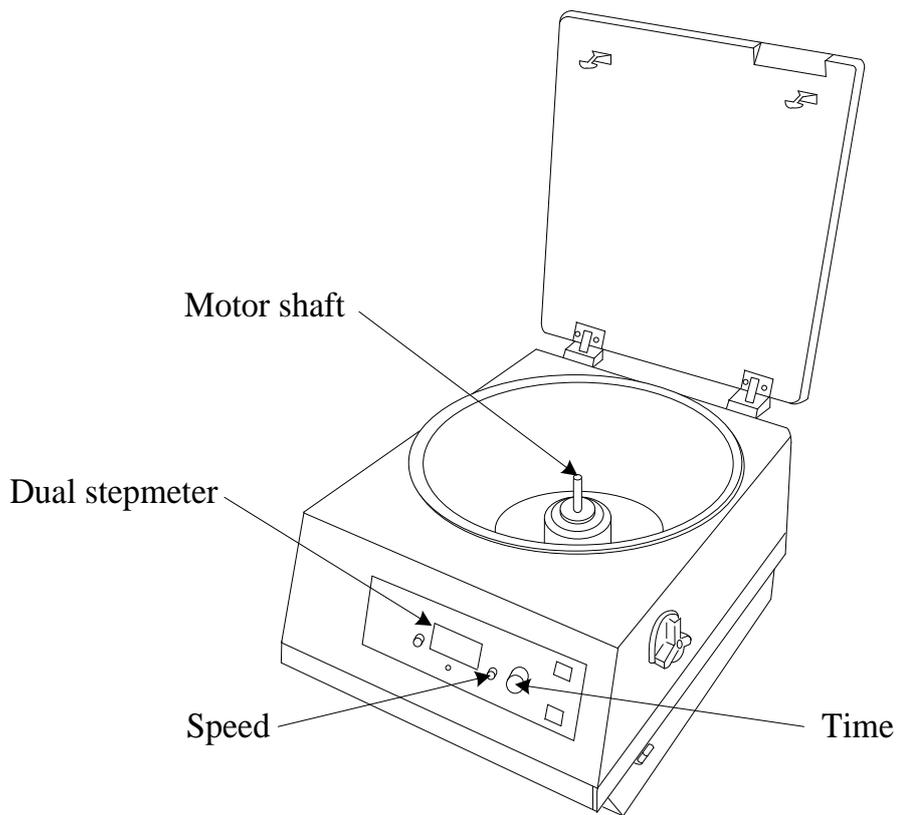


Fig.3.6 Centrifuge separator

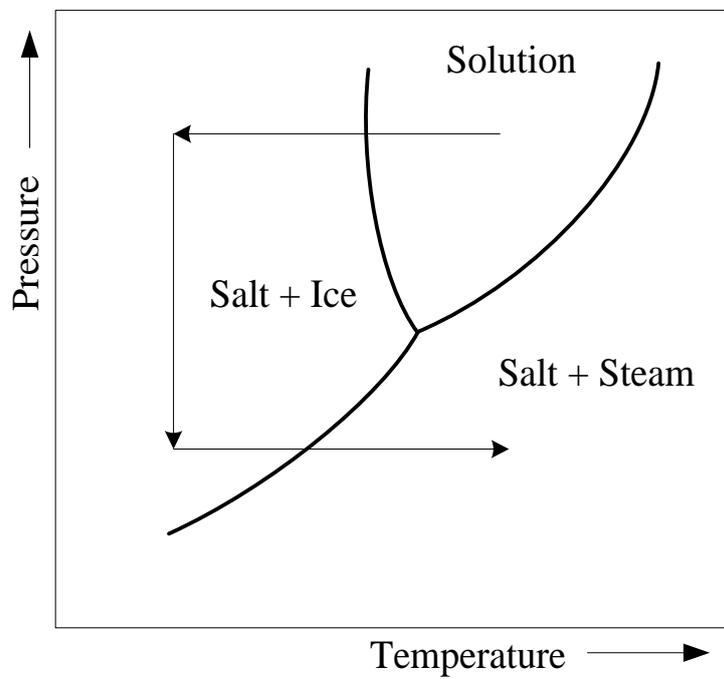


Fig3.7 pressure - temperature diagram of aqueous solution

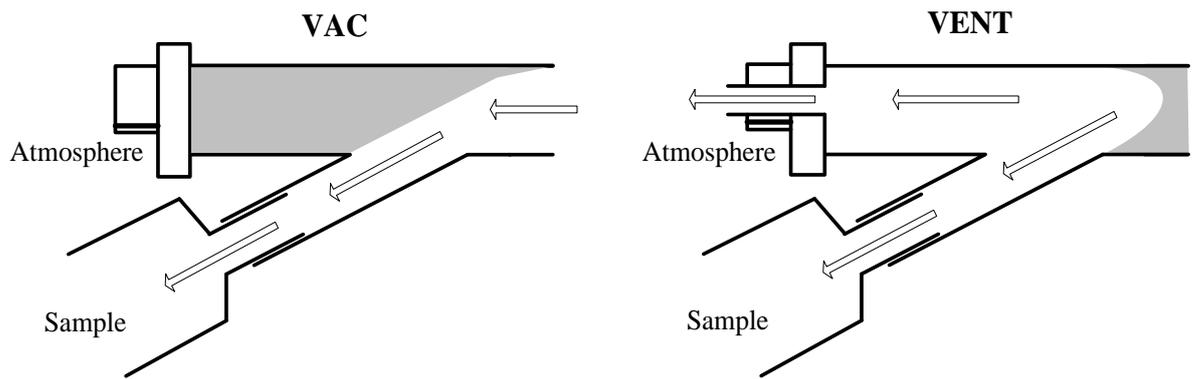


Fig3.8 Conceptual diagram of freeze-drying



Fig.3.9 Freeze drier

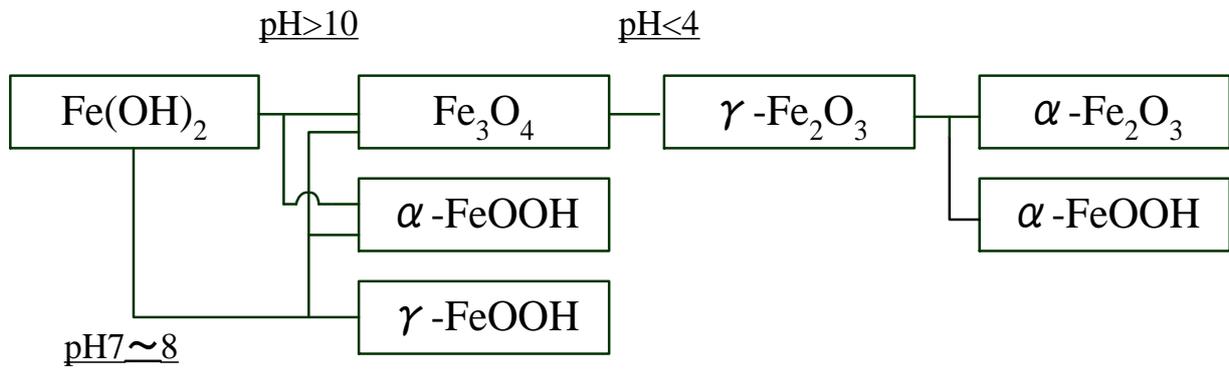


Fig.3.10 Variation of iron hydroxide

## 4. 評価方法

本研究で用いた試料の磁気特性、粒子径、組成は材料の作製条件により変化するものと考えられる。各測定を行うことにより、各試料の特性挙動について調べ、合成条件との関係を明らかにし、合成条件による材料特性制御を評価した。

### 4.1 磁気測定

測定装置は試料振動型磁力計(Vibrating Sample Magnetometer : VSM-5, 東英工業(株)製)(Fig.4.1.(a))を用いた。試料を一定の振動数で振動させることにより、試料の持つ磁気能率が空間的に振動し、それが検出コイル内で磁気能率に比例し、振動周波数と同一周波数の信号を誘起することを利用する。この装置は磁気能率を直接測定するので、外磁場は試料を磁化するためのみに用いられるのであって、残留磁気も測定できる。そのほかにも、比較的丈夫で扱いやすいこと、試料を固定して異方的な性質をはかれること、強い磁性から弱い磁性まで電気的な回路の調節のみで数桁の範囲をカバーできること等、多くの特徴を有している。

測定の前準備として凍結乾燥で得られた粉体をシリンダー型のサンプル容器に隙間なく詰め込み、試料の質量を測定する。Ni 標準試料( $M_s=5.0[\text{emu}]$ , 東英工業(株)製)を用いて装置の校正を行った後、室温中で  $M_xM_yO \cdot Fe_2O_3$  微粉体試料の測定を行い、M-H 曲線を描く。最大印加磁場  $16[\text{kOe}]$ における試料の飽和磁化値を求め、あらかじめ求めておいた質量で除することにより、単位質量あたりの飽和磁化を得る。Fig.4.1.(b)に VSM の概念図を示す。

### 4.2 組成分析

#### 4.2.1 EPMA

電子線プローブマイクロアナライザ(EPMA, JEOL 製 JXA8900R WD/ED COMBINED MICROANALYZER[Fig.4.2])を用いて本試料の定性分析を行った。測定に用いた試料は、凍結乾燥により得られた粉末試料である。

#### 4.2.1 原子吸光分光分析

原子吸光分光分析装置(ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETER, Thermo electron corporation 製 SOLAAR S series S2 [Fig.4.3])を用いて本試料の定性分析を行った。測定に用いた試料は、凍結乾燥により得られた粉末試料である。

### 4.2.3 X線回折解析

X線回折装置(X-Pert MPD型 Phillips製[Fig.4.4.(a)])を用いて本試料の定性分析を行った。測定に用いた試料は、凍結乾燥により得られた粉末試料及び標準試料として  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  である。X線回折装置は単結晶または粉末試料による単色X線の回折角を変えながら回折線の強度を計数管で測定し、強度と角度を自動的に記録する装置である。封入管のX線管を用い、スリットを組み合わせて、適当な開き角のビームをつくる。試料と計数管を連動するゴニオメーターが試料を Fig.4.4.(b)のように角運動： $\omega$ で回転すると同時に計数管を  $2\omega$ で回転し、その回転軸と平行な線焦点を用いて、回折線を計数管の直前で集める。これらの回折ピークからコア粒子の組成を定性的に求めることができる。X-Pert MPD型は試料を水平に設置して測定を行うことができ、従来の装置では測定が困難な試料も測定可能である。

## 4.3 粒子観察

### 4.3.1 観察装置

共沈法により作製した試料を電子顕微鏡観察し、その直径を求める。測定には透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope : TEM-H-9000, 日立(株)製)(Fig.4.5.(a))を用いた。電子顕微鏡用試料として試料溶液にコロジオン膜張り銅メッシュを浸漬後、乾燥したものをを用いた。ゾルや沈殿などの粒子懸濁液を顕微鏡観察するときは、支持膜を張ったメッシュ上によく攪拌した試料懸濁液を一滴乗せて乾燥する。そのときに予め減圧濃縮により適当な粒子濃度にしておく必要がある。また、粒子同士の凝集を防ぐために超音波振動装置による分散を行うほか、乾燥時における凝集を防ぐために凍結乾燥することもある。Fig.4.5.(b)に TEM の構造を示す。

### 4.3.2 粒子径測定方法

透過型電子顕微鏡より得られた画像から Fig.4.6 のように各微粒子の粒子径を測定し、次式のように平均粒子径を算出した<sup>9)</sup>。  $n \doteq 400$  とした。

$$d_i = \frac{a_i + b_i}{2} \quad \left( \begin{array}{l} a: \text{長軸径} \\ b: \text{短軸径} \end{array} \right)$$

$$\text{平均粒子径} \quad \bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i$$



Fig.4.1.(a) VSM(VSM-5)

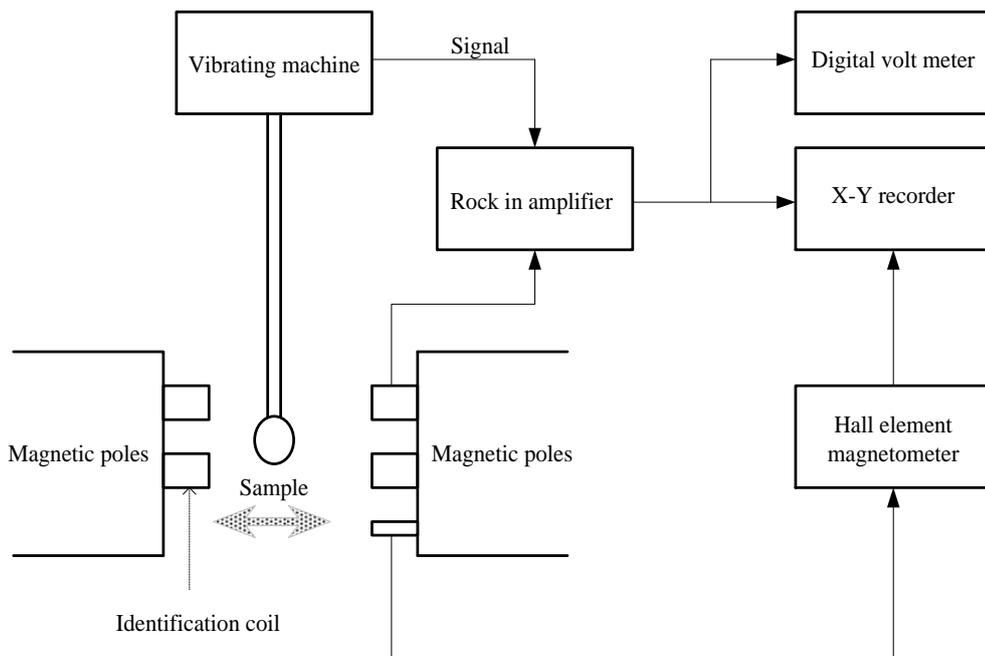


Fig.4.1.(b) VSM 概念図





Fig.4.2 EPMA 装置



Fig.4.3 原子吸光分光分析装置



Fig.4.4.(a) X-Pert MPD 型

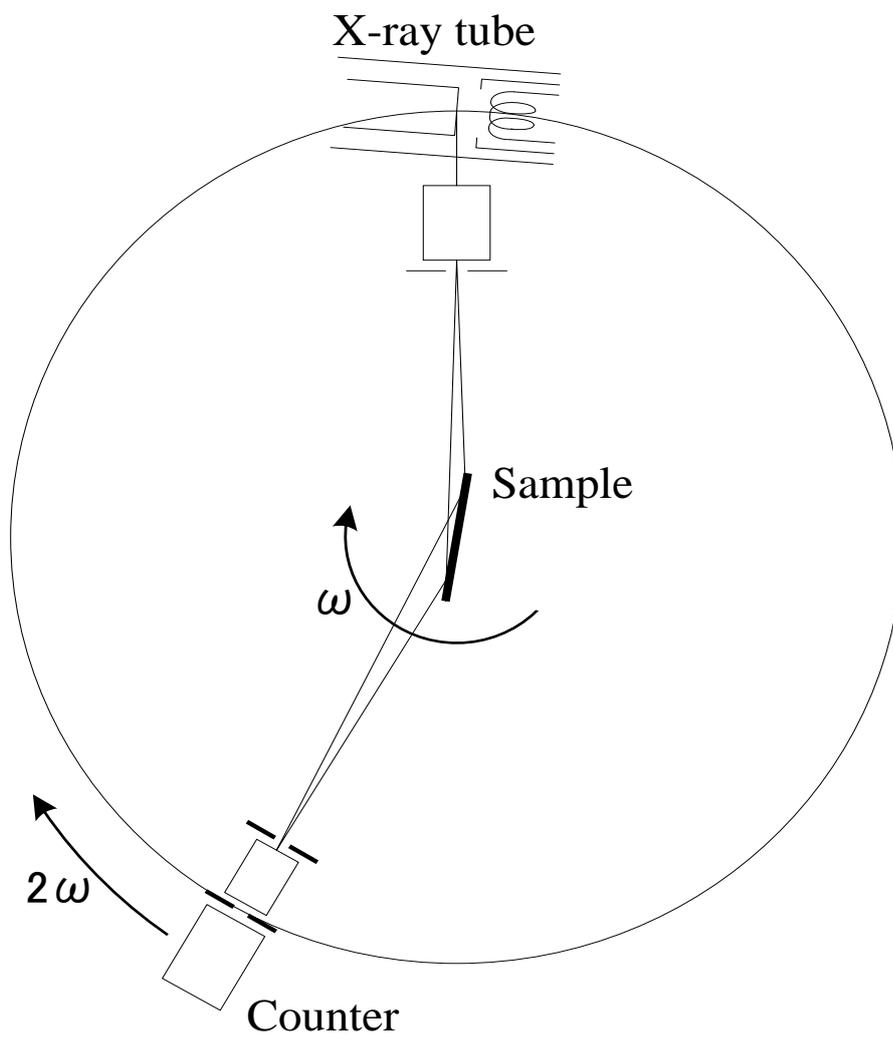


Fig.4.4.(b) X線回折



Fig.4.5.(a) TEM (H-9000)

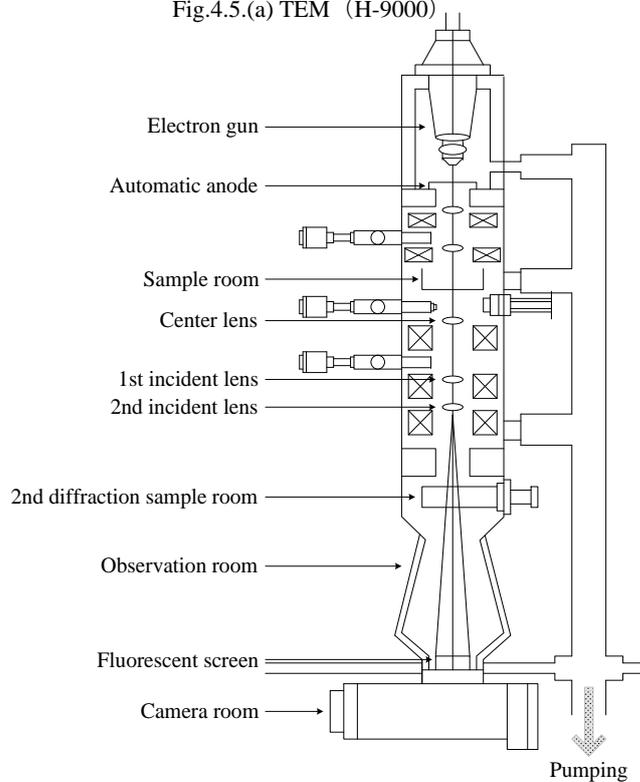


Fig.4.5.(b) TEM 概略図

例)  $x = 0.33$ , pH 9

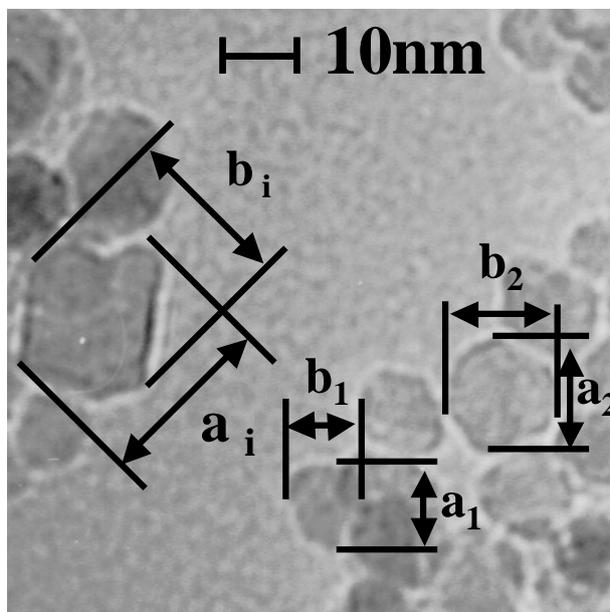


Fig.4.6 粒子径測定

## 5. 結果

### 5-1. 実験 I 「Zn 複合磁性流体の磁気特性評価」

#### 5-1-1. 磁気特性

本研究で作製した Zn-0.00mmol, Zn-2.22mmol, Zn-4.17mmol, Zn-6.67mmol において、それぞれの中で最大の飽和磁化を示した試料の磁化曲線を Fig.5.1 に示す。このグラフは横軸に印加磁場、縦軸に印加磁場を受けた時の試料の磁化値を示している。今回作製した試料は、全て保磁力がなく磁気ヒステリシスを描いていないため、超常磁性を示していることが確認できた。

#### 5-1-2. Zn の複合による磁気特性の変化

##### ・ VSM による飽和磁化測定

合成時 pH 値を pH8 以上から高 pH 領域へ種々変化させて試料を作成した試料について、合成時 pH 値と単位質量あたりの最大飽和磁化との関係を Fig.5.2 に示した。これらのグラフは横軸に合成時 pH 値、縦軸に VSM により測定された各試料の飽和磁化値 [emu/g] を示す。

各条件における最大飽和磁化値は Zn- 0.00mmol において 20.39[emu/g](合成時 pH10.81), Zn- 2.22mmol において 21.42[emu/g](合成時 pH11.07), Zn- 4.17mmol において 23.44[emu/g] (合成時 pH11.44), となり Zn- 6.67mmol において 21.22 [emu/g] (合成時 pH11.25)となった。Zn- 2.22mmol では Zn の複合による影響は小さいが Zn- 6.67mmol では Zn の複合により最大飽和磁化値が約 15%向上する結果となった。また、3 条件ともに最大飽和磁化を示すときの合成 pH がアルカリ領域にあるが、Zn の複合割合が大きい条件ほど最大飽和磁化における合成 pH は高 pH 側に移行することが確認された。さらに高 pH の範囲では、最大飽和磁化を示す pH から 0.7 程度大きくなるだけでも微粒子が分散せずに沈殿してしまい、磁性流体を作製できなかった。

##### ・ TEM によるコア粒子径の測定

各条件の最大飽和磁化を示した試料におけるコア粒子径の値は Zn- 0.00mmol において  $7.2 \pm 1.1$ [nm], Zn -2.22mmol において  $7.0 \pm 0.8$ [nm], Zn- 4.17mmol において  $7.1 \pm 0.6$ [nm], Zn- 6.67mmol において  $7.4 \pm 0.9$ [nm]となった。Zn 複合試料である Zn- 2.22mmol, Zn- 4.17mmol の TEM 画像を Fig5.3(a),5.3(b)に示す。コア粒子径の変化は磁化に影響を与えるパラメータのひとつであるが、全試料においてほぼ同じ値を示しているため飽和磁化向上の原因ではない。

### ・XRDによるコア材のX線回折解析

各条件において最大飽和磁化を示した試料のX線解析を行うことによりコア組成の定性解析を行った。解析結果を Fig5.4 に示す。これは横軸に回折角  $2\theta [^\circ]$  をとり、縦軸に回折強度[cps]をとったものである。また、同グラフ中にマグヘマイト( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )の標準ピーク(JCPDS : 25-1402)を示す。Zn を混合していない Zn- 0.00mmol では回折ピーク位置がマグヘマイトの回折ピーク位置と一致しているため、コアに強磁性体であるマグヘマイトが生成していることがわかる。共沈法の理論上はマグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )が生成するが、3 価の鉄イオンの陽イオン空位のため欠陥構造であるマグヘマイトになったものと思われる。また、Zn を混合させた Zn- 2.22mmol, Zn- 4.17mmol, Zn- 6.67mmol においては、マグヘマイトと  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  の回折ピーク位置が似ていることからはっきりと区別はできないが、コア径が変化しておらず磁化が大幅向上している点から  $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  が生成していると考えられる。マグネタイトは逆スピネル型の結晶構造をもつフェリ磁性体であり、A 位置に  $\text{Fe}^{3+}$ , B 位置に  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  を占める結晶構造である。A, B 位置での金属イオンは磁気モーメントが互いに逆平行に並んでいるため、B 位置にある  $\text{Fe}^{3+}$  が打ち消しあい、その差である  $\text{Fe}^{2+}$  が自発磁化となって現れる。ここで、 $\text{Zn}^{2+}$  は磁気モーメントをもたず、他の遷移金属イオンに比べ A 位置を占有しやすいため B 位置におけるモーメントを打ち消す効果が減るため、 $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  が生成したことで磁化の向上につながったと考えられる。

### 5-1-3. 試料作製前後の組成比率の変化

Zn 複合試料作製後のコア組成比率を原子吸光分光分析によって計測し試料作製前後のコア組成比率の変化を比較した。結果を table5.1 に示す。結果より Zn を複合した磁性流体の作製に成功したことが確認できた。また金属量が微量である Zn の割合は仕込み時と比較して試料作製後は増加傾向にあった。

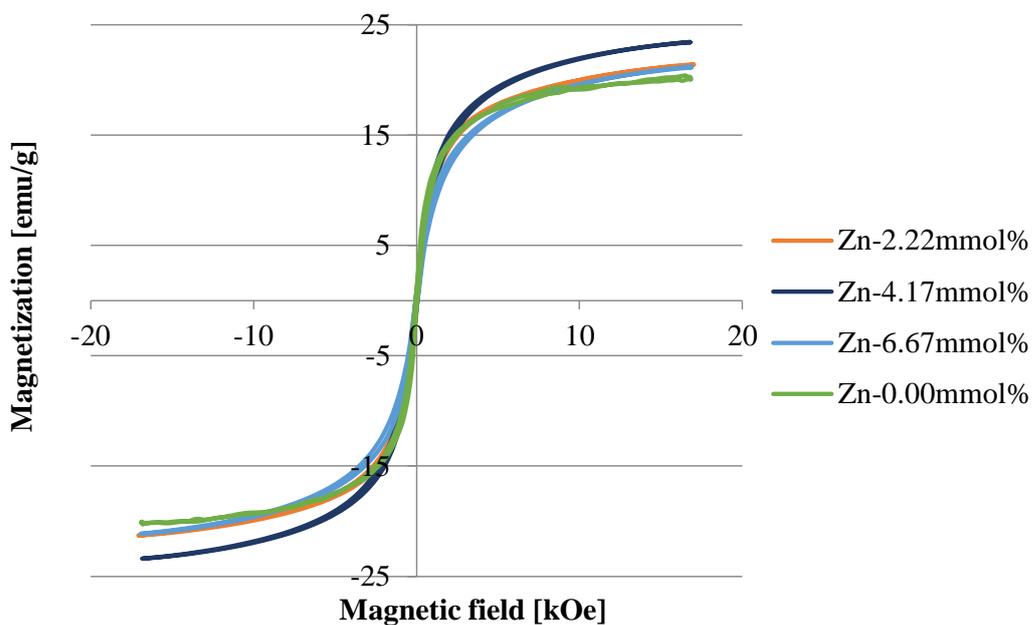


Fig.5.1 Magnetization curve of sample

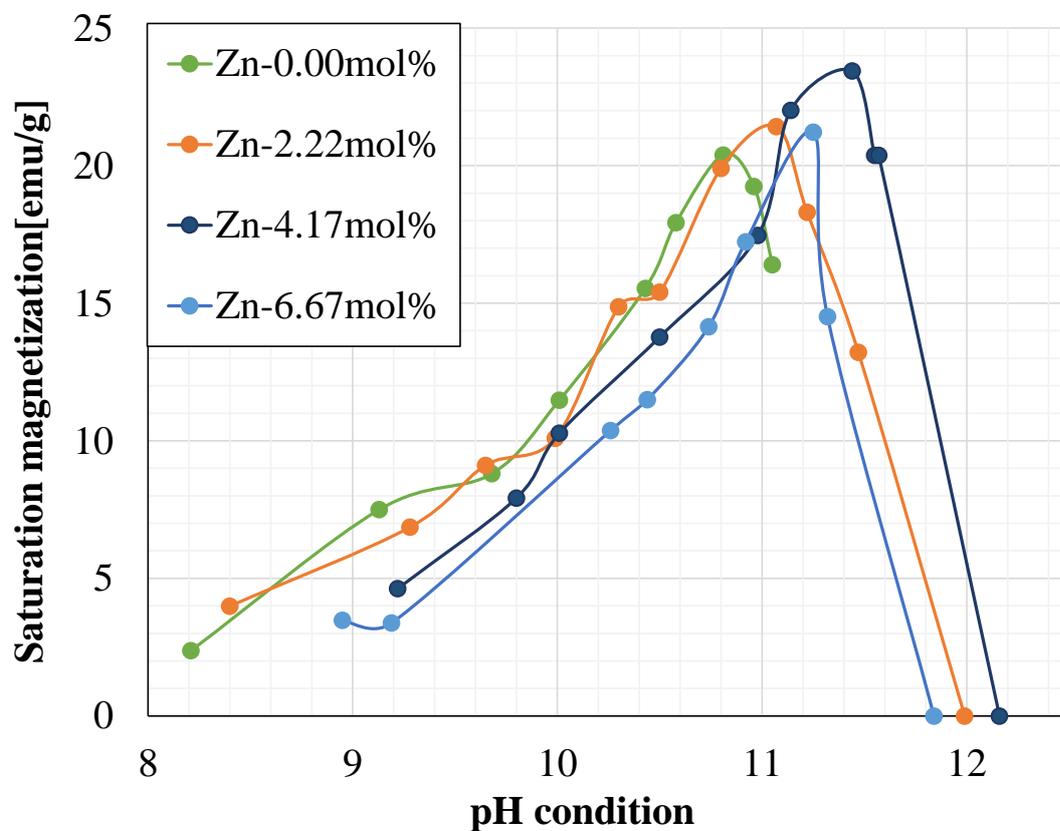


Fig.5.2 Relationship between synthesis pH condition and saturation magnetization

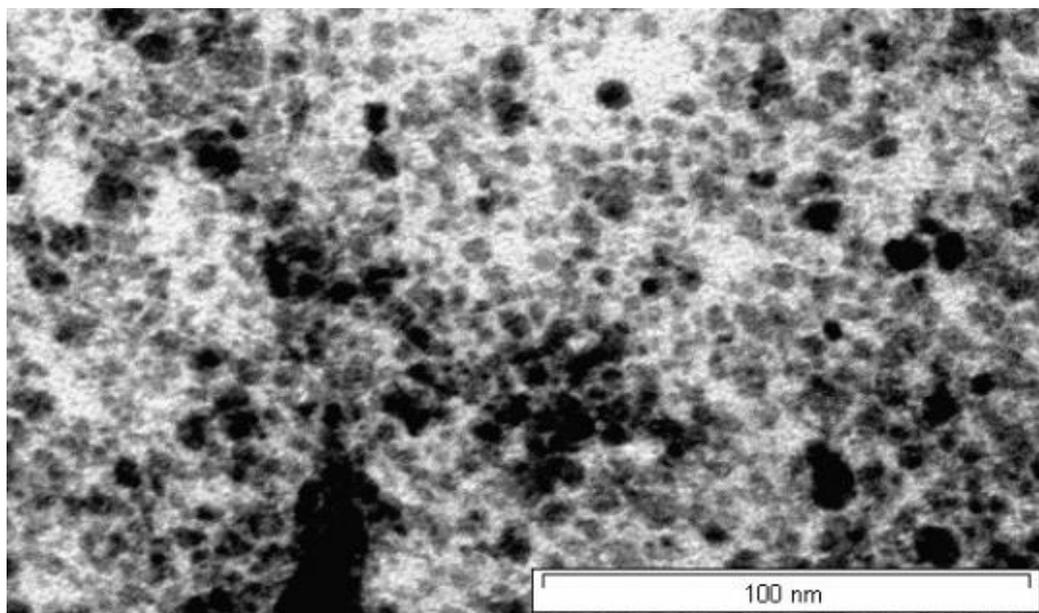


Fig.5.3(a) TEM image

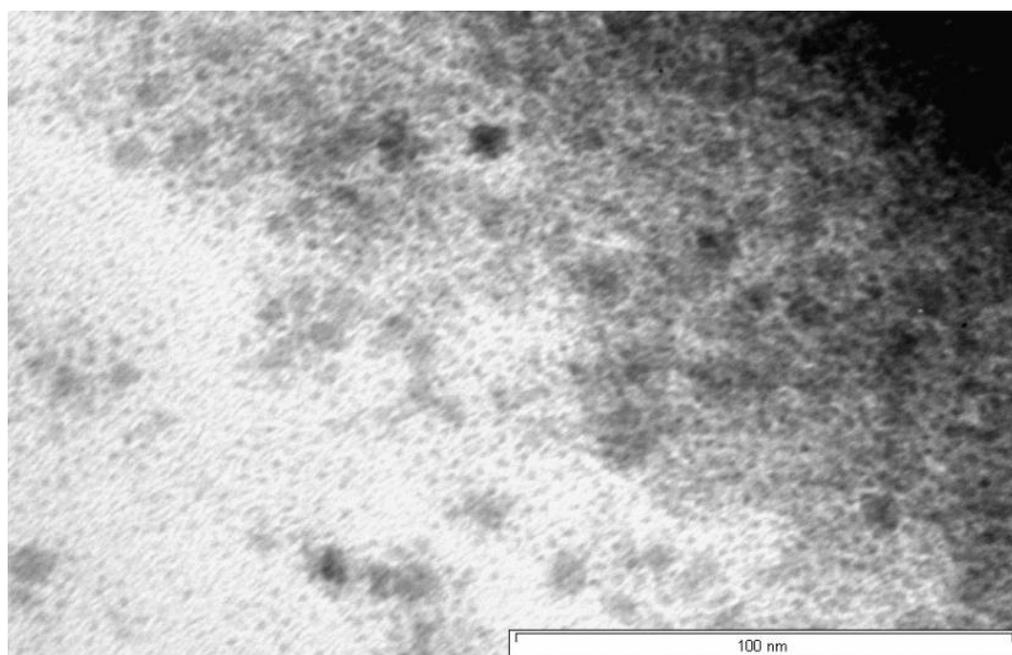


Fig.5.3(b) TEM image

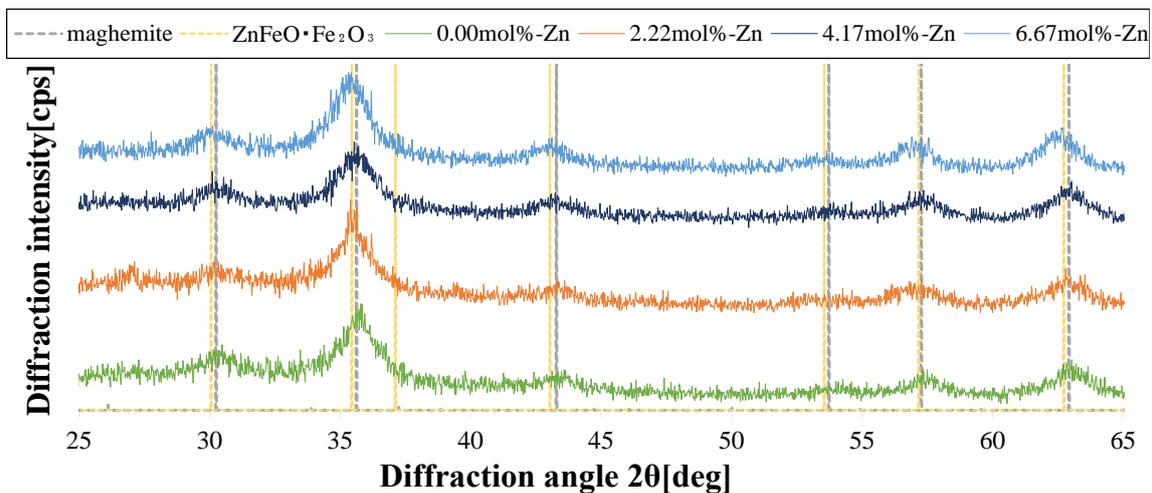


Fig.5.4 XRD analysis result

	Zn-2.22mol%	Zn-4.17mol%	Zn-6.67mol%
ratio of starting material [mol%]	2.22	4.17	6.45
measured molar ratio of Zn [mol%]	2.33	6.67	10.7

Table.5.1 Metal density obtained by atomic absorption spectroscopy

## 5-2. 実験Ⅱ「FeZn-M系磁性微粒子の磁気特性評価」

### 5-2-1. 磁化曲線

本研究で作製した Fe-M 系磁性微粒子, FeZn-M 系磁性微粒子について, それぞれの中で最大の飽和磁化を示した試料の磁化曲線を Fig.5.5,5.6,5.7 に示す. このグラフは横軸に印加磁場, 縦軸に印加磁場を受けた時の試料の磁化値を示している. 今回作製した試料は, 全て保磁力がなく磁気ヒステリシスを描いていないため, 超常磁性を示していることが確認できた.

### 5-2-2. 合成時 pH 条件による磁気特性の変化

#### ・VSM による飽和磁化測定

共沈法を用いて, 金属塩混合モル比条件で作製した磁性微粒子において合成時 pH が磁気特性に与える影響を調べた. 合成時の pH 値を種々変化させて試料を作成した試料について, 合成時 pH 値と単位質量あたりの最大飽和磁化との関係をそれぞれ Fig.5.8, 5.9, 5.10 に示した. これらのグラフは横軸に合成時 pH 値, 縦軸に VSM により測定された各試料の飽和磁化値 [emu/g] を示す.

#### (a) Fe-M 系磁性微粒子

金属塩混合モル比  $\text{Cu}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 7 : 16$  (以下 Fe-Cu),  $\text{Zn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 7 : 16$  (以下 Fe-Zn) で磁性微粒子を作製し, 合成時 pH が磁気特性に与える影響を調べた. 各条件における最大飽和磁化値は Fe-Cu において 67.96 [emu/g] (合成時 pH10.85), Fe-Zn において 101.21[emu/g] (合成時 pH10.93)となった. 両条件においていずれも高アルカリ領域で最大飽和磁化値を示した.

#### (b)FeZn-M 系磁性微粒子

##### (b-1)FeZn-Cu 磁性微粒子

金属塩混合モル比  $\text{Zn}^{2+} : \text{Cu}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 0.5 : 6.5 : 16$ (以下 2.13mmol%-Cu),  $\text{Zn}^{2+} : \text{Cu}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 0.5 : 0.5 : 7 : 16$ (以下 2.13mmol%-Cu,Zn),  $\text{Zn}^{2+} : \text{Cu}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 1 : 6 : 16$ (以下 4.35mmol%-Cu) ,  $\text{Zn}^{2+} : \text{Cu}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 1.5 : 5.5 : 16$ (以下 6.67mmol%-Cu) で磁性微粒子を作製し, 合成時 pH が磁気特性に与える影響を調べた. 各条件における最大飽和磁化値は 2.13mmol%-Cu において 75.24 [emu/g] (合成時 pH10.89), 4.35mmol%-Cu において 61.14[emu/g] (合成時 pH9.82), 6.67mmol%-Cu において 47.46[emu/g] (合成時 pH10.1) となった.

**(b-2)FeZn-Ni 磁性微粒子**

FeZn-Ni 磁性微粒子  $Zn^{2+} : Ni^{2+} : Fe^{2+} : Fe^{3+} = 0.5 : 0.5 : 7 : 16$ (以下 Zn-2.13mmol%),  $Zn^{2+} : Ni^{2+} : Fe^{2+} : Fe^{3+} = 1 : 1 : 6 : 16$ (以下 Zn-4.35mmol%)と設定した.

各条件における最大飽和磁化値は Ni-2.13mmol%において 72.49[emu/g](合成時 pH11.5), Ni-4.35mmol%において 87.23[emu/g](合成時 pH11.21)となった.

**・ XRD によるコア材の X 線回折解析**

各条件において最大飽和磁化値を示した試料の X 線解析を行うことによりコア組成の定性分析を行った. 以下に示すのは横軸に回折角  $2\theta [^\circ]$  をとり, 縦軸に回折強度[cps]をとったものである. また, 同グラフ中にマグヘマイト( $\gamma$ - $Fe_2O_3$ )の標準ピーク(JCPDS:25-1402)を示す.

**(a)Fe-M 系磁性微粒子**

回折ピーク位置は Fe-Cu, Fe-Zn とともにマグヘマイトのピークとほぼ一致しているが, Fe-Cu の方では先鋭度が低下していた.

**(b)FeZn-Cu 磁性微粒子**

回折ピーク位置は Cu 複合割合が高い試料ほどマグヘマイトのピーク先鋭度が下がり 35 付近の最大ピークが低角側に移行している.

**5-2-3. TEM によるコア粒子径の測定**

各条件の最大飽和磁化を示した試料におけるコア粒子径の値を以下に示す.

**(a)Fe-M 系磁性微粒子**

Fe-Cu において  $10.4 \pm 1.1$ [nm], Fe-Zn において  $9.8 \pm 0.7$ [nm]となった. それぞれ TEM 画像を Fig5.13(a),5.13(b) Fig5.13(c)に示す.

**(b)FeZn-Cu 磁性微粒子**

Cu-2.13mmol%において  $11.5 \pm 1.7$ [nm], 4.35mmol%-Cu において  $11.8 \pm 1.8$ [nm], Cu-6.67mmol%において  $11.0 \pm 1.4$ [nm](合成時 pH10.1)となった.

**5-2-3. 試料作製前後の組成比率の変化**

試料作製後のコア組成比率を EPMA によって計測し試料作製前後のコア組成比率の変化を比較した. 結果を table5.2, 5.3, 5.4 に示す. 結果より Cu, Zn, Ni を複合させた磁性微粒子の作製に成功したことが確認できた.

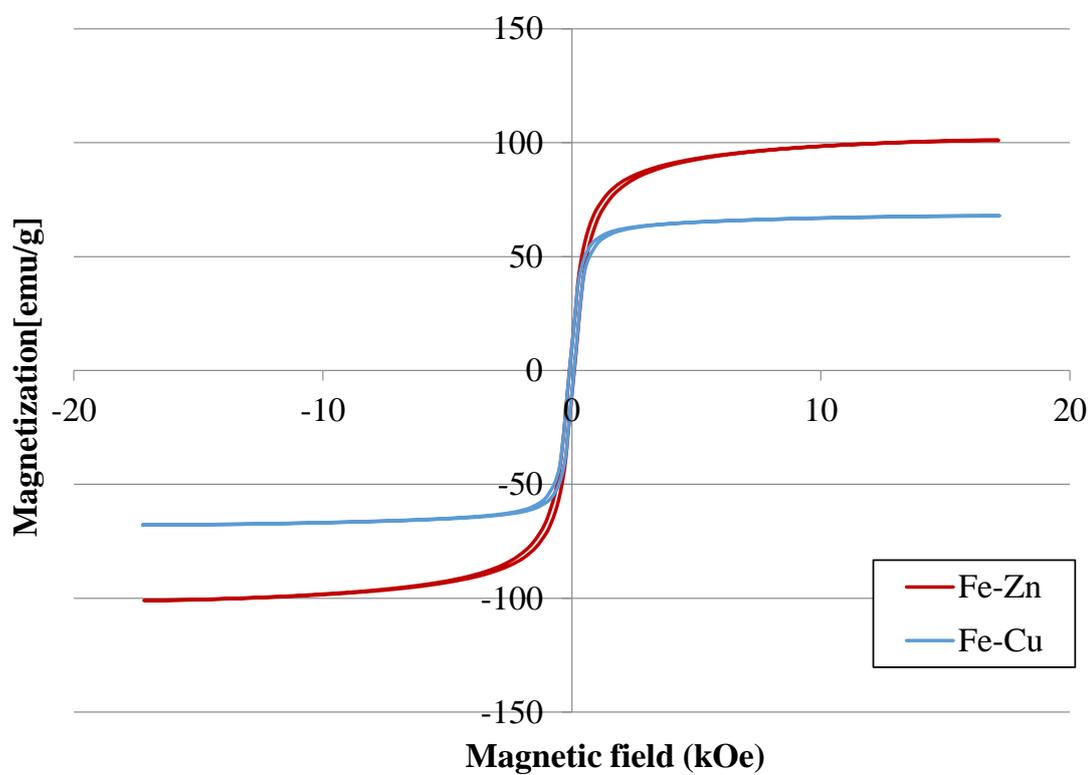


Fig.5.5 Magnetization curve of samples

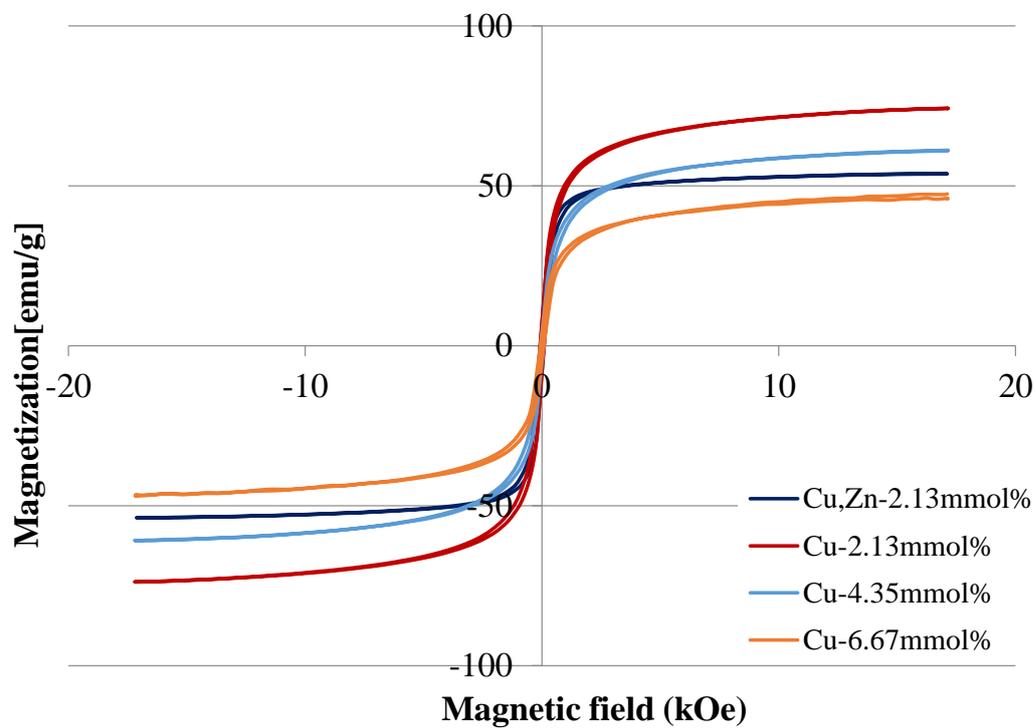


Fig.5.6 Magnetization curve of samples

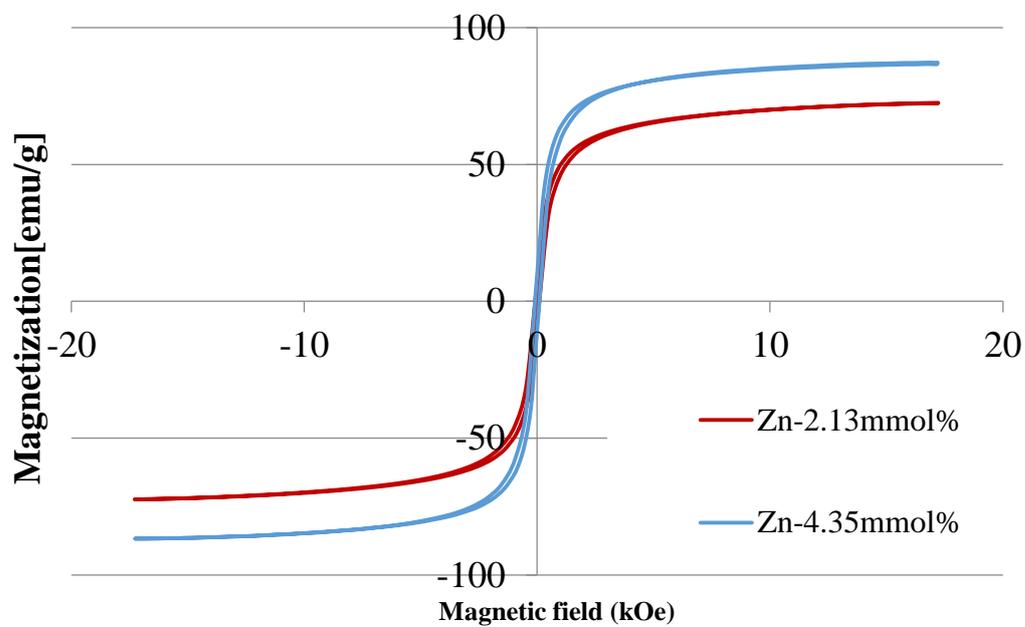


Fig.5.7 Magnetization curve of samples

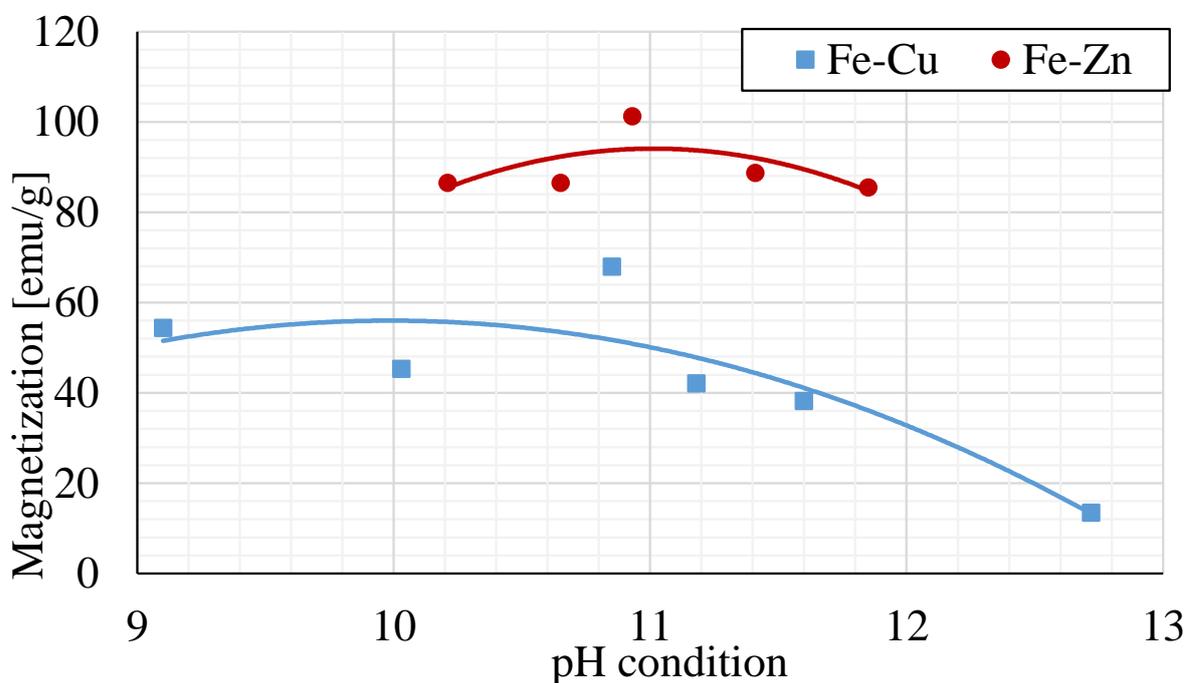
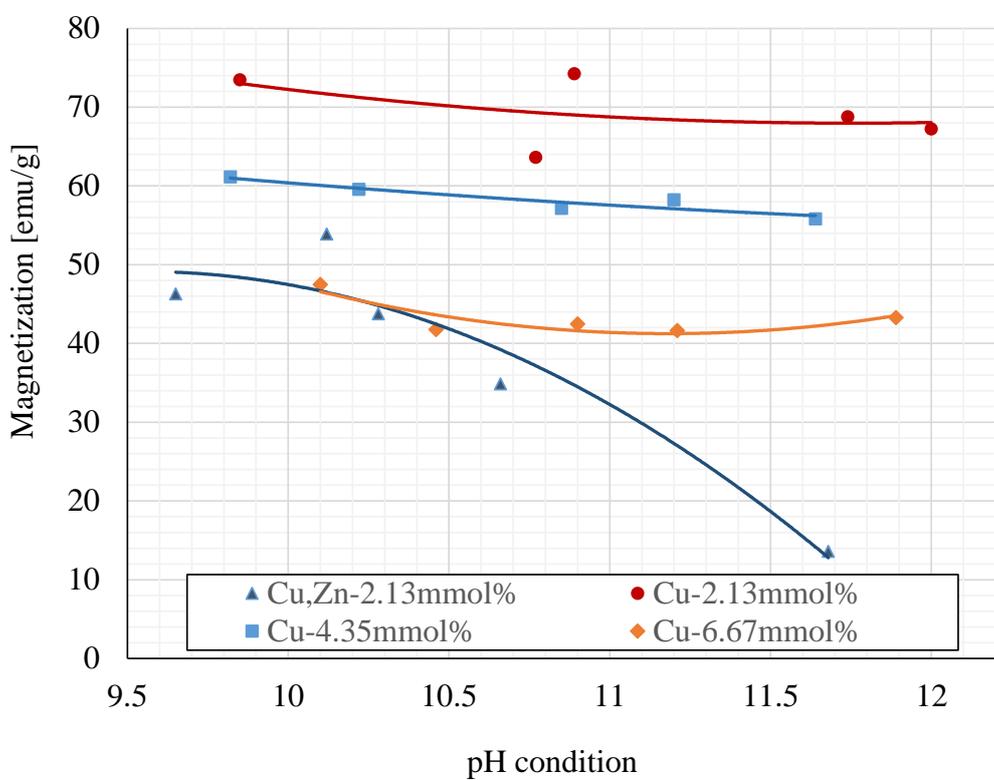


Fig.5.8 Relationship between synthesis pH condition and saturation magnetization



F

ig.5  
.9  
Rel  
atio  
nshi  
p  
bet  
wee  
n  
synt  
hesi  
s  
pH  
con  
diti  
on

and saturation magnetization

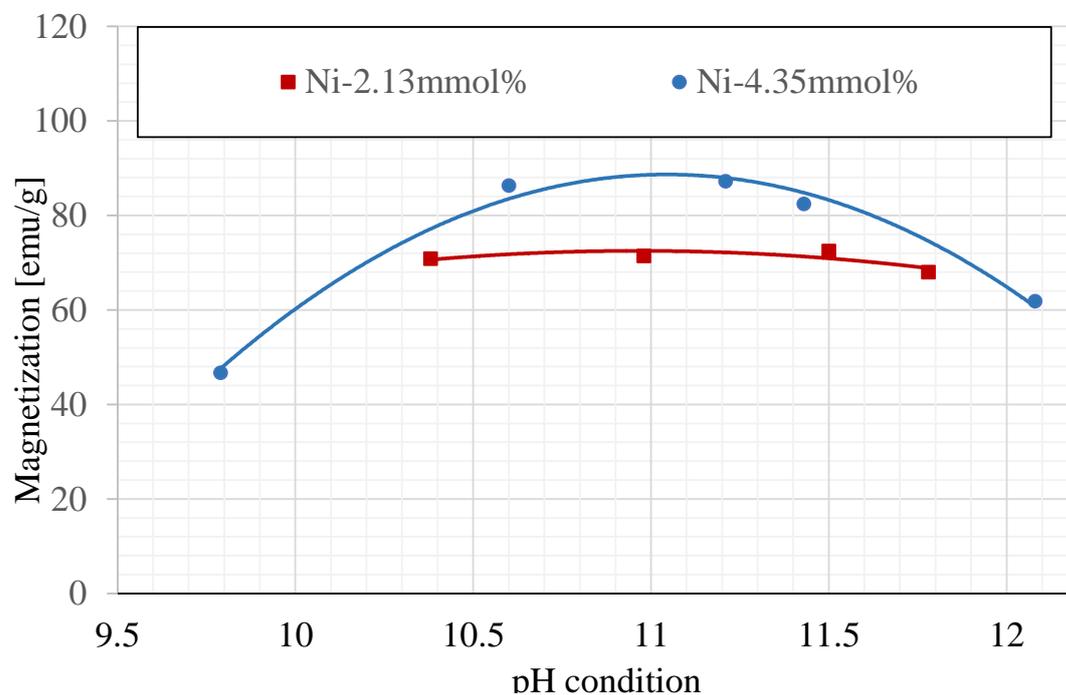


Fig.5.10 Relationship between synthesis pH condition and saturation magnetization

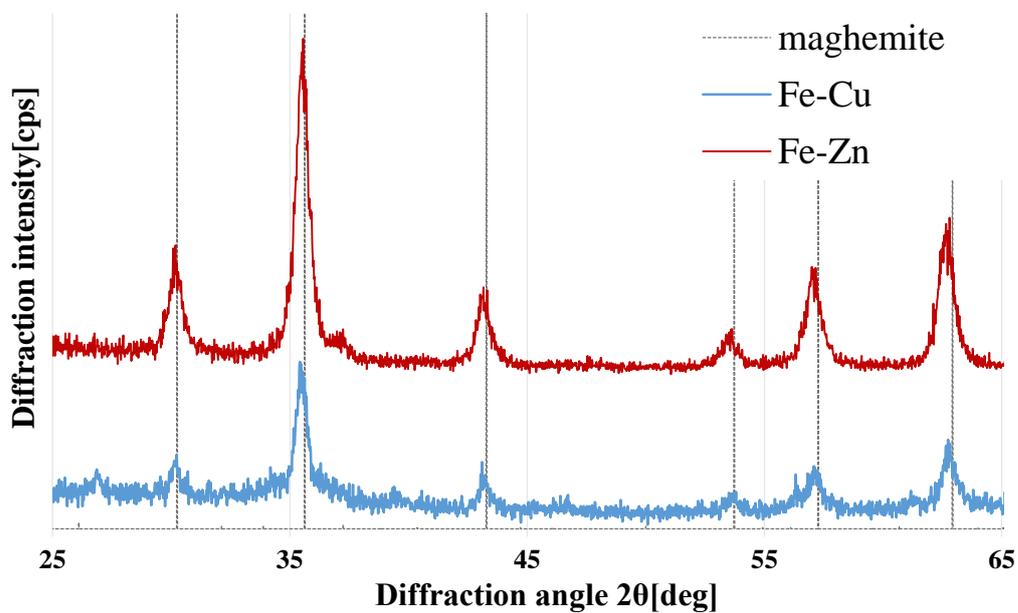


Fig.5.11 XRD analysis result

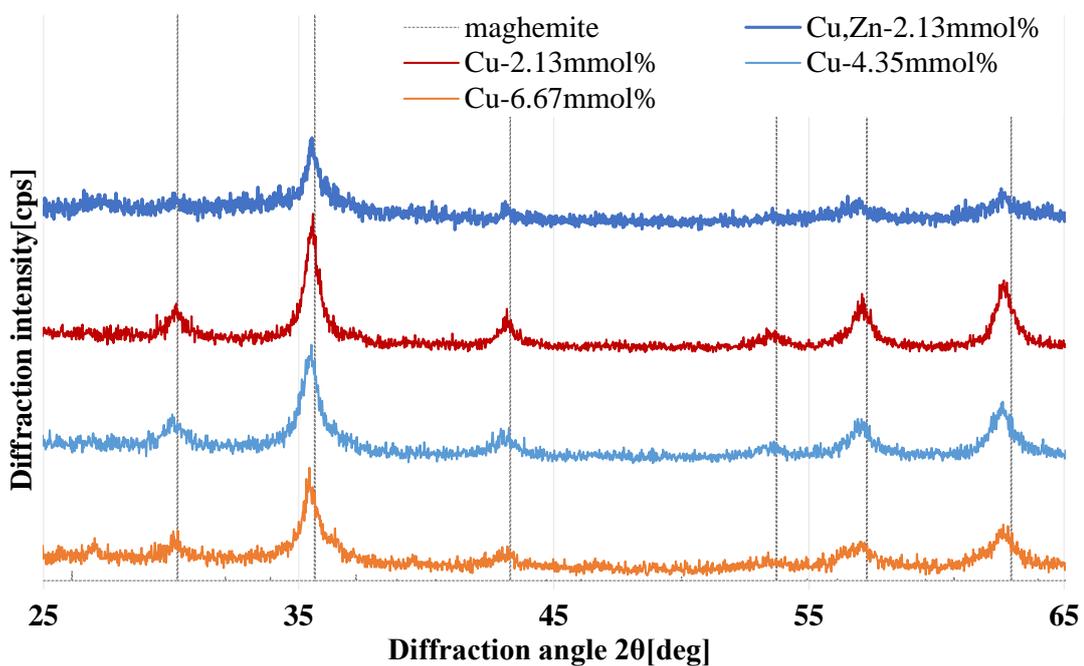


Fig.5.12 XRD analysis result

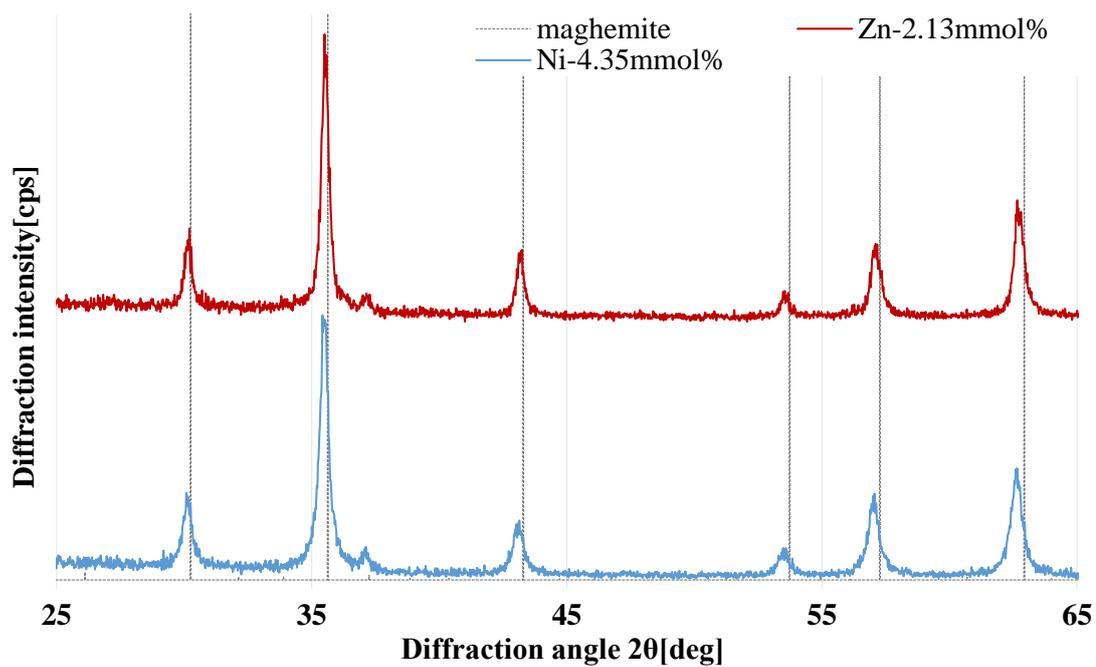


Fig.5.13 XRD analysis result

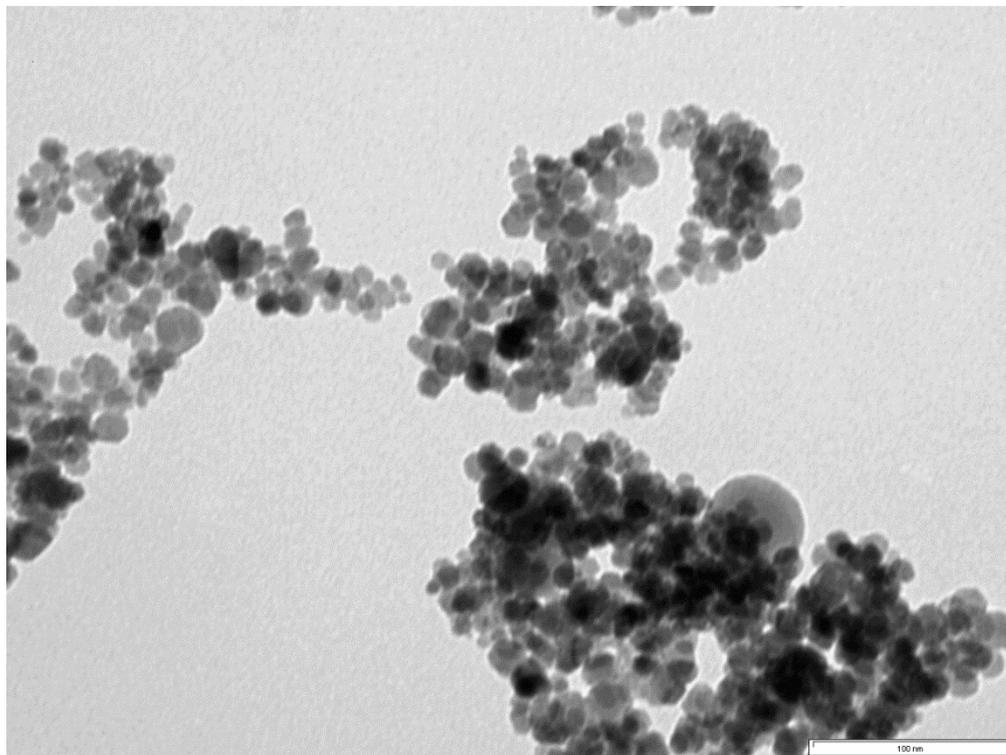


Fig5.13(a) TEM image

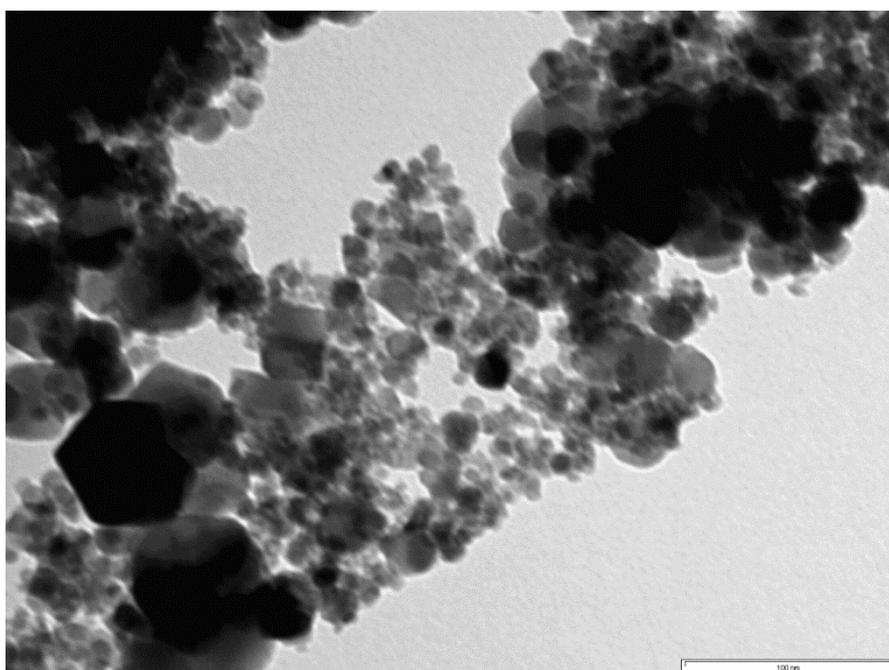


Fig5.13(b) TEM image

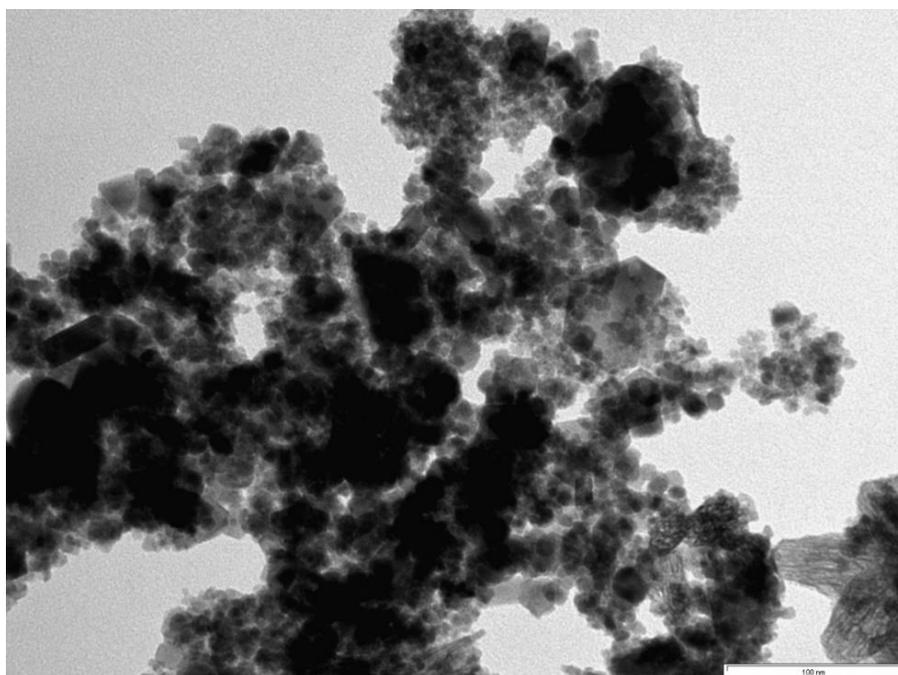


Fig5.13(c) TEM image

試料名	ratio of starting material mol%		EPMA mol%	
	M	Fe	M	Fe
Fe-Cu	4.17	95.8	1.84	98.2
Fe-Zn	4.17	95.8	2.15	97.9

tabl  
e5.2  
Met  
al  
den

sity obtained by EPMA

試料名	ratio of starting material mol%			EPMA mol%		
	Zn	Cu	Fe	Zn	Cu	Fe
Cu,Zn-2.13mmol%	2.08	2.08	95.8	1.33	2.14	96.5
Cu-2.13mmol%	4.17	2.08	93.8	1.35	1.93	96.7
Cu-4.35mmol%	4.17	4.17	91.7	1.74	2.59	95.7
Cu-6.67mmol%	4.17	6.25	89.6	2.56	3.28	94.2

table5.3 Metal density obtained by EPMA

試料名	ratio of starting material mol%			EPMA mol%		
	Zn	Ni	Fe	Zn	Ni	Fe
Ni-2.13mmol%	4.17	2.08	93.8	0.54	3.32	96.1
Ni-4.35mmol%	4.17	4.17	91.7	2.07	3.19	94.7

table5.4 Metal density obtained by EPMA

## 6. 考察

### (1)実験Ⅰ「Zn 複合磁性流体の磁気特性評価」

#### ・ Zn 複合による磁気特性への影響

本実験において Zn 複合磁性流体を作製し磁化を測定した結果、4.17mmol-Zn では Zn の複合により 0.00mmol%-Zn と比較して最大飽和磁化が約 15%向上する結果となった。TEM 結果からコア径に大きな変化がないため、フェライトのスピネル構造に Zn イオンが入り込み亜鉛鉄フェライトが生成しているためであると考えられる。コア材に酸化鉄のみを用いた場合、コアにはスピネル型結晶構造のフェリ磁性体である  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (マグヘマイト) が生成される。フェリ磁性は大きさの異なった磁気モーメントが逆平行に並んでいるため磁気モーメントの差によって磁化が生じる。 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ではスピネル構造の B 位置に Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>は A 位置と B 位置に半分ずつ入るが、Zn<sup>2+</sup>は A 位置への嗜好性が強いいためその分 Fe<sup>3+</sup>は B 位置に入ることになる。ここでは Zn<sup>2+</sup>イオンは磁気モーメントをもっていないため磁気モーメントの打ち消しあい少なくなり、打ち消しあいが減った分の磁化が向上すると考えられている。理論上、A 位置の Fe<sup>3+</sup>の半分の量までは Zn<sup>2+</sup>と置き換えることで磁化が上がるはずだが、本実験ではそれよりはるかに少ない量である 4.17mmol-Zn で磁化の最大値がピークを示している。これは、通常の合金を生成する場合と異なり、磁性体流体合成時の温度が 358K と低い値であること、分散剤の合成も同時に行っていることが原因であると考えられる。

### (2)実験Ⅱ「FeZn-M 系磁性微粒子の磁気特性評価」

#### ・ Cu 複合による磁気特性への影響

本実験の VSM 結果から、複合した Cu の割合が高い試料ほど磁力が低くなることを確認できた。このことから前述の Zn とは異なり、Cu 複合は磁力を低下させる因子であるといえる。Cu イオンは 800°C 近くで加熱することにより、スピネルフェライトに入り込むとされているため、共沈法で取り扱う 358K の温度帯では大部分の Cu イオンがスピネルフェライトに入り込むことが出来ず、CuO として存在していると考えられる。これは Cu 複合割合が高い試料ほど、マグヘマイトの 35 付近の回折ピークが低下していることから推測できる。さらに Zn のようにスピネルフェライトに取り込まれた場合でも、Fe<sup>2+</sup>のボーア磁子量が  $4\mu_B$ 、Cu<sup>2+</sup>のボーア磁子量が  $1\mu_B$  であることから、磁気モーメントの大きさが小さい Cu を多く複合することで磁化が低下している。同様にボーア磁子量が  $2\mu_B$  の Ni<sup>2+</sup>を多く複合した場合についても磁化は低下するが、Cu<sup>2+</sup>と比較すると減少量は小さい。

また本実験では磁化上昇の要因である Zn と低下の要因である Cu を同時に複合させ

た磁性微粒子を作製した。従来のマグヘマイト磁性微粒子の最大飽和磁化値は77.8[emu/g]を示しているが、今回  $\text{Zn}^{2+} : \text{Cu}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 0.5 : 6.5 : 16$  の割合で作製した磁性微粒子の磁化は74.2[emu/g]となっており、ほぼ同等の磁化を保持している。よってFe フェライトの磁気特性を損なうことなく、生体に対する微量元素効果が期待できる磁性微粒子を作製することに成功した。

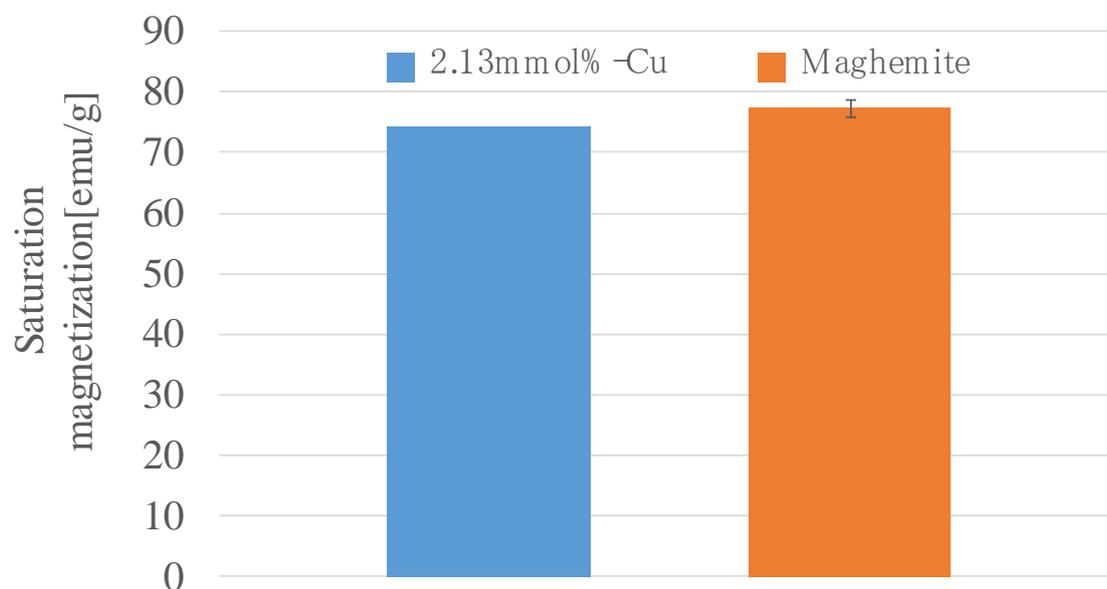


Fig.6 Comparison of magnetization

## 7. 結言

### ・実験 I

本研究では磁性流体の用途の拡大のために、生体適合性の高い PAA 被膜型磁性流体の磁気特性をさらに向上させることを目的とし、磁性微粒子生成の際に Zn を複合させて試料を作製した。同時に、試料作製方法を見直すため Zn を複合した場合における試料作製前後における Zn の組成比率の変化傾向と磁化との関係を調べた。

試料作製条件は金属塩混合溶液については合成モル比が  $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}=1:2$  (0.00mmol),  $\text{Zn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}=1:14:30$  (2.13mmol-Zn),  $\text{Zn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}=1:7:16$ (4.35mmol-Zn),  $\text{Zn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}=1:4:10$ (6.67mmol-Zn)の3条件を設定し、分散剤は分子量 5000 の PAA を濃度  $1.0 \times 10^2 \text{g/mL}$  と設定して合成時 pH を種々変化させた試料の作成を行った。

### ○Zn 複合 PAA 被膜型磁性流体

VSM の測定結果より各条件における最大飽和磁化値は Zn- 0.00mmol において 20.39 [emu/g] (合成時 pH10.81), Zn- 2.22mmol において 21.42 [emu/g] (合成時 pH11.07), Zn- 4.17mmol において 23.44 [emu/g] (合成時 pH11.44), となり Zn- 6.67mmol において 21.22 [emu/g] (合成時 pH11.25)となった。Zn- 2.22mmol では Zn の複合による影響は小さいが Zn- 6.67mmol では Zn の複合により最大飽和磁化値が約 15%向上する結果となった。また Zn の複合割合が増えるにつれて最大飽和磁化をとる合成時 pH は高 pH 側へ移行することがわかった。

TEM による測定結果より、コア粒子径は全試料においてほぼ同じ値を示したため、前述の磁化向上の原因はコア粒子径の変化によるものではない。

XRD による測定結果より Zn-0.00mmol では  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が生成し、Zn-2.22mmol, Zn-4.17mmol, Zn- 6.67mmol においては  $\text{ZnFeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  が生成していることが確認でき磁化の向上の原因はこれによるものであることがわかった。

以上からコア材に Zn を複合することによる磁化向上の効果は分散剤の種類に影響せず、PAA 被膜型磁性流体についても応用できることがわかった。しかし Zn の複合量が少ない Zn-4.17mmol においては、試料作製前後の Zn の組成比率の変化が小さかったにもかかわらず最大飽和磁化がほとんど上昇しなかったため、Zn 複合による磁化の向上は見込めないといえる。

本研究では、Zn を複合することによる PAA 被膜型磁性流体の磁化向上が確認できた。以上より、生体親和性を考慮した磁性流体について応用範囲の拡大ができる結果となった。

## ・実験Ⅱ

FeO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒子に新たに Cu, Zn, Ni 元素をそれぞれ複合させたフェライト磁性微粒子を作製した. 鉄のみで構成された磁性流体は体内においてマクロファージなどの貪食細胞により主として肝臓と脾臓に蓄積されるが, 含まれる金属により異なる部位や臓器にも取り込まれる可能性が示唆されているため, Cu や Zn のような従来と異なる元素を用いることにより, 新たな臓器等で効果を発揮する可能性を持つ磁性微粒子を作製することを目的とした.

### ○Fe-M 系磁性微粒子

Cu<sup>2+</sup> : Fe<sup>2+</sup> : Fe<sup>3+</sup>=1 : 7 : 16 (以下 Fe-Cu), Zn<sup>2+</sup> : Fe<sup>2+</sup> : Fe<sup>3+</sup>=1 : 7 : 16 (以下 Fe-Zn) で磁性微粒子を作製し, 合成時 pH が磁気特性に与える影響を調べた. 各条件における最大飽和磁化は Fe-Cu において 67.96 [emu/g] (合成時 pH10.85), Fe-Zn において 101.21[emu/g] (合成時 pH10.93)となった. 回折ピーク位置は両条件ともマグヘマイトの回折ピーク位置と近くなったが, Fe-Cu の方がやや不純物が含まれる結果となった.

### ○FeZn-Cu 磁性微粒子

金属塩混合モル比 Zn<sup>2+</sup> : Cu<sup>2+</sup> : Fe<sup>2+</sup> : Fe<sup>3+</sup>=1 : 0.5 : 6.5 : 16(以下 2.13mmol%-Cu), Zn<sup>2+</sup> : Cu<sup>2+</sup> : Fe<sup>2+</sup> : Fe<sup>3+</sup>=0.5 : 0.5 : 7 : 16(以下 2.13mmol%-Cu,Zn), Zn<sup>2+</sup> : Cu<sup>2+</sup> : Fe<sup>2+</sup> : Fe<sup>3+</sup>=1 : 1 : 6 : 16(以下 4.35mmol%-Cu) , Zn<sup>2+</sup> : Cu<sup>2+</sup> : Fe<sup>2+</sup> : Fe<sup>3+</sup>=1 : 1.5 : 5.5 : 16(以下 6.67mmol%-Cu) で磁性微粒子を作製し, 合成時 pH が磁気特性に与える影響を調べた. 各条件における最大飽和磁化は 2.13mmol%-Cu において 75.24 [emu/g] (合成時 pH10.89), 4.35mmol%-Cu において 61.14[emu/g] (合成時 pH9.82), 6.67mmol%-Cu において 47.46[emu/g] (合成時 pH10.1)となった. よって Cu 複合割合が高い試料ほど磁化が低い傾向になった. 回折ピーク位置も Cu 複合割合が高い試料ほどマグヘマイトのピークからずれた. よって Cu は CuO として析出していると考えられる. また, 当研究室の過去研究より, 従来のマグヘマイト磁性微粒子の最大飽和磁化は 73.9[emu/g]を示しているが, 今回 Zn<sup>2+</sup> : Cu<sup>2+</sup> : Fe<sup>2+</sup> : Fe<sup>3+</sup>=1 : 0.5 : 6.5 : 16 の割合で作製した磁性微粒子の磁化は 74.2[emu/g]となっており, ほぼ同等の磁化を保持している. よって磁気特性を損なうことなく, 新たな元素効果が期待できる磁性微粒子を作製することに成功した

### ○FeZn-Ni 磁性微粒子

FeZn-Ni 磁性微粒子 Zn<sup>2+</sup> : Ni<sup>2+</sup> : Fe<sup>2+</sup> : Fe<sup>3+</sup>=0.5 : 0.5 : 7 : 16(以下 2.13mmol%-Zn) において 72.49[emu/g] (合成時 pH11.5), Zn<sup>2+</sup> : Ni<sup>2+</sup> : Fe<sup>2+</sup> : Fe<sup>3+</sup>=1 : 1 : 6 : 16(以下 4.35mmol%-Zn) において 87.23[emu/g] (合成時 pH11.21)となった. Cu よりも磁化の低下率が低いのは, Ni 自身が磁性体であるためだと考えられる.

## 参考文献

- (1) 武富 荒, 近角聡信著 ; 磁性流体 : 基礎と応用
- (2) 加藤, 荒井 ; 超微粒子---その化学と機能--- 朝倉書店, (1993)
- (3) 筑波微粒子・界面・環境学会, (2004)
- (4) 川村清 ; 超微粒子とは何か 丸善, (1992)
- (5) 大木, 大沢, 田中, 千原 ; 化学辞典 東京化学同人社
- (6) 杉本 聖一 ; 博士論文 (三重大) 糖類を被膜したスピネル系フェライトナノ微粒子の合成と磁気特性に関する研究
- (7) M.Kiyama ; Bull.Chem.Soc.Jap.47(1974)p.1646
- (8) Seiichi Sugimoto, Kazuo Yagi, Masataka Tokuda, Effects on Particle Diameter and Magnetic Force of Magnetic Ultra-Fine Particle that Depend on Surface-Active Agents and pH Condition in Its Synthesis, IEEE Proceeding of the 2004 International Symposium on Micro-Nano Mechatronics and Human Science, pp.213-218, (2004).
- (9) 日本粉体工業技術会編集 ; 微粒子工学—分散の基礎と応用(1998)
- (10) 中塚勝人,岡田豊明,戸板公志,下飯坂潤三;湿式法による Cu フェライトの性質について

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、毎週遠方から三重に足を運び、終始懇切丁寧にご指導いただいた首都大学東京 八木一夫教授に深く感謝致します。八木教授からの手厚いご助力なくして本研究の完遂はありえませんでした。幅広い分野から本研究の核心をついた指導をしていただいた稲葉忠司教授に心より感謝致します。実験試薬・器具の購入の際に何度もご協力頂いた吉川高正助教に深く感謝いたします。様々な機器の操作についてご助言、ご協力頂いた中村昇二技官に深く感謝致します。本学卒業後も毎週パソコンの向こうから指導して頂いた都立産業技術高等専門学校 杉本聖一助教に深く感謝致します。

修士論文発表会にて副査を引き受けて下さった小竹茂夫准教授にも心より御礼申し上げます。非常に拙い論文にも関わらず、ご丁寧に指導して頂いたことで修士論文の執筆を終えることが出来ました。

本研究の化学の分野を中心に協力頂いた本学地域イノベーション学研究科 久保雅敬教授に心より感謝致します。久保教授は化学の知識に乏しい私に多彩なアイデアを授けてくださるとともに、他学科の生徒である私に種々の実験器具を提供して頂き、さらには機器の操作や有機合成の方法についてまでもご助言、ご協力して頂きました。改めて、久保教授に厚く御礼申し上げます。また、計測装置の扱い方を一から教えてくださった本学分子素材工学科有機素材化学研究室の藤田由紀子技官に深く感謝致します。

本研究は磁気工学や生体材料工学等の境界分野に属し、多くの研究者の方々に協力していただきました。振動試料型磁力計を使用させて頂いた本学物理工学科 ナノエレクトロニクス研究室の前田浩二技官に深く感謝致します。透過型電子顕微鏡を使用させて頂き、装置の操作について終始懇切丁寧にご指導いただいた本学大学院医学系研究科医学部電子顕微鏡室の小川覚氏に深く感謝致します。また、原子吸光光度計を使用させて頂いた国際環境教育研究センターの鈴木透助教授に深く感謝いたします。

研究室の先輩方、後輩たちには研究のアドバイスや励ましなど様々な角度から支えられてきました。特に直属の先輩である篠田直史先輩には度々助言頂き、誠に感謝しております。

最後に、あらゆる面から支え、応援してくれた家族に厚く御礼申し上げます。

平成三十年弥生吉日

飯田 亜子