

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：17501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011 ～ 2012

課題番号：23655181

研究課題名（和文）「イオン液体－磁性体－炭素素材」から生まれる機能性流体の開発と基本電磁特性の解明

研究課題名（英文）Creating a New Functional Fluid stemming from the Mixture of “Ionic Liquid - Magnetic particle - Nano Carbon”

研究代表者

石川 雄一（ISHIKAWA YUICHI）

大分大学・工学部応用化学科・教授

研究者番号：30184500

研究成果の概要（和文）：配位性置換基を持つイオン液体を μm サイズの酸化鉄微粒子の分散溶媒として使用することで、界面活性剤を使用することなく MR 磁性流体を作成した。開発したイオン液体型 MR 流体は二週間以上安定に分散した。また、分散安定性をさらに向上させるために膨張化炭素繊維の改質をおこなったところ、当初の目的とは異なり、この炭素繊維がガン細胞に集積する特性を偶然に確認し、白金型抗ガン剤を導入することで効果的な抗ガン能を確認した。

研究成果の概要（英文）：Utilizing an imidazolium ionic liquid possessing $-\text{OH}$ moiety for $5\ \mu\text{m}$ Fe_3O_4 without any surfactants such as an oleic acid results in a MR fluid. The obtained Fe_3O_4 fluid supported by the ionic liquid maintained the dispersion state for at least two weeks at room temperature.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：電気・磁気デバイス、磁性流体とイオン液体

1. 研究開始当初の背景

アニオンとカチオンからなる液状塩のイオン液体は、その難燃性、不揮発性、電導性、低粘度、熱的・化学的安定性などのグリーン特性だけでなく、多彩な機能を付与しやすい。

磁性流体は磁場に応答する機能性流体である。その一種の MR 磁性流体 (Magneto Rheological Fluid) は、磁場の印可により、液体状態から固体様の状態にまで粘性が大幅に増加する磁性流体であり、大きな (μm サイズの) 磁性粒子を用いて作成する。その粘性は、外部磁場の on/off で可逆である。このような MR 流体の特性とイオン液体とのグリーン特性を融合することができれば、新しい磁場応答型の機能性グリーン流体を開発でき

ると考えられる。

最近、イオン液体に Fe_3O_4 強磁性粒子を分散させた流体の磁場特性に関する報告が出された。最大の特徴は、 Fe_3O_4 強磁性粒子表面をオレイン酸などの界面活性剤で被覆しなくとも Fe_3O_4 分散イオン液体が得られている点である。もちろん、全てのイオン液体が分散安定性を示すわけではない。 Fe_3O_4 粒子表面の鉄部位の周辺にイオン液体のアニオンが位置すると考えるのが妥当であり、鉄原子周辺のアニオンが、水やオイルなどの従来型磁性流体における Fe_3O_4 粒子表面の被覆分子（オレイン酸など）の代わりとなっていると考えている。

室温で熔融した液状塩であるイオン液体

は、炭素素材（カーボンナノチューブなど）と高い親和性を有している。そのため、電気伝導性を持ち反磁性粉末である $10\ \mu\text{m}$ サイズの炭素繊維の表面官能基を、アミノ基などの配位能の高い官能基に改質して磁性MR流体に混入することが、どのように磁気粘性や電気特性として磁性MR流体の機能性に作用するか興味深い課題である。

2. 研究の目的

本研究の具体的な目的は、以下の点である。

- ① オレイン酸などの界面活性剤による被服を行っていない、MR流体用の $5\ \mu\text{m}$ サイズと大きな Fe_3O_4 粒子に対して、配位能を持つイオン液体中で安定した分散を維持することが可能なイオン液型MR系を確立すること。
- ② イオン液体を媒体とした磁性流体の磁場が粘性に与える効果を評価し、イオン液型MR流体を得ること。
- ③ イオン液型磁性流体に馴染みやすい膨張化炭素繊維を添加することで、磁気粒子の炭素表面での凝集を誘発し、小さな(nm サイズ)磁性粒子でも大きな(μm サイズ)磁性粒子と同等のMR流体として作成できないか検討を開始すること。

以上の三点を実施するために、多様なイオン液体の開発、膨張化炭素繊維の表面修飾、磁性金属配位能を持つポルフィリンに関する研究も同時に展開することとした。

3. 研究の方法

イオン液体を媒体とした磁性流体を作成するに当たり、磁性を持った大きな($5\ \mu\text{m}$) Fe_3O_4 粒子を重力場で沈殿物を形成して媒体から遊離せずに、如何に安定に分散を維持させるかが重要である。本研究では、イオン液体自身が、 Fe_3O_4 粒子に対し強い配位能を持つ物を作成し、そこに表面を界面活性剤などで被服していない Fe_3O_4 粒子を分散させる視点から実験を行った。

また、協力研究者である豊田研究室の膨張化炭素繊維はカルボキシル基、ヒドロキシル基などの官能基を有している。この官能基をより配位能の高い物(アミノ基など)に化学修飾し、磁性粒子との親和性の向上を試みた。この際、白金錯体を結合させ、その抗ガン能も検討した。

4. 研究成果

Fe_3O_4 に親和性を向上させることを意識したヒドロキシル基を持つイミダゾリウム塩型イオン液体[C20H.C1im][Cl]を溶媒として

用いて、表面を界面活性剤などで被服していない Fe_3O_4 粒子の分散を行った。MR流体を意識したため、 Fe_3O_4 粒子は $5\ \mu\text{m}$ (Aldrich) 径を用いた。また、豊田研究室の膨張化炭素繊維とその表面にアミノ基を導入した炭素を $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{IL}$ 中に添加し、磁気特性に対して炭素の添加がどう影響するか検討した。

[C₂₀H.C1im][Cl]は室温で固体であり、磁性流体の媒体としてそのままでは使用できない。従って、本研究ではILを加温して液化させ、そこにごく少量の水を加えることで融点を低下させた媒体として用いた。その媒体に Fe_3O_4 粒子 ($5\ \mu\text{m}$ 以下) を 10~40 wt% の割合で添加した。この重量%は、(Fe_3O_4 粒子の重量)/(IL+ Fe_3O_4 粒子の重量)により表1にまとめている。

表 1 磁性流体中の IL, Fe_3O_4 粒子, 水の含有量

No.	wt% IL(g)	Fe_3O_4 (g)	水(g)	
①	5	4.00	0.21	0.14
②	10	4.00	0.45	0.15
③	15	4.03	0.71	0.11
④	20	5.41	1.35	0.20
⑤	25	4.00	1.33	0.14
⑥	30	4.00	1.71	0.16
⑦	35	4.00	2.15	0.16
⑧	40	4.00	2.67	0.14

Fe_3O_4 粒子が 5 wt% と 10 wt% の二つは沈殿を形成し、40 wt% は全体が泥状になった。この原因として、5 wt% と 10 wt% は Fe_3O_4 粒子が少ないことで粒子間の反発が得られずに沈殿し、40 wt% の方は IL に対し Fe_3O_4 粒子の方が過剰であったためと考えられた。したがって、磁気特性の評価は 15 wt% から 35 wt% の 5 つを使用した。印可磁場強度と磁化曲線を計測した結果、作成した磁性流体が典型的な磁気ヒステリシスを示すとわかった。飽和磁化がおおよそ 0.045 T であり、市販のMR流体と比較して一桁ほど低い値となった。これは、市販のMR流体がより鉄粉など強力な強磁性体を使用しているのに対し、 Fe_3O_4 粒子を使用したためと考えた。

図1に印可磁場と粘性との関係の計測結果をまとめている。作成した磁性流体が印可磁場に対して粘度を増加させていることがわかった。たとえば、10 (1/s) の時、ゼロ磁場ではおおよそ Pa' s である。これが 0.3 T の磁場下では Pa' s とゼロ磁場のその約倍に粘性が増加する。このことより、作成した磁

性流体はMR流体としての特性を示すとわかった。

図2はFe3O4粒子含有量の変化による粘度の変化を示している。このとき、印可磁場は0.3Tに統一している。これは、基準とした20wt%が最大粘度を示したためである。この結果より、Fe3O4粒子含有量を増加させることで粘性の増加が期待できるとわかった。また、このデータには15、20、30wt%のデータを用いたが、これは25、35wt%のデータが予想した値と異なり、大きく下回ったためである。おそらく、磁性流体の作成から測定までに二ヶ月ほどの期間が空き、その間に何度か加熱したためと考えられた。今後は正確なデータを測定し、比較していく必要がある。

図3は、金属配位性基を持つ膨張化炭素繊維をイオン液体型Fe3O4磁性流体に添加した時の粘性に与える効果をまとめている。先と同様に、炭素繊維を添加した磁性流体の作成でも、[C20H.C1im][C1]に水を加えて低融点化した媒体として使用した。その媒体にFe3O4粒子を20wt%割合で加え、そこに炭素繊維を添加した。このとき、炭素繊維による磁気特性の影響を確認するために、Fe3O4粒子の添加量はすべて20wt%に統一した。また、加えた炭素繊維は表面官能基がカルボキシル基の物、エチルアミン部位を導入した物、エチレンジアミン部位を導入した物の三種類を使用した。なお、エチレンジアミン部位を導入した物は5μm以下Fe3O4粒子だけでなく、50nm以下Fe3O4粒子を使用した物の計二種類を作成した。これらを作成し、磁気粘度の測定を行った。その結果を図8に示す。

図3から、炭素繊維を添加した磁性流体の磁気粘度増加は添加していない場合と比較して小さな値を示すとわかった。なお、この結果も印可磁場を0.3Tに統一している。この原因として、反磁性高分子である炭素繊維を添加したことでFe3O4粒子含有率が低下した事が挙げられる。しかし、カルボキシル基の炭素繊維よりもアミノ基を導入した炭素繊維の方が高い磁気粘度の増加を示した。このことより、Fe3O4粒子が炭素表面のアミノ基に吸着することで大きな磁性粒子となり、粘度が増加したのだと考えた。今回は作成に失敗したが、nmサイズの小さい磁性粒子を使用した磁性流体を作成し、炭素繊維を添加して磁気特性の変化を測定することが今後の課題となる。

図4には、本来の目的から外れることになったが、図3で開発した金属配位能を持つ膨張化炭素繊維に白金誘導体を固定化した化合物の抗ガン特性を示している。市販医薬品であるシスプラチン抗ガン剤よりもより強

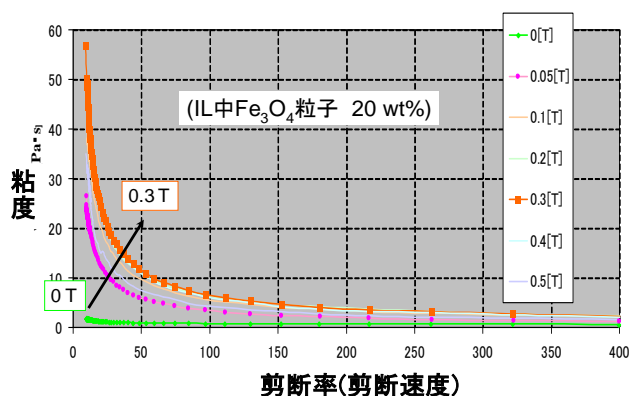


図1. イオン液体[C20H.C1im][C1]型Fe₃O₄磁性流体の粘度に与える印可磁場の効果。磁場強度に応じて粘性が増加している。典型的なMR流体としての磁気特性を示している。

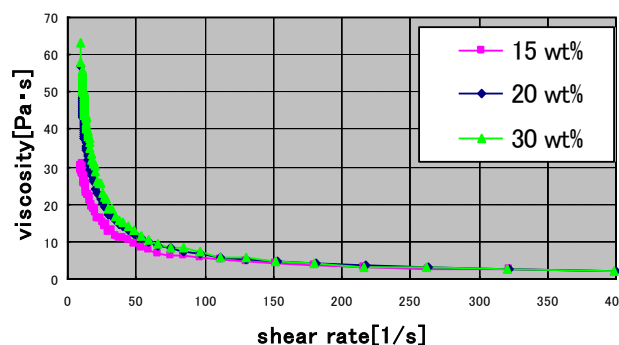


図2. 一定磁場強度下でのイオン液体[C20H.C1im][C1]型Fe₃O₄磁性流体の粘度に与えるFe₃O₄含有率の効果。磁性粒子の含有率の増加により粘性の増和の程度も高まる。

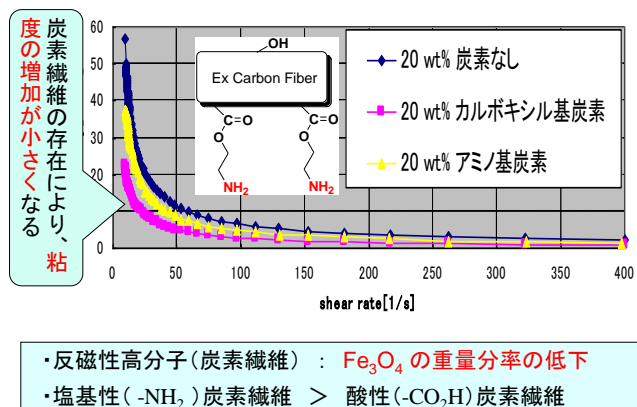


図3. 一定磁場強度下でのイオン液体[C20H.C1im][C1]型Fe₃O₄磁性流体の粘度に与える膨張化炭素繊維の添加効果。配位能を持つ炭素繊維の添加により粘度の増加割合が小さくなってしまふ。

力に抗ガン特性を示していることを確認できている。また、磁性を持つ金属錯体としてポルフィリンは配位子の金属錯体についても検討した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

A linear Cu II-Gd III-Cu II-Gd III complex derived from the assembly reaction of [NaCu IIH 3L dpen(meso)] and [Gd III(thd) 3(H 2O) 2], Y. Shimogori, T. Hamamatsu, T. Fujinami, H. Hagiwara, N. Matsumoto, N. Re, J. Mrozinski, Y. Ishikawa, A. Igashira-Kamiyama, T. Konno, *Polyhedron*, 2011, 30, 6, 1127-1133. (査読有り)

[学会発表] (計 5 件)

- ① 「イオン液体を用いたMR流体の作成」、山田倫史、北岡賢、信岡かおる、石川雄二、2012年6月30日、第49回化学関連支部合同九州大会
- ② 「ポルフィリン合成反応に及ぼす酸性イオン液体のアニオンの効果」、松藤友哉、北岡賢、信岡かおる、石川雄二、2012年6月30日、第49回化学関連支部合同九州大会
- ③ 「アゾール型イオン液体の物性に与える置換基導入効果」、吉岩直輝、北岡賢、信岡かおる、石川雄二、2012年3月26日、日本化学会第92春季年会。
- ④ 「イオン液体中における溶媒和挙動へのアニオン効果の解明」、徳丸正樹、信岡かおる、北岡賢、大賀恭、石川雄二、2011年10月20日、第41回複素環化学討論会。
- ⑤ Porphyrin Preparation in the Acidic Ionic Liquids, 2011年9月7日 Liquid Matter Conference 北岡賢、信岡かおる、石川雄二

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 膨張化炭素繊維を用いた抗がん剤及び膨張化炭素繊維誘導体

発明者: 石川雄一、豊田昌宏、津村弘、河野正典

権利者: 大分大学

種類: 特願

番号: 2012-234104

出願年月日: 平成24年10月23日

国内外の別: 国内

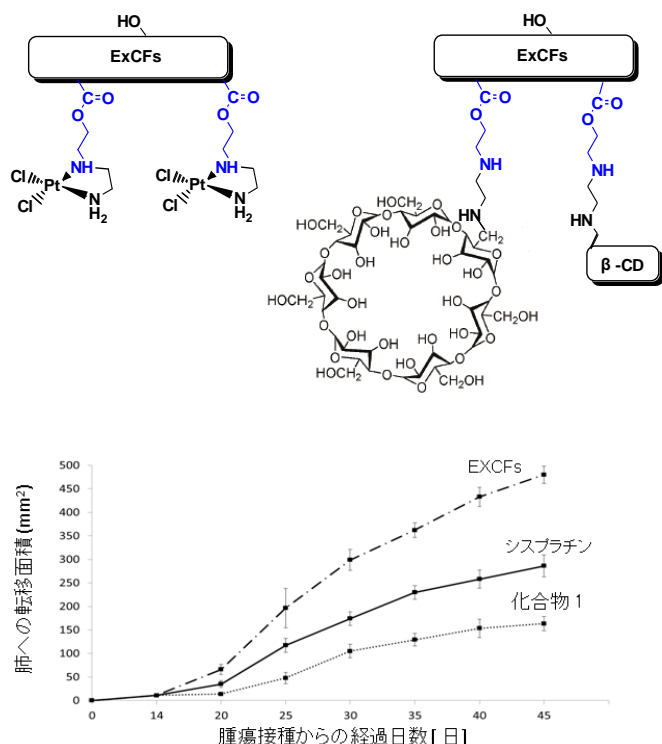


図4. 本研究で開発した白金錯体を固定化した膨張化炭素繊維(化合物1、上図の左)の投与による肺癌細胞面積の変化。市販の白金系抗ガン剤シスプラチンよりもより強力に腫瘍の増加を抑えている。

6. 研究組織

(1)研究代表者

石川 雄一 (ISHIKAWA YUICHI)
大分大学・工学部応用化学科・教授
研究者番号: 30184500

(2)研究分担者

戸高 孝 (TODAKA TAKASHI)
大分大学・工学部電気電子工学科・教授
研究者番号: 50163994

(3)連携研究者

信岡 かおる (NOBUOKA KAORU)
大分大学・工学部応用化学科・教授
研究者番号: 10398258

(4)連携研究者

北岡 賢 (KITAOKA SATOSHI)
近畿大学・工学部化学生命工学科・講師
研究者番号: 50457602