

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560005

研究課題名(和文)新規生体適合型強磁性材料の探索

研究課題名(英文)Search for a new biocompatible ferromagnetic material

研究代表者

神島 謙二 (KAMISHIMA, Kenji)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：20321747

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：安価かつ安全な元素を組み合わせ、化学的に安定な磁石(強磁性体)を作ることを目指した。強磁性体に交流磁場をかけると発熱することから、加温でガン腫瘍を破壊するガン治療法への応用が期待できる。

カリウム・ランタン・鉄酸化物において、鉄酸化物実用磁石に匹敵する磁石としての強さ(磁化)を示す物質の合成に成功した。磁化は、室温において59.6 emu/g、5 Kの低温において96.3 emu/gであった。

研究成果の概要(英文)：We have attempted to obtain a chemically stable ferromagnet made up of inexpensive and safe elements. The application of sinusoidal magnetic fields can heat a ferromagnet. Therefore, the ferromagnet can be applied to the hyperthermia therapy that uses slightly higher temperatures to give damages to cancer cells.

We succeeded in synthesis of a potassium lanthanum-iron oxide that had the comparable magnetization with that of iron oxide practical magnets. The magnetization was 59.6 emu/g at room temperature and 96.3 emu/g at 5 K.

研究分野：結晶工学

キーワード：六方晶フェライト

1. 研究開始当初の背景

ハイパーサーミアはガン治療法の1つで、20~60分間、約43℃に加熱することにより、ガン腫瘍を破壊する方法である。43℃までの温熱は、正常組織にとっては生理的範囲にあり問題ない。

強磁性体に磁場(H)をかけると、磁化(M)が急激に増加する。逆に磁場を弱くしていくと、磁化はなかなか減少せず、逆方向の磁場のある値で磁化がゼロになる。磁場を強くする時と弱くする時とで、強磁性体の磁化は別の履歴を辿り、 $M-H$ 曲線はループ(ヒステリシス)を描く。ループを一回描くごとに、ループで閉じた面積分のエネルギーが磁場から供給され、そのエネルギーは熱に変わる。したがって、交流磁場によって強磁性体が発熱する。一方、生体構成物質は一般に非磁性体であり、磁場により発熱しない。そのため、ハイパーサーミアに適用できる磁性材料の探索が盛んである。

2. 研究の目的

ハイパーサーミア向けの材料に必要な条件として、長期にわたって劣化や分解などが起きないような化学的安定性が必要である。したがって、金属よりも酸化物の方が望ましい。酸化物磁性材料の代表格はフェライトである。立方晶スピネル型フェライトは合成も平易で、さまざまな用途に工業利用されている。そのため、スピネル型フェライトを利用しようとする研究は多い。

本研究では、六方晶バリウムフェライトと同様の構造・磁性を発現する物質群でハイパーサーミアに適用しうるものを探索した。また、その周辺物質も探索した。

3. 研究の方法

粉末冶金法により試料を作製した。原料は市販されている K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $\alpha-Fe_2O_3$ 、 La_2O_3 を用いた。ここで $Ca:La:K:Fe=1:1:1:24$ となるよう秤量し、 $1250^\circ C$ で本焼成した。得られた焼結体の結晶構造は、粉末 X 線回折装置(XRD)により調べた。室温における磁化過程および磁化の温度依存性は振動試料型磁力計(VSM)で測定した。電子線プローブマイクロアナライザ(EPMA)を使用し、得られた試料の組成分析を行った。また、低温での磁化曲線は SQUID 磁束計で測定した。

4. 研究成果

図1にK, Ca, La系M型フェライトのX線回折図を示す。得られた試料の結晶相はM型フェライトが主相であった。格子定数は $a=5.902 \text{ \AA}$ 、 $c=23.01 \text{ \AA}$ であった。図1のX線回折図から、この試料は一般的なM型フェライトと比べ高角側にピークが現れている。これは K^+ イオンに比べ Ca^{2+} のイオン半径が小さいことで、作製したK, Ca, La系M型フェライトの格子定数が縮んだものになったと考えられる。

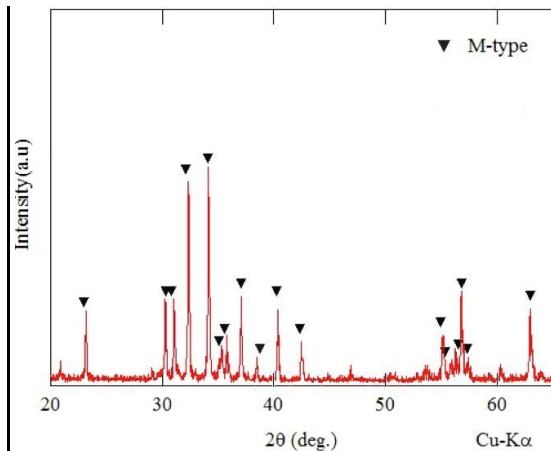


図1 K, Ca, La系M型フェライトのXRD図

K, Ca, La系M型フェライトの室温で強磁性を示した。飽和磁化は 59.6 emu/g であった。

図2にK, Ca, La系M型フェライトの磁化温度曲線を示す。磁化が減少するキュリー点は1つのみである。この結果よりこの試料中には1種類の強磁性体が含まれているということがわかる。その温度は $405^\circ C$ であった。一般的なM型バリウムフェライトのキュリー温度は $450^\circ C$ である。本実験で得られた試料のキュリー温度はそれよりも低い。

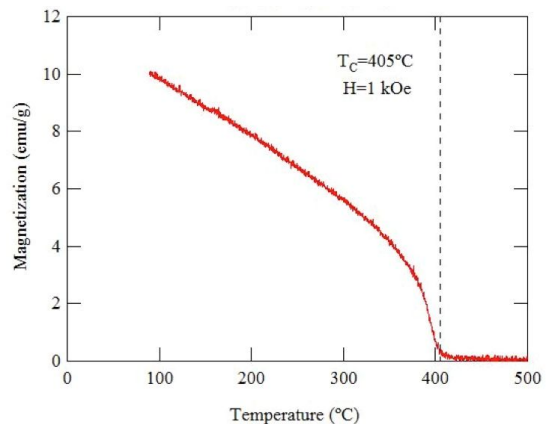


図2 K, Ca, La系M型フェライトの熱磁気曲線

図3にK, Ca, La系M型フェライト試料のSEM画像を示す。SEM画像のなかには様々な形状の粒子が存在する。その中でも平面角状の粒子を50点選択して組成分析を行った。K, Ca, La部分の組成を合計して1になるように規格化して計算すると、 $K:Ca:La:Fe=0.16:0.54:0.3:9.1$ であった。以上の結果より、作製したK, Ca, La系M型フェライトの組成式は $Ca_{0.54}K_{0.16}La_{0.30}Fe_{9.1}O_{19.8}$ であると推定した。

図4にはK, Ca, La系M型フェライトの低温磁化測定の結果を示す。5Kにおける最大磁化値は 96.3 emu/g であった。EPMAの結果から化学式を $Ca_{0.54}K_{0.16}La_{0.30}Fe_{9.1}O_{19.8}$ としたとき、1化学式あたりの磁気モーメントを求めると $14.0 \mu_B$ となる。1化学式あたり向上

き

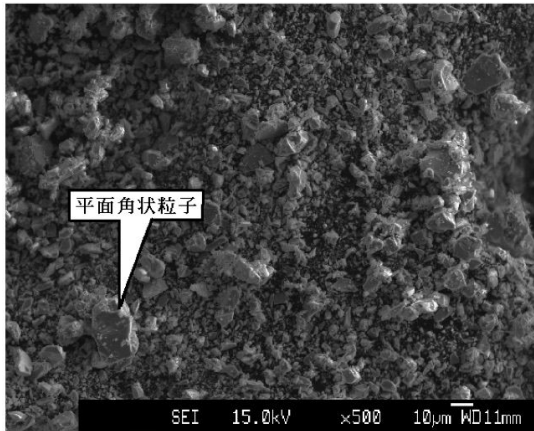


図3 K, Ca, La系M型フェライトのSEM図

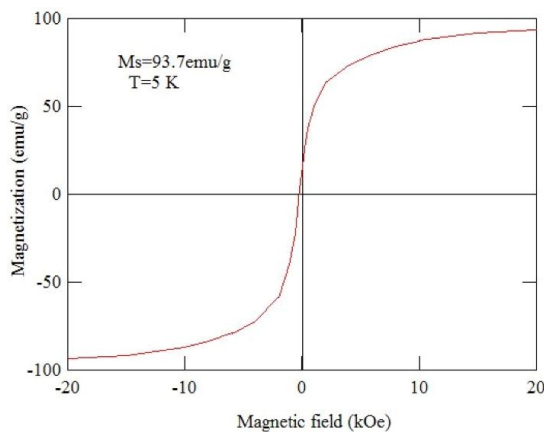


図4 K, Ca, La系M型フェライトの低温磁化曲線

スピンの5.9個、下向きスピンの3.2個存在することになる。

通常の六方晶M型フェライト $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ の場合は、上向きスピンの Fe^{3+} イオンが8個、下向きスピンの Fe^{3+} イオンが4個あり、化学式あたり $20 \mu_B$ の磁気モーメントが現れる。このうち、上向きスピンの2つ欠損し、下向きスピンの1個欠損したとすると、化学式あたりの磁気モーメントが $15 \mu_B$ になり、本実験結果と近くなる。

イオン半径で考えると、通常の六方晶M型フェライト $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ の Ba^{2+} イオンの位置(Rブロックの中心)に K^+ イオン、 Ca^{2+} イオン、 La^{3+} イオンが入っているものと考えられる。電荷補償をするために、Rブロック内の Fe^{3+} イオンが欠損しやすくなるかも知れない。もし、そうだとすると、Rブロック内の5配位の Fe^{3+} イオンサイトで欠損が起き、結晶磁気異方性の低下が起きる可能性がある。これは、本試料の低い保磁力(400 Oe)と矛盾しない。よってRブロック中の Fe^{3+} イオンが欠損している可能性がある。

本来、永久磁石硬磁性材料であるM型フェライトの保磁力が下がるのは、ハイパーサーミアの用途では悪いことではない。保磁力が

高すぎると、交流磁場を印加しても磁化の小さいマイナーループを描くことしか出来ない。すなわち、発熱量が減ってしまう。

したがって、本研究により、ハイパーサーミア向けの磁性材料の手がかりを得ることに成功した。今後の課題は、組成の最適化が必要となる。

本研究では、関連物質であるU型フェライト・X型フェライト・Y型フェライト、W型フェライトの合成も行い、噴霧熱分解合成による研究も行った。従来、出来ていなかった物質の合成にも成功しており、ハイパーサーミア向け磁性材料合成に活かすことが期待できる。

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8件)

M. Koide, K. Kakizaki, K. Kamishima, Synthesis and magnetic properties of Fe_2W and Fe_2Y hexaferrites, J. Magn. Soc. Jpn., 査読有, Vol. 39, 2015, in press.

K. Kamishima, R. Tajima, K. Watanabe, K. Kakizaki, A. Fujimori, M. Sakai, K. Watanabe, H. Abe, Crystallographic and Magnetic Properties of Cu_2U -type hexaferrite, J. Magn. Mater., 査読有, Vol. 375, 2015, pp. 54-60.

K. Kamishima, T. Noshiro, R. Awata, K. Kakizaki, A. Fujimori, M. Sakai, K. Watanabe, Simple Process Synthesis and Magnetoresistance of $\text{BaTiO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ Ceramic Composite, JPS Conf. Proc., 査読有, Vol. 1, 2014, pp.012007-1-4.

R. Tajima, K. Kamishima, K. Kakizaki, N. Hiratsuka, A. Fujimori, M. Sakai, K. Watanabe, Synthesis of a new U-type hexaferrite $\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$, Trans. Mat. Res. Soc. Japan, 査読有, Vol. 38, No. 3, 2013, pp. 451-454.

平塚 信之、結城 翔三、神島 謙二、柿崎 浩一、超音波噴霧熱分解法により作製したNi-Znフェライトナノ粒子の微細構造および磁気特性、粉体および粉末冶金、査読有, Vol. 60, No. 6, 2013, pp. 257-262.

A. Oba, K. Kamishima, K. Kakizaki, N. Hiratsuka, Substitution effect on thermoelectric properties of double Perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, Trans. Mat. Res. Soc. Japan, 査読有, Vol. 37, No. 2, 2012, pp. 267-270.

T. Yamamoto, K. Kamishima, K. Kakizaki, N. Hiratsuka, Preparation of novel potassium, lanthanum-iron oxides and their magnetic properties, Trans. Mat. Res. Soc. Japan, 査読有, Vol. 37, No. 2, 2012, pp. 271-274.

T. Noshiro, K. Kamishima, K. Kakizaki, N. Hiratsuka, M. Sakai, K. Watanabe,

Tunneling magnetoresistance in BaTiO₃/Fe₃O₄ composites, Trans. Mat. Res. Soc. Japan, 査読有、Vol. 37, No. 2, 2012、pp. 275-278.

〔学会発表〕(計8件)

高橋 昂平、神島 謙二、柿崎 浩一、強磁性体 - 強誘電体複合型マルチフェロイック薄膜の磁気 - 電気効果、粉体粉末冶金協会平成 26 年度秋季大会、2014 年 10 月 31 日、大阪大学(大阪府吹田市)。

神島 謙二、益子 卓之、柿崎 浩一、酒井政道、渡邊 剛、Sr 系六方晶 X 型フェライトの作製と磁性、第 38 回日本磁気学会学術講演会、2014 年 9 月 4 日、慶應義塾大学(神奈川県横浜市)。

宮島 浩喜、柿崎 浩一、神島 謙二、二流体ノズルを用いた噴霧熱分解法による Y 型フェライトの作製、第 38 回日本磁気学会学術講演会、2014 年 9 月 2 日、慶應義塾大学(神奈川県横浜市)。

小出 将大、柿崎 浩一、神島 謙二、二価鉄の六方晶フェライトとその磁気特性、第 23 回日本 MRS 年次大会、2013 年 12 月 9 日、波止場会館(神奈川県横浜市)。

小出 将大、柿崎 浩一、神島 謙二、二価鉄の六方晶フェライトの作製とその磁気特性、第 37 回日本磁気学会学術講演会、2013 年 9 月 4 日、北海道大学(北海道札幌市)。

神島 謙二、田島 龍門、柿崎 浩一、藤森厚裕、酒井 政道、渡邊 剛、新規六方晶 U 型フェライトの作製と磁性、第 37 回日本磁気学会学術講演会、2013 年 9 月 4 日、北海道大学(北海道札幌市)。

鈴木 達郎、柿崎 浩一、神島 謙二、平塚信之、MOD 法により作製した NiZnCu フェライト薄膜における B₂O₃ の熱処理低減効果、粉体粉末冶金協会平成 24 年度秋季大会、2012 年 11 月 21 日、立命館大学(滋賀県草津市)。

R. Tajima, K. Kakizaki, N. Hiratsuka, A. Fujimori, M. Sakai, K. Kamishima, Synthesis of New U-type Hexaferrites, 22nd Academic Symposium of MRS-Japan, 2012 年 9 月 25 日、横浜ワールドポーターズ(神奈川県横浜市)。

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

神島 謙二(KAMISHIMA, Kenji)

埼玉大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 20321747