

Improvement of Mechanical Stability and Dispersion of Hollow Porous Au/FePt Nanocapsules with Thermally Fused Netlike Shell

R. Zhang, Y. Kitamoto

Department of Innovative and Engineered Materials, Tokyo Institute of Technology, Japan

Introduction

A novel multifunctional nanocapsule with hollow interiors and porous Au/FePt shells has been developed for image-guided photothermal therapy and drug delivery. This architecture has strong plasmon resonance in NIR range, high magnetic response, and drug loading capability. In our previous work, we successfully fabricated hollow porous Au/FePt nanocapsules using silica spheres as template and improved their pore structure and magnetic properties of the thermally fused netlike shell by high-temperature high-pressure treatment (HTHP) in suspension. However the agglomeration and destruction of Au/FePt nanocapsules were observed after HTHP. In this work, a silica coating was prepared on the surface of Au/FePt/silica composite spheres to protect them from agglomeration and destruction during HTHP. The Au/FePt nanocapsules showed a better dispersion and higher mechanical stability even after removing silica spheres and the silica coating layer.

Experiment

Firstly, as-prepared Au/FePt silica spheres were modified with Polyvinylpyrrolidone (PVP). Then the PVP-modified Au/FePt silica spheres were dispersed in a mixture of ethanol, deionized water, and ammonia aqueous solution. TEOS was added drop-wise to the mixed solution. After being stirred for 2 h, the products were washed and then redispersed in ethanol. The ethanol solution of silica-coated Au/FePt silica spheres were HTHP-treated at 573 K for 1 h. The purified particles were stirred in NaOH solutions to dissolve both of silica coating and silica cores. Finally hollow Au/FePt nanocapsules were purified, and their morphology, crystallographic structure, optical and magnetic properties were investigated.

Results and discussion

TEM images of the Au/FePt/silica composite spheres at various steps are shown in Fig.1. A solid and uniform silica coating with the thickness of about 50 nm was prepared on the surface of Au/FePt/silica composite spheres. After HTHP, metallic nanoparticles deposited on the silica template sphere were thermally fused together, forming the Au/FePt netlike shell. The influence of silica coating during the fusion process of metallic nanoparticles was investigated in details by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction. There was no obvious difference in the fusion process between Au/FePt silica spheres with and without the silica coating. After dissolving the silica coating and silica sphere, hollow Au/FePt nanocapsules with the pores of ~40 nm in diameter were obtained. TEM images and data of particle size distribution showed these hollow capsules have a better dispersion and higher mechanical stability. Magnetic properties of the nanocapsules were not influenced by the silica coating.

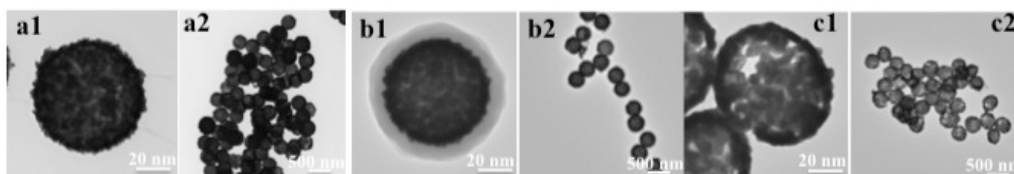


Fig.1 TEM images of Au/FePt/silica composite spheres (a1, a2), silica-coated Au/FePt/silica composite spheres (b1, b2), and hollow porous Au/FePt nanocapsules (c1, c2)

異方的形状を持つ強磁性酸化鉄ナノ粒子の作製と評価

堀内あかり、Hawa Latiff、関淳史、大田浩司、岸本幹雄、山本真平*、柳原英人、喜多英治
(筑波大物工、*京都大)

Synthesis of iron oxide nanoparticles having anisotropic shape

A. Horiuchi, H. Latiff, A. Seki, K. Ota, M. Kishimoto, H. Yanagihara, E. Kita

(Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, *Kyoto Univ.)

背景

近年、交流磁場中での磁性流体の発熱を利用した磁気温熱治療法が検討されている。我々は、生体適合性に優れた板状酸化鉄ナノ粒子(DINP¹⁾)において大きな発熱量を見出し、形状異方性が発熱に寄与すると推察して検討を進めている²⁾。ここでの板状形状は前駆体となる板状 α -FeOOH ナノ粒子の合成時に形成されたものであるが、形状を最終生成物まで維持することは困難である。形状崩壊の原因は、高温の還元反応による焼結、強磁性体への還元に伴う結晶構造の変化などが考えられる。そこで本研究では、前駆体の形状を維持しつつ強磁性化する手法を見出すこととした。まず板状 α -FeOOH ナノ粒子を SiO_2 で厚く被覆し、結晶構造の変化に伴う粒子成長や溶解析出を防止する。更に、低温で強い還元力を持つ CaH_2 を還元剤として採用し、焼結の抑制を検討した。

実験

水熱法によって合成した板状 α -FeOOH ナノ粒子の表面に、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の加水分解によって SiO_2 を析出させた。これを CaH_2 で還元して Fe_3O_4 とし³⁾、水を添加して分散させた。TEM と XRD による観察と結晶構造解析、VSM による磁気特性評価、DLS によるサイズ測定を行った。

結果

Fig. 1 に、水熱法によって合成した板状 α -FeOOH ナノ粒子の粒度分布ヒストグラムを示す。粒子の形状は楕円板状をしており、長径と短径についてそれぞれ粒度分布を測定した。粒子サイズやアスペクト比は反応温度等の合成条件に依存して容易に変化させられることが明らかになっている。

Fig. 2 に、長径 70 nm、アスペクト比約 2 の SiO_2 被覆板状 α -FeOOH ナノ粒子の TEM 像を示す。板状 α -FeOOH ナノ粒子の表面に、均一な厚みの SiO_2 が析出した。Fig. 3 に、無被覆 α -FeOOH 粒子と SiO_2 被覆 α -FeOOH 粒子の XRD パターンを示す。 SiO_2 被覆した粒子のパターンから、非晶質 SiO_2 の存在が示唆された。講演では、反応条件を広範囲に変え、形状及び磁気特性との関係を報告する。

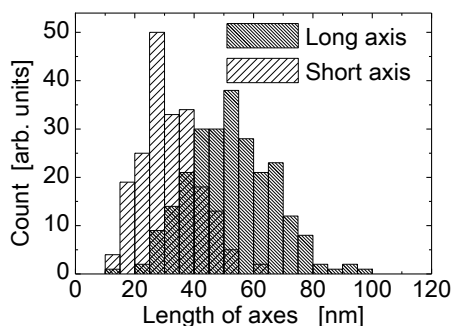


Fig. 1
TEM photographs of α -FeOOH nanoplates synthesized by hydrothermal treatment

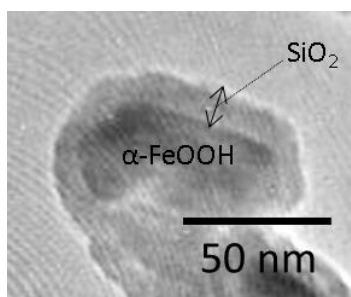


Fig. 2
TEM photographs of α -FeOOH nanoplates coated with SiO_2

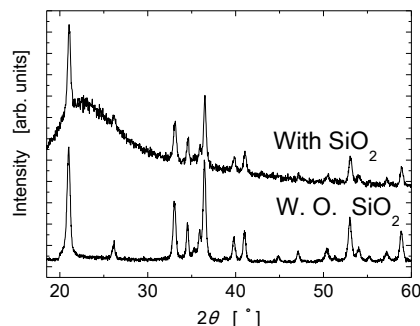


Fig. 3
XRD patterns of α -FeOOH nanoparticles

参考文献

- 1) M. Kishimoto, *et al.*, J. Magn. Magn. Mater., **324** (2012) 1285
- 2) 関淳史：筑波大学数理物質科学研究科電子・物理工学専攻修士論文(2014)
- 3) S. Yamamoto, *et al.*, Chem. Mater. **23** (2011) 1564–1569

生体親和性の高いハイドロキシアパタイト-(LaSr)MnO₃ ハイブリッド微粒子の合成

杉田秀次、Das Harinarayan、坂元尚紀、青野宏通*、篠崎和夫**、鈴木久男、脇谷尚樹、
(静岡大、*愛媛大、**東京工大)

Synthesis of biocompatible hydroxyapatite-lanthanum strontium manganite hybrid particles

S.Sugita, N.Sakamoto, H.Aono*, K.Shinozaki**, H.suzuki, N.Wakiya

(Shizuoka Univ., *Ehime Univ., **Tokyo Tech.)

はじめに

(La_{0.77}Sr_{0.23})MnO₃(LSMO)は約 50~60℃付近にキュリー温度(T_c)を有するため、高周波印可によって自己発熱させた場合にはこれ以上の昇温をしないという、発熱量の制御が可能な磁性体である。一方、LSMO は重金属を含む物質であり、生体親和性が低い。本研究では、LSMO 微粒子の表面をハイドロキシアパタイト(HAp)で被膜した、コアシェル型ハイブリッド微粒子を合成することにより、生体親和性の高い HAp-LSMO ハイブリッド微粒子の合成を目指した。

実験方法

HAp-LSMO ハイブリッド微粒子は超音波噴霧熱分解と SBF(Simulated Body Fluid)浸漬を組み合わせることにより合成を行った。まず、硝酸ランタン六水和物、硝酸ストロンチウム、硝酸マンガン六水和物を使用し、超音波噴霧熱分解により LSMO を合成した。合成された LSMO を遊星ボールミルにより解砕した後、HAp の前駆体溶液に分散させ、再び超音波噴霧熱分解することにより、HAp で被膜された LSMO 微粒子の合成を試みたが、この段階では HAp 層の厚さが薄いため、LSMO からの重金属の流出を抑制することは難しい。そこで、この複合微粒子を疑似体液(SBF 溶液)に浸漬させて HAp 被膜層の膜厚の増加を目指した。浸漬溶液には 1.0SBF と濃度が 1.5 倍である 1.5SBF を使用した。また、体内と同様の pH7.4、36.5℃の条件下で 2 週間浸漬させた。得られた試料は、結晶構造、組成、被膜厚さ、溶出測定、磁気特性及び高周波を印可した際の発熱特性を評価した。

実験結果

XRD、SEM-EDS の結果より、粒子が LSMO、HAp によって構成されており、また LSMO が HAp によって被膜されていることが確認できた。Figure.1 に超音波噴霧熱分解後(SBF 浸漬前)と SBF 浸漬後の粒子の SEM 画像を示す。SEM 画像より、浸漬後の粒子は浸漬前と比べ表面構造が変化しており、浸漬後の粒子表面には凹凸があることが確認できる。HAp は棒状の結晶成長がすることが知られており、HAp 結晶の表面は凹凸がしやすいとされている。そのため、SBF 浸漬によって被膜厚さ及び、溶出抑制効果の向上が示唆された。

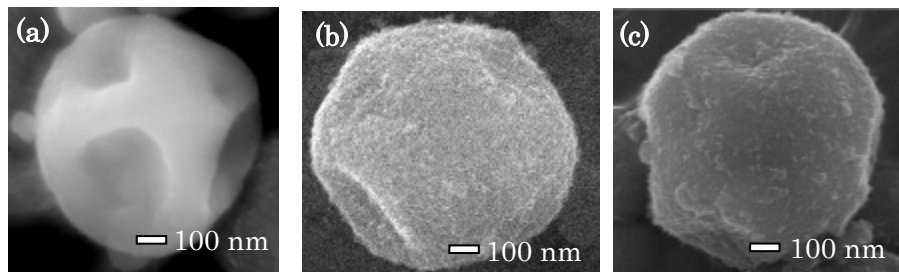


Fig.1. SEM micrographs of LSMO-HAp hybrid particles.

(a) before soaking (b) after soaking in 1.0SBF (C) after soaking in 1.5SBF

参考文献

- 1) A.Inukai, et al, J. Magn. Magn. Mater., 323, (2011), 965
- 2) Marc. Bohner, et al, Biomaterials, 30,(2009), 2157
- 3) G.-H.An et al, Mater. Sci. Eng. A, (2007), 449

広範囲の交流磁界条件に適用可能なマグネタイトナノ粒子の合成物性と発熱特性

岩本多加志、徳永充子、水野篤、間宮広明*、ジョン クヤ、宮村弘、
バラチャンドラン ジャヤデワン
(滋賀県立大学、*物質材料研究機構)

Development of synthesis technology for particles suitable magnetic hyperthermia in wide magnetic field and frequency range

T. Iwamoto, M. Tokunaga, A. Mizuno, H. Mamiya*, J. Cuya, H. Miyamura, B. Jeyadevan
(The University of Shiga Prefecture, *National Institute for Materials Science)

1. 緒言

近年、患者への負担が少ない効果的な癌治療法として、磁性ナノ粒子を用いた磁性流体温熱療法(MFH)が注目されている。実際に MFH で用いる磁場は比較的大きく、こうした磁場中での磁性ナノ粒子の発熱挙動はシミュレーションによって予測しなければならない¹⁾。しかし、このシミュレーションの妥当性は未だ証明されていない。本研究では、単分散で、粒径を制御したマグネタイトナノ粒子を化学合成で作製し²⁾、そのナノ粒子の広範囲交流磁場下における粒径に依存した発熱挙動を実験的に明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

典型的な合成方法として、既存の方法を改良して、オレイン酸とオレイルアミンの混合溶液に、金属前駆体として鉄(III)アセチルアセトナート($\text{Fe}(\text{acac})_3$)を加え、室温で 1.0 h 攪拌したのち、280 °C で 2.0 h 加熱還流を行った²⁾。その後、反応溶液を室温に戻し、洗浄を繰り返した。作製したナノ粒子の粒径および形状評価には透過型電子顕微鏡(TEM)を用い、発熱特性評価には交流磁場発生装置を用いた。

3. 結果と考察

$\text{Fe}(\text{acac})_3$ の濃度を変化させることにより、平均粒径 7.0–17.4 nm のマグネタイトナノ粒子の合成に成功した。様々な交流磁界下における試料の発熱特性を評価した結果、平均粒径 16.6 nm の試料(Fig. 1)が最も高い発熱を示し、その比吸収熱量(SAR)は 88.8 W/g であった(Fig. 2)。粒径 17.7 nm のナノ粒子は、分散性に乏しく、低い SAR 値を示した。ナノ粒子の磁化測定を行ったところ、他の試料と比較して、この試料は低磁場での磁気応答が敏感なため、外部磁場によるエネルギーの増大を効率良く熱エネルギーに変換できたと考えられる。

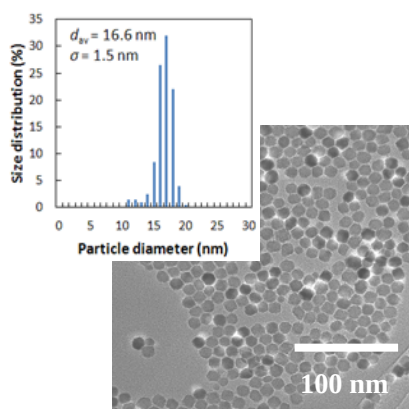


Fig. 1 TEM photographs of magnetite nanoparticles with 16.6 nm in diameter. The inset is a size distribution histogram.

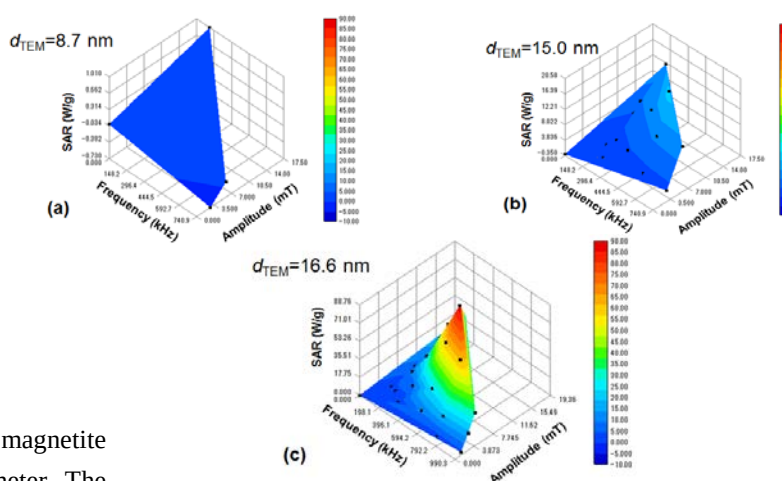


Fig. 2 Heat dissipation properties of (a) 8.7, (b) 15.0, and (c) 16.6 nm magnetite nanoparticles under various AC magnetic fields and frequencies.

参考文献

- 1) M. Suto et al., J. Magn. Magn. Mater. 321 (2009) 1493.
- 2) T. Kikuchi et al., J. Magn. Magn. Mater., 323 (2011) 1216.

磁気ナノ粒子体積分布の混合対数正規分布によるモデル化

笹山 瑛由、吉田 敬、圓福 敬二
(九州大学)

Modeling of Volume Distribution of Magnetic Nanoparticles by a Mixture of Log-normal Distributions
Teruyoshi Sasayama, Takashi Yoshida, Keiji Enpuku
(Kyushu University)

1. はじめに

磁気マーカーイメージングや磁気的ハイパーサーミア等に磁気マーカーが幅広く用いられている。磁気マーカーを用いる際には、その磁気特性を正確に把握する必要がある。一方、磁気マーカーは磁気ナノ粒子の凝集体からなるが、その凝集の程度は一様でないため、磁気マーカーの磁気ナノ粒子の体積は分布する。

代表的な磁気マーカーである Resovist の磁気ナノ粒子の体積分布を、2 つの混合対数正規分布でモデル化する報告¹⁾があるが、その妥当性については十分検証されていなかった。一方、この体積分布を磁気マーカーの $M-H$ カーブより分析する方法として、特異値分解法 (SVD 法) を用いた分析方法²⁾が提案されている。そこで本稿では、SVD 法によって得られた体積分布が混合対数正規分布でモデル化できるか否かについて検証する。

2. 方法

磁気ナノ粒子の直径 d_c に対する体積分布が、次式のような混合対数正規分布に従うとモデル化する。

$$n_c(d_c)V_c = \sum_{k=1}^K w_k \text{LN}(d_c; \mu_k, \sigma_k^2) \quad \text{where } \text{LN}(d_c; \mu_k, \sigma_k^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_k d_c} \exp\left[-\frac{(\ln d_c - \mu_k)^2}{2\sigma_k^2}\right]$$

ここで、 $n_c(d_c)$ および V_c はそれぞれ磁気ナノ粒子の直径が d_c の粒子数および一個当たりの体積、 K は体積分布のピーク数、 w_k は重み、 $\text{LN}(d_c; \mu_k, \sigma_k)$ は対数正規分布であり、 d_c の対数を取ったときに平均値 μ_k 、標準偏差 σ_k の正規分布に従う。この分布と SVD 法によって得られた体積分布との差の二乗和を最小とする最適化問題を解くことで w_k および σ_k を求めた。なお、 μ_k は SVD 法によって得られる体積分布においてピーク値を取る d_c より算出した。

また本稿では、SVD 法の適用前に $M-H$ カーブの磁気飽和部分の傾きを差分することで計測誤差を抑制した。

3. 結果

図 1 に SVD 法による磁気ナノ粒子体積分布の結果と、混合対数正規分布でモデル化した結果を示す。SVD 法によって得られた体積分布において、 d_c が 5.0 nm と 18.9 nm でピークが見られた。それぞれのピークに対応する対数正規分布の標準偏差は各々 3.8×10^{-1} 、 4.6×10^{-1} であった。図 1 の結果より、体積分布は 2 つの対数正規分布の混合分布に従っていると言える。この結果より、Resovist の磁気ナノ粒子の体積分布を 2 つの対数正規分布の混合分布でモデル化した他の報告¹⁾を裏付ける結果が得られた。

参考文献

- 1) D. Eberbeck, F. Wiekhorst, S. Wagner, and L. Trahms, Applied Physics Letters 98, 182502 (2011)
- 2) T. Yoshida, N. B. Othman, T. Tsubaki, J. Takamiya, and K. Enpuku, IEEE Trans. Magn. 48, 3788 (2012)

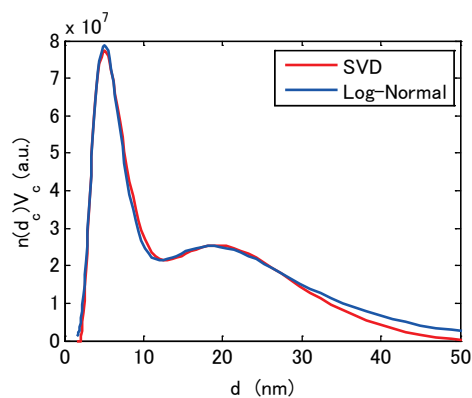


Fig 1. Volume distributions of the magnetic nanoparticles and the fitting of a mixture of log-normal distributions.