

# 生体適合性の向上を目指した PEG 包含 Co-Zn ferrite ナノ微粒子の局所構造解析 Local structure analysis of PEG-containing Co-Zn ferrite nanoparticles for improved biocompatibility

児玉慶太, 大嶋晃人, 神田康平, 青木孝太, 濱田颯太, 梨本健太郎, 一柳優子\*

横浜国立大学, 〒240-8501, 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

K. Kodama, A. Oshima, K. Kanda, K. Aoki, S. Hamada, K. Nashimoto, Y. Ichiyanaigi\*  
Yokohama National Univ., 79-5 Tokiwadai Hodogaya-ku Yokohama, 240-8501, Japan

## 1 はじめに

昨今、ナノメートルオーダーを持つ磁気微粒子が、医療分野での幅広い応用に向けた試みが盛んに行われている。例えば、磁氣的性質をもつ微粒子をトレーサーや MRI 造影剤として利用することで患部の場所の特定や、外部から磁気微粒子に磁場を印加した時の発熱を利用した磁気温熱療法(Magnetic Hyperthermia)などが挙げられる。当研究室では、これらの医療応用に向けた粒子の開発を行い、構造解析や磁気特性を測定した。さらに、X線吸収微細構造(XAFS)から電子状態を解析し、磁気特性との相関関係を調べ、粒子の応用可能性を検討した。粒子は生体適合性の向上を目指し、ポリエチレングリコール(PEG)により包含したものを作製した。

## 2 実験

当研究室独自のワンポッド熱溶解法を用いて、PEG 包含 Zn ドープ Co-ferrite ナノ微粒子の作製を行った。秤量した  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  を PEG  $x(x=400,2000)$ 中に溶かし、 $\text{NaOH}$ と中和反応させ、433 K 中で 16 h 焼成した。その後、粒子を洗浄し、323 K の乾燥炉で 40 h 以上乾燥させ、粒子を得た。作製した試料を粉末 X 線回折(XRD)、蛍光 X 線分析(XRF)を用いて物質同定を行った。さらに、磁化測定や交流磁場中での温度依存性を測定した。XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory の BL-9C にてペレット状のサンプルを用いた透過法で行った。

## 3 結果および考察

XRD 測定の結果より、全ての試料が単層のスピネル構造であることが確認でき、ミラー指数でピークを同定することができた。また、ピーク形状より粒径を見積もった結果、8~12 nm 程度の粒径に調整することができた。

### 3.1 XAFS 測定

作製サンプルと標準試料で 7100 ~ 7150 eV のエネルギーに対する XANES スペクトル(Fig.1)を測定した。その結果、作製したサンプル( $\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoZn\_PEG2000}$ )と標準試料( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ \_std,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ \_std)で同じエネルギー 7125 eV 付近でピークを持つことがわかった。これより、Fe が 3 価で配位されていることがわかる。このことから、Zn、Mn イオンが 2 価で存在していると予想できる。

また、ほとんどすべての試料で 7112 eV 付近の pre-edge ピークが確認でき、Fe 原子周辺では対称性が低下していると考えられる。このことから、 $\text{Fe}^{3+}$ の一部が B サイトから A サイトへ移動したことにより、酸素欠損を引き起こしているためであると推測できる。

### 3.2 EXAFS 測定

次に EXAFS スペクトルを測定し、フーリエ変換を行った(Fig.2)。これより B サイトの Fe イオンを中心とした原子間距離について評価すると、標準試料の  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は 2.8 Å 付近に一つのみピークを持ち、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は 2.6 Å 付近と、3.1

Å 付近でピークをもち、3.1 Å のピークの方が大きいという結果となった。一方作製したサンプルは 2.6, 3.1 Å 付近に 2 つのピークを示すが、2.6 Å 付近でのピークの方が大きく、これは  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  と似た形状であることがわかる。 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  と比較すると 3.1 Å ピークが弱く出ており、このことから、作製したサンプルは、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  同様逆スピネル型で A サイトと B サイトの両方に Fe イオンが配位しているが、ドーパした Zn イオンが A サイトに配位されていることが予想される。

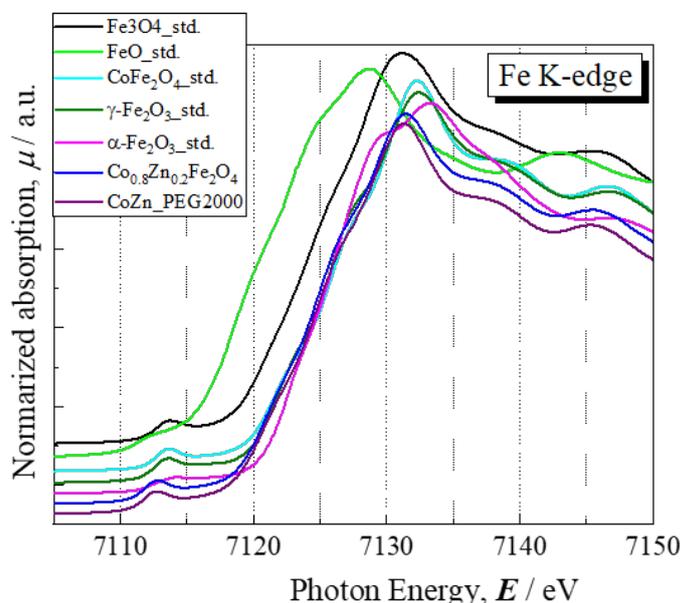


Fig.1 Fe-Kedge の XANES スペクトル

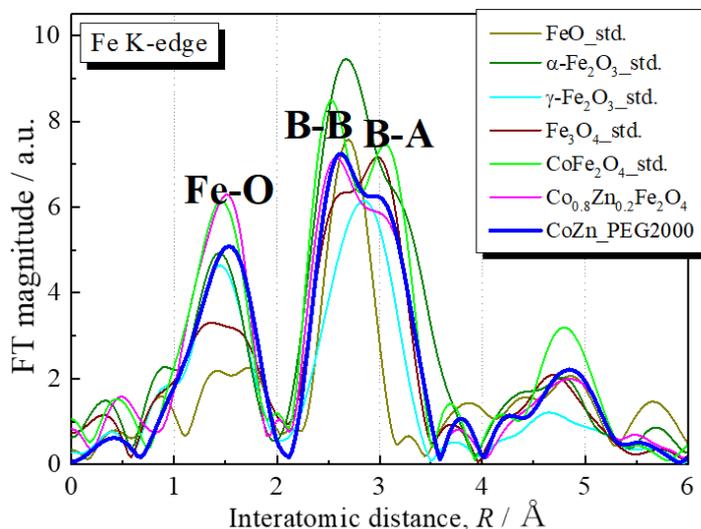


Fig.2 Fe-Kedge の EXAFS スペクトルのフーリエ変換

#### 4 まとめ

当研究室独自のワンポッド熱溶解法を用いて、PEG400とPEG2000に包含された8~12 nmのCo-Zn ferriteを作製に成功した。XAFS測定の結果、作製サンプルについて不純物なく作製出来ており、Co, Fe, Znは、ZnイオンがA-サイトに2価、CoイオンがBサイトに2価、FeイオンがA-サイトとB-サイトの両方に3価で配位した逆スピネル型の結晶構造をもつことが明らかとなった。また、今回PEG400包含粒子およびPEG2000包含粒子の2種類の試料のXAFS測定を行ったが、PEGに含まれる酸素と各金属元素との目立った構造は現れておらず、結晶構造内にPEGが入り込んでいる可能性は非常に少ないことが考えられる。

#### 参考文献

- [1] Y.Ichihyanagi et al. 10.1109 / INTMAG.2018.8508866
- [2] A.Oshima et al Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 20, 1-8, 2020

\*yuko@ynu.ac.jp