

【2024 年度学会賞等選考結果報告】

〔学 会 賞〕



一柳 優子 氏 （横浜国立大学 教授，大阪大学 特任教授）

業績題目：磁気ナノ微粒子の熱散逸特性の研究と医学への応用

Study of Heat Dissipation Properties of Magnetic Nanoparticles and
Their Biomedical Application

一柳優子氏は、ナノスケールの磁性体である磁気微粒子の磁場下でのスピンの自由度に基づく磁気的挙動を詳細に調べ、これらの物質の構造、磁気相転移、磁気緩和現象についての学術的理解とそれを基礎とした医療応用への展開を推進した。磁気微粒子を用いた局所的発熱効果が、がん細胞の抑制のための温熱治療法として有効であることを見出し「磁気ハイパーサーミア」の分野を先導している。以下に、こうした業績の概要を紹介する。

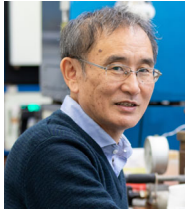
同氏は、まず、金属塩化物とメタ珪酸ナトリウム水溶液の混合により、アモルファス SiO_2 のランダムネットワーク中に粒径の制御されたナノサイズのクラスターが比較的均一に形成されることを見出した。合成条件を精査することで、粒径のそろった様々な磁性ナノ粒子を作成することに成功し様々な磁性ナノ粒子の粒径の制御法を確立した。 NiO の磁性ナノ微粒子の、超常磁性的特性を見出すとともに、交流磁場の印加によってナノ微粒子独特の配向緩和であるブラウン緩和と磁気緩和のネール緩和が動的現象として発現することを本格的に議論した。また、こうしたナノ微粒子のミクロな構造解析を放射光を用いた XAFS 測定の手法を使って行い、磁気相互作用がバルクの状態と異なっていることを見出した。

このように、磁気微粒子の基礎物性を解明する過程で、同氏は、交流磁場を印加すると、特定の組成や粒子の大きさ、変調周波数において、その物質特有の磁気ネール緩和に基づく大きなエネルギーの散逸がおり、異常発熱が生じることを見出した。フェライト系材料や他の遷移金属酸化物など様々な物質の組成、周波数、粒径を制御することによってこの発熱効果の機構を研究するとともに、こうした磁性ナノ粒子を生体系に導入することで局所的な発熱をおこしがん細胞を抑制する効果が発現することを指摘し、より現実的な医療応用への展開をはかった。ナノ粒子に生体適合性をもたせる修飾を行い、さらに葉酸などを用いてがん細胞に誘導し、交流磁場を印加する *in vitro* の実験を系統的に進め、がん細胞を選択して破壊させるハイパーサーミア効果の発現を確認し、がんの温熱治療にむけた斬新な研究成果をあげることに成功した。最近では、さらに研究を大きく展開させ、温熱効果は単にがん細胞の熱による破壊だけでなく、むしろ免疫機能の活性化によるアポトーシスを引き起こしている等の薬理学的な考察にもつなげている。さらに、発熱をおこすネール緩和だけでなくもうひとつの磁性微粒子系の特徴であるブラウン緩和を用いて、ナノケージで送達効率を向上させる技術や、磁気イメージングに関する技術の開発など、微粒子を用いた医学応用の多様な展開もはかっている。

一柳氏のこれら一連の成果は、オリジナリティが高く、国際的にも極めて高く評価されている。また、同氏は、熱科学を基盤に、ナノサイエンス、磁気化学、医学、薬学など他分野の研究者とも共同研究を積極的に推進している。これらは当該分野における研究の発展のみならず熱科学の普及に大きな貢献をしたものと評価でき、日本熱測定学会学会賞に相応しいと判断した。

【2024 年度学会賞等選考結果報告】

〔学 会 賞〕



橋本 拓也 氏 （日本大学 教授）

業績題目：熱分析による高機能性酸化物の相転移およびガスとの相互作用の研究

The Research on Phase Transition and Interaction with Gas Phase of Functional Oxides by Thermal Analyses

橋本拓也氏は、示差走査熱量測定、熱重量示差熱分析同時測定（TG-DTA）、熱機械分析、および温度可変 X 線回折をはじめとした熱分析の手法を用い、長年にわたりセラミックス材料についての基礎的研究に精力的に取り組んできた。一連の研究を通じて無機材料科学の研究推進に貢献するとともに、材料研究の手法としての熱分析の有用性を明示した。氏の主な研究成果として、ペロブスカイト系酸化物材料の相転移解析と制御、熱収縮酸化物の合成と相転移解析、酸化物セラミックスと雰囲気気体との相互作用の解析などがあげられる。

燃料電池やガスセンサーとして期待されるペロブスカイト系酸化物については、 $\text{La}_{1-x}\text{Ae}_x\text{CrO}_3$ ($\text{Ae} = \text{Ca}, \text{Sr}$) ならびに $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ の構造相転移挙動において、それぞれ Ca, Sr 量および Sr, Mg 量に依存した変化を明らかにし、実用材料として適切な組成を提案した。また、 LaCrO_3 および LaGaO_3 の直方晶から菱面体晶への構造相転移の熱力学的解析を通じて、高压下では室温においても当該構造相転移が起こることを予測し、高压 X 線回折測定により確認した。さらに、水素イオン電導性酸化物としての利用が期待される AeCeO_3 および AeZrO_3 ($\text{Ae} = \text{Ba}, \text{Sr}$) の複数の構造相転移挙動を明らかにした。酸化物中の酸素欠損配列を制御することによる相転移挙動の変化については、 $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ のカチオン部分置換により、900 °Cでのブラウンミライト構造から擬ペロブスカイト構造への一次転移と 1070 °Cでの二次相転移の温度を制御できることを明らかにした。熱収縮酸化物については、 ZrW_2O_8 において二次相転移を DSC により検出するとともに、熱分析の測定結果をもとにしてその合成条件の精密化を図った。また、広い温度範囲で負の熱膨張を示す $\text{Al}_2(\text{WO}_3)_4$ および $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ については、それぞれ 0 °Cおよび 200 °C付近での構造相転移を見出した。これらの構造相転移以下の温度では正の熱膨張を、構造相転移以上の温度では負の熱膨張あるいは微小な正の熱膨張が観測されることを報告した。酸化物セラミックスと雰囲気気体との相互作用については、 $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$) や $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ の構造相転移に伴い酸素過剰量 δ の急激な変化が起こることをもとに、雰囲気酸素分圧を変化させることにより相転移温度が変化することを予測し、その変化挙動の詳細を実験的に検証するとともに、熱力学的な考察を通じて現象の諸因を説明した。また、酸化物セラミックスと雰囲気二酸化炭素の作用について、二酸化炭素吸収/放出材料として提案されている Li_4SiO_4 の二酸化炭素吸収/放出挙動の詳細を種々の二酸化炭素分圧の条件での TG-DTA 測定により検討した。さらに、二酸化炭素分圧の制御による二酸化炭素吸収/放出サイクル特性を有する素材として $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$ を取り上げ、その反応条件と反応機構について議論した。

一連の研究成果は、熱分析を駆使して無機固体の熱科学に関する研究の発展に大きく貢献したものと評価でき、日本熱測定学会学会賞に相応しいと判断した。