

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月18日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760590

研究課題名（和文） 粒子径および凝集状態を精密に制御した磁性酸化鉄ナノ粒子の
低環境負荷合成法の開発研究課題名（英文） Environmentally Friendly Synthesis of Magnetic Iron Oxide
Nanoparticles with Controlled Particle Size and Agglomeration

研究代表者

岩崎 智宏（IWASAKI TOMOHIRO）

大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50295721

研究成果の概要（和文）：近年工業材料としてニーズが増している磁性酸化鉄のマグネタイトのナノ粒子を、環境にやさしい方法で合成するプロセスについて研究した。合成反応の装置として粉体材料の微粉碎機であるボールミルを使用し、さらに、このプロセスでのマグネタイトの生成過程を実験とシミュレーションの両面から解析した。その結果、反応メカニズムを明らかにするとともに、マグネタイトの一個のナノ粒子とその集合体の大きさをコントロールすることができた。

研究成果の概要（英文）：A synthesis process which can provide magnetic iron oxide (magnetite) nanoparticles under environmentally friendly conditions has been developed. In this process, a horizontal tumbling ball mill, which is industrially used as a grinding machine for micronization of particulate materials, is used as a reactor. The formation of magnetite was analyzed through the synthesis experiments and the numerical simulation of balls behavior in the mill. As a result, the reaction mechanism was clarified and the sizes of primary particles and aggregates could be controlled.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、反応工学・プロセスシステム

キーワード：マグネタイト、メカノケミカル効果、超常磁性

1. 研究開始当初の背景

磁性酸化鉄の一つであるマグネタイト（四酸化三鉄）は以前より顔料や記録材料、電子デバイス材料、磁気トナーなどの工業製品において広く利用されており、最近では、マグネタイトが人体に対して無害であることから医療分野での応用が国内外で精力的に行われている。例えば磁気共鳴イメージング

（MRI）の造影剤や、癌治療における腫瘍部位特定（センシング）、薬物との複合体（リポソーム）を用いた腫瘍へのターゲティング（ドラッグデリバリーシステム：DDS）、温熱療法（ハイパーサーミア）による治療など、その磁気特性を利用した様々な研究が活発に行われている。マグネタイトナノ粒子の磁気特性はその粒子径や凝集状態によって変化する

ため、これを医療分野で利用する場合には、強磁性を維持しつつ、用途に応じてこれらを精密に制御したものが必要である。例えば、高分解能 MRI には一次粒子径が数 nm の均一分散した超常磁性ナノ粒子が、また、ターゲティングや温熱療法では一次粒子径が 10 nm 程度で 50~100 nm 程度に凝集したものが有効である。このように、粒子径と凝集状態を制御したマグネタイトナノ粒子の需要は今後急増することが予想される。マグネタイトナノ粒子を工業的に大量生産できる合成法として、液相反応を利用したビルドアップ法が有用であるが、その粒子径と凝集状態を制御するために有機溶剤中での反応を利用したり、あるいは水系の反応を利用する場合でも中間体として生成する鉄の水酸化物コロイドを高塩基性溶液で形成させる場合がほとんどである。また、粒子径や凝集状態を制御するためにコポリマーでナノ粒子を被覆する処理や、酸化剤や還元剤、界面活性剤、有機溶剤などの添加剤を使用することが多い。さらに、磁気特性を向上させるために十数時間の熱処理が必要であるなど、現状では合成プロセスが複雑化するだけでなく、環境負荷や製造コストが非常に大きいことが問題視されている。このように、現在のマグネタイトナノ粒子に関する研究は、その多くが応用に関するものがほとんどであり、実用化および工業的な展開が可能な低環境負荷合成法の開発については停滞していると言える。

そこで研究代表者らは、有機溶剤を一切使用することなく、粒子径や凝集状態を制御する新しいマグネタイトナノ粒子の合成プロセスの構築を目的としてこれまでに種々の検討を行い、水熱反応場において水溶液中に共存するアニオンと鉄(III)イオンで形成される錯体の安定性がマグネタイト結晶核の生成とその成長に大きな影響を及ぼすことを見だし、アニオンの種類と濃度により生成するマグネタイトナノ粒子の粒子径を精密に制御することができ、とくに硫酸イオンと乳酸イオンを共存させる場合が最も有効であることを示した。また、低環境負荷合成法として、スケールアップが比較的容易な転動ボールミル(機械的エネルギー場)を合成反応場に利用した新規な合成プロセスを提案し、その反応速度が原料懸濁液に作用させる機械的エネルギーで制御できることを示した。さらに、メカノケミカル効果によって熱エネルギーの付加では全く反応が進行しない、ゲーサイトの中性懸濁液からの合成反応を室温で促進させ、均一なマグネタイトナノ粒子を短時間で合成することに成功した。このメカノケミカル合成法で得られるマグネタイトナノ粒子の凝集状態は、処理中に試料懸濁液に作用させる機械的エネルギー、

すなわち媒体ボールの衝突エネルギーで変化することが確認されており、媒体ボールの衝突エネルギーは媒体ボール挙動の数値計算(離散要素シミュレーション)によりミリング処理条件で制御できることを明らかにしている。本研究では、以上の一連の研究成果を基盤とし、粒子径および凝集状態を精密に制御したマグネタイトナノ粒子をメカノケミカル合成法を利用してゲーサイトの中性懸濁液から室温で合成する手法を開発する。

2. 研究の目的

本研究では、マグネタイトナノ粒子の多様な用途に対応するために、単一の合成プロセス(ワンポット処理)で具体的には一次粒子径を 5~50 nm、凝集体径を 20~200 nm の幅広い範囲でそれぞれ独立して精密に制御する手法の確立を目指す。これにより、例えば DDS における薬物分子の大きさや導入量に最適なキャリアの設計が可能となる。また、本合成法における反応メカニズム、すなわち還元剤非存在下におけるゲーサイトからマグネタイトへのメカノケミカル変換反応は従来とは全く異なる反応経路で進むと考えられるため、粒子径および凝集状態を精密に制御するためにも反応メカニズムの解明は重要な研究課題の一つである。さらに、媒体ボールの衝突エネルギーに起因する機械的エネルギーが反応メカニズムにどのように寄与するかを明らかにするとともに、本反応系に限らず未だ定量的に解析されていない、メカノケミカル反応における活性化エネルギーを、数値計算と組み合わせた解析法を確立することで明らかとする。すなわち、メカノケミカル効果によって反応が進行することは数多くの系で報告されてきたが、そのメカニズムは常にブラックボックスであり、具体的に起こっている素反応や機械的エネルギーの寄与、反応の活性化エネルギー等についてはこれまでほとんど解析されておらず、定性的な考察に留まっていた。本研究では、マグネタイトナノ粒子の粒子径と凝集状態を精密に制御するために、合成反応の速度論的解析を行うとともに、メカノケミカル反応の素過程や媒体ボールの数値シミュレーションより得られる衝突エネルギーを考慮することで、反応メカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法

粒子径と凝集状態を精密に制御したマグネタイトナノ粒子の低環境負荷合成プロセスの構築のための基礎的検討として、出発原料に pH が異なるゲーサイト懸濁液(pH 2.9~13.3)を用い、種々の条件下(雰囲気ガス、ミリング処理時間、容器回転速度、等)でこれをミリング処理する実験を行った。ミリン

グ処理ではステンレス鋼製の転動ボールミル（図1）を用いた。

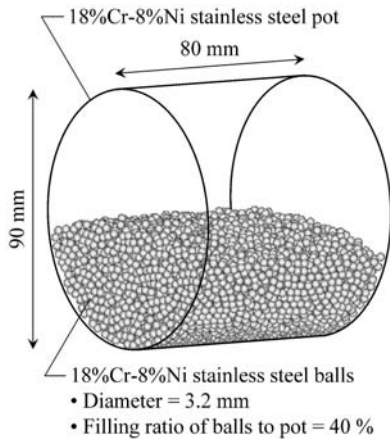


図1 転動ボールミル

得られた試料の粒子径と結晶性を電子顕微鏡とX線回折装置でそれぞれ評価するとともに、液相の組成と pH の変化をそれぞれ ICP 発光分光分析装置と pH 計で測定した。また、ミリング容器にガスを直接シリンジで採取できる構造を設け、合成反応中に生成するガスの組成をガスクロマトグラフにより分析した。

さらに、試料懸濁液に作用する機械的エネルギーを推定するために、媒体ボールの衝突エネルギーを、その挙動の離散要素シミュレーション（図2）により求めた。

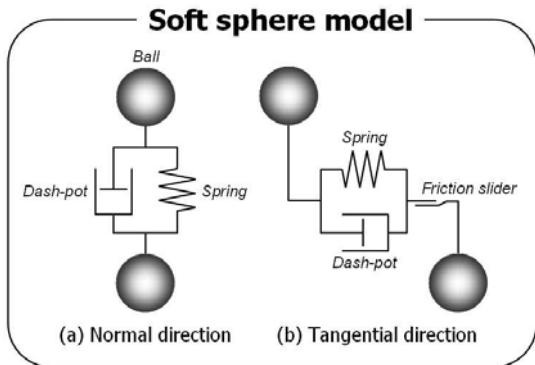


図2 離散要素モデル

ミリング時間および容器回転速度を変化させて実験を行い、得られた生成物のゲーサイト含有量から反応率を求めた。シミュレーションより推定された衝突エネルギーに基づいて、速度論的な解析を行った。

4. 研究成果

pH が異なるゲーサイト懸濁液のミリング処理実験で得られた結果より、以下の反応メカニズムが明らかとなった。すなわち、容器

内の気相に酸素が含まれる場合、出発原料である非晶質ゲーサイト懸濁液のミリング処理において、気液相の界面積が増加するために気相の酸素が液相へ溶解し、その溶存酸素濃度が上昇する。そのため、懸濁液は強い酸化雰囲気となるためにゲーサイトからフェロキシナイトへの結晶構造の転位が起きる。それとともに、媒体ボールおよび容器に用いたステンレス鋼表面において、局所的に高い機械的エネルギーが加えられることでこれらの表面は高い活性化状態となり、ステンレス鋼に含まれる鉄の一部が腐食によってイオン化するとともに、電子が放出され、水酸化物イオンが生成する。生成した鉄イオンと水酸化物イオンの反応によって水酸化鉄が生成するが、容器内は強い酸化雰囲気であるためにフェロキシナイトが生成する。気相の酸素が消費されて低酸素状態となった後は、フェロキシナイトからマグネタイトへの変換（還元）反応が支配的となる。ミリング処理前に容器内を不活性ガスで置換した場合には、ゲーサイトからフェロキシナイトへの変換は起こらず、ゲーサイトの還元を経てメグ寝たいとが生成する。なお、このようにして得られた生成物の諸特性は出発原料の非晶質ゲーサイト懸濁液の pH によらず、一次粒子の中位径が 16 nm 程度で、約 80 emu/g の飽和磁化を持つ超常磁性マグネタイトナノ粒子であった（図3~5）。

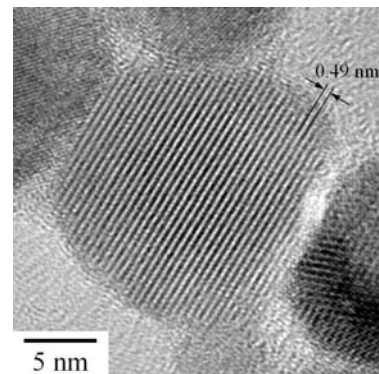


図3 生成物の TEM 像

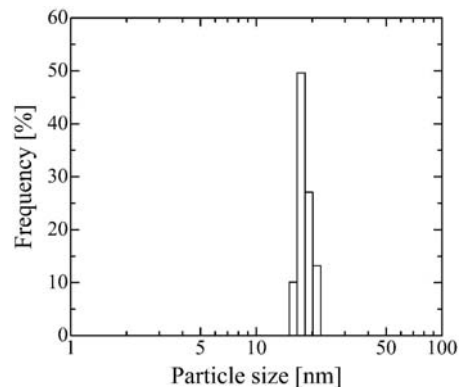


図4 生成物の粒度分布

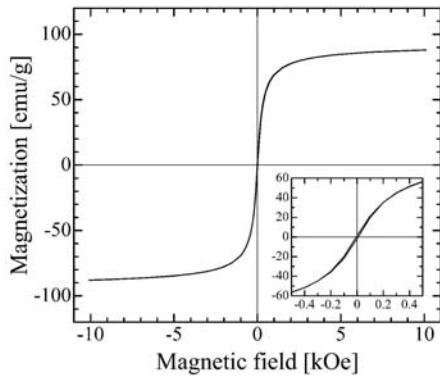


図5 生成物の磁気特性

また、出発原料にマグネタイトナノ粒子の表面改質剤を添加することで、凝集体径が制御できることを確認した。以上より、本系におけるメカノケミカル反応のメカニズムを解明することができ、これによりマグネタイトナノ粒子の粒子径と凝集状態の精密な制御への指針が得られた。

次に、異なる容器回転速度のもとで得られたゲーサイトの初期濃度比の経時変化より、本プロセスにおけるゲーサイトの反応速度は n 次反応式で表されることがわかった (図6)。反応次数 n は容器回転速度によらずほぼ一定であるのに対し、反応速度定数 k は容器回転速度にほぼ比例し、100rpm を越えると一定となった (図7, 8)。

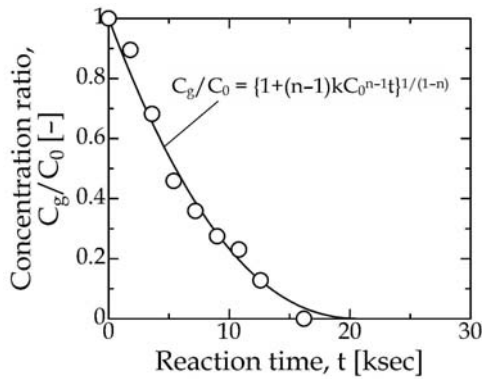


図6 ゲーサイトの初期濃度比の経時変化

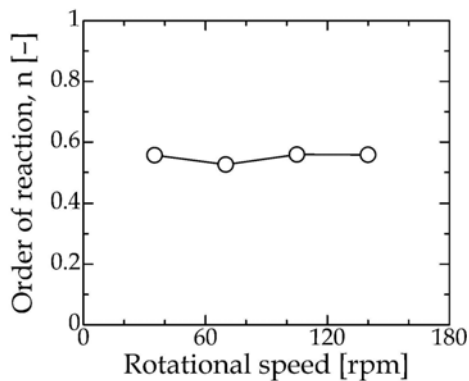


図7 反応次数 n と容器回転速度の関係

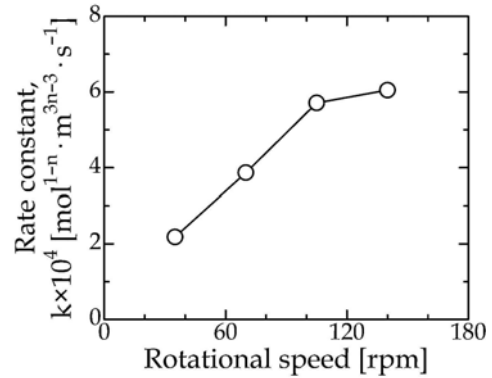


図8 反応速度定数 k と容器回転速度の関係

これらのことから、本プロセスにおけるマグネタイトの生成反応は、あるしきい値以上の衝突エネルギーが発生するボール接触点で進行し、その速度は単位時間あたりのボールの衝突回数に比例することが示唆された。

そこで、離散要素シミュレーションを行って衝突エネルギーを詳細に解析した結果、一回の衝突における反応のしきい値は 94nJ であることが明らかになった。このとき、各容器回転速度において反応完了までに要する衝突エネルギーの積算値は容器回転速度によらず 23kJ であることがわかった (図9)。

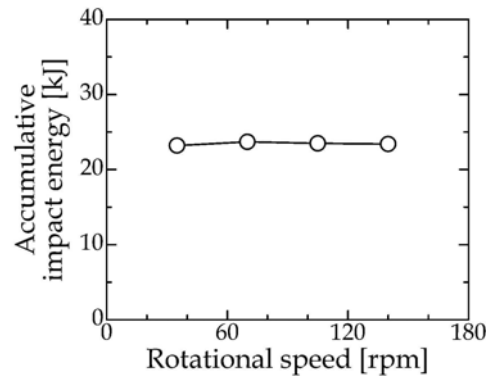


図9 反応に要する衝突エネルギー

最後に、本プロセスにおけるマグネタイトナノ粒子の生成メカニズムを電気化学の観点から考察した。ゲーサイトの反応過程は、ミリング処理の初期段階では機械的エネルギーによってゲーサイトの結晶性が向上するが、それ以降はメカノケミカル還元によるマグネタイトの生成反応が主反応となる。機械的エネルギーが加えられることによってステンレス鋼に含まれる鉄がイオン化し、電子が生成する。生成した電子によって酸化還元電位が最も高いゲーサイトから水酸化第一鉄への還元反応が選択的に起こり、ゲーサイト粒子表面でマグネタイトの結晶核が生成する。その後も繰り返し機械的エネルギーが加えられることによってマグネタイトの生成反応と結晶核の成長が進行し、凝集する

ことによって表面エネルギーがより小さい安定な球形粒子をゲーサイト粒子表面において形成することがわかった。

本研究で開発したマグネタイトナノ粒子のメカノケミカル合成プロセスは、国内外を問わずこれまで報告されていないものであり、今後も需要の増加が見込まれる超常磁性マグネタイトナノ粒子を低環境負荷・低コストで製造できるプロセスとして実用化が期待できる。また、今後は合成したマグネタイトナノ粒子を薬物送達（ドラッグデリバリー）や温熱治療（ハイパーサーミア）、生体材料の磁気分離など、医療やバイオの分野で活用が期待できる。さらに、本プロセスは処理条件および出発原料を変えることで、マグネタイトのみならず、種々の酸化鉄・水酸化鉄の合成にも転用できると考えられる。

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1件）

(1) Tomohiro Iwasaki, Nami Sato, Kazunori Kosaka, Satoru Watano, Takeshi Yanagida, Tomoji Kawai, Mechanochemical synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles by direct transformation from goethite in organic solvent-free water system, Journal of Alloys and Compounds, 査読有, 509, 2011, L34-L37

〔学会発表〕（計7件）

(1) 岩崎智宏、転動ボールミルを用いた湿式粉碎における溶媒効果の解析、粉体工学会第47回夏期シンポジウム、2011年8月8日、姫路・ニューサンピア姫路ゆめさき

(2) Tomohiro Iwasaki, Nami Sato, Hideya Nakamura, Satoru Watano, Aqueous-phase Synthesis of Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles from Goethite by Mechanochemical Reduction, International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT) 2011, 2011年6月29日、シンガポール・Suntec City

(3) 岩崎智宏、佐藤奈美、小阪和徳、綿野哲、柳田剛、川合知二、鉄(III)イオン溶液からの超常磁性マグネタイトナノ粒子のメカノケミカル還元合成とその応用、第48回粉体に関する討論会、2010年10月21日、高松・e-とびあかがわ情報通信交流館

（他4件）

〔図書〕（計1件）

(1) Tomohiro Iwasaki, InTech, Materials Science and Technology, 2012, pp.235-256

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩崎 智宏 (IWASAKI TOMOHIRO)