

粒子径を制御した 結晶性酸化鉄ナノ粒子の 簡便合成法

大阪府立大学 大学院工学研究科
化学工学分野 准教授 岩崎 智宏

酸化鉄の種類とナノ粒子の用途

代表的な酸化鉄

- ヘマタイト(ベンガラ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
- ゲーサイト($\alpha\text{-FeOOH}$)
- マグネタイト(Fe_3O_4)
- マグヘマイト($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

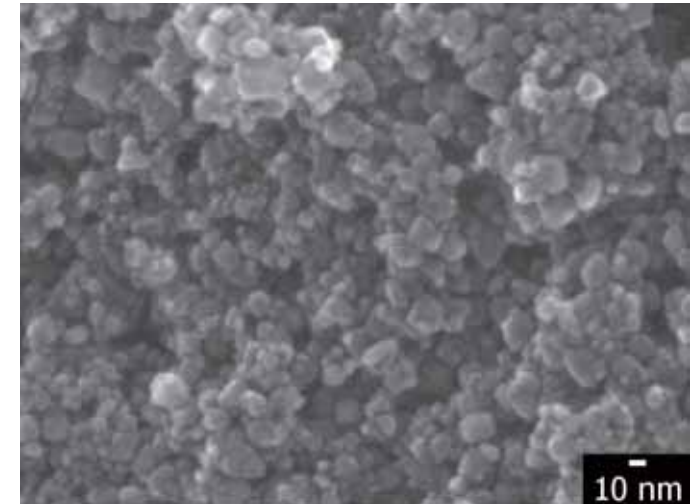
用途

- 着色顔料
- 磁性材料(マグネタイト, マグヘマイト)
 - 記録材料
 - 印刷用トナー, キャリア, インキ
 - 医療用**(ドラッグデリバリーシステム: DDS, MRI造影剤, 温熱治療, など)

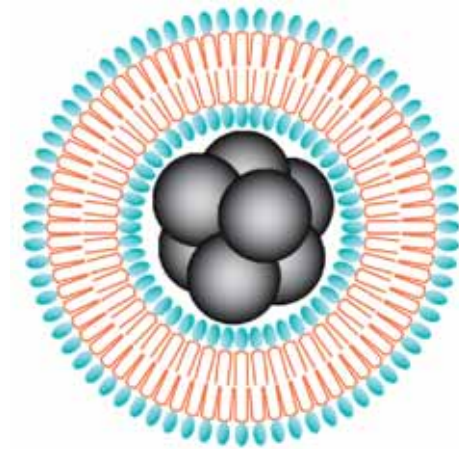
酸化鉄ナノ粒子の粒子径

例) 医療用マグネタイト(Fe_3O_4)

- ① $\sim 10\text{nm}$: MRI造影剤
血中で凝集せず分散する必要あり(超常磁性)
- ② 数十nm: 温熱治療
交流磁場中で発熱させる
- ③ 数十nmの粒子の凝集体: DDS
薬物を担持させ, 磁石によって患部へ移送



マグネタイトナノ粒子



リポソームの模式図

本技術の特長

生成物

- 均質な組成の酸化鉄が得られる
- 粒子径がナノオーダーレベルで制御できる
- 結晶性が高い(一つの粒子がほぼ単結晶)

合成方法

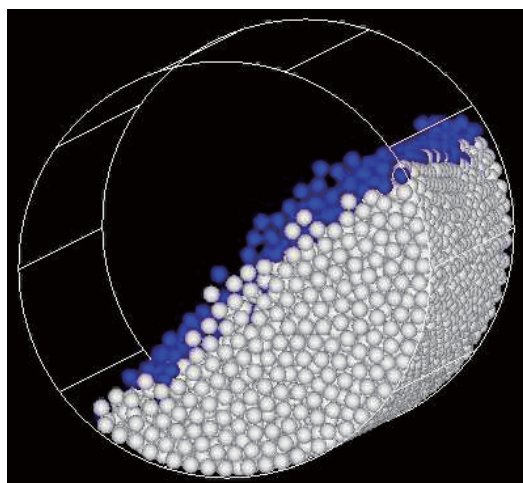
- 大量生産が可能
- 加熱を必要としない(室温合成)
- 中性溶液からの合成が可能(後処理の簡素化)
- 酸化鉄の作り分け(Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、他)が容易

応用

- 粒子複合化への展開
- 他の材料合成への適用(高い汎用性)

本技術の特色

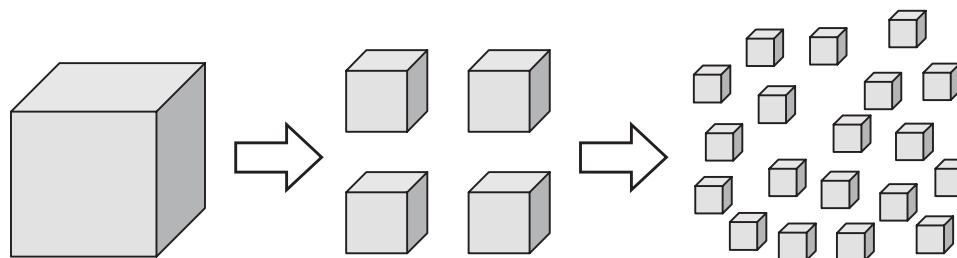
酸化鉄ナノ粒子の合成に **ボールミル** を使用



転動ボールミル

媒体ボールの衝突により大きな機械的エネルギーが発生

➤ 粉体材料の粉砕処理(ブレイクダウン)で使用



➤ 乾式粉砕では数百nmが限界
(遊星ボールミル使用)

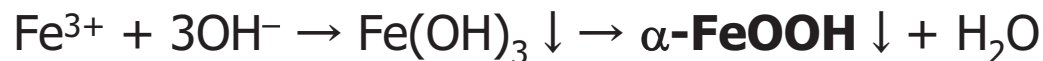
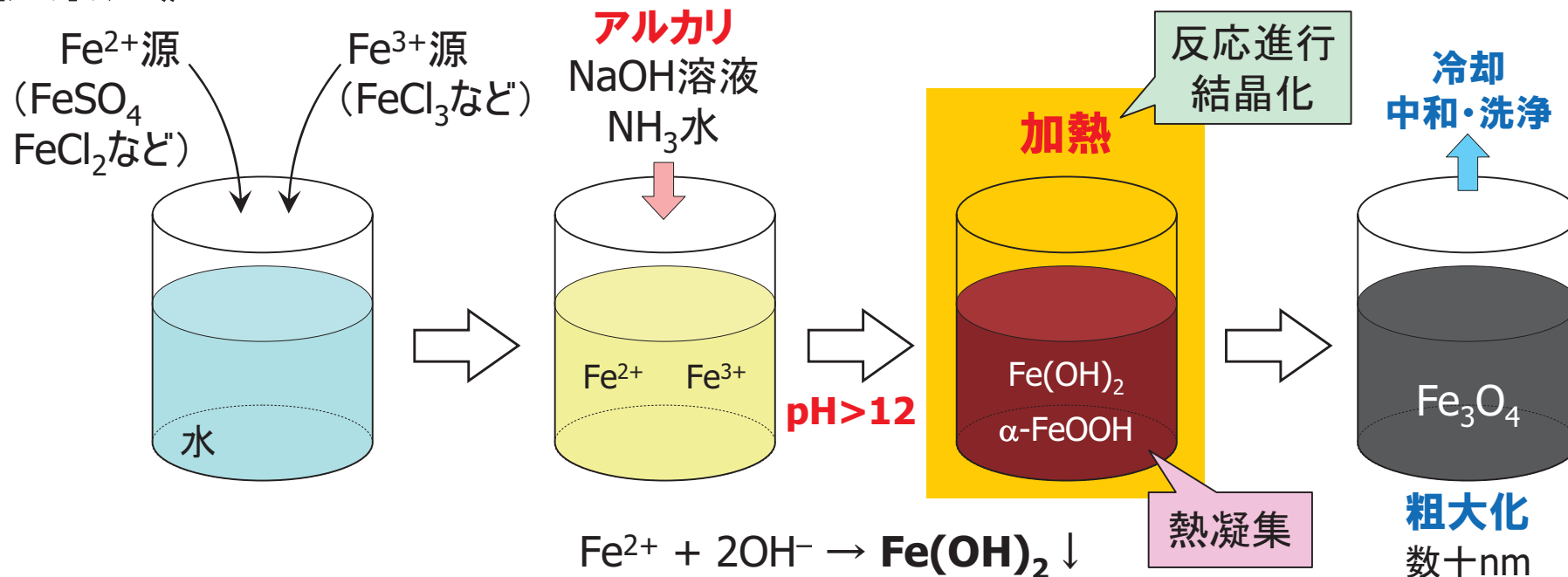
➤ 湿式粉砕で数十～100nmが限界
(ビーズミル使用)

※通常, 数～10nmのナノ粒子は,
核生成・粒子成長(ビルドアップ)によって合成

従来法との違い

例) マグネタイト(Fe_3O_4) ナノ粒子の液相合成(共沈法)

《従来法》

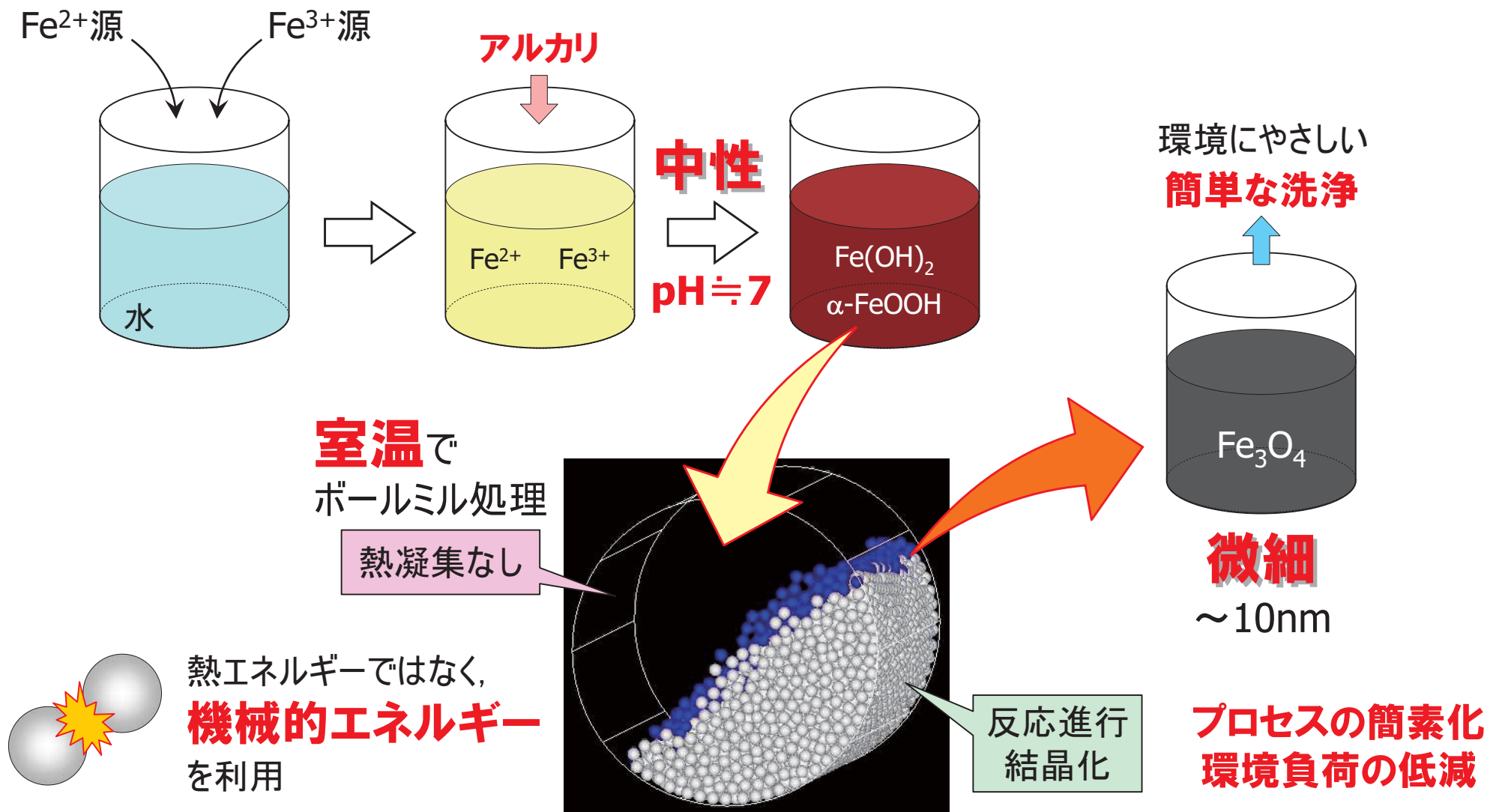


従来法での問題点

- × 加熱 → 粒子の粗大化(粒子径の不均一化), 冷却
- × 高いpH → 中和・洗浄
- × 有機溶剤, 界面活性剤, 還元剤の使用 → 十分な洗浄

プロセスの複雑化
環境負荷の増加

本技術：転動ボールミルを利用



マグネタイト合成結果の一例

【原料】

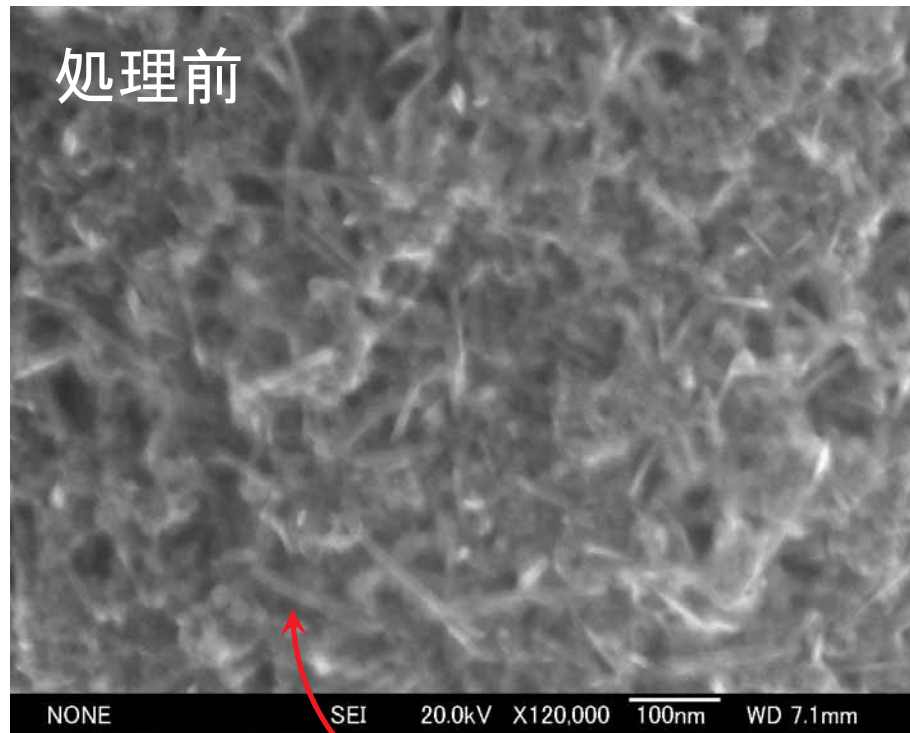
FeSO₄
FeCl₃
NaOH

【転動ボールミル】

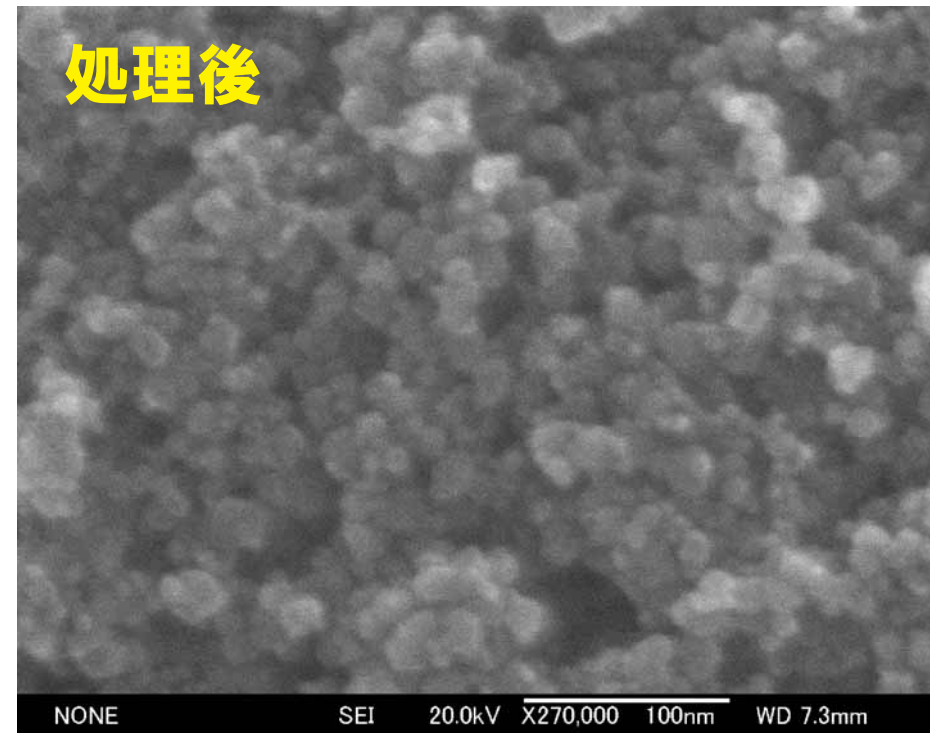
容器: SUS304製
内径90mm, 容量500ml
ボール: SUS304製
直径3.2mm, 充填率40%

【処理条件】

pH: 7.5
温度: 室温
時間: 3時間
回転速度: 140rpm



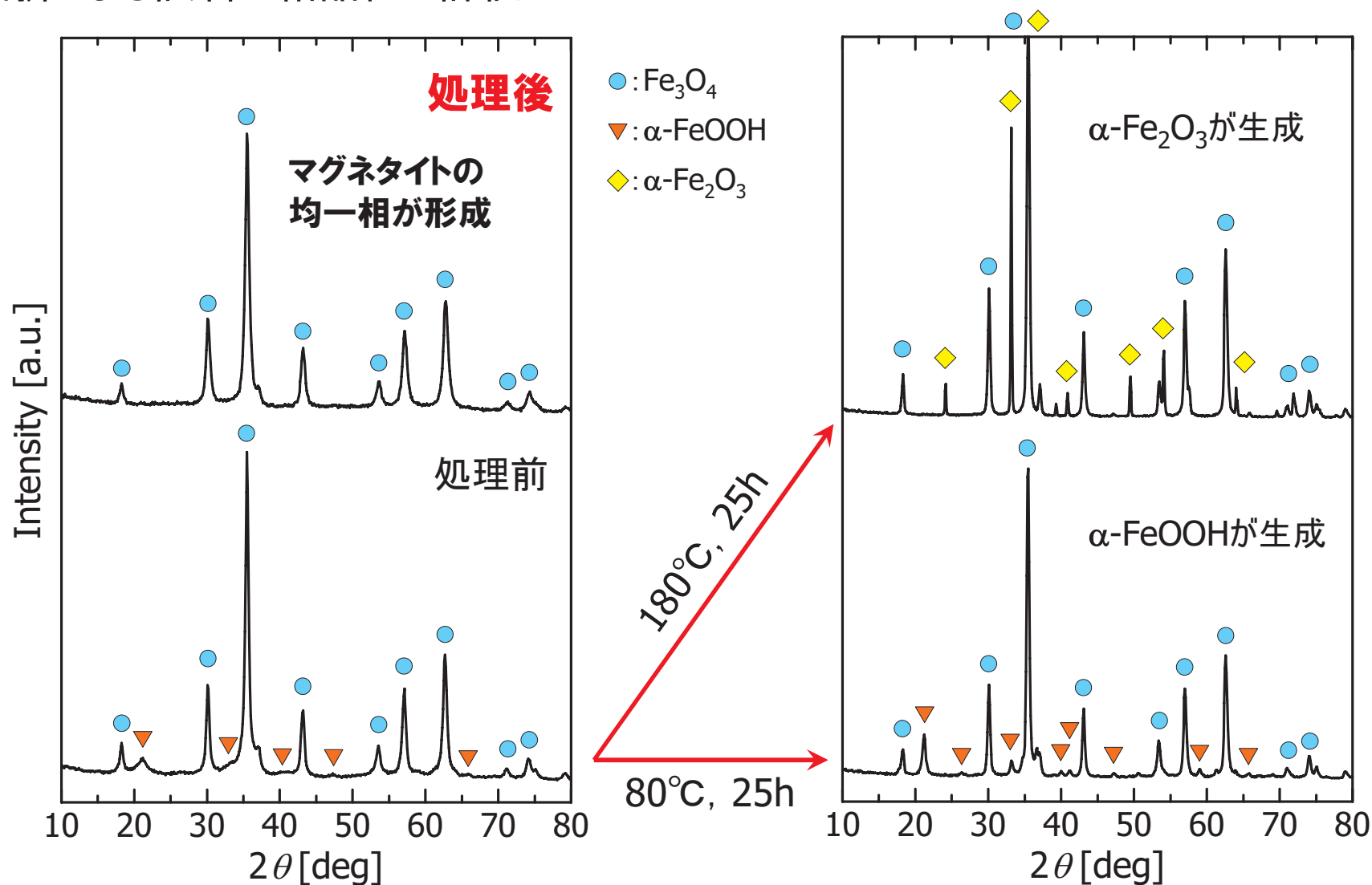
未反応の α -FeOOH



→||←
10nm

マグネタイト合成結果の一例

X線回折による試料の結晶性の評価



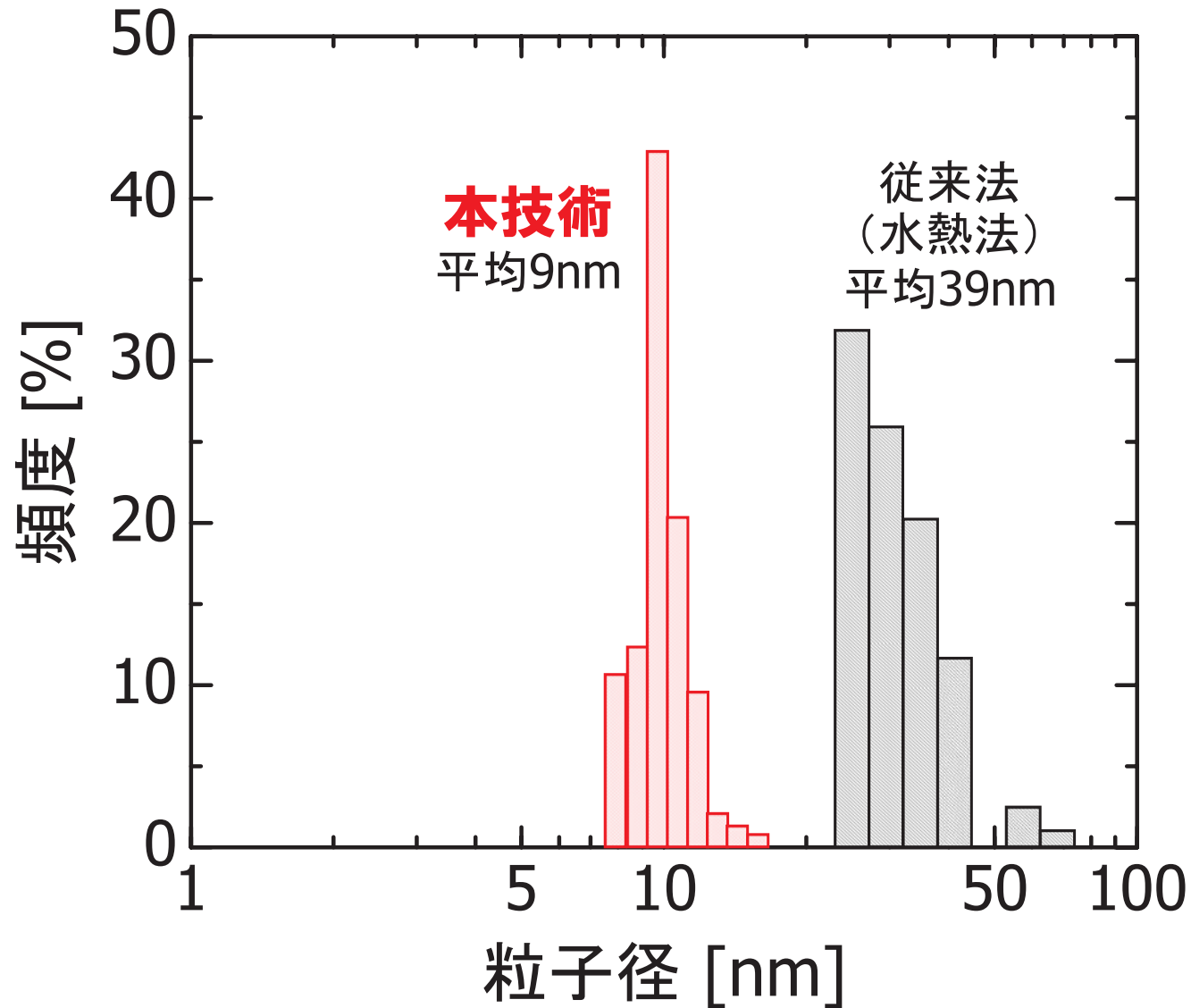
平均結晶子サイズ(10nm) \cong 粒子径

↓
単結晶 = 結晶性が高い

『メカノケミカル効果』

マグネタイト合成結果の一例

動的光散乱法による試料の粒度分布の評価



生成物の物性のコントロール

➤ 操作パラメータ

- ミリング条件
- 回転速度
- ボール径
- ボール材質
- …

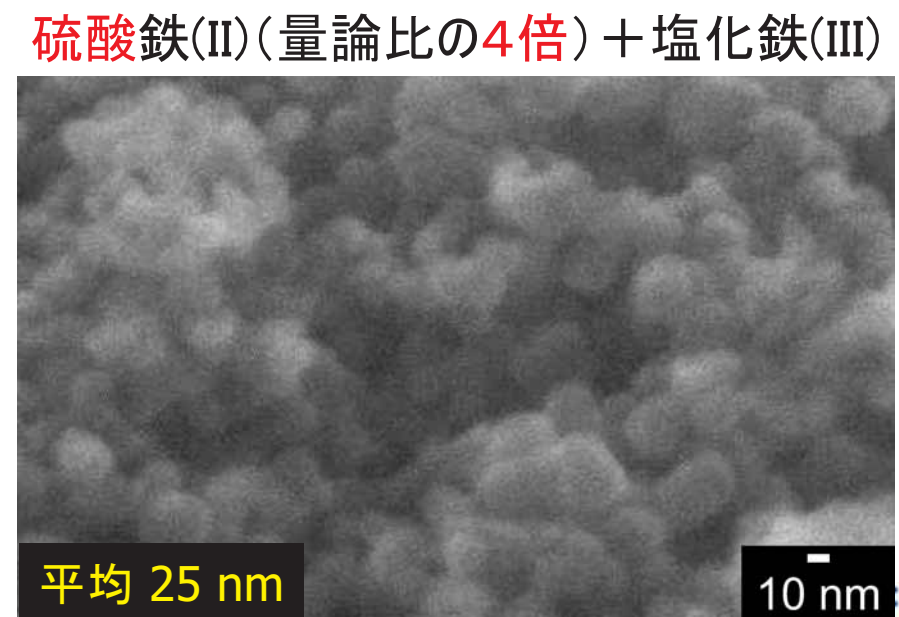
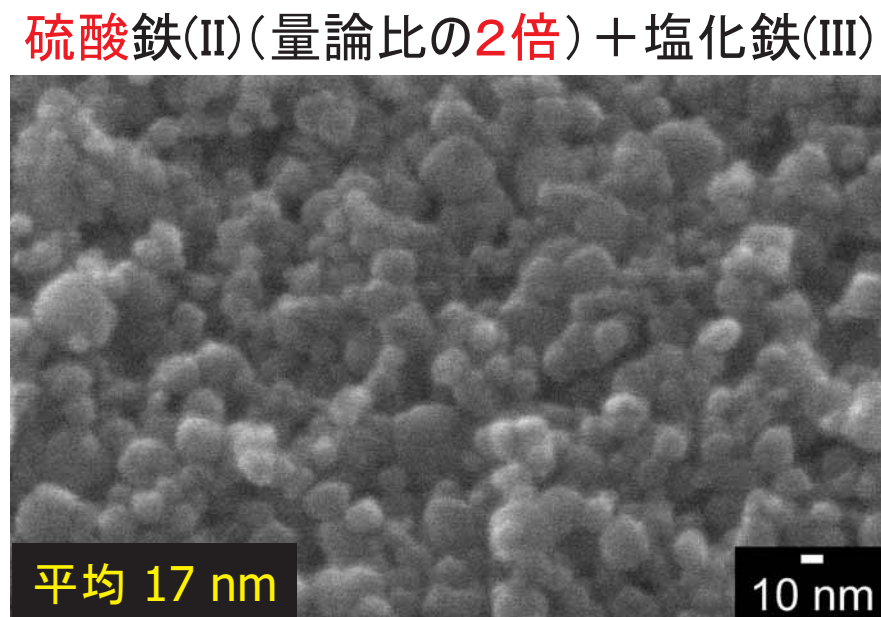
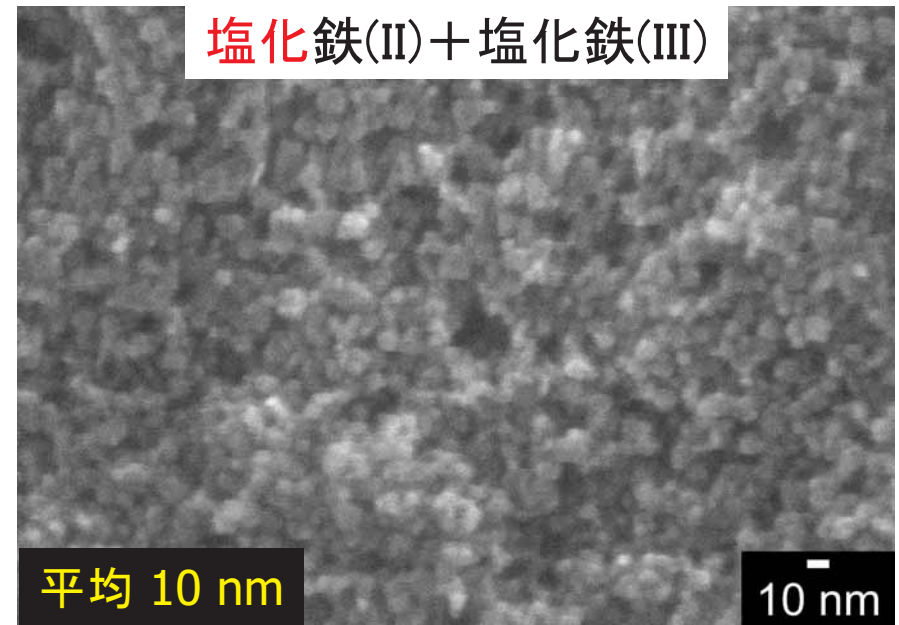
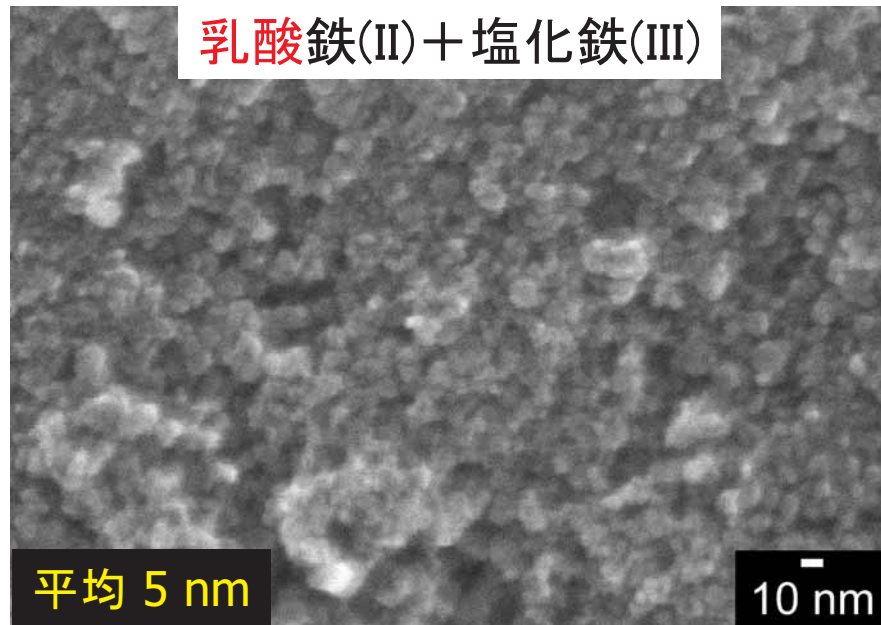
→ 反応速度(合成時間), コンタミ制御

➤ 原料組成 (Fe^{2+} と Fe^{3+} のモル比)

→ 酸化鉄の作り分け

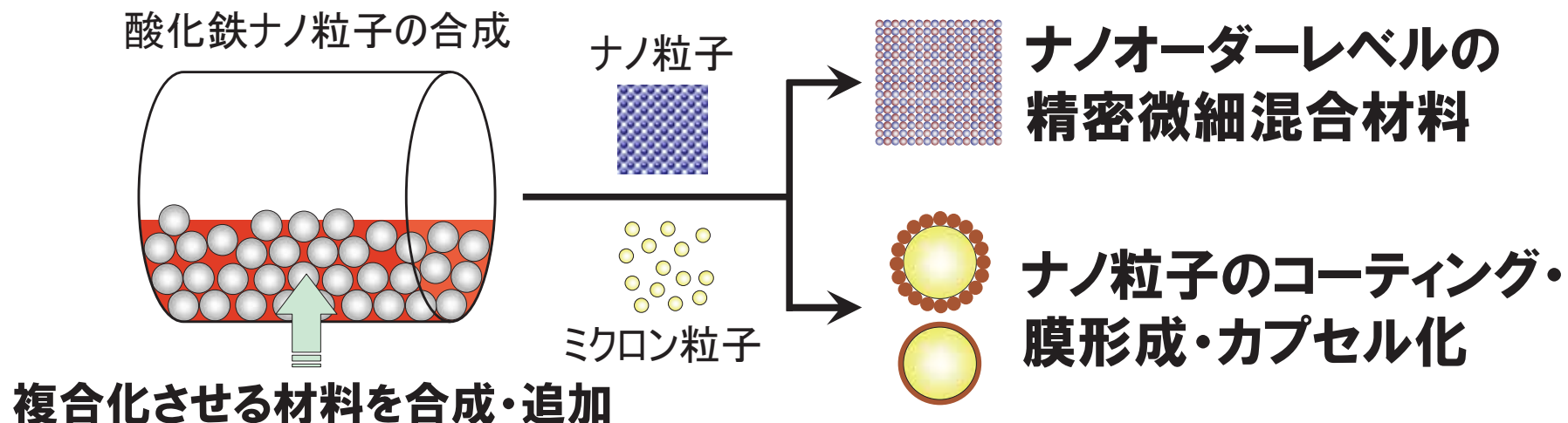
➤ 溶液中の共存アニオン → 精密な粒子径制御

《参考》 共存アニオン効果・原料組成による粒子径制御の例 (高pH, 室温で試薬の混合のみ)



応用展開① 粒子複合化 (1ポット処理)

～ナノオーダーレベルで構造制御した無機/無機および無機/有機複合材料の製造～



応用展開② 他の材料のナノ粒子合成

- ✓ 酸化鉄だけでなく、反応を利用したナノ粒子合成に幅広く適用可能(無機材料・有機材料)
- ✓ ボールミル処理(メカノケミカル効果)により、過酷な条件下での合成反応を穏和な条件下で行える

既存プロセスを用いた新しいナノテクノロジー

転動ボールミルを用いた ナノ粒子のメカノケミカル液相合成法

非加熱・大きい分離力

- 分散剤不要
- さらなる微粒化

メカノケミカル効果

- 穏和な条件で合成可能

機械的エネルギー場

- 精密微細混合
- 表面改質
- 複合化

ナノ粒子・ナノコンポジットを簡便に製造可能

現在検討中の課題

➤ 大量生産・スケールアップ

- ボール挙動のシミュレーション
- 衝突エネルギーの数値解析

➤ より精密な物性制御

- 共存アニオン効果の利用
- 反応速度の解析・反応メカニズムの解明

➤ 医療用磁性ナノ複合材料への展開

✓ 産学連携 ～ 他の系のナノ粒子・ナノ複合材料

より微細なナノ粒子を低コスト・低環境負荷で製造

本技術に関する知的財産権

発明の名称：

コロイドを前駆体もしくは／および中間体とする無機ナノ粒子の製造方法

出願番号： 特願2008-011642

国際出願PCT/JP2009/050728

出願人： 公立大学法人 大阪府立大学

発明者： 岩崎 智宏

お問い合わせ先

公立大学法人 大阪府立大学

大学院工学研究科 物質・化学系専攻
化学工学分野 准教授 岩崎 智宏

TEL: 072-254-9307 / FAX: 072-254-9911

E-mail: iwasaki@chemeng.osakafu-u.ac.jp

産学官連携機構 リエゾンオフィス
コーディネータ 稲池 稔弘

TEL: 072-254-9872 / FAX: 072-254-9874

E-mail: inaiket@iao.osakafu-u.ac.jp