

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5670094号
(P5670094)

(45) 発行日 平成27年2月18日(2015.2.18)

(24) 登録日 平成26年12月26日(2014.12.26)

(51) Int.Cl. F I
CO1G 49/08 (2006.01) CO1G 49/08 A

請求項の数 2 (全 7 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2010-109165 (P2010-109165) (22) 出願日 平成22年5月11日 (2010.5.11) (65) 公開番号 特開2011-236086 (P2011-236086A) (43) 公開日 平成23年11月24日 (2011.11.24) 審査請求日 平成25年4月25日 (2013.4.25)</p>	<p>(73) 特許権者 504182255 国立大学法人横浜国立大学 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 (74) 代理人 100113022 弁理士 赤尾 謙一郎 (74) 代理人 100110249 弁理士 下田 昭 (72) 発明者 一柳 優子 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内 審査官 廣野 知子</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネタイトナノ微粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

メタ珪酸ナトリウムを含むアルカリ水溶液と、2価鉄イオン及びC₆H₈O₆からなる還元剤を含む2価鉄イオン水溶液とを混合し、2価の水酸化鉄からなるコアと、該コアを覆うアモルファスSiO₂からなるシェルを有する水酸化鉄微粒子を生成させる水酸化鉄微粒子生成工程と、

前記水酸化鉄微粒子を不活性ガス雰囲気下で600～1100で焼成し、前記シェルに覆われたマグネタイトナノ微粒子を生成する工程と、

を有するマグネタイトナノ微粒子の製造方法。

【請求項2】

前記マグネタイトナノ微粒子の粉末X線回折パターンからシェラーの式によって得られる一次粒径を2～20nmの範囲で調整する請求項1記載のマグネタイトナノ微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アモルファスSiO₂に包含されたマグネタイトナノ微粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

マグネタイト微粒子は、化学的に安定で比較的大きな磁化を有する微粒子であることから、これまで磁気記録媒体、磁性流体または磁性トナーなどの様々な用途に広く利用されてきた。さらに、近年では、例えば免疫測定における磁気濃縮・分離担体などの用途として、医療やバイオテクノロジーの分野にマグネタイト微粒子を応用することが注目されている。そして、湿式法を用いてマグネタイト微粒子を得る方法が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

又、磁気微粒子表面をシリカ被覆すると、 SiO_2 を介して官能基を導入することができ、薬剤等の修飾や、細胞、組織内へ容易に取り込むことが可能である。このようなことから、 FeCl_2 を含む水溶液と、 Na_2SiO_3 を含む水溶液とを混合し、アモルファス SiO_2 からなるシェルを有する磁気微粒子を湿式法で製造することが記載されている（例えば、特許文献2、3、非特許文献1参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平9-169525号公報

【特許文献2】特開2007-269770号公報（段落0021）

【特許文献3】特開2003-252618号公報

【非特許文献1】J. Thermal Analysis and Calorimetry, 69(2002)919-923.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記従来技術においては、マグネタイトとなる微粒子を湿式法で製造する際、2価鉄イオンの酸化を防ぐことが困難であり、マグネタイトのナノ微粒子は安定的に得ることが難しいという問題がある。

従って、本発明の目的は、アモルファス SiO_2 に包含されたマグネタイトナノ微粒子を安定して製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、前述の課題を解決すべく鋭意検討した結果、マグネタイトとなる微粒子を湿式法で製造する際、2価鉄イオンを含む水溶液に還元剤を加えると、2価鉄イオンの酸化を抑制してマグネタイトナノ微粒子を安定して製造できることを見出した。

すなわち本発明のマグネタイトナノ微粒子の製造方法は、メタ珪酸ナトリウムを含むアルカリ水溶液と、2価鉄イオン及び $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ からなる還元剤を含む2価鉄イオン水溶液とを混合し、2価の水酸化鉄からなるコアと、該コアを覆うアモルファス SiO_2 からなるシェルを有する水酸化鉄微粒子を生成させる水酸化鉄微粒子生成工程と、前記水酸化鉄微粒子を不活性ガス雰囲気下で600～1100で焼成し、前記シェルに覆われたマグネタイトナノ微粒子を生成する工程と、を有する。

【0006】

前記マグネタイトナノ微粒子の粉末X線回折パターンからシェラーの式によって得られる一次粒径を2～20nmの範囲で調整することが好ましい。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、アモルファス SiO_2 に包含されたマグネタイトナノ微粒子を安定して製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】600～1100の間の各焼成温度における焼成粉末の粉末X線回折パターンを示す図である。

【図2】600～1100の間の各焼成温度における焼成粉末の粉末X線回折パターンから、シェラーの式によって求めた焼成粉末の一次粒径を示す図である。

10

20

30

40

50

【図3】各焼成温度と一次粒径との関係を示す図である。

【図4】850 で焼成して得られたマグネタイトナノ微粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す図である。

【図5】図4のTEM像の個々のマグネタイトナノ微粒子の粒径を測定した粒径分布を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明の実施形態について説明する。

まず、メタ珪酸ナトリウム (Na_2SiO_3) を含むアルカリ水溶液を調製する。通常、メタ珪酸ナトリウムは、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の形で存在するので、これを純水等に溶解させてアルカリ水溶液を得ることができる。メタ珪酸ナトリウムの濃度は特に限定されないが、0.1 ~ 0.3 モル/L 程度である。

10

【0010】

同様に、2価鉄イオン及び還元剤を含む2価鉄イオン水溶液を調製する。2価鉄イオンとしては FeCl_2 を用いることができ、通常、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を純水等に溶解させて2価鉄イオン水溶液を得ることができる。さらに、この水溶液に還元剤を添加して2価鉄イオンの酸化を抑制する。還元剤としては水溶性還元剤が好ましく、水溶性還元剤としては、アスコルビン酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)、カテキン ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$ で表されるフラボノイド) が例示されるがこれらに限られない。特に、マグネタイトナノ微粒子を医療に应用できるようにするため、人体に無害なアスコルビン酸が好ましい。還元剤の濃度は特に限定されないが、数モル/L 程度である (例えば、6.25 モル/L)。

20

【0011】

そして、上記したアルカリ水溶液と2価鉄イオン水溶液とを混合、攪拌すると、2価の水酸化鉄からなるコアと、該コアを覆うアモルファス SiO_2 からなるシェルを有する水酸化鉄微粒子を沈殿物として生成することができる。各水溶液の混合は常温で行うことができ、混合時間は特に限定されないが、1時間~数時間程度である。混合時に上記した還元剤が存在するので、2価鉄イオンの酸化を抑制して水酸化鉄微粒子 (ひいてはマグネタイトナノ微粒子) を安定して製造できる。

得られた沈殿物を、ろ過、遠心分離等によって混合液から分離回収し、純水等で適宜洗浄した後、乾燥させると、ガラス状の塊が得られる。そして、このガラス状の塊を粉砕することにより、水酸化鉄微粒子の粉末が得られる。

30

【0012】

次に、水酸化鉄微粒子を不活性ガス雰囲気下で焼成し、水酸化鉄を酸化物 (Fe_3O_4) に変化させ、アモルファス SiO_2 からなる上記シェルに覆われたマグネタイトナノ微粒子を生成する。不活性ガス雰囲気としては、例えば、アルゴン、窒素を例示できる。又、焼成温度は、473~1373K (200~1100) 程度であり、600~1100 が好ましい。焼成時間は、数時間~10時間程度である。焼成温度が1100以上になると、目的物質以外の Fe_2O_3 や SiFe_2O_4 が生成する。

焼成で得られるマグネタイトナノ微粒子の一次粒径は、1.3~50nm程度であり、3.0~50nmが好ましい。マグネタイトナノ微粒子の一次粒径は、シェラー (Scherrer) の式を用いて見積もることが出来る。なお、本発明では、シェラーの係数 (K) を0.9とした。

40

【0013】

水酸化鉄微粒子の焼成温度が高くなるほど、マグネタイトナノ微粒子が成長し、その一次粒径が大きくなる。従って、要求される粒径に応じ、水酸化鉄微粒子の焼成温度を上記範囲で調整することで、マグネタイトナノ微粒子の一次粒径を管理することができる。

【0014】

なお、マグネタイトナノ微粒子のコアが、アモルファス SiO_2 からなるシェルで覆われていることの確認は、焼成後の粉末のX線回折を行うとアモルファス SiO_2 とマグネタイトの回折線が観測されること、及びマグネタイトナノ微粒子の一次粒子径が上記X線回折の半

50

値幅から予想される程度の値であること、から行うことができる。

水酸化鉄微粒子についても同様にして、表面がアモルファス SiO_2 からなるシェルで覆われていることを確認することができる。又、水酸化鉄微粒子のコアが2価の水酸化鉄からなることは、X線回折のパターンで $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を同定することで確認できる。

【0015】

以上のように、アモルファス SiO_2 に包含されたマグネタイトナノ微粒子を安定して製造することができる。又、磁気特性が優れ、しかも工程中に界面活性剤を添加せずにマグネタイトナノ微粒子を得ることができる。そして、アモルファス SiO_2 は官能基との結合が容易であるので、医療やバイオテクノロジーなどの広い分野での使用に適したマグネタイトナノ微粒子が得られる。

【実施例】

【0016】

以下に、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0017】

500mlのフラスコに純水250mlを満し、さらにアルカリとして $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を5mmol加え、 Na_2SiO_3 水溶液(アルカリ水溶液)を作製した。又、純水80mlに $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を5mmol加え、 FeCl_2 水溶液を得た。これに、還元剤として $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ を2.5mmol加えることにより、還元作用を有する2価鉄イオン水溶液を得た。各水溶液をそれぞれスターラーにより約15分間攪拌した。

その後、上記アルカリ水溶液に2価鉄イオン水溶液を混合して約1時間攪拌し、水酸化鉄微粒子を沈殿物として生成させた。この沈殿物を遠心分離によって回収し、純水にて洗浄した。洗浄後、約80℃の乾燥炉にて乾燥させたところ、ガラス状の塊が得られた。このガラス状の塊を乳鉢で粉碎することにより、水酸化鉄微粒子の粉末を得た。

次に、この粉末をArガス雰囲気電気炉中で焼成した。図1に示すように600～1100の間で焼成温度を、変化させ、焼成時間は各10時間とした。各焼成温度で得られた焼成粉末の粉末X線回折を行った結果、いずれの場合も、アモルファス SiO_2 とマグネタイトの回折線が観測された。

【0018】

図1は、600～1100の間の各焼成温度における焼成粉末の粉末X線回折パターンを示す。アモルファス SiO_2 とマグネタイトの回折線が観測された。又、焼成温度の上昇に伴ってピークが鋭くなり、粒子径の成長が確認できた。

図2は、600～1100の間の各焼成温度における焼成粉末の粉末X線回折パターンから、シェラーの式によって焼成粉末の一次粒径Dを求めた結果を示す。又、図3は、図2の各焼成温度と一次粒径Dとの関係を表にしたものである。焼成温度を600～1100の間で調整することにより、3.5～32nmの範囲で焼成粉末の一次粒径を制御することができた。

【0019】

図4は、850℃で焼成して得られたマグネタイトナノ微粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。図4の中央付近の黒丸がマグネタイトナノ微粒子を示す。

又、図5は、図4のTEM像の個々の黒丸(マグネタイトナノ微粒子)の粒径を測定した粒径分布を示す。画像解析によって黒丸を円に換算したときの直径を個々の粒子の粒径とし、500-1000個の粒子の粒径分布を得た。画像解析による粒径分布は、X線回折による半値幅から求めた粒径と同程度であった。TEM像から得られた粒径分布は正規分布で 6.2 ± 1.1 nmであり、上記X線回折の半値幅から予想される値(6.5nm)に近似した。これらの結果から、得られたマグネタイトナノ微粒子は、アモルファス SiO_2 に包含されたマグネタイトナノ微粒子であると判断することができる。

【0020】

又、SQUID磁束計を用い、それぞれ850、1000の各温度で焼成して得られたマグネタイトナノ微粒子の磁気測定を行った。その結果、それぞれ850、1000度で焼成したマ

10

20

30

40

50

グネタイトナノ微粒子の飽和磁化はそれぞれ83.1および95.1 emu/gとなり、いずれもナノ微粒子であるにもかかわらず、バルクのマグネタイト結晶(粒径1 μm以上)が持つ飽和磁化値に近い大きな値を示した。

なお、飽和磁化の測定は、以下の分子飽和磁気モーメントの測定によって行った。

分子飽和磁気モーメント：磁気ナノ微粒子分散体の粉末サンプルにつき、SQUID磁束計(超伝導量子干渉装置：Quantum Design社製のMPMS)で、印加磁場 $\pm 3.95 \times 10^6$ A/m (± 50 kOe)、温度範囲5 K ~ 300 Kで測定した。なお、粉末サンプルをアクリル製の内径4mmのサンプルケースに入れ、(アピエゾングリス)キムワイプで固定したのち、SQUIDのサンプルホルダーに取りつけた。このようにして、磁化-磁場曲線(M-H曲線)を測定し、曲線上の最大磁場におけるy軸(M：磁気モーメント)の最大値を分子飽和磁気モーメントとした。

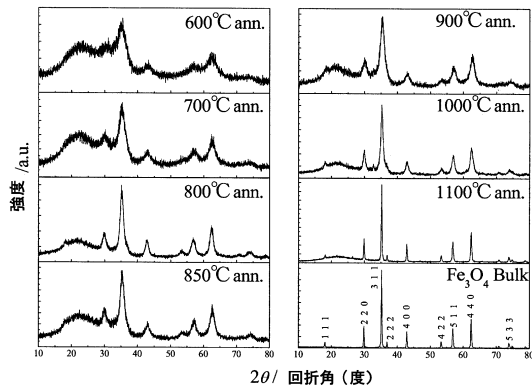
10

【0021】

比較のため、FeCl₂水溶液に還元剤を加えずに2価鉄イオン水溶液を調製し、上記と同様に混合したところ、-Fe₂O₃が生成した。-Fe₂O₃が生成すると酸化が進行した状態であり、目的物であるFe₃O₄が得られない。

又、FeCl₂水溶液に、還元剤としてC₆H₈O₆の代わりにそれぞれNaOH, NH₃を2.5mモル加えて2価鉄イオン水溶液を調製し、上記と同様に混合したところ、やはり-Fe₂O₃が生成した。

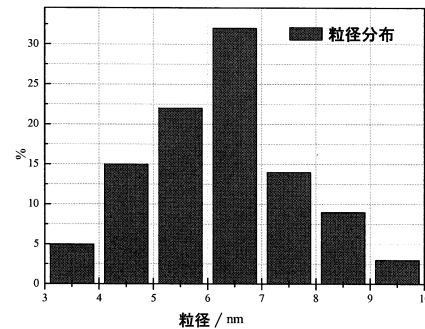
【図1】



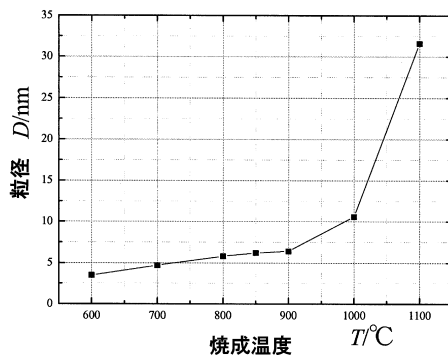
【図3】

焼成温度, $T/^\circ\text{C}$	粒径, D/nm
600	3.5
700	4.7
750	5.8
850	6.2
900	6.4
1000	10.6
1050	31.6

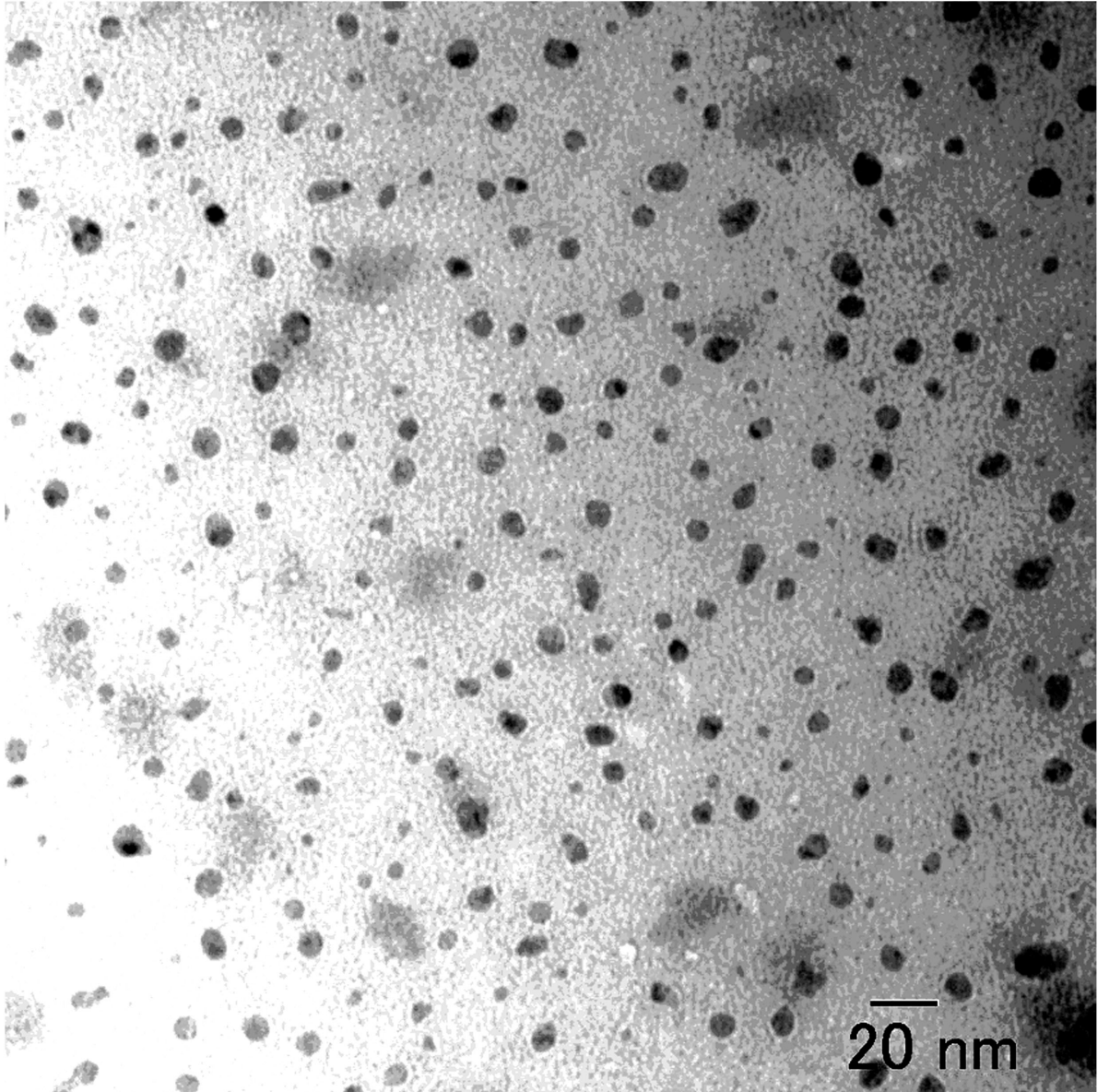
【図5】



【図2】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-252618(JP,A)
特開2010-030790(JP,A)
特開2004-043287(JP,A)
特開2001-078761(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G 49/00 - 49/08
JSTPlus/JST7580(JDreamIII)