



大阪科学・大学記者クラブ 御中
(同時提供先：科学記者会)

2020年4月22日
大阪市立大学

添加剤も後処理も不要！

原料濃度や反応時間によらず大きさが一定の 酸化鉄ナノ粒子の簡便な合成法の開発に成功 ～触媒や磁性材料への応用に期待～

<本研究のポイント>

- 界面活性剤の添加や遠心分離などの後処理なしで一定の粒子径に
- 原料濃度や反応時間によらず一定の粒子径に
- 混合溶液を用いる簡便な方法は様々なナノ粒子合成に適用できる

<概要>

大阪市立大学 大学院理学研究科 前期博士課程修了生 堀川 雄輝 (ほりかわ ゆうき)、同研究科 後期博士課程修了生 岡本 拓也 (おかもと たくや)、田原 悠平 (たはら ゆうへい) 研究員、宮田 真人 (みやた まこと) 教授、迫田 憲治 (さこた けんじ) 准教授、八ッ橋 知幸 (やつはし ともゆき) 教授の研究チームは、東北大学の中村 貴宏 (なかむら たかひろ) 准教授ならびに大阪産業技術研究所の池田 慎吾 (いけだ しんご) 研究主任との共同研究により、**添加剤や後処理が不要で、原料濃度や反応時間によらず大きさが一定の酸化鉄ナノ粒子の簡便な合成法の開発に成功**しました。

酸化鉄ナノ粒子の合成には化学的手法が多く用いられてきました。しかし、粒径の制御に必要な界面活性剤などの添加剤が粒子の内部や表面に不純物として残留する可能性が問題視されてきました。そこで近年注目されているレーザーによる合成法を用い、水と有機溶媒の混合溶液を用いるだけで大きさが一定になる粒子の作製法を世界で初めて開発しました。

本研究の成果は、2020年4月20日(月)、Elsevier社 物理化学専門速報誌 Chemical Physics Letters に著者最終稿がオンライン掲載されました。

【雑誌名】 Chemical Physics Letters

【論文名】 Synthesis of iron-based nanoparticles from ferrocene by femtosecond laser irradiation:
Suppression of the particle growth in a mixture of water and hexane

「フェムト秒レーザー照射によるフェロセンからの鉄ナノ粒子の合成：水へキサン混合溶液における粒子成長の抑制」

【著者】 Yuki Horikawa, Takuya Okamoto, Takahiro Nakamura, Yuhei O. Tahara, Makoto Miyata,
Shingo Ikeda, Kenji Sakota, and Tomoyuki Yatsuhashi*

【掲載URL】 <http://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137504>

<研究の背景>

温熱療法に用いる磁性材料として酸化鉄ナノ粒子が注目されていますが^{*1}、機能を発揮するには粒子の組成、大きさ、そして表面の状態などが重要になります。通常の化学的手法による合成法では、粒子径や分散性を制御するために界面活性剤などを添加します。しかし、これらの添加剤はナノ粒子内部や表面に不純物として残留する可能性があります。一方、添加剤を必要としない、レーザーを用

いる合成法が近年注目されています。たとえば、有機溶媒中に浸漬した鉄の小片にパルスレーザーを照射する、液中レーザーアブレーション^{※2}と呼ばれる方法で磁性ナノ粒子^{※3}が生成できます。しかし、粒径が比較的大きいこと、粒子が炭素を含むこと、そして有機溶媒に由来する炭素凝集体が多く生成することが課題として挙げられます。一方、我々は固体ではなく有機金属錯体溶液を原料とするナノ粒子生成を試みてきました。フェロセン (Fe(C₅H₅)₂) のヘキサン溶液への紫外ナノ秒あるいは近赤外フェムト秒レーザーの集光照射によって炭素を含まない酸化鉄ナノ粒子の作製をすでに報告しています^{※4}。特に、フェムト秒レーザーを用いると、長時間の反応でも一定の大きさの粒子を作製できることが分かりました。ただし、平均粒子径は 10 nm 以上であり、原料濃度を高くすると粒径が増大すること、そして炭素凝集体が生成するという問題点がありました。粒子の生成量を増やすためには原料濃度を高くすることと、反応時間を長くすることは不可欠です。しかし、いずれも粒子の融合を促すために粒径が大きくなる傾向があります。そこで、私たちの研究チームは添加剤や後処理を必要とせず、原料濃度や反応時間によらず大きさが一定の酸化鉄ナノ粒子を合成する手法の開発に取り組みました。

※1 <https://doi.org/10.2745/dds.29.304> (磁性体を用いた癌診療)

※2 <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00468> (Laser Synthesis and Processing of Colloids: Fundamentals and Applications)

※3 <http://doi.org/10.1021/jp109371m> (Magnetic Nanoparticles of Iron Carbide, Iron Oxide, Iron@Iron Oxide, and Metal Iron Synthesized by Laser Ablation in Organic Solvents)

※4 <http://doi.org/10.1002/cphc.201800436> (Synthesis of Bare Iron Nanoparticles from Ferrocene Hexane Solution by Femtosecond Laser Pulses)

<研究の内容>

用いた原料のフェロセンはヘキサン (ノルマルヘキサン) に溶けますが、水には溶解しません。そこで、互いに交じり合わない水とヘキサンを溶媒に用い、攪拌によって不均一にした状態にレーザーを照射しました。その結果、水に分散する直径約 7 ナノメートルの酸化鉄ナノ粒子の作製に成功しました。この方法の特徴は、第一に界面活性剤などの添加剤を使用せずに一定の粒径の粒子が得られること。第二に、原料の濃度を 10 倍にしても、反応時間を倍にしても、得られる酸化鉄ナノ粒子の平均粒子径が変わらないことが挙げられます。

実験では下記に示す条件 1~3 について原料濃度 (1 mM と 10 mM) と反応時間 (5~20 分) が酸化鉄ナノ粒子の粒径に与える影響を調べました。また、異なる日に複数回実験することで再現性を担保しました。

条件 1 ヘキサン溶液 (攪拌なし)

条件 2 ヘキサン溶液 (攪拌あり)

条件 3 ヘキサンと水の混合溶液 (攪拌あり)

フェムト秒レーザー (波長 0.8 μm、パルス幅 40 fs^{※5}、エネルギー 0.4 mJ、繰り返し 1 kHz) を所定の時間集光照射しました。透過型電子顕微鏡を用いて制限視野回折およびエネルギー分散型 X 線分析を行った結果、アモルファス状態の酸化鉄ナノ粒子であることが分かりました。粒子の透過型電子顕微鏡像を元に作成した粒径分布 (10 分照射) を図 1 に、平均粒子径 (10 分と 20 分照射) を図 2 に示します。薄いフェロセンヘキサン溶液 (1.0 mM) を用いた場合、攪拌によって平均粒子径が 31%減少しました。しかし、濃度を 10 倍濃くした場合 (10 mM) は攪拌による平均粒子径の減少はほぼ見られませんでした。一方、混合溶液を用いた場合は、フェロセン濃度ならびにレーザー照射時間にかかわらず平均粒

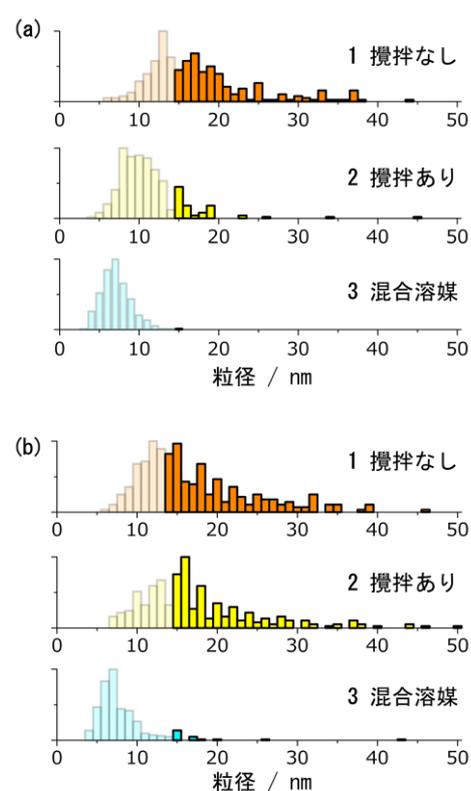


図 1 10 分照射後の粒径分布
試料濃度は (a) 1mM、(b) 10 mM

子径は約 7 nm であり、フェロセンのヘキサン溶液（攪拌なし）に比べて平均粒子径は 64%減少しました（10 mM の場合）。

ここで、平均粒子径の増減だけでなく、大きな粒子の割合がどれだけ変わったかにも注目する必要があります。図 1 では粒径が 15 nm 以上の部分を濃い色で示しています。原料濃度が低い場合（1.0 mM）は、攪拌によって大きな粒子の割合が減少したことが、混合溶液ではその割合がさらに減少したことが分かります。そこで、粒径が 15 nm 以上の粒子の割合を P_L と新たに定義して比較した結果を図 3 に示します。薄いフェロセンヘキサン溶液（1.0 mM）を用いた場合、攪拌によって P_L は約 40%から約 15%まで減少しました。しかし、濃いフェロセンヘキサン溶液（10 mM）での P_L は約 60%と大きく、また攪拌によって減少させることは出来ませんでした。この結果は、原料濃度が高い場合には攪拌によって粒径の増大、つまり粒子の融合を防ぐことができないことを示しています。一方、混合溶液を用いた場合の P_L は原料濃度にかかわらず 5%未満であり、粒子の融合がほぼ起こらないことを示しています。

光学顕微鏡を用いた観察によって混合溶液ではマイクロメートルサイズのヘキサン液滴が生じることが分かっています。鉄ナノ粒子の原料であるフェロセンはヘキサンの中に溶解するため、原料はマイクロメートルサイズの液滴に閉じ込められています。レーザー照射によって液滴中の一部の原料のみが鉄ナノ粒子になると考えられますが、生じた粒子が融合して大きくなるには再度液滴がレーザーに晒される必要があります。しかし、レーザーが照射されている体積はごく小さく、攪拌されているために液滴が常時レーザーに晒されているわけではありません。そのため、液滴内で生じた粒子同士が融合する確率は小さくなります。さらに、粒子が水層に移動すると、粒子が融合によって大きくなる確率は激減します。その結果、混合溶液を用いることで粒子の成長が抑制でき、粒径が 10 nm 以下に保たれたと考えられます。

また、粒子の電子顕微鏡像には炭素凝集体はほとんどみられませんでした。ヘキサン中にはわずかな炭素凝集体が観察されました。つまり、混合溶液を攪拌しながらレーザーを照射した場合でも炭素凝集体がわずかに生じるものの、水には分散しないために有機層へと分離できたと考えられます。いずれにせよ、混合溶液を用いることで課題であった炭素凝集体の除去も可能になりました。

一方、今回と同じ混合溶液を用いることで直径 10 nm 未満の金粒子が作製できることを以前に報告しています⁶。ただし、フェロセンとは異なり、金ナノ粒子の原料である金イオンは水にしか溶解しません。この場合は、水中で生成した金粒子がヘキサン液滴の表面に吸着され、粒子が電荷を帯びているために融合が抑制されることを明らかにしています。

今回、有機金属錯体であるフェロセンを溶解した有機溶媒（ノルマルヘキサン）と水の混合溶液にフェムト秒レーザー⁵を照射するだけで、直径 10 nm 未満かつ粒径の揃った酸化鉄粒子を簡単に合成することに成功しました。化学的手法とは異なり、この方法では添加剤の必要がなく、さらに室温・空気下で実施可能です。また、生成する酸化鉄ナノ粒子の平均粒子径は原料濃度やレーザーの照射時間に依存せず一定でした。大きな粒子も生成しないことから、粒径を揃えるための遠心分離操作などの後処置も不要です。

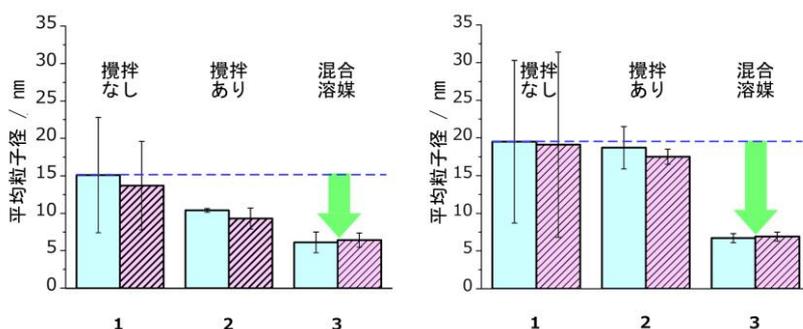


図 2 平均粒子径 試料濃度は（左）1mM、（右）10 mM 青は 10 分反応、赤は 20 分反応。

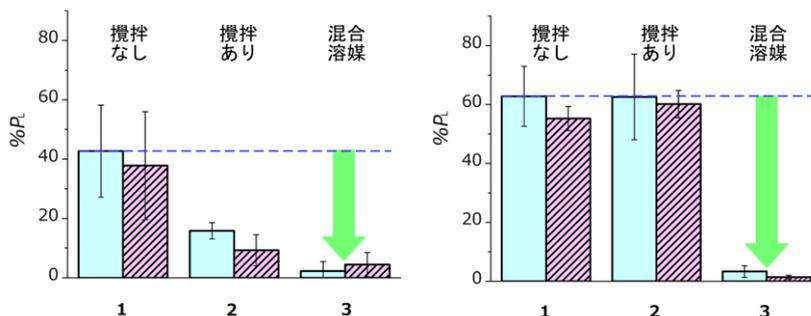


図 3 粒径が 15 nm 以上の粒子の割合 試料濃度は（左）1mM、（右）10 mM 青は 10 分反応、赤は 20 分反応

※5 本研究で用いたものは40フェムト（百兆分の4）秒だけ発光できるパルスレーザー。

※6 <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01854> (Synthesis of Single-Nanometer-Sized Gold Nanoparticles in Liquid-Liquid Dispersion System by Femtosecond Laser Irradiation)

本学より2019年9月11日に「シングルナノメートルサイズ金粒子の簡便合成法を開発」としてプレスリリース。

<期待される効果>

今回の成果は、今後のさまざまなナノ粒子生成法の開発、特に添加剤を用いることのないナノ粒子の粒径制御の実現のための設計・開発に大きく寄与すると考えられます。温熱療法に最適な酸化鉄粒子のサイズは条件にもよりますが12 nm程度と見積もられています。本手法を用い、さらにレーザーの照射条件を最適化することで望みの粒径の粒子を選択的に得られると期待できます。

<本研究について>

本研究は下記の資金援助を得て実施いたしました。

・公益財団法人 天田財団 一般研究開発助成 AF-2017224

【研究内容に関するお問い合わせ先】

大阪市立大学 大学院理学研究科
物質分子系専攻 教授 八ッ橋 知幸
TEL : 06-6605-2554 / FAX : 06-6605-2522
E-mail : tomo@sci.osaka-cu.ac.jp

【取材に関するお問い合わせ先】

大阪市立大学 法人企画部 広報課 西前
TEL : 06-6605-3411 / FAX : 06-6605-3572
E-mail : t-koho@ado.osaka-cu.ac.jp