

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5480938号
(P5480938)

(45) 発行日 平成26年4月23日 (2014. 4. 23)

(24) 登録日 平成26年2月21日 (2014. 2. 21)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 F 1/00 (2006. 01)

H O 1 F 1/00 Z

B O 1 J 19/00 (2006. 01)

B O 1 J 19/00 N

C O 2 F 1/44 (2006. 01)

C O 2 F 1/44 G

B 8 2 Y 25/00 (2011. 01)

B 8 2 Y 25/00

B 8 2 Y 40/00 (2011. 01)

B 8 2 Y 40/00

請求項の数 4 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-138714 (P2012-138714)
 (22) 出願日 平成24年6月20日 (2012. 6. 20)
 (65) 公開番号 特開2013-33943 (P2013-33943A)
 (43) 公開日 平成25年2月14日 (2013. 2. 14)
 審査請求日 平成24年6月20日 (2012. 6. 20)
 (31) 優先権主張番号 10-2011-0076151
 (32) 優先日 平成23年7月29日 (2011. 7. 29)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 304039548
 コリア・インスティテュート・オブ・サイ
 エンス・アンド・テクノロジー
 大韓民国, ソウル 136-791, ソン
 ブックーク, ファランノ 14-ギル 5
 (74) 代理人 110000338
 特許業務法人HARAKENZO WOR
 LD PATENT & TRADEMA
 RK
 (72) 発明者 キョン ジャ, ウ
 大韓民国, ソウル, ノウォン-グ, ゴンヌ
 ンードン 106, ヒョソン ホアイント
 ビル 307-602

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リサイクル可能な超常磁性ナノ粒子及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水酸化ナトリウム水溶液を準備する段階と、

3つ～5つのカルボキシル基を有する分子と2価遷移金属及び3価鉄の前駆体を溶解した混合溶液を製造する段階と、

前記水酸化ナトリウム水溶液に前記混合溶液を添加することにより、表面にカルボキシル基を有する分子が結合されたナノ結晶を含むナノ粒子を常温で製造する段階と
を含むことを特徴とするナノ粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記2価遷移金属は、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、及び Ni^{2+} からなる群から選
択される1種以上であることを特徴とする請求項1に記載のナノ粒子の製造方法。 10

【請求項 3】

水酸化ナトリウム水溶液を準備する段階と、

3つ～5つのカルボキシル基を有する分子と3価鉄の前駆体を溶解した混合溶液を製造する段階と、

前記水酸化ナトリウム水溶液に前記混合溶液を添加することにより、表面にカルボキシル基を有する分子が結合されたナノ結晶を含むナノ粒子を常温で製造する段階と
を含むことを特徴とするナノ粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記3つ～5つのカルボキシル基を有する分子は、クエン酸ナトリウム、EDTA、及 20

びDTPAから選択される1種以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のナノ粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超常磁性ナノ粒子に関し、特に、優れた水中分散性及び超常磁性により浸透誘導性能及びリサイクル性能に優れており、水処理に使用することのできる超常磁性ナノ粒子に関する。また、本発明は、そのような超常磁性ナノ粒子を製造する方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

水資源の不足や枯渇に備えて、浸透現象による膜濾過工程で海水を淡水化したり廃水进行处理しようとする研究が行われている。このような水処理には逆浸透膜濾過工程と正浸透膜濾過工程があるが、逆浸透膜濾過工程は、加圧方式を用いるのでエネルギー消費が非常に多く、最近では正浸透膜濾過工程が好まれている。

【0003】

しかし、正浸透膜濾過工程においても解決すべき根本的な問題があるが、正浸透膜濾過を行った後に浸透誘導溶液から溶質を回収することである。近年、誘導溶液の溶質として炭酸アンモニウムを使用する研究が最も活発に行われているが、炭酸アンモニウムは、使用が終わると気体に分解した後に捕集してリサイクルできるという利点がある。ところが、この方法も、エネルギー消費が少ないわけではなく、環境に有害で毒性のあるアンモニアガスが発生するという欠点がある。

20

【0004】

このような欠点を克服するために、水に分散する超常磁性ナノ粒子を溶質として使用して正浸透現象を誘導し、磁場を用いて誘導溶液から超常磁性ナノ粒子を回収してリサイクルする研究が、シンガポール大学のMingらにより最初に報告された(非特許文献1)。非特許文献1においては、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 前駆体と2-ピロリジン又はトリエチレングリコール又はトリエチレングリコール/ポリアクリル酸混合物を245℃以上の高温で還流することにより、水に分散する超常磁性酸化鉄ナノ粒子を製造した。そのうち、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 前駆体とトリエチレングリコール/ポリアクリル酸混合物から製造されて表面にポリアクリル酸が配位している酸化鉄ナノ粒子の分散性と浸透現象が最も優れており、塩水を用いた1次淡水化実験で $7.5 \text{ LMH} (\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1})$ の透過流量(permeation flux)を示した。しかし、非特許文献1においては、超常磁性ナノ粒子同士の凝集現象が進み、磁場下で回収したナノ粒子のサイズが回収前の 21 nm から回収後の 50.8 nm に増加し、従って、2次淡水化実験で透過流量が 2 LMH まで減少するなど、リサイクル能力の限界を示した。また、245℃の高温で高価な $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 前駆体を使用して合成するので、非経済的であるという欠点もある。

30

【0005】

浸透圧は水に溶解又は分散している溶質のオスモル濃度に比例して増加するので、水に溶解又は分散してより多くの溶質を提供する物質であるほど、そして、回収とリサイクルが容易な物質であるほど、経済的で環境にやさしいという利点を有する。ナノ粒子は表面に多くの有機物分子が結合されているので、ナノ粒子の水分散性とオスモル濃度との間に臨界濃度までは正比例の関係がある。超常磁性ナノ粒子の水分散性は水中での流体力学的サイズにより判断され、超常磁性ナノ粒子は、サイズが 20 nm 以下と小さく、単分散分布を示すものが最も好ましい。

40

【0006】

通常、磁性ナノ粒子の結晶サイズが 20 nm を超えると強磁性やフェリ磁性を有するので、磁性ナノ粒子同士の凝集現象を制御することができなくなる。従来の共沈法で合成された酸化鉄ナノ粒子は、 20 nm 以下のサイズを得ることはできるが、表面エネルギーが高く表面荷電量が不足していて凝集現象が進むので、流体力学的サイズの分布範囲が広い

50

ことが知られている。

【0007】

一方、近年多く報告されている非極性有機溶液中で合成された疎水性の超常磁性ナノ粒子は、非極性有機溶媒中ではサイズが単分散分布を有して安定して分散するが、水中では分散しない。水分散性を有するようにするためには、表面改質工程を行わなければならないが、表面改質工程は複雑かつ非経済的であり、表面改質後も単分散性の確保が難しい。さらに、海水淡水化のように安価な材料を大量に必要とする工程においては、経済性と実用性が優先されなければならない。

【先行技術文献】

【非特許文献】

10

【0008】

【非特許文献1】Ind. Eng. Chem. Res., 2010, 49, 5869-5876 (Ming M. L., Kai Y. W., Tai-Shung C.)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、このような問題を解決するためになされたもので、表面荷電量が大きく粒径が均一であり、水中分散性に優れた超常磁性ナノ粒子及びその製造方法、すなわち、流体力学的サイズが20 nm以下と小さく、単分散分布を示す超常磁性ナノ粒子及びその製造方法を提供することを目的とする。

20

【0010】

本発明の他の目的は、磁場下で回収して再分散させても優れた分散性が維持され、優れた浸透誘導性能及びリサイクル性能を有する超常磁性ナノ粒子を提供することにある。

【0011】

本発明のさらに他の目的は、安価な前駆体を用いて常温で反応させることにより最高の分散性を有する超常磁性ナノ粒子を提供することにある。

【0012】

本発明のさらに他の目的は、海水淡水化などの水処理用溶質として経済的かつ実用的に使用することのできる超常磁性ナノ粒子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

30

【0013】

上記目的は次のような本発明の構成により達成される。

【0014】

本発明によるナノ粒子は、20 nm以下の超常磁性ナノ結晶と、前記超常磁性ナノ結晶の表面に結合されており、3つ～5つのカルボキシル基を有する分子とを含むことを特徴とする。

【0015】

前記超常磁性ナノ結晶は、 γ -Fe₂O₃、MnFe₂O₃、Fe₃O₄、CoFe₂O₃、及びNiFe₂O₃からなる群から選択される1種以上でもよい。

【0016】

40

前記超常磁性ナノ結晶の表面に結合されており、3つ～5つのカルボキシル基を有する分子は、クエン酸ナトリウム、エチレンジアミンテトラアセテート(EDTA)、及びジエチレントリアミンペンタアセテート(DTPA)から選択される1種以上でもよい。

【0017】

本発明によるナノ粒子の製造方法においては、pH10～14の塩基性水溶液に、3つ～5つのカルボキシル基を有する分子と2価遷移金属及び3価鉄の前駆体を溶解した混合溶液を添加することにより、前記超常磁性ナノ結晶と、前記超常磁性ナノ結晶の表面に結合されており、3つ～5つのカルボキシル基を有する分子とを含むナノ粒子を合成することができる。

50

【0018】

本発明による他のナノ粒子の製造方法は、 $\text{pH} 10 \sim 14$ の塩基性水溶液を準備する段階と、3つ～5つのカルボキシル基を有する分子と3価鉄の前駆体を溶解した混合溶液を製造する段階と、前記塩基性水溶液に前記混合溶液を添加する段階とを含んでもよい。

【0019】

前記2価遷移金属は、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、及び Ni^{2+} からなる群から選択される1種以上でもよい。

【0020】

前記3つ～5つのカルボキシル基を有する分子は、クエン酸ナトリウム、EDTA、及びDTPAから選択される1種以上でもよい。

10

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、少なくとも3つのカルボキシル基を有するリガンド物質を含む鉄前駆体溶液を塩基性溶液に滴下することにより、経済的かつ実用的であり、水中分散性に優れた、すなわち流体力学的サイズが 20 nm 以下と小さい超常磁性ナノ粒子を合成することができる。本発明による超常磁性ナノ粒子は、浸透誘導性能及びリサイクル性能に優れており、海水淡水化などの水処理用に使用することができるだけでなく、優れた分散性を必要とする熱交換器のナノ流体及びMR造影剤としても活用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

20

【図1】実施例1において合成した酸化鉄ナノ粒子のTEM画像である。

【図2】実施例1において合成した酸化鉄ナノ粒子が Fe_3O_4 相を有することを示すXRDパターンである。

【図3】実施例1において合成した酸化鉄ナノ粒子の超常磁性を示すヒステリシス曲線である。

【図4】実施例1において合成した酸化鉄ナノ粒子を磁石で集めて水に分散させて流体力学的直径(hydrodynamic diameter)を分析した結果である。

【図5】実施例3において塩水中で1時間攪拌した後に磁石で集めたナノ粒子を水に分散させて流体力学的直径を分析した結果である。

【発明を実施するための形態】

30

【0023】

本発明者らは、超常磁性酸化鉄ナノ粒子について鋭意研究を重ねた結果、第一に、超常磁性酸化鉄ナノ粒子に最も安定して配位するリガンドはカルボキシル基であり、第二に、超常磁性酸化鉄ナノ粒子の表面荷電量により水中分散性を向上させるためには少なくとも3つのカルボキシル基を有するリガンド物質が必要であることを認識した。ところが、本発明者らは、非特許文献1のように有機物ポリマーを使用した場合は、自由に結合している一部のポリアクリル酸鎖同士が絡み合う現象を引き起こすだけでなく、1つのポリマー分子に存在する多数のカルボキシル基が異なるナノ粒子に配位結合して凝集する現象を引き起こすと判断した。つまり、使用した有機リガンドがポリアクリル酸というポリマーからなっているため、磁場による回収過程において、自由に結合している一部のポリマー鎖同士が絡み合い、1つのポリマー分子にカルボン酸($-\text{COOH}$)官能基が非常に多いため、各カルボキシル($-\text{COO}^-$)基が異なるナノ粒子に配位し、かえってナノ粒子の凝集を引き起こすということである。

40

【0024】

そこで、3つ～5つのカルボキシル基を有する単純な有機物分子をリガンドとして選択し、常温で安価な鉄前駆体を使用する本発明の構成により、水中分散性、浸透誘導性能、及びリサイクル性能に優れた超常磁性酸化鉄ナノ粒子を製造した。

【0025】

本発明による超常磁性ナノ粒子は、流体力学的サイズが 20 nm 以下と小さく、単分散分布を示す。ナノ粒子のサイズの下限は特に限定する必要があるわけではないが、少なく

50

とも2～3 nmでなければ実用的に使用できるような超常磁性と酸化安定性を示さないの
で、下限は2 nmにすることが好ましい。

【0026】

一方、背景技術の欄で言及した従来の共沈法によれば、ナノ粒子が凝集するという欠点
はあるが、 Fe_3O_4 ナノ粒子を形成する場合と同様の方法と条件で、 Fe^{2+} を取り除
くか、又は Fe^{2+} の代わりに2価遷移金属の種類を変えることにより、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
、 MnFe_2O_3 、 CoFe_2O_3 、及び NiFe_2O_3 ナノ粒子が合成されることが知
られている。従って、水中分散性、浸透誘導性能、及びリサイクル性能に優れた本発明に
よる超常磁性 Fe_3O_4 ナノ粒子の製造方法を、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 MnFe_2O_3 、 Co
 Fe_2O_3 、及び NiFe_2O_3 ナノ粒子の製造にも適用することができる。

10

【実施例】

【0027】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、実施例は本発明をより明確にするた
めのものであり、本発明を限定するものではない。

【0028】

<実施例1：水中でのサイズが20 nm以下で単分散分布を有する超常磁性酸化鉄ナノ
粒子の製造>

75 mLの蒸留水に9.54 gの $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、25.9 gの $\text{FeCl}_3 \cdot 6$
 H_2O 、7.2 gのクエン酸ナトリウムを順次入れて溶解した溶液を製造した（溶液1）
。一方、窒素雰囲気下で2 L容量の3口フラスコに機械的攪拌器を設置し、1 Mの NaOH
溶液750 mLを製造した（溶液2）。溶液2を攪拌しながら溶液1を徐々に加え、そ
の後、さらに5時間攪拌することにより、約7 nmサイズの酸化鉄ナノ粒子を製造した。
反応が終わった後、溶液を遠心分離して得たナノ粒子をエタノールで2回以上洗浄し、エ
タノール250 mLに分散させた。当該溶液10 mLを取って磁石で集めた固体を完全に
乾燥させて重量を測定した結果が1.3 gであったので、反応全体の収量は32.5 gと
なる。

20

【0029】

当該ナノ粒子のTEM画像、XRD、磁気ヒステリシス曲線、流体力学的直径などの分
析を行い、図1～図4に示した。TEM画像からは約7 nmサイズの均一なナノ粒子が確
認され、XRD分析の結果からは Fe_3O_4 相が形成されたことが確認され、飽和磁化値
は62 emu/gであって優れた超常磁性を示した。流体力学的直径は、磁場の印加後も
7.06 ± 1.51 nmであって、単分散分布を示し、ナノ粒子の凝集現象のない優れた
分散性が確認された。

30

【0030】

<実施例2：海水淡水化実験>

実施例1で製造した超常磁性ナノ粒子で0.0065 Mの水溶液を製造して誘導溶液と
して使用する、正浸透方向の海水淡水化実験を行った。海水としては、3.5%の塩水を
製造して使用した。膜としては、Hydration Technology Innovations (HTI) 社製のセルローストリアセテート (CTA) 膜を使用した。誘導
溶液と貯蔵槽の容量を500 mLとし、流速を8.5 mL/secとして10時間運転し、
本発明によるナノ粒子を使用した場合の透水流量 (water flux) を測定した結果、8 LM
Hの優れた性能を示した。運転後に磁石を用いて誘導溶液から超常磁性ナノ粒子を容易に
回収することができ、再分散性に優れており、リサイクルが可能であることが確認され
た。

40

【0031】

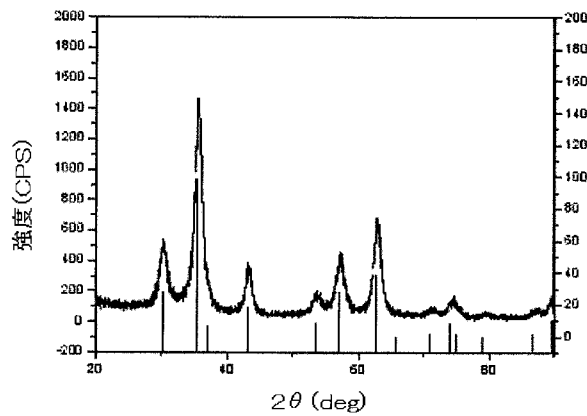
<実施例3：水中でのサイズが7.06 nmで単分散分布を有する超常磁性酸化鉄ナノ
粒子の塩水中での挙動>

実施例1で製造したナノ粒子を用いて苛酷な条件でナノ粒子の挙動を推定するために、
下記のような実験を行った。海水と同じ塩分濃度 (3.5%) の塩水を製造し、実施例1
で製造したナノ粒子を0.0065 M濃度になるように追加した。当該溶液を1時間攪拌

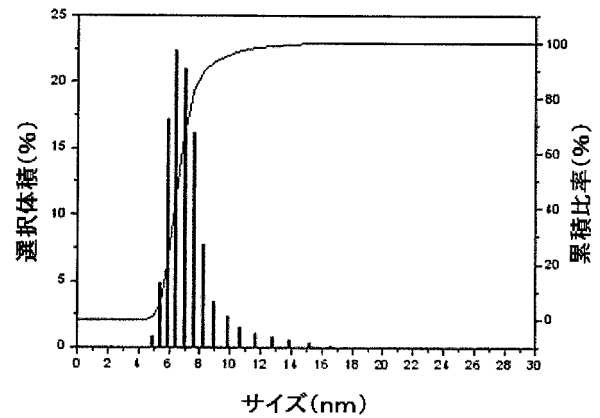
50

した後に磁石で回収して2回水洗し、水に分散させた。水に分散したナノ粒子の流体力学的直径を分析した結果、 8.1 ± 1.2 nmであって使用前後に凝集現象がないことを確認し、その結果を図5に示した。

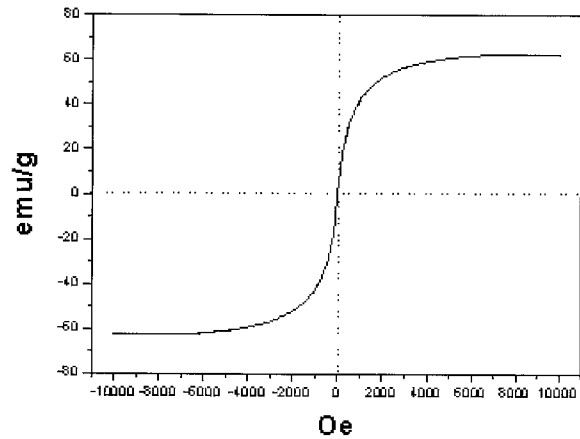
【図2】



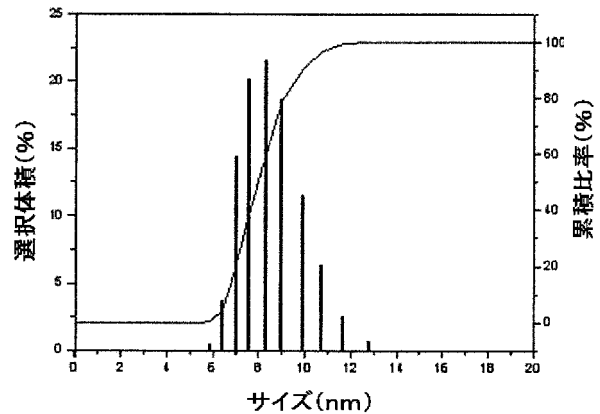
【図4】



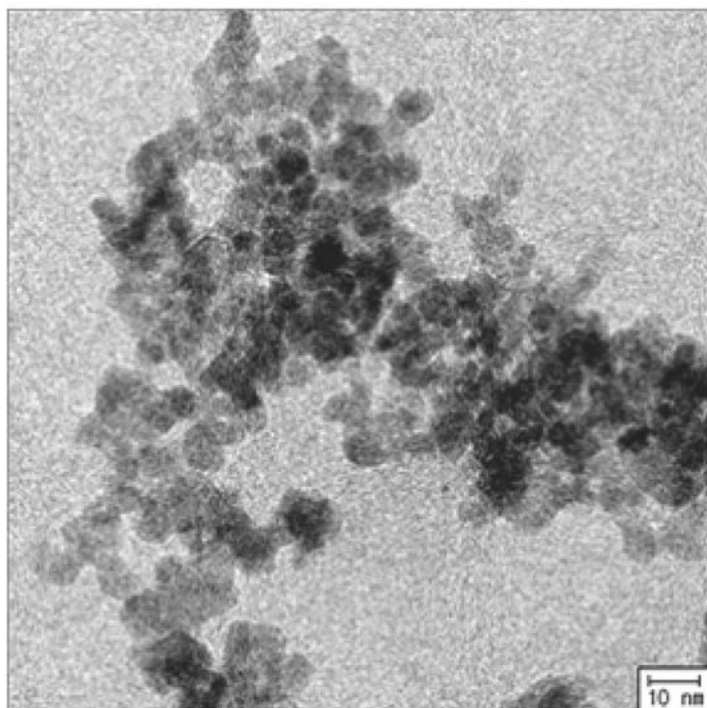
【図3】



【図5】



【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 F 1/11 (2006.01) H 0 1 F 1/11 Z

(72)発明者 ソク ヒョン, イ
大韓民国, ソウル, ソンブク - ク, ハウオルゴク - ドン, 39 - 1 キスト アpartment エ
ー - 405

(72)発明者 ウ ヨン, パク
大韓民国, テグ, ナム - グ, デミョン 11 - ドン, 1568 - 48, サムソン ヒット ビル
ビー - 302

(72)発明者 ヨン ボム, ユ
大韓民国, ソウル, ソンブク - ク, アナム - ドン 5 - ガ, 146 - 7 ジェー - ジェー ビレッジ
208

審査官 塩▲崎▼ 義晃

(56)参考文献 特表2000 - 507197 (JP, A)
特開2006 - 104051 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A 6 1 K 9 / 0 0 - 9 / 7 2
4 7 / 0 0 - 4 7 / 4 8
B 0 1 J 1 0 / 0 0 - 1 2 / 0 2
1 4 / 0 0 - 1 9 / 3 2
B 8 2 B 1 / 0 0 - 3 / 0 0
C 0 1 G 4 9 / 0 0 - 4 9 / 0 8
H 0 1 F 1 / 0 0 - 1 / 1 1
1 / 4 0