

シリカ中空粒子の合成とその応用例

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター

藤 正督, 高井 千加

Synthesis of hollow silica nanoparticles and their applications

Masayoshi Fuji, Chika Takai

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology

1. はじめに

内部に空間を持つ中空粒子は、低密度、高比表面積、物質内包能といった中実粒子と異なる種々の性質を有する。近年、ナノサイズの中空粒子が市販されるようになったことから、種々の応用研究が益々盛んになっている。従来のミクロンサイズの中空粒子では成しえなかった特異な性質を発現することによる応用例もある。可視光波長より粒子径が小さい為に起こる透明性はその一つである。本稿ではナノサイズの中空粒子の魅力の源とナノ中空粒子の合成法について言及したい。

2. ナノ中空粒子の魅力

中空粒子は内部の空間と外部の空間が遮蔽されている。常温常圧の空気が中空粒子に理想気

体として存在した場合の中空内部の体積とそこに存在する分子の数を計算すると、当然のことながら粒子サイズが小さくなると分子の存在数が減少する。内径 50 nm では分子数 3000 程度、10 nm になると僅か分子数 25 程度である。単純に原子が存在する濃度としては同じであるが、空間体積が小さくなると空気の連続体としての取り扱いが難しいことが想定できる。図 1 に示すように、マイクロサイズ中空粒子に内包される空気は通常の大気のような連続体としてのふるまいをすると思われる。常温常圧での空気の平均自由行程は約 70 nm である。シ

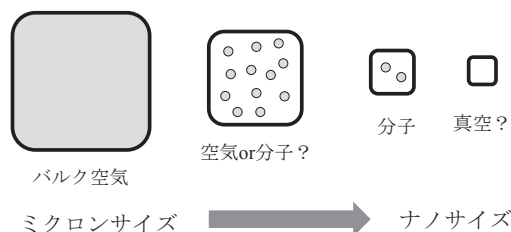


図 1 (a)中空粒子内部空間に含まれる空気分子数、(b)中空粒子サイズによる内包空気の概念図

〒507-0033 岐阜県多治見市本町 3-101-1

TEL 0572-24-8110

FAX 0572-24-8109

E-mail: fuji@nitech.ac.jp (FUJI),

c_takai@crl.nitech.ac.jp (TAKAI)

エルによる制限された空間の直径を考えると、平均自由行程の2倍以下、つまり約140 nm以下の空間に閉じ込められた空気は大気下の空気とは異なり運動が制限されていることが予想できる。このサイズ以下では、通常の大気のような連続相としての空気とは違った性質となることが予想できる。これらのことは、ナノサイズ中空粒子に特異な性質を発現させる可能性を高めていると思われる。このようなナノサイズ化した中空粒子の断熱性は飛躍的に増加するのではないかという興味のもと、透明断熱フィルムの研究を始めた。後述する無機テンプレート法で作製したナノシリカ中空粒子と樹脂の複合フィルムは、90%以上の可視光透過率と樹脂の10倍以上の断熱性を示した。窓ガラスに施工して行ったフィールド試験では、夏場のエアコン消費電力量を約25%削減することも実証できた。シミュレーションと実験を重ねた結果、シリカシェルにより樹脂と遮蔽されたナノサイズ空間がフィルム中に疑似的な真空状態を作り出したことに加えて、シリカシェルに存在するマイクロ孔や分子レベルの欠陥が熱伝導を抑制していることが示唆された¹⁾。

2.2 ナノ中空粒子合成の開発

2.2.1 有機粒子テンプレート法

最もよく用いられている有機粒子テンプレート法は、ゾルゲル法によるシリカ合成の応用として1990年にKawahashiらの研究グループによって報告された²⁾。その後、コア粒子の界面制御などの合成プロセスの改良に加えられ、現在ではナノサイズ中空粒子合成の基本的な方法として位置づけられている³⁾。有機コア粒子の周りに表面電荷により選択的に粒子のシェルとなる素材を析出させることでコアシェル粒子を得る⁴⁾。次に、コアシェル粒子は、ろ過・乾燥後、有機コア粒子が除去され中空粒子となる。テンプレート粒子としてポリスチレン (PS) が多用されているが、除去可能なテンプレートであれば何でも使用可能である。本法で報告さ

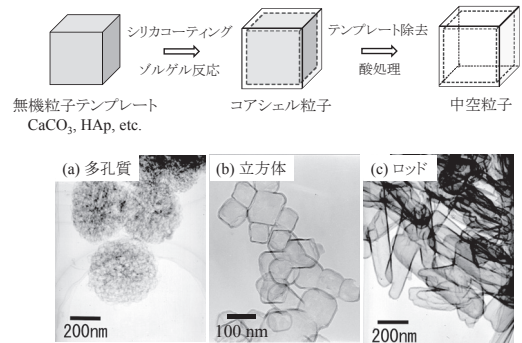


図2 無機粒子テンプレート法⁷⁻⁹⁾

れている中空粒子としては、シリカ³⁾、硫化亜鉛⁵⁾、硫化カドミウム⁶⁾などがある。中空粒子コア粒子の除去方法としては、熱分解法（燃焼法）と化学分解法がある。

2.2.2 無機粒子テンプレート法

有機粒子テンプレート法の欠点の一つは、有機粒子を除去するプロセスにおいて環境負荷が大きいことである。PS粒子を用いた場合、溶解除去にはトルエンなどの有機溶媒が用いられ、大量の有機廃液を生むことになる。また、燃焼法でPS粒子を除去する工程では大量のCO₂ガスやその他有害ガスが発生することとなる。我々はこれらの諸問題を解決してナノ中空粒子が環境面からもコストからも工業的な使用に耐えうるよう考案したのが図2に示す無機粒子テンプレート法である⁷⁾。コア表面にゾルゲル法を用いてシェル原料をコーティングし、コア粒子を溶解除去することによって中空構造を得る。ナノサイズの炭酸カルシウムやハイドロキシアパタイト⁸⁾をコア粒子として利用した場合、そのコア粒子除去には塩酸などの無機酸を用いることが可能である。廃酸水溶液である塩化カルシウム水溶液および溶解時に生成するCO₂は再び炭酸カルシウム合成原料として用いることができる。このように、無機粒子テンプレート法は有機粒子テンプレート法に比較して環境低負荷プロセスの構築が容易である。無機テンプレート法のもう一つの魅力は、有機粒子テンプレート法ではなし得なかったユニークな

形状の粒子合成が可能であることである。PSをはじめとした多くの有機粒子は乳化重合等により合成されるため、球形が多い。一方、無機粒子の場合には結晶面の界面エネルギーの違いから合成条件により特有の晶癖をもつ形状が現れる。特に炭酸カルシウムは、カルサイト、アラゴナイト、バテライトの結晶形をもつ多形であることから、僅かな合成条件の違いで、種々の粒子形状が得られる。これらをテンプレートとして用いると図3(a)-(c)に示すような多孔質、立方体、ロッド状など様々な形状の中空粒子を得ることができる⁹⁾。

2節に、ナノサイズの空洞に加えてシリカシェルの微構造が機能性発現に大きく寄与していると述べた。シリカシェルは、シリカ源であるシリコンアルコキシド（例えばTEOS）の加水分解、縮合反応を経てテンプレート表面に堆積し形成される。炭酸カルシウムテンプレートの溶解除去により生成したCO₂や塩化カルシウムは、シリカシェルを通じて外相へ排出される。ガス吸着法により、シリカシェルには2 nm以下のマイクロ細孔が形成されていることがわかっている¹⁰⁾。この細孔は熱処理によって焼き締めることも可能であるし、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム（CTAB）のような界面活性剤ミセルを孔源として、メソ細孔を形成

させることもできる¹¹⁾。

また、ガス吸着法により、シリカシェルの物理的性質がゾルゲル法で合成したシリカのそれと変わらないものであることもわかっている。Ilerらは、pH、温度、反応時間などゾルゲル条件の調整により、合成されるシリカの粗密が制御できることを示している¹²⁾。これを応用し、シリカシェルの粗密を、pH、反応時間を組み合わせて制御することに成功している（図4(a)）¹³⁾。

このようなシェルの微構造を利用した機能化にも挑戦している。酸化スズ前駆体を細孔から中空内部に浸漬させる。高密度シェルでは浸漬液が中空内部にとどまり、酸化スズクラスターを形成、中空内壁に選択的に酸化スズが形成する。一方低密度シェルでは浸漬液がシェル外部に浸漬するため、シェル内またはシェル外壁に酸化スズが形成する（図4(b)）¹⁴⁾。

3. さいごに

ナノサイズ中空粒子が持つ魅力と中空粒子の微構造設計技術を中心に最近の成果について紹介した。中空粒子が持つナノサイズの内部空洞に加え、シリカシェルに存在するマイクロ細孔および分子レベルで生じた欠陥をコントロールすることでさらなるナノ中空粒子の機能化につ

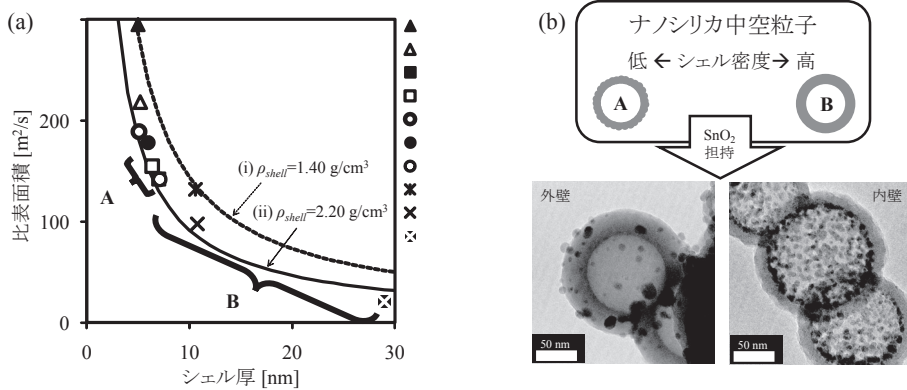


図3 シリカシェル微構造を利用した酸化スズ担持中空粒子の生成 (a)合成条件によるシェル密度 (ρ_{shell}) の制御¹³⁾ (b)低密度シェル(A)、高密度シェル(B)を用いた選択的酸化スズ担持中空粒子の作製¹⁴⁾

なだった。ここに紹介した透明断熱フィルム以外にも、低誘電率膜やアルミホイル等への防食コーティングとしても応用が可能となっている。ナノ中空粒子コーティング特有の不思議な感触が“滑り止めコーティング”としてバレーボール公式球のコーティング材となった例もある。現在は新たなナノ中空粒子の魅力を引き出そうと高輝度LED照明への応用を目指し研究に邁進している。

引用文献

- 1) M. Fuji, C. Takai, K. Fujimoto, *Adv. Powder Technol.*, 26, 857 (2015)
- 2) N. Kawahashi, E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.*, 138, 534 (1990)
- 3) F. Caruso, R. A. Caruso and H. Mohwald, *Science*, 282, 1111 (1998)
- 4) G. Decher, *Science*, 277, 1232 (1997)
- 5) J. Yin, X. Qian, J. Yin, M. Shi, G. Zhou, *Mater. Lett.*, 57, 3859 (2003)
- 6) C. Song, G. Gu, Y. Lin, H. Wang, Y. Guo, X. Fu, Z. Hu, *Mater. Res. Bull.*, 38, 917 (2003)
- 7) 特許第 4654428 号
- 8) R. V. R. Virtudazo, H. Tanaka, H. Watanabe, M. Fuji, T. Shirai, *J. Mater. Chem.*, 21, 18205 (2011)
- 9) M. Fuji, T. Shin, H. Watanabe, T. Takei, *Adv. Powder Technol.*, 23, 562 (2012)
- 10) M. Fuji, C. Takai, Y. Tarutani, T. Takei, M. Takahashi, *Adv. Powder Technol.*, 18, 81 (2007)
- 11) R. V. R. Virtudazo, M. Fuji, C. Takai, T. Shirai, *Nanotechnol.*, 23, 485608 (2012)
- 12) R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley Interscience, New York, 1979.
- 13) C. Takai, H. Watanabe, T. Asai, M. Fuji, *Colloids Surf. A*, 404, 101 (2012)
- 14) C. Takai, F. Kawajiri, M. Fuji, *Colloids Surf. A*, 463, 5, 78 (2014)