真球状中空シリカナノ粒子の開発

Spherical Hollow Silica Nano Particles with Dense Shell Structure

荒井雄介*・松原俊哉*・金賢枝*・山田和彦** Yusuke Arai, Toshiya Matsubara, Hyunji Kim, and Kazuhiko Yamada

中空シリカ粒子は、材料として取り扱い易く、細孔構造や表面物性の多様性等の優れた特性を有 することから、様々な用途に向けた研究・開発が行なわれてきており、近年では環境、医療・バイ オ、電子デバイス分野への応用が期待されている。既存の中空シリカ粒子ではコスト、粒径、強度 等の観点で課題があることから、本研究ではこれらの課題を解決する新規真球状中空シリカナノ粒 子の開発に取り組んだ。ドデカンを液体核として、珪酸ソーダおよびEO-PO-EOブロックコポリマ ーを用いた2段階のシリカ殻形成工程により前駆体を作製し、これを400℃で煆焼、650℃~800℃ で焼成することで、真球形状の中空シリカナノ粒子を得た。粒径は300 nm~700 nmの範囲で、殻 厚は17 nm~32 nmの範囲で制御可能であり、この範囲において実用的な強度を実現した。さら に、700℃以上での焼成でシリカ殻が水やアルゴンガスを透過しない程度まで緻密化し、800℃焼 成品は、室温下であれば水中に保持しても水が中空内へ浸透せず、光散乱性および分散性を2年程 度維持可能であることを示した。比較的安価な原料とプロセスからこれらの優れた特長を有する真 球状中空シリカナノ粒子を実現したことで、化粧品用樹脂粒子代替、電子デバイス用の低誘電、断 熱用フィラー材料、反射防止塗膜、ドラッグデリバリー等のバイオ・医薬等分野への展開が期待さ れる。

Spherical silica particles are gaining much popularity as they are expected to be used in environmental, biomedical, and electronics applications. However, conventional silica particles were unsuitable for these applications due to their high cost, size, and poor mechanical properties. This report describes novel spherical hollow silica nanoparticles with dense shell structures that can solve the issues listed above. A poly (ethylene oxide)-poly (propylene oxide)-poly (ethylene oxide) block copolymer-based oil-in-water emulsion combined with sodium silicate was developed as a novel synthesis process. Silica shell structure was prepared in two steps shell formation process and then subjected to filtering, calcination, and sintering processes, yielding spherical hollow silica nanoparticles. The primary particle median diameter and shell thickness can be controlled within 300–700 nm and 17–32 nm, respectively. After sintering at 800° C, the products had a dense and robust structure with sufficient mechanical strength for practical use and excellent water impermeability. The remarkable novel spherical hollow silica nanoparticles are expected to be used in various applications, including cosmetics as polymer alternatives, electronic devices as low dielectric and insulation filler material, and biomedicals as drug delivery.

^{*}AGC株式会社 材料融合研究所 (yusuke.arai@agc.com)

1. 緒言

中空粒子は、低密度、高比表面積、低屈折率、物質 内包能等種々の性質を持ち、これらの性質を活かし て、軽量材、断熱材、色材等幅広い分野で利用されて いる。中空粒子には中空樹脂粒子や中空無機粒子があ り、中空無機粒子には、チタニア、ジルコニア、酸化 錫といった酸化物⁽¹⁻³⁾に加え、シリコン、カーボン (4.5) などの様々な研究例があるが、その中でも中空シ リカ粒子は、材料として取り扱い易く、細孔構造や表 面物性の多様性等の優れた特性を有することから、触 媒、触媒担体、化粧品用颜料、樹脂充填剤、吸着剤、 乾燥剤、断熱材、塗料、ドラッグデリバリー、反射防 止塗膜、超撥水コーティングなど様々な用途を念頭に 研究がなされ、また実用化されている⁽⁶⁻¹¹⁾。AGC においても中空シリカ粒子を用いた太陽電池用コート 剤を開発し、優れた耐磨耗性と反射防止効果を実現し ている⁽¹²⁾。さらに近年では、医療・バイオ分野にお ける需要の高まりに加え、マイクロプラスチックによ る海洋汚染に対する化粧品分野での懸念の高まりを受 けた中空樹脂粒子代替、高周波電子デバイス用途の低 誘電率部材向けの応用でも中空シリカ粒子は非常に高 い注目を集めている。

中空シリカ粒子の製法は1990年代のメソポーラス シリカ合成に関する研究(13-15)を嚆矢に様々な手法が 提案されており、界面活性剤を分子鋳型としてゾルゲ ル法により作製する手法や、エマルション中の液滴を 核とする方法、樹脂や無機粒子といった固体核の周囲 にシリカ殻を形成させた後に核を除去する手法が広く 用いられている。分子鋳型法による研究例としては、 Ranaらによる陽イオン性界面活性剤の臭化ヘキサデ シルトリメチルアンモニウム (cetyltrimethylammonium bro-mide; CTAB) とオルト珪酸テトラエチル (tetraethyl orthosilicate; TEOS) を用いて超音波キ ャビテーション下で粒子形成させる手法⁽¹⁶⁾、Fowler らによるTEOSとCTABを添加したアルカリ性水溶液 を攪拌した水中へ滴下しつつpH調整で反応制御して 形成させる手法⁽¹⁷⁾、Hubertらによる臭化ジメチルジ オクタデシルアンモニム (dioctadecyl dimethyl ammonium bromide: DODAB) のベシクル上でTEOS を反応させる手法などが挙げられる⁽¹⁸⁾。エマルショ ン中の液滴を核とする方法では、TEOSに替えて安価 な珪酸ソーダを出発原料とした研究例があり、Jafelicciらは、硝酸水溶液を陰イオン系界面活性剤sodium 1.2 bis (2-ethylhexyl-oxy-carbonyl)-1-ethenesulfonate を添加したヘプタン中に加えてW/O型のマ イクロエマルションを形成させ、これに珪酸ソーダ水 溶液を添加することでエマルションを核とした中空シ リカ粒子を形成している⁽¹⁹⁾。またSunらはpoly (ethylene oxide)-poly (propylene oxide)-poly (ethylene oxide) (EO-PO-EO) ブロックコポリマーを添加 した塩酸とトリメチルベンゼンによりO/W型エマル ションを形成させ、これに珪酸ソーダ水溶液を添加す ることでマルチラメラ構造のシリカ殻を有する中空シ リカ粒子を形成している⁽²⁰⁾。これらの液体核を用い る方法に対し、固体核を用いる手法としてはポリスチ レン (PS) 粒子を用いる報告例が比較的多い。例え ばPS粒子表面にStöber法でシリカ殻を形成させるこ とで単分散の中空シリカナノ粒子を形成させたZhang らによる報告⁽²¹⁾、同様にPS粒子を核としてメソ孔の 存在しない緻密な殻を有する中空シリカナノ粒子を形 成したNandiyantoらによる報告⁽²²⁾がある。

さらに近年では、中空シリカ粒子形成に加えて機能 性を付与するための表面修飾や中空部へ機能性材料を 閉じ込める検討等も行われており、例えばPS粒子を 核に中空シリカナノ粒子を形成し、さらに有機物によ り表面修飾することで機能付与を検討したSharmaら による報告⁽²³⁾、中空シリカナノ粒子内に酵素(グル コースオキシダーゼ)を内包させたJoらによる報告⁽²⁴⁾ などが挙げられる。

このように種々の応用が期待され、多岐に渡る製造 方法が研究されている中空シリカ粒子であるが、製品 化されているものは高価格かつ小粒径のものと低価格 かつ大粒径のものに二極化している。高価格かつ小粒 径の製品としてPS粒子を固体核として用いて作製さ れたものがある。この手法は径の揃った真球状の中空 粒子を形成できるという優れた特徴を有しているが、 Stöber法による殻形成に時間がかかるため製造コス トが高く、100 nm以上の粒径のものを製造しにくい。 加えて固体核の除去にもコストがかかるため、価格は 1kgあたり数十万円と高価であり、少量で高付加価値 が得られる分野のみに利用が限られている。また、粒 径が100 nm以下であることから、例えばEUの改正新 規食品規則: (EU) 2015/2283や化粧品規則: (EU) No 1223/200、殺生物性製品規則(EU) No 528/2012と いったナノマテリアル規制の対象となってしまうた め、応用範囲がさらに限定されてしまう。一方で低価 格で実用化されているものとしては、純粋なシリカで はなくソーダライムボロシリケートガラス系の中空ガ ラス粒子(例えば3M[™]社のグラスバブルズ⁽²⁵⁾)が あり、断熱材用途や誘電率低減用途に広く用いられて いる。これらは噴霧火炎中に発泡剤を含むガラスビー ズを投入し、ガラスの溶融と内部からの発泡を同時に 進行させることでバルーン状粒子を形成しているた め、粒径が10µm以上で粒度分布も広くなりやすく、 微細な電子デバイスや化粧品、バイオ・医薬等の用途 には適さない。このため、近年注目を集めつつあるこ れらの応用分野に適用可能なサブミクロンサイズの中 空シリカ粒子は市場に存在しておらず、実用化に向け て工業的に比較的安価に生産可能な手法の実現が望ま れている。

そこで本研究では、従来の方法では実現できていな かった粒径100 nm~1µmの範囲で、粒径、殻厚、比 重を制御可能な中空シリカナノ粒子の製造手法確立に 取り組んだ。固体核とシリコンアルコキシドを用いる 手法ではコスト面と粒径の課題が解決できないと判断 し、本研究では液体核と珪酸ソーダを用いる手法を採 用した。JafelicciらやSunらによる過去の検討^(19,20) では中空シリカ粒子の合成は実現できているものの、 粒径、殻厚の制御や実用上十分な機械的強度は実現で きておらず、メソポーラスな殻構造であるために、例 えば水中で保持した際に長期間中空性を維持しにく い。本論文では上記課題の解決を実現する新規な中空 シリカナノ粒子形成手法を提案し、シリカ殻形成工程 におけるpH制御および珪酸ソーダの比率、焼成工程 における温度条件が殻構造に与える影響について考察 を加える。また、水中で長期間保持した際の中空内へ の水侵入モデルを提案し、作製した粒子の水中で保持 した際の長期信頼性について考察する。

2. 実験方法

2.1. 中空シリカナノ粒子の作製

中空シリカナノ粒子は、O/Wエマルション中の液 滴を液体核として2段階のシリカ殻形成工程を経て前 駆体分散液を調製し、それをろ過、乾燥、焼成するこ とで作製した。以下各工程について詳述する:

エマルションの作製:純水965.5 gにEO-PO-EO 型ブロックコポリマー(EO₈₀-PO₃₀-EO₈₀, ADEKA 社製プルロニックF68)をn-ドデカンの重量の0.15 倍である4.5 g添加し溶解するまで攪拌した。この 水溶液にn-ドデカン30 gを加えた後にシャフトジェ ネレータ(IKA社製 T50 digital ULTRA TUR-RAX)により予備乳化を行い、その後高圧乳化機 (エスエムテー社製LAB2000)を使って圧力40 MPaで3回乳化作業をすることで微細エマルション を得た。エマルションは作製後12時間25 ℃で静置 したものを以降の試験に供した。また、一部サン プルについてはエマルション静置時間および温度 を変化させエマルション径を変化させたものを用 いた。

1段目シリカ殻形成:得られた微細エマルション へ、SiO₂ 10wt%相当に希釈した三号珪酸ソーダ (Na₂O・3.2SiO₂・22.8H₂O)水溶液(以降、希釈珪 酸ソーダ水溶液と表記する)をpHが2となるよう 2M 塩酸とともにゆっくり加え、25℃で保持しなが ら良く攪拌した。加える希釈珪酸ソーダ水溶液の 量はドデカン量に対するSiO₂量の重量比(以降S/O と表記する)が0.1となるよう30 gとした。その後 1M 水酸化ナトリウム水溶液をゆっくり 滴下して pHが6となるよう調製し、オイルコア-シリカシェ ル粒子分散液を得た。シリカ殻形成段階でのpHの 影響を調査する目的で、一部サンプルについては 希釈珪酸ソーダ水溶液添加中および添加後のpHを 意図的に変化させたものもあわせて作製した。

2段目シリカ殻形成:1段目シェル形成で得られ たオイルコア-シリカシェル粒子分散液を70 ℃に加 熱し、攪拌しながら1M 水酸化ナトリウム水溶液を ゆっくり添加し、pHを9とした。続けて希釈珪酸 ソーダ水溶液を、pH が9前後で維持されるように 0.5 M塩酸とともに徐々に添加し、その後70 ℃で2 日間保持した後、ゆっくり室温まで冷却し、中空 シリカ前駆体分散液を得た。添加した希釈珪酸ソ ーダ水溶液の量は、1段目シリカ殻形成で添加した SiO₂量との合量でS/O=0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 1.8, 2.2と なるようにした。

ろ過、煆焼、焼成:中空シリカ前駆体分散液を 0.45 μmの親水性ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製メンブレンフィルターを用いて加圧ろ 過を行った(圧力0.28 MPa)。ろ過後のケーキを窒 素雰囲気下60 ℃で1時間、400 ℃で4時間煆焼し(昇 温速度5 ℃/min)、有機分を除去することで中空シ リカ前駆体を得た。この前駆体を550~800 ℃で4時 間焼成(昇温速度5 ℃/min)することで中空シリ カナノ粒子を得た。

2.2. 評価

微細エマルション中のドデカン液滴径分布は動的光 散乱式粒度分布計(マイクロトラック・ベル社製 Nanotrac)を用いて測定した。

1段目および2段目シリカ殻形成時点での粒子形状 は透過型電子顕微鏡 (TEM) (日立ハイテクノロジー ズ社製 HT7700) を用いて加速電圧100 kVで観察し た。観察前処理として、親水化処理したコロジオン膜 上に、固形分濃度が0.1 wt%程度になるようにイオン 交換水で希釈した試料を滴下・乾燥させた乾燥試料、 および液中観察ツールキット (Bio Ma-tek社製K-kit) 内へ試料を封入した液中試料の2種類を準備しTEM観 察に供した。また、中空シリカナノ粒子の殻厚を測定 するため、800 ℃焼成後の中空シリカナノ粒子につい てもTEM観察を行った。焼成後の中空シリカナノ粒 子は走査型電子顕微鏡(SEM)(日立ハイテクノロジ ーズ社製 S4800) を用いて加速電圧3 kVでの観察も 行い、粒径分布、形状、二次凝集状態の評価を実施し た。中空シリカナノ粒子の二次凝集径は回折散乱式粒 子分布測定装置(マイクロトラック・ベル社製 MT3300)を用いて測定した。

煆焼〜焼成過程における重量変化は熱重量示差熱分 析(TG-DTA)(TAインスツルメンツ社製 Q600)を 用いて評価した。ろ過後のケーキを60 ℃の乾燥機中 で一晩乾燥させたものを試料とし、乾燥空気雰囲気下 で室温~800 ℃の範囲(昇温速度5 ℃/min)で測定を 行った。

得られた中空シリカナノ粒子のシリカ殻の状態は、 比表面積測定、細孔径分布測定、乾式密度測定および 水中での見かけ密度測定により評価した。比表面積は マウンテック社製 Macsorbを用い混合ガス(吸着ガ スとして窒素30%、キャリアガスとしてヘリウム 70%)を用いてBET1点法により求めた。細孔径分布 はMicromeritics社製 3Flexを用い、窒素吸着法によ り求めた。乾式密度測定はヘリウムガス、酸素ガス、 およびアルゴンガスをプローブガスとして乾式ピクノ メーター (Micromeritics社製 AccuPyc II 1340)を 用いて測定した。水中での見かけ密度は、ゲーリュサ ック型比重瓶を用いて測定した。前処理として比重瓶 中に試料と水を入れ、比重瓶ごとPTFE製の密閉容器 に入れて110℃の恒温槽中で16時間静置、その後室温 まで冷却してから測定を実施した。また、中空シリカ ナノ粒子内への水の浸透挙動を評価するため、上記恒 温槽の温度を40、70、110℃として1~30日間での密 度の経時変化もあわせて評価した。

中空シリカナノ粒子の強度は静水圧加圧前後での中 空粒子率(完全に被覆されている中空シリカナノ粒子 の体積割合)を比較し、粒子が10%破損する圧力をも って指標とした。静水圧加圧は、中空シリカナノ粒子 をシーラー用袋へ入れシーリング後、CIP装置(エヌ ピーエーシステム社製 CPA-50)を用いて1分間実施 した。

3. 結果

3.1. 微細エマルション中のドデカン液滴径分布 および中空シリカナノ粒子の粒径分布

Fig. 1にS/O=1.2の作製に供した微細エマルション 中のドデカン液滴分布測定結果と、SEM画像より算 出した800 ℃焼成後中空シリカナノ粒子(S/O=1.2) の粒径分布をあわせて示す。ドデカン液滴および中空 シリカナノ粒子のメディアン径(D50)はそれぞれ 265 nm、300 nmであり、両者の分布は良く一致して いることを確認した。



Fig. 1. Particle size distribution of the dodecane oil droplets in the micro emulsion (blue solid line), and of the hollow silica nano particles of S/O = 1.2 after sintering at 800 ℃ (red histogram). The distribution of oil droplets was measured by Nanotrac, and that of the hollow silica nano particles was estimated from the SEM image.

エマルション静置条件を変化させて作製した中空シ リカナノ粒子(S/O=1.2)における800 ℃焼成後のメ ディアン径と静置時間の関係をFig. 2に示す。保持温 度が25 ℃でも静置時間を長くすることで、一次粒子 径が大きくなり、約200時間後には粒径600 nmとなる ことがわかった。また、保持時間を70 ℃にすると、15 時間静置でも一次粒子径が700 nmを越える中空シリ カナノ粒子を作製可能であることがわかった。



Fig. 2. Change in median primary particle diameter of hollow silica nano particles of S/O = 1.2 after sintering at 800 °C against the emulsion holding time. Blue circles and red square represent the data of the samples prepared by using emulsion held at 25 °C and 70 °C, respectively.

3.2. シリカ殻形成過程および煆焼前中空シリカ前 駆体のTEM観察結果

1段目シリカ殻形成時点でのオイルコア-シリカシェ ル粒子のTEM観察結果をFig. 3に、2段目シリカ殻形 成終了時点での中空シリカ前駆体(S/O=1.2)の TEM観察結果をFig. 4にそれぞれ示す。Fig. 3, 4とも に乾燥試料の観察結果である。Fig. 3から、1段目シ リカ殻形成時点では球形ではなくホオズキ形の中空粒



Fig. 3. TEM micrograph of growing hollow silica structure at initial shell formation stage. The specimen was prepared by drying the droplets of the sample slurry on a hydrophilized collodion substrate.



Fig. 4. TEM micrograph of as-prepared hollow silica nano particles of S/O = 1.2 before drying process. The specimen was prepared by drying the droplets of the sample slurry on a hydrophilized collodion substrate.

子が存在し、このホオズキ形中空粒子の殻厚が5 nm 以下程度であること、また数10 nm φ程度の微粒子が 多数存在していることを確認した。その後2段目シリ カ殻形成工程を経ると、Fig. 4からわかるようにホオ ズキ形中空粒子や数10nm φの微粒子は見られなくな り、全て真球形状の中空粒子となることを確認した。 また、中空粒子の一部は完全な中空ではなく開口部が 存在している(以降、不完全中空粒子と表記する)こ とを確認した。

Fig. 5に液中試料のTEM観察結果を示す。Fig. 5 (a) が1段目シリカ殻形成時(Fig. 3に対応)、Fig. 5 (b) が2段目シリカ殻形成の初期段階、Fig. 5 (c) が 2段目シリカ殻形成終了時点(Fig. 4に対応)である。 なお、液中試料は観察キットの開口幅が500 nmであ るため、500 nm以上のサイズの粒子は観察できない こと、また、真空に比べてコントラストがつきにくい ため、微細な構造や数10nm程度の微粒子が見えにく い点に留意する必要がある。Fig. 5から、液中では1 段目シリカ殻形成時でも(若干いびつではあるが)球 形をしていること、2段目シリカ殻形成初期段階では 不完全中空粒子が多く見られ、100nm未満の微粒子 が見られること、2段目シリカ殻形成終了時点の液中 でも不完全中空粒子が存在することを確認した。



Fig. 5. TEM micrographs of (a) growing hollow silica structure at initial shell formation stage, (b) at very beginning of second shell formation stage, and (c) asprepared hollow silica nano particles before drying process. These specimens which dispersed in water were hold in the K-kit wet cell. (a) and (c) are correspond to the samples of Fig. 3 and Fig. 4, respectively.

3.3. TG-DTA測定結果

Fig. 6にS/O=1.2の条件で作製した中空シリカ前駆 体におけるTG-DTA測定結果を示す。200 ℃から500 ℃の間で、380 ℃付近の大きな発熱ピークを中心とし た発熱ピークが複数見られ、それに伴い約40%の重量 減少が生じていることがわかった。200 ℃以下におけ る約3%弱の重量減少は60 ℃風乾後に残留していた吸 着水によるものと推定され、200 ℃~500 ℃にかけて の重量減少はシリカ殻からEO-PO-EOブロックコポリ マー F68、中空内部からドデカンが燃焼・脱離する ことによるものと考えられる。500 ℃以上では重量減 少が見られないことから、500 ℃の熱処理で前駆体中 の有機成分は完全に除去されて、中空シリカナノ粒子 を形成していると考えられる。



Fig. 6. TG-DTA curve of as-prepared hollow silica nano particles of S/O = 1.2.

3.4. 1段目シリカ殻形成時のpHを変化させた 中空シリカナノ粒子作製結果

1段目シリカ殻形成において、希釈珪酸ソーダ水溶 液を添加中および添加後のpHを変化させて作製した 中空シリカナノ粒子のSEM観察結果をFig.7に示す。 図中、添加中のpH(pHinit)を縦軸に、添加後のpH (pHpost)を横軸にしてSEM像を整理した。pHinit=2、 pHpost=6の条件から外れると、中空粒子表面にシリ カ微粒子が多数生じてしまうこと、また、不完全中空 粒子の割合が多くなることを確認した。Table1にこ れらの粒子のBET比表面積、見かけ密度、中空粒子

pH _{init}	pH_{post}	BET specific surface area / m² ⋅ g⁻¹	density / g ∙ cm ⁻³	flawless particle rate / %	nano-size precipitates
1	4	62	1.99	14	much
2	4	66	1.61	42	much
3	4	50	1.46	53	less
1	6	38	1.99	15	less
2	6	33	0.82	87	less
3	6	108	1.31	63	much

Table 1. Properties of the hollow silica nano particles prepared by different primary shell formation condition.

率および微粒子析出量を示す。中空粒子率はTG-DTA測定結果より4.1節に示した方法で算出した。微 粒子析出が多い条件ではBET比表面積も大きいこと、 pH_{init}=2、pH_{post}=6以外の条件では見かけ密度が大 きく、中空粒子率が低いことがわかった。

pH at post-addition (pH_{post})



Fig. 7. SEM micrographs of the hollow silica nano particles prepared by different primary shell formation condition. The images were arranged by pH condition of at- and post-sodium silicate addition.

3.5. 焼成温度の異なる中空シリカナノ粒子の 細孔径分布、比表面積および密度測定結果

Fig. 8にS/O=1.2の中空シリカナノ粒子における、 焼成温度に対するBET比表面積および水中での見か け密度の変化を示す。焼成温度が高くなるにつれて、 比表面積は直線的に減少し、見かけ密度は、650 ℃以 下ではアモルファスシリカの真密度に近い2.0~2.1程 度であるのに対して650 ℃から700 ℃の間で急激に小 さくなり、700 ℃以上では1.0前後となることが確認で きた。



Fig. 8. Variation of BET specific surface area (blue circles) and apparent density (red squares) of hollow silica nano particles of S/O = 1.2 against the sintering temperature.

乾式密度測定結果をFig. 9に示す。ヘリウムガスを プローブとした場合の密度は焼成温度によらずアモル ファスシリカの真密度とほぼ同等の2.2であるのに対 し、酸素ガスでは650 ℃以下の温度では極端に高い値 や測定エラーとなり有意な値が得られず、700 ℃以上 ではFig. 8に示した水中での見かけ密度とほぼ一致す る値となることを確認した。同様にしてアルゴンガス をプローブとして測定した結果は、650 ℃以下の温度 ではヘリウムガスプローブとほぼ同等で700 ℃以上で は酸素ガスプローブの場合とほぼ等しい値となること がわかった。また、これらのサンプルに対して窒素吸 着法により細孔径分布測定を実施した結果、650 ℃以 下では4 nm に細孔径のピークが確認できたが、700 ℃以上ではピークが確認できなかった。



Fig. 9. Variation of apparent density measured by gas pycnometer against the sintering temperature. Closed circles, red squares and open circles are the data measured by using O2, He and Ar gas as probe, respectively. The dashed line in the figure indicates the density of amorphous silica.

3.6. S/Oの異なる中空シリカナノ粒子の作製結果

800 ℃焼成後中空シリカナノ粒子(S/O=1.2, 2.2) のTEM観察結果を**Fig. 10**(a), (b)に示す。シリカ 殻の厚さがS/O=1.2では22 nm、S/O=2.2では37 nm 前後であること、800 ℃焼成後も綺麗な球形の中空構 造を維持していることを確認した。

800 ℃焼成後中空シリカナノ粒子(S/O=0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 1.8, 2.2)のSEM観察結果をFig. 11に示す。今 回作製したS/Oの範囲ではいずれも球状の粒子を形成 できることが確認できた。S/O=0.4では球状を維持 できている粒子が少なく、球状でも不完全中空粒子が 数多くみられた。S/O=1.8以上では、S/O=1.6以下 の試料と比べて微粒子状の付着物が多くみられた。な おSEM観察とあわせて実施したEDX分析結果から付 着物はシリカ微粒子であることを確認している。

不完全中空粒子の開口部に着目し各S/Oにおけるシ リカ殻の厚さを測定した結果とTEM観察から測定し た結果をあわせてFig. 12に示す。両者の結果は良く 一致しており、S/Oが大きくなるとシリカ殻が厚くな ること、開口部の殻厚が特異的に厚かったり薄かった りするわけではないことが確認された。Table 2に800 ℃焼成後中空シリカナノ粒子(S/O=0.8, 1.2, 1.6, 1.8, 2.2)の殻厚、一次粒子径、凝集径、BET比表面積、 見かけ密度および中空粒子率の測定結果を示す。中空 粒子率はTG-DTA測定結果より4.1節に示す方法で算 出した。S/Oによって殻厚とBET比表面積は変化す るのに対し、他物性は明確な相関が見られなかった。 Fig. 13にS/Oに対する静水圧加圧による10%破壊 応力の変化を示す。S/O=1.2において10%破壊応力が 6 MPaと、樹脂等への混練工程でも破壊しない実用的 な強度を持つこと、また、今回作製した範囲では、 S/Oに対して直線的に増加することがわかった。800 ℃焼成後中空シリカナノ粒子(S/O=1.2)を樹脂中へ 均一になるよう混合した後の断面SEM観察結果を Fig. 14に示す。樹脂との機械的混合後においても真 球形状を維持していることが確認できた。



Fig. 10. TEM micrograph of hollow silica nano particles of (a) S/O = 1.2 and (b) S/O = 2.2 after sintering at 800 °C.



Fig. 11. SEM micrographs of hollow silica nano particles after sintering at 800 °C. S/O condition of each sample is indicated in the figure.



Fig. 12. Variation of the shell thickness against the S/O ratio. Circles and squares are the data evaluated from the TEM and SEM micrographs, respectively. The dotted line in the figure is guide to eye.



Fig. 13. Variation of 10% fracture stress by CIP against the S/O ratio. The dotted line shows a linear regression of the data.



Fig. 14. Cross sectional SEM micrograph of 800 °C sintered hollow silica nano particles mixing with resin.

Table 2. Properties of the hollow silica nano particles prepared by different S/O condition.

S/O	shell thickness / nm	primary particle diameter (D50) / nm	aggregate particle size (D50) / μm	BET specific surface area / m ² • g ⁻¹	density / g ∙ cm ⁻³	Flawless particles rate / %
0.8	17	400	21	37	1.42	15
1.2	22	360	29	33	0.82	87
1.6	24	490	20	32	0.97	68
1.8	27	310	15	31	1.28	40
2.2	32	376	18	30	1.14	64

3.7. 水浸漬による中空シリカナノ粒子の 見かけ密度の経時変化評価結果

700 ℃焼成後の中空シリカナノ粒子(S/O=1.2)を 40、70、110 ℃の恒温槽中で水へ浸漬し、見かけ密度 の経時変化を測定した結果をFig. 15に示す。水温が 高くなるに従い見かけ密度の増加が早くなり、40 ℃に



Fig. 15. Variation of apparent densities against elapsed days of 700 °C sintered hollow silica nano particles of S/O = 1.2 immersed in the water holding at certain temperature. Closed circles, squares, and open circles represent the data of the sample holding at 40, 70, and 110 °C, respectively.



Fig. 16. Variation of apparent densities against elapsed days of hollow silica nano particles of S/O = 1.2 immersed in 110 °C water. Closed circles, squares, open circles, and open squares represent the data of samples after sintering at 650, 700, 750, and 800 C, respectively.



Fig. 17. Variation of apparent densities against elapsed days of 700 °C sintered hollow silica nano particles of different S/O ratio immersed in 70 °C water. The S/O ratio of each sample is showed in a legend.

おける密度増加と比べて110 ℃では18倍程度の速度で 密度が増加(≒中空部へ水が侵入)することが確認で きた。

焼成温度の異なる中空シリカナノ粒子(S/O=1.2) を110 ℃の恒温槽中で水へ浸漬し、見かけ密度の経時 変化を測定した結果をFig. 16に示す。焼成温度が650 ℃のサンプルは浸漬直後から水が中空部へすぐに浸透 してしまい、アモルファスシリカの真密度とほぼ同等 の見かけ密度になってしまうことがわかった。焼成温 度が高くなるに従い見かけ密度の増加は遅くなり、 800 ℃焼成品では50日浸漬後でも700 ℃焼成品と同等 程度の見かけ密度を維持できることがわかった。

S/Oの異なる条件で作製した中空シリカナノ粒子 (700 ℃焼成品)を70 ℃の恒温槽中で水へ浸漬し、見か け密度の経時変化を測定した結果をFig. 17に示す。 S/Oが大きいほど見かけ密度の増加を低下させること を確認できた。

4. 考察

4.1. TG-DTAおよびアルゴンガスプローブの 乾式密度測定結果による中空粒子率の推定

SEM観察結果から、作製した中空シリカナノ粒子 には完全に被覆されていない不完全中空粒子が存在し ていることがわかった。本節では、すべての粒子が完 全に被覆されているとした時の中空シリカナノ粒子の 総体積のうち、実際に完全に被覆されている中空シリ カナノ粒子の体積の割合を中空粒子率p [%]と定義 し、TGおよびアルゴンガスをプローブとした際の乾 式密度測定結果からそれぞれ算出し妥当性を検証す る。なお、以下の計算は収率を100%と仮定し、添加 したドデカンの全量が液滴核に、F68の全量がシリカ 殻中に存在していると仮定して行った。

TGからの算出は以下のように考えた。3.3節に示し たように、200 ℃~500 ℃にかけて見られる重量減少 はシリカ殻中に存在するF68と中空内部に残存してい るドデカンの燃焼・脱離により生じると考えられる。 ここで、不完全中空粒子に関しては洗浄~ろ過~風乾 の工程でドデカンが完全に脱離していると考えられる ため200 ℃~500 ℃にかけてドデカンに起因する重量 減少は生じないはずである。よって、200 ℃~500 ℃ の間での重量減少量ΔWはドデカン、F68の仕込み量 (それぞれWoil,WF68)と p から、以下のように表わせる。

$$\Delta W = p W_{\rm oil} + W_{\rm F68} \tag{1}$$

ここでS/O=rとおくと、 W_{oil}, W_{F68} はシリカの仕込み 量 W_{silica} を用いてそれぞれ $W_{oil}=W_{silica}/r, W_{F68}=0.15W_{oil}$ = W_{silica}/r と表わすことができる。なお、この時の W_{silica} はTG測定終了時点でのサンプル重量と等しい。 以上の関係を式(1)に代入すると、pは以下の式(2) より求められる。

$$p = \frac{\Delta W - W_{\rm F68}}{W_{\rm oil}} = \frac{\Delta W - 0.15W_{\rm silica}}{\frac{1}{r}W_{\rm silica}}$$
$$p = \frac{r(\Delta W - 0.15W_{\rm silica})}{W_{\rm silica}}$$
(2)

次に、アルゴンガスをプローブとした際の乾式密度 測定結果からの算出は以下のように考えた。焼成後の 中空シリカ粒子において、ドデカンがあった部分が焼 成によって中空シリカの空気層になっていると考えら れるため、シリカの体積をWsilica、ドデカンの体積を Woilとすると、中空シリカナノ粒子の体積は p (Wsilica +Woil) で表わされる。また、中空を維持できてない シリカナノ粒子の体積は、(1-p)Wsilicaと表わせる。 そのため、シリカの重量をWsilicaとすると、見かけ密 度 d と p の間に以下の関係が成り立つ。

$$d = \frac{W_{\text{Silica}}}{p(V_{\text{Silica}} + V_{\text{oil}}) + (1 - p)V_{\text{Silica}}}$$
$$= \frac{W_{\text{Silica}}}{V_{\text{Silica}} + pV_{\text{oil}}}$$
(3)

$$p = \frac{W_{\text{Silica}} - dV_{\text{silica}}}{dV_{\text{oil}}} \tag{4}$$

式(2)から算出された中空粒子率を横軸に、式(4) から算出された中空粒子率を縦軸にとったプロットを Fig. 18に示す。■は一段目シリカ形成時のpH条件が 最適なもの(pH_{init}=2, pH_{post}=6)であり、○はそれ 以外の条件による結果である。pH_{init}=2, pH_{post}=6で 作製した試料における中空粒子率は、それぞれの方法 で算出した結果の間に良い相関が見られた。一方それ 以外の条件では、TGからの算出結果にくらべて乾式 密度測定結果からの算出結果が低い傾向が見られた。 これは、これらの条件では明確な開口部は無いものの 緻密性が悪い中空粒子が存在したことで、TGでは風 乾~200 ℃以下ではドデカンが脱離しないために高め



Fig. 18. Flawless particle rate, p, calculated from TG results versus p calculated from density. Squares are the data of samples prepared under best pH condition $(pH_{init} = 2, pH_{post} = 6)$, and circles are the data of samples prepared under off pH condition.

の中空粒子率となったことによるものと推定される。 明確な開口部の存在の有無を判断するのであればTG による算出結果を、殻の緻密性も考慮に入れる場合は 乾式密度測定結果による算出の方が好ましいと言える。

4.2. 1段目シリカ殻形成時のpHが シリカ殻形成機構に与える影響

本研究ではSunらの手法⁽²⁰⁾をもとに、実用上十分 な機械的強度を有するシリカ殻構造を実現するべく、 液中でシリカ微粒子が殻を形成しやすいpH環境を形 成する目的で反応を2段階に分けることとした。1段目 はエマルション中の油滴界面をシリカナノ微粒子で被 覆する工程であり、2段目は被覆したシリカ殻を成長 させて厚くする工程である。1段目ではシリカナノ微 粒子のネットワーク形成を促進させる必要がある。酸 性環境下におけるシリカナノ微粒子は個々の粒子が成 長するかわりに三次元的にネットワークを形成するこ とが知られており⁽²⁶⁾、そのため本研究では1段目シ リカ形成中はpHを酸性側で制御している。3.4節では 希釈珪酸ソーダ水溶液添加中および添加後のpHを変 化させた際の粒子形状と物性変化について示した。本 節ではこの違いが生じた原因について考察する。

Fig. 19に1段目シリカ形成の模式図を示す。SiO₂が 油滴の周囲に集合して被覆を形成するためには、まず 始めに珪酸ソーダから生成するオリゴマー状のシリカ ナノ微粒子がF68と複合体を形成し、その後複合体が 油滴界面上に配列することでシリカ殻を形成すると考 えられる。複合体を形成せずにシリカナノ微粒子のみ で凝集を開始してしまうと、100 nm以下の微粒子とい う望ましくない副生成物を形成する原因となる。その ため、1段目シリカ形成の初期段階ではシリカ微粒子が F68と複合体を形成しやすい条件にする必要がある。



Fig. 19. Schematics of initial shell formation stage.

一般的にシリカナノ微粒子はpHによってゼータ電 位の変化を示すことが知られており、プラスに帯電し た状態のシリカナノ微粒子が、F68で部分的にマイナ スに帯電したEO鎖部の酸素分子と静電相互作用で吸 着することで前述の複合体を形成すると推定している (Fig. 20)。実際にFig. 3中に見られる数10 nmサイズ の微粒子はこの複合体であると考えられる。シリカナ ノ微粒子のゼータ電位はpHが2以下でゼータ電位がプ ラスになる領域があり⁽²⁷⁾、この条件で保持すること でシリカナノ微粒子をF68に吸着させやすくできると 考えた。



Fig. 20. Schematic image of electrostatic adsorption of plus-charged silica nanoparticles to F68 under the condition of pH not more than 2.

シリカナノ微粒子はF68と複合体を形成後、その状 態でF68の疎水性であるPO鎖部が油滴表面に吸着し て安定化する必要がある。加えて、油滴周囲に存在す る複合体中のシリカナノ粒子同士が凝集することでシ リカ殻が形成できる。一般的にコロイダルシリカは pHが4から7にかけてゲル化速度が速く凝集し易くな ることが知られており⁽²⁶⁾、pH6で保持することで油 滴周囲のシリカ微粒子同士が結合を形成し易くなった と考えられる。

pH_{init}とpH_{post}に対する中空粒子率の変化をプロッ トしたものを**Fig. 21**に示す。図中のプロット円の大 きさは中空粒子率に対応している。pH_{init}=1における 中空粒子率が相対的に低く、pH_{init}=2付近で制御する ことが中空粒子率を高くする必要条件であることがわ かった。この結果は前述のゼータ電位の挙動と整合し ないが、その原因として、シリカ粒子の表面が修飾さ れた場合や溶液中に塩が存在する場合に、等電点や準 安定状態のpH域が変化することによる影響があげら れる。実際、ゼータ電位がプラスとなるpH域が2から



Fig. 21. Change in flawless particles rate against pHinit and pHpost. The size of the plots corresponds to the flawless particle rate.

3の間と狭い報告例⁽²⁸⁾がある。また、pH_{init}=1の条件では、pHを下げるために溶液中に多量のHClを加えていることによる影響も考慮すべきと思われる。

 pH_{post} に着目すると、同一の pH_{init} であれば pH_{post} =6 の中空粒子率の方が高いことがわかる。この結果は上 述の仮説を支持したものとなっている。この結果から、 pH_{init} =2、 pH_{post} =6の条件が、微粉もなく中空粒子の 生成比率が最も高くなる条件であることがわかる。

4.3. 2段目殻形成工程におけるS/Oおよび煆焼~焼 成条件がシリカ殻中の細孔構造に与える影響

本研究で開発した中空シリカナノ粒子は、S/O ≥ 1.2かつ800 ℃焼成をすることで、実用上十分な機械的 強度を有するとともに、水中で保持しても長期間中空 性を維持できるという従来に無い特徴を実現した。本 節ではこれらの実験結果をもとに、作製した中空シリ カ殻のメソポーラス構造について考察する。

Fig. 3に示したように1段目シリカ殻形成終了段階 でのオイルコア-シリカシェル粒子は、シリカ殻厚が 高々5 nm程度であるため、乾燥させると真球形状を 維持できずホオズキ形に変形してしまう。そのため2 段目シリカ殻形成工程では希釈珪酸ソーダ水溶液を追 加することでシリカ殻の厚さを厚くしている。Fig. 22に2段目シリカ殻形成の模式図を示す。2段目工程 では、液のpHを9付近で制御することで、液滴界面で シリカ殻を構成しているシリカナノ微粒子の粒成長を 促進させ、新たなシリカナノ微粒子が液中に形成する ことを抑制している。このため、2段目でS/Oの値を 0.4~2.2の間で変化させてもFig. 11に示したように微 粒子発生量はほとんど変化せず、シリカ殻厚のみを変 化させることができた。

3.6節にて述べたように、S/Oと一次粒子径、凝集 径、見かけ密度および中空粒子率の間には相関が見ら れない。一次粒子径はドデカン核の大きさにより決定 されるからであるが、凝集径とS/Oの間に相関が見ら れないのは、加えたSiO2量がシリカ殻の成長に用いら れるため、シリカ殻の外で一次粒子間を結合させるよ うな余計なシリカ微粒子が生成しなかったことによる と考えられる。また、見かけ密度とS/O間に相関が見 られない点は、シリカ殻を構成する微粒子の成長によ るメソポーラスな貫通孔の径変化よりも不完全中空粒 子における開口部の影響の方が見かけ密度への影響が 大きいためと考えられる。さらにTGより算出した中 空粒子率とS/O間で相関が見られない点は、S/Oを大 きくしても、1段目シリカ形成時に被覆しきれなかっ た開口部を塞ぐことは困難であることを示唆してい る。一方で、Fig. 17に示した水中へ長時間浸漬した 際の見かけ密度変化の傾きは、シリカ殻のメソポーラ スな貫通孔を通じた中空粒子内部への水の侵入しやす さを表わしていると考えられる。Fig. 17からわかる ようにS/Oが大きくなるに従い傾きが小さくなること から、S/Oが大きいほど緻密な殻構造を実現できてい ることが確認できた。



Fig. 22. Schematic images of second shell formation stage.

続いて、煆焼~焼成工程におけるシリカ殻の変化に ついて考察する。本手法では中空部を形成するドデカ ン核および界面活性剤であるF68の除去のために、 400 ℃での煆焼処理をおこなっている。400 ℃のシリ カ殻はまだ緻密化していないため、ドデカンおよび F68の熱分解・燃焼によって発生するガス成分を粒子 外へ脱離させることが可能となっている。なお400 ℃ での煆焼処理を省略し、直接650 ℃以上まで昇温した 場合、中空内部に有機成分が残留してしまい粒子が茶 色に着色することを確認している。

煆焼後の焼成工程において、焼成温度を変化させる と、700 ℃以上の焼成では前述した4 nmの細孔ピーク の消失に加え、乾式密度測定結果から示唆されるよう に貫通孔の径変化が生じていると考えられる。この貫 通孔の径変化を各分子の大きさをもとに推定する。

Table 3に、ヘリウムガス、酸素ガス、アルゴンガ スおよび水分子のファンデルワールス半径および動的 分子径を示す(29-33)。ここでは気体分離膜等の検討と 同様に動的分子径に着目する。ヘリウムガスは焼成温 度によらず通過しているのに対し、酸素ガスとアルゴ ンガスは700 ℃以上では通過できない。このことから 700 ℃以上で焼成した後のシリカ殻に存在する貫通孔 は0.26 nmより大きく0.34 nmより小さいと推定され る。また、650 ℃以下において酸素ガスプローブにお ける測定値がアモルファスシリカの真密度を上まわっ ている一方で、ほぼ同じ動的分子径であるアルゴンガ スプローブでの測定ではこのような現象は見られな い。これらのことから、650 ℃以下における貫通孔の 径は酸素ガスの動的分子径に近く、クヌーセン拡散と いうよりも表面拡散に近い状態になっていると推定さ れる。酸素ガスはシリカ殻に対して吸着性を有するた めに孔内壁へ分子が吸着することで透過速度が低下し たと考えられ、密度測定時に測定室内の圧力が平衡に なるまでの時間が長くなったり真値からずれたりした 結果、見かけ密度値の上昇や測定エラーの発生が生じ たものと考えられる。なお、水中に浸漬した場合に容 易に水が中空粒子内に侵入しないのは、内部の気体が 外部へ移動することが律速になっているためと考えら

れる。また、シリカに対する水の吸着力が強いことも 影響していると考えられる。

Table 3. Van der	Waals rad	i and k	inetic	diameter	of helium,
oxygen,	and water	(29–33)			

Malagula	Van der Waals	Kinetic diameter	
Molecule	radii / nm	/ nm	
Helium	0.14 (29)	0.260 (32)	
Oxygen	0.152 (29)	0.346 (31)	
Argon	0.188 ⁽²⁹⁾	0.340 (33)	
Water	0.17 (30)	0.265 ⁽³¹⁾	

4.4. 中空粒子率の低減・制御に向けた影響因子の 同定

中空シリカナノ粒子における不完全中空粒子の存在 は、中空性を低下させるという観点からは欠陥である が、意図的に存在させることにより吸油率や比重を制 御、開口部の大きさによっては界面張力差を利用した 徐放性の実現といった応用も考えることができる。そ こで単純な低減だけでなく、積極的な制御の可能性も 念頭に影響因子について考察した。

不完全中空粒子の生成メカニズムには大きく以下の4 つが考えられる。

- A)1段目シリカ殻形成段階におけるドデカン核の 不完全な被覆
- B) 煆焼~焼成工程にて脱離する有機成分の膨張に ともなう破裂
- C) 解砕工程における機械的強度の低さによる破壊
- D)結合して殻形成していた粒子が解砕工程で分離 することによる開口部生成

ここで、C)については殻厚が今回検討した範囲内 であれば、解砕や超音波照射の条件を適切に選択する ことで回避できることを確認した。D) については SEM観察結果から本研究における作製条件下ではそ れほど確認できなかった。もっとも多く見られる不完 全粒子の形状は、粒子の一部が割けたように見えるも のである。当初この発生要因としてB)を懸念してい たが、熱処理工程前後でのSEM観察において不完全 粒子が増えているようには見えないこと、密度の低下 も見られないことから主要因ではないと判断した。一 方でA)は、液中試料のTEM観察結果(Fig. 5)から もわかるように、1段目シリカ殻形成において存在し ていることが確認できた。また、4.3節で述べたよう に、1段目で中空粒子率が低い条件では、2段目シリカ 殻形成で条件を振っても中空粒子率の改善につながら ない。以上より、不完全中空粒子を低減、制御するに は、1段目シリカ殻形成反応のpH制御が重要であると 考えられる。現状では、pH変動に対する粒子形状の 変化が大きく、制御性に課題がある。積極的な活用に はpHに対する形状変化の感度を低減させる添加物の 検討等が必要であると考えられる。

4.5. 水中で長期保管した際の中空内への 水侵入挙動の推定

本研究で開発した中空シリカナノ粒子は800 ℃で焼 成することで緻密な殻構造を実現することができるた め、例えば、800 ℃焼成後中空シリカナノ粒子(比重 約1.0)では、1ヶ月間水中に保持しても中空粒子内へ 水が侵入しないため比重と光散乱性が変化せず、均一 分散して白濁した状態を維持することを確認している。

中空粒子内へ水が侵入すると、もともと中空内部に 存在していた空気と水が一部置換されて、Fig. 23に 示すような空気層、水層、シリカ殻層の3層からなる 構造となると仮定できる。この時、中空部全体に対す る粒子内へ侵入した水の体積比を x とおくと、中空 シリカナノ粒子の見かけ密度 d(x) は以下のように 表すことができる。

$$d(x) = \frac{V_{\text{shell}} d_{\text{silica}} + (1 - x) V_{\text{hollow}} d_{\text{air}}}{V_{\text{shell}} + (1 - x) V_{\text{hollow}}}$$
(5)

式中 V_{shell} , V_{hollow} はシリカ殻および中空部の体積、 d_{silica} , d_{air} はそれぞれアモルファスシリカおよび空気の 密度である。**Fig. 24**に、d(0) = 0.8の場合のxに対す る見かけ密度変化 Δd の関係を示す。ここで Δd は、 Δd = d(x) - d(0)である。



Fig. 23. Schematics of water permeation into the hollow silica nano particle.



Fig. 24. Calculated variation of Δd against x which is the volume ratio of permeated water against total hollow area. Δd is calculated as $\Delta d=d(x)-d(0)$.

中空部の直径が300 nm、殻厚が20 nmである800 ℃ 焼成後中空シリカナノ粒子(S/O=1.2)を室温(25 ℃)下で水中に保持した際に、 *x* =0.3となる、つまり 中空部の3割が水に置換されて散乱に寄与する残存気 泡の体積が初期の7割まで低下するまでにかかる日数 を、本モデルをもとに推算した。Fig. 15から算出し た浸漬温度と一日あたりの見かけ密度変化の関係を Fig. 25に示す。この図から25 ℃における1日あたり の見かけ密度変化は110 ℃の場合と比べて約7 %程度 と見積ることができる。この結果とFig. 16をもとに、 見かけ密度がΔd上昇するのに要する日数をプロット した結果をFig. 26に示す。■は800 ℃焼成後中空シリ カナノ粒子 (S/O=1.2) を110 ℃下で保持した際の実 測結果であり、破線はその線形回帰直線、赤実線は 25 ℃の水中で保持した際の予測線である。また、Ad に対応する x の値を第2横軸としてあわせて示した。 Fig. 26から、 x = 0.3に到達するのに要する日数は、 110 ℃浸漬では約50日であるのに対し25 ℃浸漬では約 730日と予測される。 x = 0.3に対応する実サンプルの 外観も110 ℃で50日間浸漬後もほとんど変化が無いこ とから、2年間室温の水中で保管してもほとんど外観 変化を生じない可能性が高いことが示唆された。



Fig. 25. Relation between immersion temperature and ∆d per day. The equation in the figure shows the linear regression of the plot.



Fig. 26. The required immersion days estimation for changing the apparent density by ∆d for 800 °C sintered hollow silica nano particles (S/O=1.2). Squares are the experimental data of immersed at 110 °C, and dashed line shows the linear regression. Solid line shows the estimate curve for the samples immersed at 25 °C. The x corresponds to the ∆d are also shown as 2nd horizontal axis.

本考察は110 ℃浸漬試験結果をもとに予測したが、 シリカの溶出による貫通孔径の変化や水侵入が進行す ることによる駆動力の変化等は考慮していない。110 ℃におけるアモルファスシリカの水への溶解度は25 ℃にくらべて3倍近く大きい⁽²⁶⁾ため、実際の水侵入 速度はより低い可能性がある。水侵入に伴い中空内部 の気泡径が小さくなることで界面張力差が大きくな る、粒子内外での溶存気体濃度差が小さくなるなどの 環境変化により、実際の長期浸漬では水侵入の駆動力 が変化することも考えられる。これらの影響を考慮に 入れた予測モデルの検討は今後の課題である。また、 本考察では一例として x =0.3 に要する浸漬日数を見 積ったが、今後は、中空内への水侵入による光散乱性 の変化について、実測結果とシミュレーション結果を 比較することで、光散乱性に影響が無い水侵入率の範 囲の明確化についても検討を進める予定である。

5. 総括

本研究では、液体核と珪酸ソーダを出発原料とし、 2段階のシリカ殻形成工程により前駆体を作製し、こ れを400 ℃で煆焼、650 ℃~800 ℃で焼成することで、 真球形状の中空シリカナノ粒子が得られることを示し た。中空シリカナノ粒子の粒径はO/Wエマルション の油滴径で変化させることができ300 nm~700 nmの 範囲で制御可能であること、殻厚はS/Oを変化させる ことで17 nm~32 nmの範囲で制御可能であること、 この範囲で実用的な強度を有する中空シリカナノ粒子 が得られることが示された。1段目シリカ殻形成時の pH制御によって、油滴をシリカナノ微粒子で完全に 被覆することが中空粒子率向上の支配要因であること を見出し、欠陥の少ない中空シリカナノ粒子を得るた めには、希釈珪酸ソーダ水溶液添加中のpHを2とし添 加後pHを6とすることが適当であることを、シリカ殻 形成機構の仮説とあわせて示した。また、2段目シリ カ殻形成時のS/Oを高くすることおよび700 ℃以上で 焼成をすることでシリカ殻が水やアルゴンガスを透過 しない程度まで緻密化することを示した。特に800 ℃ 焼成後の中空シリカナノ粒子は水中で長期間保持して も中空内への水侵入が抑制されるため、中空粒子内へ の水侵入モデルを基に、室温下であれば2年程度光散 乱性および水中での分散性を維持できる可能性がある ことを示した。

本研究において確立した新規中空シリカナノ粒子形 成手法によれば、比較的安価な原料とプロセスによっ て、従来品では実現困難な粒径100 nm~1µmの範囲 で、粒径、殻厚、比重を制御可能で、実用上十分な機 械的強度を持ち、水中でも長期間中空構造を維持可能 であるという優れた特長を有する中空シリカナノ粒子 を製造できることを示した。本成果は、近年注目を集 めつつある化粧品用樹脂粒子代替、電子デバイス用の 低誘電、断熱用フィラー材料、反射防止塗膜、ドラッ グデリバリー等のバイオ・医薬等分野への展開が期待 される。これら各種の応用展開に向けた機能性付与に ついて現在鋭意検討中である。

—参考文献—

- Wang, J., Yu, J., Zhu, X. & Kong, X. Z. Preparation of hollow TiO₂ nanoparticles through TiO₂ deposition on polystyrene latex particles and characterizations of their structure and photocatalytic activity. *Nanoscale Res. Lett.* 7, 646 (2012).
- 2 Nomura, T., Tanii, S., Ishikawa, M., Tokumoto, H. & Konishi, Y. Synthesis of hollow zirconia particles using wet bacterial templates. *Adv. Powder Technol.* 24, 1013– 1016 (2013).
- 3 Gyger, F., Hübner, M., Feldmann, C., Barsan, N. & Weimar, U. Nanoscale SnO₂ hollow spheres and their application as a gas-sensing material. *Chem. Mater.* 22, 4821–4827 (2010).
- 4 Chen, S., Chen, Z., Luo, Y., Xia, M. & Cao, C. Silicon hollow sphere anode with enhanced cycling stability by a template-free method. *Nanotechnology* 28, 165404 (2017).
- 5 Li, S., Pasc, A., Fierro, V. & Celzard, A. Hollow carbon spheres, synthesis and applications-a review. *Journal of Materials Chemistry A* vol. 4 12686–12713 (2016).
- 6 Bommel, K. J. C. van, Hwa Jung, J. & Shinkai, S. Poly (L-lysine) Aggregates as Templates for the Formation of Hollow Silica Spheres. *Adv. Mater.* 13, 1472-1476 (2001).
- 7 Lin, H., Cheng, Y. & Mou, C. Hierarchical Order in Hollow Spheres of Mesoporous Silicates. *Chem. Mater.* 10, 3772– 3776 (1998).
- 8 Li, W., Sha, X., Dong, W. & Wang, Z. Synthesis of stable hollow silica microspheres with mesoporous shell in noni onic W/O emulsion. *Chem. Commun.* 2, 2434–2435 (2002).
- 9 Du, Y., Luna, L. E., Tan, W. S., Rubner, M. F. & Cohen, R. E. Hollow silica nanoparticles in UV Visible antire flection coatings for poly (methyl methacrylate) substrates. ACS Nano 4, 4308–4316 (2010).
- 10 Schacht, S., Huo, Q., Voigt-Martin, I. G., Stucky, G. D. & Schüth, F. Oil-Water Interface Templating of Mesoporous Macroscale Structures. *Science*. 273, 768–771 (1996).
- 11 Xu, L. & He, J. Fabrication of highly transparent superhy drophobic coatings from hollow silica nanoparticles. *Langmuir* 28, 7512–7518 (2012).
- 河合洋平 & 米田貴重. 中空状を含有する分散液、塗料組成物 及び反射防止塗膜付き基材. 日本国特許 P2006-335881A (2006).
- 13 Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K. & Kato, C. Trimethylsilyl Derivatives of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous SiO₂ Materials . *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63, 1535–1537 (1990).
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. & Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves syn thesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* 359, 710–712 (1992).
- 15 Attard, G. S., Glyde, J. C. & Göltner, C. G. Liquid-crysta lline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. *Nature* **378**, 366–368 (1995).

- 16 Rana, R. K., Mastai, Y. & Gedanken, A. Acoustic Cavita tion Leading to the Morphosynthesis of Mesoporous Silica Vesicles. *Adv. Mater.* 14, 1414–1418 (2002).
- 17 Fowler, C. E., Khushalani, D. & Mann, S. Interfacial synthesis of hollow microspheres of mesostructured silica. *Chem. Commun.* 1, 2028–2029 (2001).
- 18 Hubert, D. H. W. *et al.* Vesicle-Directed Growth of Silica. *Adv. Mater.* **12**, 1286–1290 (2000).
- 19 Jafelicci, M., Davolos, M. R., Dos Santos, F. J. & De Andrade, S. J. Hollow silica particles from microemulsion. *J. Non. Cryst. Solids* 247, 98–102 (1999).
- 20 Sun, Q. et al. The Formation of Well-Defined Hollow Silica Spheres with Multilamellar Shell Structure. Adv. Mater. 15, 1097–1100 (2003).
- 21 Zhang, L. et al. Hollow silica spheres: Synthesis and mechanical properties. *Langmuir* 25, 2711–2717 (2009).
- 22 Nandiyanto, A. B. D., Akane, Y., Ogi, T. & Okuyama, K. Mesopore-free hollow silica particles with controllable diameter and shell thickness via additive-free synthesis. *Langmuir* 28, 8616–8624 (2012).
- 23 Sharma, J. *et al.* Hybrid hollow silica particles: Synthesis and comparison of properties with pristine particles. *RSC Adv.* 10, 22331–22334 (2020).
- 24 Jo, S. M., Jiang, S., Graf, R., Wurm, F. R. & Landfester, K. Aqueous core and hollow silica nanocapsules for confined enzyme modules. *Nanoscale* 12, 24266–24272 (2020).
- 25 3 M[™] グラスバブルズ | 3M. https://www.3mcompany. jp/3M/ja_JP/company-jp/all-3m-products/~/All-3M-Products/高機能材料/グラスバブルズ.
- 26 Iler, R. K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polyme rization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. (Wiley-Interscience, 1979).
- 27 Sehlleier, Y. H., Abdali, A., Schnurre, S. M., Wiggers, H. & Schulz, C. Surface functionalization of microwave plasmasynthesized silica nanoparticles for enhancing the stability of dispersions. *J. Nanoparticle Res.* 16, (2014).
- 28 Xu, P., Wang, H., Tong, R., Du, Q. & Zhong, W. Prepa ration and morphology of SiO2/PMMA nanohybrids by microemulsion polymerization. *Colloid Polym. Sci.* 284, 755–762 (2006).
- 29 Bondi, A. Van der waals volumes and radii. J. Phys. Chem. 68, 441-451 (1964).
- 30 Li, A.-J. & Nussinov, R. A set of van der Waals and cou lombic radii of protein atoms for molecular and solventaccessible surface calculation, packing evaluation, and docking. *Proteins Struct. Funct. Genet.* 32, 111–127.(1998).
- 31 Ismail, A. F., Khulbe, K. & Matsuura, T. Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic. (Springer, 2015).
- 32 Matteucci, S., Yampolskii, Y., Freeman, B. D. & Pinnau, I. Transport of gases and vapors in glassy and rubbery polymers. in *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation* 1–47 (John Wiley & Sons, Ltd, 2006).
- 33 Breck, D. W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemi stry, and Use. (Wiley, 1974).