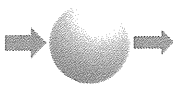


2 中空シリカ粒子の優れた特性

表1に、中空シリカ粒子が持つ優れた物性とその応用について、中実粒子と比較して示した。これらの物性について、以下に事例を交えて紹介する。

表1 中実粒子と比較した中空粒子の優れた物性

中空粒子の物性とその模式図		中実粒子との比較	応用例
低熱伝導率 低誘電率			断熱材, 断熱塗料, 電子基板
高透光性 高光散乱			光拡散フィルム, 白色顔料
内包物質保護 と移送			薬, インキ
高比表面積と 低密度			触媒担体, 軽量フィラー

2.1 構造特異性

中空粒子は内部空洞を有するため、中実粒子と比べ、見かけ密度が内部の空洞分低くなる³⁾。この低密度という特性を活かし、中空粒子をフィラーとして用い、軽量材料を作製することが可能である。また、中空粒子の比表面積は内壁と外壁の合計値となるため、中実粒子と比較して高い値を示す。この特性を有することから触媒の担体への応用展開がなされている。一方、機械的強度は、中実シリカ粒子と比較して低下する。Lasioらは、水銀ポロシメーターを用いて中空シリカ粒子の機械的強度を評価した⁴⁾。水銀を細孔内に導入し、構造破壊が生じる圧力を評価したところ、粒子径 230 nm、厚み 20 nm のシリカシェルにより構築される中空粒子は、装置検出限界である 413.7 MPa 以上の破壊強度を示した。つまり、十分なシェルが構築されていれば、中空構造を持っていても強度が維持できるといえる。

2.2 低熱伝導性（断熱性能）

バルク体のシリカの熱伝導率は $1.38 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ と、とりわけ低い値では無いが、中空シリカ粒子は低熱伝導材料としての側面を持っている。これは、内部空洞の存在による。一般に中空粒

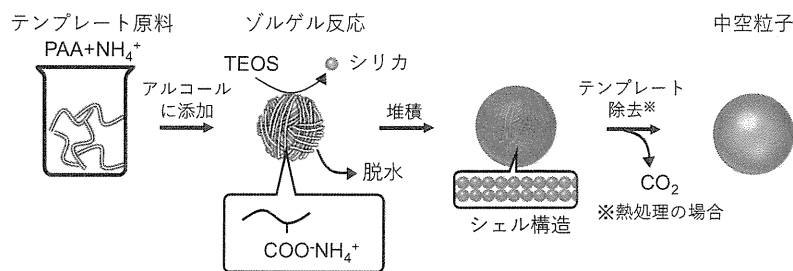


図1 エマルジョンテンプレート法の概略図

6.3 PAA 添加量の影響

PAA とアンモニアの比は、粒子径状に大きく影響する。Yong ら¹は、1.5 mL のアンモニア水に対して、PAA を 0.015 g から 0.14 g の範囲で添加し、中空粒子内部の空間径、すなわち PAA テンプレートの直径が約 10 nm から 250 nm に増大することを報告している。また、今別府ら²は、0.09 g の PAA に対するアンモニア水の添加量を調査し、アンモニア添加量が 1.5 mL から 6 mL に増大することで、テンプレート直径が約 220 nm から 45 nm に減少することを報告している。Tao ら³は、PAA 濃度の上昇に対してテンプレート・中空粒子径が増大することを報告している。さらに、低濃度の PAA で形成されたテンプレートは安定性が低いため、非球形の歪な中空粒子が形成されている。われわれの研究⁴においてもアンモニア水に対する PAA の量を検討した結果、PAA 濃度が 1 mM から 24 mM に増大するとテンプレート径が 26 nm から 295 nm に増大した。図 2 に各 PAA 濃度で得られた中空シリカ粒子の STEM 像を示す。テンプレート形状が変化することで、中空粒子形状が変化している。さらに、0.24 g の PAA を添加した系では、一部に中実粒子が形成している。また、1 mM の濃度では、形成した中空粒子の大部分が崩壊していた。このように、何れの報告においても、アンモニア水に対する PAA 量が増大

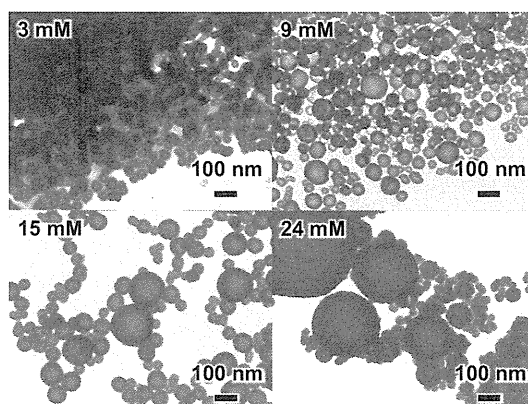


図2 各 PAA 濃度で得られた中空粒子の STEM 像⁴⁾

10.2.4 チタニア被覆中空シリカ粒子の合成

(1) 蒸留水添加量の影響

液相合成法におけるチタニア前駆体にはチタンアルコキシドが用いられることが多いが加水分解速度が速く制御が困難であるため、酢酸やアセチルアセトンなどキレート形成能を有する化合物を利用して反応速度を調整する^{6~8}。Ohno らは、キレート化した TBOT の加水分解の反応開始剤となる蒸留水を2回に分けて添加することがチタニア析出反応の安定化に重要であることを報告している⁶⁾。これに倣って本研究では、チタン(IV)テトラブトキシド (TBOT) を1-ブタノールに加えた後に、さらに酢酸を加えることで TBOT をキレート化する。中空シリカ粒子が分散した1-ブタノールに、このチタニア前駆体溶液を添加し、均一に攪拌後、加水分解反応の反応開始剤として蒸留水を30分間隔にて2回に分けて加えた。表1に示すように1回目と2回目の蒸留水添加割合は一定とし、添加量総量とチタニアの比 $[H_2O]/[Ti]$ がチタニア複合化に与える影響を調査した。また、Ohno らの報告を参考に $[CH_3COOH]/[Ti]=1.5$, $[Ti]/[Si]=10$ (どちらもモル比) を固定した。 $[H_2O]/[Ti]$ 比を0.7, 2.2, 4.5, 9.0としたサンプルを WT_{0.7}, WT_{2.2}, WT_{4.5}, WT_{9.0} とした。乾燥後の WT_{0.7}, WT_{2.2}, WT_{4.5} は白色であった。WT_{9.0} は蒸留水添加後に懸濁液が流動性を失いゲル化した。固液分離、洗浄、乾燥後は黄色を呈しており、わずかに黄色みを帯びていた。加熱乾燥した粉体を550℃の大気雰囲気にて熱処理することでチタニアが被覆された中空シリカ粒子を得た。この前駆体溶液の加水分解反応を制御するために、 $[H_2O]/[Ti]$ 比や反応温度の変化が中空シリカ粒子上に形成されるチタニア相に与える影響について調査した。

合成した複合粒子の EDS 分析結果を表2に示す。検出された Ti の重量%は、WT_{0.7}, WT_{2.2}, WT_{4.5} の順に6.78%, 7.06%, 28.13%であり、添加水量の増加とともにチタニアの生成が促進されていることが分かる。しかし、WT_{9.0} の SEM 像には、10 nm オーダーのチタニア微粒子がミクロンオーダーの凝集粒子の存在が認められた。 $[H_2O]/[Ti]=9.0$ の条件は、チタニアの加水分解反応が過剰に促進され、シリカシェル外でも反応が進行したと考えられる。さらに EDS 分析結果から、チタニアシェル厚を推測した。中空粒子の空洞部の直径が500 nm, シリカシェル厚が10 nm と仮定し、シリカシェルにチタニアが均一にコーティングされたとすると、WT_{0.7}, WT_{2.2}, WT_{4.5} のチタニアシェル厚は0.4 nm, 0.4 nm, 2.1 nm と計算された。 $[H_2O]/$

表1 蒸留水添加量の影響を評価するためのチタニア被覆条件

	TBOT [ml]	Acetic acid [ml]	1-butanol For TBOT/hollow [ml]	Hollow particle [g]	Distilled water 1 st /2 nd [ml]	Molar ratio of [H ₂ O]/[Ti]
(a) WT _{0.7}	15.8	4.2	24.0/48.0	0.26	0/0.62	0.7
(b) WT _{2.2}					0.62/1.25	2.2
(c) WT _{4.5}					1.25/2.5	4.5
(d) WT _{9.0}					2.5/5.0	9.0

空粒子が得られるため、形状制御が行いやすいという利点がある。②のテンプレート表面へのシェルの構築を行うにあたって、テンプレート表面は、構築するシェルの成分を引き寄せられる状態であることが不可欠である。シリカシェルを構築する場合であれば、テンプレート表面で選択的にシランカップリング剤の重合を起こしたいため、テンプレートの表面電位をプラスにする必要がある。

上記の通り、テンプレート法ではテンプレート形状に即した中空粒子を得られるため、精密な形状制御や安定した供給にはテンプレートフリー法よりも適している。しかし、中空構造を得るにはテンプレートを除去する必要があるため、エネルギーやコスト、環境保全の面での問題も存在する。以下に、自己テンプレート、有機粒子テンプレート、無機粒子テンプレート、生物テンプレート、エマルジョンテンプレート、気体粒子テンプレート法それぞれについて概観する。

(1) 自己テンプレート法

自己テンプレート法とは、粒子の内部のみを溶解させ中空粒子を得る手法である。Hah らは、酸性触媒を用いてトリメトキシフェニルシランのゾル-ゲル反応を促進し、疎なシリカ粒子を作製した⁷⁾。作製したシリカ粒子にアンモニアを添加することで、粒子は密なシェルと疎な内部の二層構造になり、内部層が外側のシリカシェルに縮合されることで中空粒子を得ることに成功した。

(2) 有機粒子テンプレート法

有機粒子テンプレート法は、有機物 (C, H, O, N, P) から構成された粒子をテンプレートに用いて中空粒子を合成する手法である。図3に有機粒子テンプレート法の主な流れを概観する。

Caruso らは、ポリスチレン (PS) をテンプレートに用いて中空シリカ粒子の合成を行った⁸⁾。本手法ではマイナス電位を有する PS 上に、同じくマイナス電位を有するシリカ微粒子を吸着させるために、ポリマー (PDADMAC) を用いて二段階吸着を行った。得られたコアシェル粒子を 500℃ で燃焼することで PS とポリマーを取り除き、720~1,000 nm 程度の中空シリカ粒子を得ることに成功した。また、有機溶媒処理によって選択的に PS のみを溶解させることでポリマー/シリカ複合中空粒子の作製にも成功している。Schneider らは、再利用可能なテンプレートとしてポリ乳酸粒子をテンプレートに用いた中空シリカ粒子合成手法を報告した⁹⁾。先ほどと同様に、コア表面がマイナスの電荷を有しているため、アミン基を有する APTS を投入することでコア表面にシリカシェルを予備構築させた後に TEOS を投入するという方法を用いて、シ

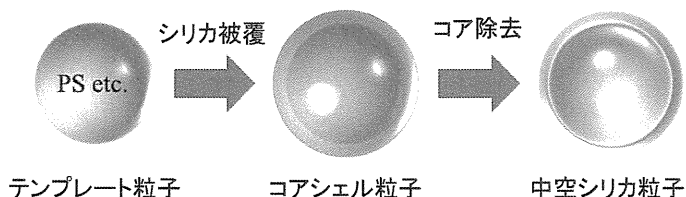


図3 有機粒子テンプレート法の流れ