

無機テンプレート法によるシリカナノ中空粒子の迅速合成

高井千加・石野尊弘・白井 孝・藤 正督

名古屋工業大学先進セラミックス研究センター
〒 507-0033 岐阜県多治見市本町 3 丁目 101-1

Rapid Synthesis of Hollow Silica Nanoparticles by Inorganic Template Method

Chika Takai, Takahiro Ishino, Takashi Shirai, Masayoshi Fuji

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
3-101-1 Honmachi, Tajimi, Gifu 507-0033, JAPAN

This article in Japanese reviews our recent paper, "Rapid and high yield synthesis of hollow silica nanoparticles using an NH_4F catalyst", published in *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 446, 46–49, (2014) by C. Takai, T. Ishino, M. Fuji and T. Shirai. The rapid synthesis of hollow silica nanoparticles based on the CaCO_3 template method is proposed. Typically, it contains two steps for the silica coating on a CaCO_3 template by a sol-gel reaction and template removal by a dilute acid solution. To promote the conversion of tetraethoxysilane (TEOS) to a silica shell on the CaCO_3 template, the effects of fluoride catalysts on the TEOS consumption rate during the silica coating were investigated using energy dispersive spectroscopy (EDS). The TEOS consumption rate of the NH_4F -catalyzed system reached 100% within 15 min while the conventional NH_4OH system took 120 min to consume the TEOS. The obtained samples using the NH_4F system for 15 min showed a uniform hollow structure with a thin silica shell. For the KF system as the other fluoride catalyst, the TEOS consumption rate did not reach 100% even after 120 min. When the polystyrene (PS) template was used with the NH_4F system, dense silica particles were formed as well as hollow structures. Based on these results, a rapid and high yield of hollow silica nanoparticles can be achieved by not only F^- , but also NH_4^+ using the CaCO_3 template method.

Keywords: Silica nanoparticle, CaCO_3 template method, Rapid synthesis

1. はじめに

本解説は、著者らが *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 446, 46–49, (2014) に投稿した学術論文を基に和文解説としたものである¹⁾。

今日では、省エネルギー、環境に配慮し、合成プロセスの構築も含めた材料開発が必要となっている。ナノサイズの孔をもつ中空粒子は、そのユニークな構造から、断熱性、絶縁性、高比表面積、物質内包能、光学特性など様々な機能性を有することが期待できる。

これまでに、シリカシェルからなる中空粒子の高い可視光透過性および断熱性を生かした透明断熱フィルムを開発した²⁾。複合フィルムは熱伝導率が樹脂フィルムの約 1/10 であることを示し、中空粒子を複合化することにより飛躍的に断熱性が向上することがわかっている。また、中空構造の絶縁性を生かした防食塗料の開発も行ってきた³⁾。アルミニウム板上に膜厚約 $15\mu\text{m}$ の薄さで 240 時間後も表面腐食痕がまったく見られず非常に優れた防食性能を示し、従来のクロム処理に代替可能であるといえる。塗膜厚も従来の 10 分の 1 程度でよく、

塗料使用量の大幅な削減ができ、環境への負荷を低減できるという多くのアドバンテージがある。また開発当初は予想し得なかった滑り止め機能を持つ塗料は、五輪公式バレーボール球として採用された。

これらの高機能発現のポイントは、ナノ中空粒子のシェル内部空間が外部空間と遮蔽されていること、各々の機能性に合ったナノ構造の設計が必要となる。本稿では、このようなナノ中空粒子の合成法を概観し、著者らが開発した無機テンプレート法を基にした迅速合成法を報告する。

2. ナノ中空粒子の合成法

ナノ中空粒子の合成は、主にテンプレート法が用いられる。テンプレート粒子表面に、シェル材をコーティング後、テンプレートを化学的な処理で除去することで中空構造を得る。ポリスチレンビーズをテンプレートとした有機ビーズテンプレート法⁴⁾は、粒子サイズの制御が容易で狭い粒度分布を得ることができるが、一方でテンプレート除去に大量の有機溶剤や燃焼ガスが発生するため環境負荷への影響が懸念される。これらの課題を解

決できる合成法が無機粒子テンプレート法である⁵⁾。炭酸カルシウムをテンプレートとする場合、希釈酸水溶液中でテンプレートを溶解除去できる上、廃酸溶液を炭酸カルシウム粒子の合成に再利用することが可能である。特に炭酸カルシウムは球状、立方体状など結晶形に則った様々な形状で合成することが可能であり、これらの形状を模倣した中空粒子の合成が可能であることも本手法の特徴の一つである⁶⁾。

著者らはこれまでに、本手法をもとに冒頭で紹介したナノ中空構造の設計を行ってきた。CaCO₃ はナノサイズで粒子径制御することが可能である。したがって、中空粒子の形状に加えて、径も自由に制御することができる。シェルはシリカ源であるアルコキシドのゾルゲル反応からなるシリカコーティング層である。温度や添加量など様々なゾルゲル反応条件を最適化することによってシリカシェルの微細構造を設計することも可能である。無機テンプレート法で合成したシリカシェルは、テンプレート除去の際に発生する二酸化炭素が通過できるくらいの超微細なマイクロ孔が開いていることがわかっている⁶⁾。例えば、反応溶液の pH と反応時間を適切に組み合わせることによって、シリカシェルのみかけ密度を 1.4-2.2 g/cm³ 間で制御できることや⁷⁾、界面活性剤のミセル形成能を利用し、メソ孔を持つ中空粒子の合成法も報告している⁸⁾。シェルにナノサイズの大きな孔を形成させることも可能である。スケルトン構造と命名したが、キュービク状の 12 本のシリカフレームのみからなるユニークな構造で、反応溶媒の極性や CaCO₃ 表面被覆剤の組み合わせにより形成させることができる⁹⁾。

このように、無機テンプレート法を用いて所望の機能性に特化したナノ中空粒子の合成が可能である。水酸化アンモニウム (NH₄OH) は、シリカ源であるシリコンアルコキシド (TEOS) のゾルゲル反応触媒としてよく用いられている。無機テンプレート法において、シリカシェル厚、細孔径、みかけ密度を設計するためには、ゾルゲル反応条件として反応温度、触媒量、反応時間などを最適化する必要がある。TEOS は比較的高価な試薬であり、反応液中に添加した TEOS がシリカシェルへすべて転化することが望ましい。そのために NH₄OH 触媒添加量や反応時間を増加させても、CaCO₃ テンプレート表面へのシリカコーティングよりも、反応液中でシリカ中実粒子の生成が促進されてしまう。そのため、TEOS の加水分解、縮合反応が、CaCO₃ テンプレート表面で選択的に起こるような触媒の選択が必要となる。

3. 中空粒子迅速合成技術の提案

これまでに、ゾルゲル反応触媒として様々な酸、塩基触媒が用いられてきた。フッ素イオンは、その原子半径の小ささから、TEOS の Si へ求核攻撃しやすく、TEOS の加水分解反応を促進することが知られている。

Pope ら¹⁰⁾は、フッ素系触媒であるフッ化水素 (HF)、フッ化カリウム (KF) が NH₄OH と比較して TEOS の加水分解、縮合反応を飛躍的に促進することを報告した。具体的には、HF、KF、NH₄OH 系においてシリカゲルが生成するまでの時間が 6 分、12 時間、1000 時間であった。他にも、フッ化アンモニウム (NH₄F)、フッ化ナトリウム (NaF) などの触媒がゾルゲル反応を促進させることが報告されている¹¹⁾。

本研究では、CaCO₃ テンプレートが溶解しない塩基触媒に限定して KF や NH₄F を選択し、各触媒系における TEOS のシリカへの転化率を元素分析 (EDS) により評価した。従来用いられてきた NH₄OH と、フッ素系触媒である KF や NH₄F 系を比較することで、アンモニウムイオン (NH₄⁺) や F⁻ が、CaCO₃ テンプレート表面におけるシリカコーティングに与える影響について調べた。

ナノ中空粒子は CaCO₃ ナノ粒子をテンプレートとし、エタノール (EtOH) 分散液を調製後、TEOS、各触媒、蒸留水を加え、所定時間振盪機で反応後、コアシェル粒子を得た。希釈塩酸水溶液中で CaCO₃ テンプレートを除去後、洗浄、乾燥して中空粒子を得た。TEOS のシリカへの転化率は、TEOS 消費率として CaCO₃ テンプレート存在下、不在下の両方で評価した。TEOS/EtOH/NH₄OH/H₂O の混合溶液と、これに CaCO₃ 粒子を添加した分散液を調製し、振盪機で所定時間反応後、素早く各液の上澄みを、シリンジフィルターを通して採取した。上澄みに含まれる Si 量 (= 未反応 TEOS 量) をエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) により評価し、各反応時間における TEOS 消費率を算出した。

Fig. 1 に、CaCO₃ 不在下、存在下の NH₄OH 触媒系における TEOS 消費率を、反応時間 (0 分 ~ 120 分) ごとにプロットした。CaCO₃ 不在下、存在下、どちらの TEOS 消費率も、反応時間 60 分以内に急激に増加し 80% に到達し、その後緩やかに上昇し、120 分ではほぼ 100% に達した。60 分以内に見られた急激な消費率の

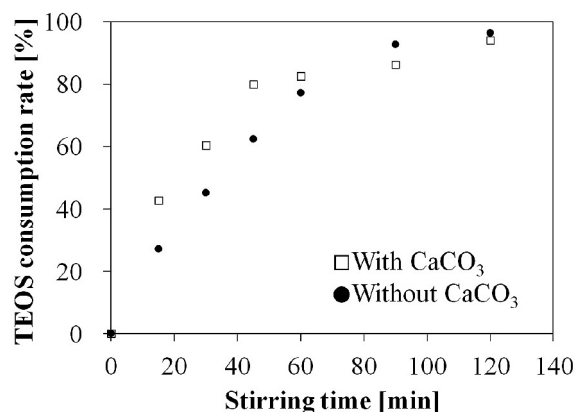


Fig. 1. TEOS consumption rate of NH₄OH catalyzed system (a) with and (b) without CaCO₃ as a function of stirring time¹⁾

増加は、 CaCO_3 が存在するほうがより速いこともわかる。

NH_4OH と TEOS を $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ 液に添加すると、 NH_4^+ と TEOS のエトキシ (OEt) 基の静電的相互作用により引き合うため、 NH_4^+ が TEOS 分子の周辺に集まる。 NH_4OH 濃度が十分であるとき、 OH^- が TEOS の Si を求核攻撃し、OEt 基を OH 基に置き換える。その後、他の 3 つの OEt 基も次々に加水分解され、反応液中の OH^- 濃度が減少する。それゆえ、時間経過とともに加水分解速度は減少する。 CaCO_3 が反応液中に存在したことによって TEOS 加水分解速度の増加が見られたのは、 NH_4^+ または OH^- の存在により CaCO_3 表面で選択的に TEOS 加水分解が起こったのではないかと推察される。

そこで、 OH^- の代わりに F⁻ を有する NH_4F 触媒系について同様に TEOS 消費率を評価した。Fig. 2 は、 CaCO_3 不在、存在下、 NH_4F 触媒系における TEOS 消費率を反応時間 0 ~ 90 分間でプロットしたものである。Fig. 1 の NH_4OH 触媒系と比較して、 NH_4F 触媒系では TEOS 消費率が短時間で飛躍的に増加したことがわかる。特に、 CaCO_3 不在下では、反応時間 5 分で TEOS 消費率が 100% に達した。 CaCO_3 存在下でも、15 分後にすべての TEOS が消費されたことを示した。

NH_4F 触媒系でも、 NH_4^+ が TEOS 分子の周囲に集まり、十分な NH_4^+ 濃度に達すると TEOS 加水分解が開始される。 NH_4OH 系との違いは、 OH^- より原子半径の小さな F⁻ が、より TEOS の Si を求核攻撃しやすいことである。F⁻ が Si を攻撃すると、 $[(\text{OEt})_4\text{-Si-F}]^-$ 中間体を経て、 $(\text{OEt})_3\text{-Si-F}$ が生成する。この化合物は反応液中の水と錯体を形成し、一つの OEt 基が OH 基に置き換わり、最終的にすべての基の加水分解が終了し $\text{Si}(\text{OH})_4$ となる。F⁻ は、加水分解だけでなく $\text{Si}(\text{OH})_4$ 間の縮合反応にも寄与する。したがって、 NH_4F 系の TEOS 消費率は NH_4OH 系よりも飛躍的に早くなる。興味深いこと

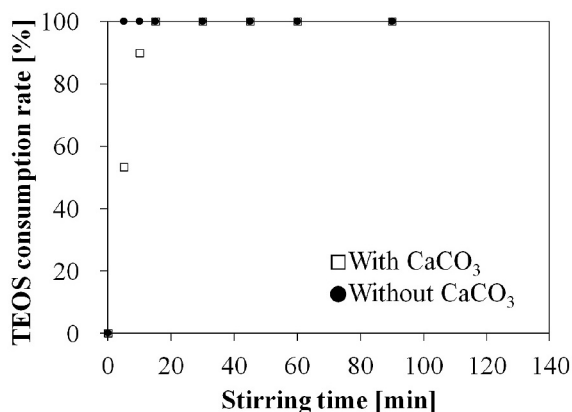


Fig. 2. TEOS consumption rate of NH_4F catalyzed system (a) with and (b) without CaCO_3 as a function of stirring time¹⁾

は、 CaCO_3 が存在しても、反応時間 15 分という短時間で TEOS が消費されることである。それゆえ、 NH_4^+ は CaCO_3 表面に集まりやすく、 TEOS の加水分解を CaCO_3 表面で促進しやすいと考えられる。

NH_4F 系、反応時間 15 分で得られたサンプルの透過電子顕微鏡 (TEM) を Fig. 3 (a) に示す。キュービク状のテンプレート形状を反映した中空粒子が生成していることがわかる。 NH_4OH 系、120 分で得られたサンプルの観察像 (Fig. 3 (b)) と比較すると、シェル厚は約半分 (NH_4F 系 : 7.02 nm、 NH_4OH 系 : 15.12 nm)

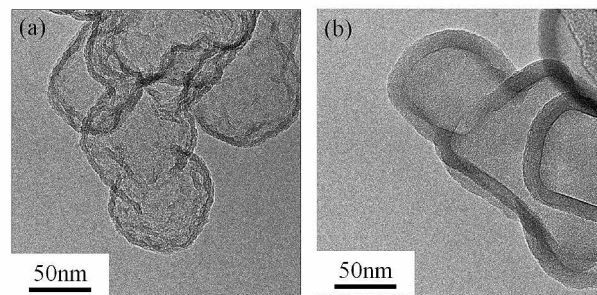


Fig. 3. TEM observations of hollow silica nanoparticles prepared in (a) NH_4F (15 min), (b) NH_4OH (120 min) catalyzed systems¹⁾

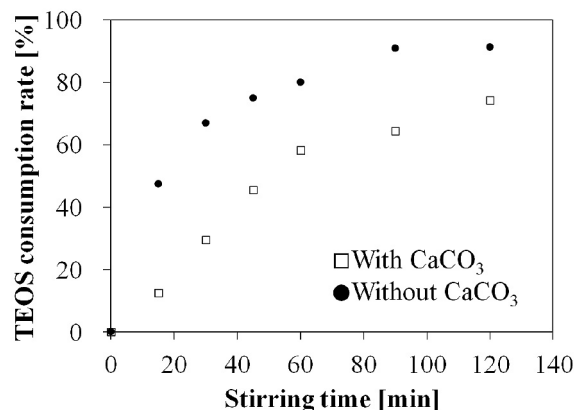


Fig. 4. TEOS consumption rate of KF catalyzed system (a) with and (b) without CaCO_3 as a function of stirring time¹⁾

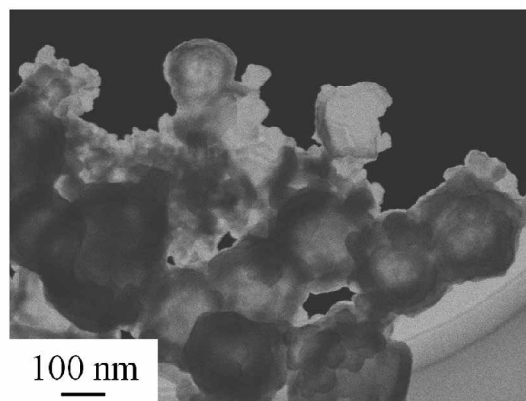


Fig. 5. STEM image of hollow nanoparticles using PS template with NH_4F catalyst for 15 min¹⁾

であり、 NH_4F 系中空粒子のシェルが NH_4OH 系中空粒子よりも凹凸が大きい。二次電子像の観察から、粒子表面に孔は見られなかったことから、シェル表面の凹凸であることがわかる。このような薄く、凹凸のあるシェルが形成する原因は現在調査中である。

フッ素系触媒であるが、 NH_4^+ を持たない KF 触媒についても同様に評価した。Fig. 4 は、 CaCO_3 不在、存在下、 KF 触媒における TEOS 消費率を反応時間 0 分から 120 分間でプロットしたものである。反応時間 30 分後、 CaCO_3 不在下の TEOS 消費率は素早く上昇した。この上昇速度は NH_4OH 系 (Fig. 1) よりも早い。その後、緩やかに上昇を続け、90% に達した。 CaCO_3 存在下では、反応時間 60 分まで上昇した後、緩やかに上昇し 120 分後に 70% に達した。この結果から、 F^- が TEOS の加水分解を促進することは明らかであるが、 CaCO_3 テンプレートが存在する場合はカチオンの選択が重要であることがわかる。

NH_4^+ の反応への寄与について議論する。 CaCO_3 テンプレート表面では、 Ca^{2+} または CO_3^{2-} が存在する。Neagle らは、 CaCO_3 表面の Ca^{2+} サイトは NH_3 分子と弱い相互作用を有することを FT-IR 分析により明らかにした¹²⁾。無機テンプレート法においても、 CaCO_3 表面には NH_4^+ が集まりやすいと推測できる。つまり、 TEOS の加水分解、縮合反応が、 CaCO_3 表面近傍で選択的に起こりやすく、 CaCO_3 表面でシリカコーティングが形成されるということである。これは、 CaCO_3 と NH_4^+ 間の典型的な現象である。例えば CaCO_3 の代わりに、ポリスチレン (PS) 粒子をテンプレートとして中空粒子を合成すると、Fig. 5 の STEM 画像に示すように中空粒子は生成するがシェル構造は均一ではなく、多くのシリカ中実粒子の生成も見られる。これは、 NH_4^+ と PS 表面の相互作用が弱く、 TEOS 加水分解、縮合が PS 表面のみならず反応液中でも起こるためである。

4. おわりに

本稿では、無機テンプレート法をもとに、 NH_4F 触媒を用いることによるナノ中空粒子の迅速合成法を提案した。従来 NH_4OH 触媒を用いる系では 120 分の合成時間を必要としたが、 NH_4F 触媒を用いたことにより 15 分の合成時間で TEOS の消費率が 100% に達することがわかった。 CaCO_3 表面で迅速に、かつ選択的にシリカコーティングを生成させるためには、 CaCO_3 表面と相互作用を持つ NH_4^+ の存在と、ゾルゲル反応を促進させる F^- の存在が必要であることがわかった。

引用文献

- 1) C. Takai, T. Ishino, M. Fuji, T. Shirai, "Rapid and high yield synthesis of hollow silica nanoparticles using an NH_4F catalyst," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 446 46–49 (2014)
- 2) C. Takai, M. Fuji, K. Fujimoto, "Thermal insulation film achieved by hollow silica nanoparticles," *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 49 806-900 (2012)
- 3) 特許第 5186644 号「防食膜および防食塗料」
- 4) F. Caruso, R. A. Caruso, H. Mohwald, "Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templatings," *Science*, 282 1111-1114 (1998)
- 5) M. Fuji, C. Takai, Y. Tarutani, T. Takei, M. Takahashi, "Surface properties of nanosize hollow silica particles on the molecular level," *Advanced Powder Technology*, 18 81-91 (2007)
- 6) M. Fuji, T. Shin, H. Watanabe, T. Takei, "Shape-controlled hollow silica nanoparticles synthesized by an inorganic particle template method," *Advanced Powder Technology*, 23 562-565 (2011)
- 7) C. Takai, H. Watanabe, T. Asai, M. Fuji, "Determine apparent shell density for evaluation of hollow silica nanoparticle," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 404 101-105 (2012)
- 8) R. V. R. Virtudazo, M. Fuji, C. Takai, T. Shirai, "Characterization on the precipitate sample of cetyltrimethylammonium bromide adsorbed onto nanocube CaCO_3 particles from aqueous-ammonia-rich solution," *Journal of Nanoparticle Research*, 14 1304-1315 (2012)
- 9) C. Takai, M. Fuji, K. Fujimoto, "Skeletal silica nanoparticles prepared by control of reaction polarity," *Chemistry Letters*, 40(12) 1346-1348 (2011)
- 10) E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie, "Sol-gel processing of silica.II. The role of the catalyst," *Journal of Non-Crystalline Solids* 87 185-198 (1986)
- 11) D. J. Suh, T. -J. Parck, J. H. Sonn, J. -C. Lim, "Effect of aging on the porous texture of silica aerogels prepared by NH_4OH and NH_4F catalyzed sol-gel process," *Journal of Materials Science Letters*, 18 1473-1475 (1999)
- 12) W. Neagle, C. H. Rochester, "Infrared study of the adsorption of water and ammonia on calcium carbonate," *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, 86 181-183 (1990)