

氏名	レイモンド ヴィ.リベラ ヴィルトゥダゾ RAYMOND V. RIVERA VIRTUDAZO
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第837号
学位授与の日付	平成24年3月23日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF SYNTHESIZED NANO-/MICRO-SIZE POROUS HOLLOW SILICATE PARTICLES (ナノ-/マイクロ-サイズ多孔質シリカ中空粒子の作製と その特性評価)
論文審査委員	主査 教授 藤 正 督 准教授 橋 本 忍 准教授 高 木 幸 治

論文内容の要旨

Hollow silicate particles have been attractive for the past decade especially from the chemist and material scientists because of their low density, large specific area, and high chemical with thermal stability. These unique characteristics can be potential applications as filler, catalysis, separation, controlled release and photonic band gap materials which could be good for various industrial fields especially for nano-science application. So far, a variety of chemical and physical methods have been extensively studied to fabricate hollow silica particles. Such as, template synthesis and double emulsion method are extensively used. Hence, this dissertation only make used of two processes (template and double emulsion method) to fabricate, investigate, develop and innovate an eco-friendly approach in producing nano- and micro-size hollow silicate particles. This research work is particularly followed the principle of Fuji's (CRL, processing group) and Fujiwara's works in fabricating hollow silicate particles by template and double emulsion approach respectively. The study is mainly organized as follows

Chapter 1 introduces brief and general background of inorganic hollow particles especially hollow silicate particles including some conventional techniques and their various applications. Accordingly, established sets of delimitations for an eco-friendly approached in forming and achieving nano- and micro-size hollow silicate particles. Based on this delimitation, the goal of this study was conceptualized.

Chapter 2 describes a facile route in synthesizing nano- and micro-size hollow silicate particles with tunable shell thickness with unique anisotropic hollow shape by employing inorganic particles as template in conjunction via the sol gel method. The inorganic templates used were hydroxyapatite (HAp) nanoparticles (for nano-size hollow) and calcium carbonate (CaCO_3) micro particles (for micro-size hollow) in fabricating hollow silicate particles. The physico-chemical properties of the hollow particles were characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopy (TEM), powder x-ray diffraction (PXR), thermal gravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA) and nitrogen adsorption/desorption analysis. The hollow silicate particles showed relatively stable anisotropic hollow shape with uniform shell wall thickness of silicate layers. In addition, the shell thickness and surface roughness have tendency to increase with the increase concentration of tetraethyl orthosilicate (TEOS) precursor in ethanol solution. As expected, unique anisotropic shape and size of the hollow silicate particles depend on the inorganic template used.

Chapter 3 describes the fabrication of hollow silicate particles with micro, meso and macroporous amorphous silicate shell wall. Here, two processes were used such as double template method for nano-size hollow silicate particles with micro/mesoporous shell wall (NSHPMSs) and double emulsion method for micro-size hollow silicate particles with meso/macroporous shell wall (PHSM). For NSHPMSs, CaCO_3 (nano-size:60 nm) were used as core-template and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) for silicate network template.

While for PHSM, sodium polymethacrylate (water soluble polymer; Na-PA) was added into the aqueous solution of water₁/oil/water₂ (w₁ow₂) emulsion system with controlled parameters (emulsification rotational speed constant, fixed volume ratio and fixed surfactant ratio), modified (set-up) pressurized N₂ filtration and calcinations. Then, controlled hollow silicate microspheres with meso/macroporous shell were successfully prepared

Chapter 4 an initial investigation on the adsorption of cationic (CTAB, cetyltrimethylammonium bromide) from aqueous solution onto nano-cube CaCO₃ particles under alkaline condition was studied. A series of batch experiment were performed to determine the sorption graph of CTAB to nano-cube CaCO₃ particles. The experimental studies were analyzed by TG-DTA weight loss (200°C to 400°C). The experimental data coincide to the reference model of typical adsorption isotherm of surfactant on solid oxide surfaces.

Chapter 5 investigates the fabrication of stable hollow calcia-silicate nanoparticles by template ammonia-hydrothermal approached using CaCO₃ nano-size particles as core-template. This simple process for the formation of a unique hollow calcium silicate (< 100 nm) nano-size particles, which was successfully prepared via the hydrolysis and condensation of tetraethylorthosilicate (TEOS), ammonia water (NH₄OH) and inorganic calcium silicate (CaCO₃) as template and then ammonia-hydrothermally treated. To understand the formation of hollow calcia-silicate nanoparticles the temperature reaction was varied at room temperature (RT), 90 and 120 °C. Then each reaction temperature was varied in aging time for 3 h, 9 h, 24 h and 10 d. This approached for the formation of new nano-size hollow calcium-silicates particles can be a good alternative for the application on nano-bioactive materials.

Finally, Chapter 6 furnishes the overall concluding remarks of the present work and the future directions for research. The technique presented in this study provides a good foundation for the various future applications of the hollow silicate particles especially for template and double emulsion approached.

論文審査結果の要旨

この十年間、シリカ中空粒子には強い関心が集まっている。これは、シリカ中空粒子が低密度、高比表面積、高い化学的安定性等の様々な特性をもつためである。これらのユニークな特性を活かし、フィルターや触媒、分離材、フォトニックバンドギャップ材といった幅広い分野への応用が期待されている。また、その合成法には様々な手法が用いられ、特にテンプレート法やダブルエマルジョン法が広く利用されている。本論文では、それら2つの手法を応用し、環境への負荷を抑えたナノ/マイクロサイズシリカ中空粒子の合成法について検討を行っている。本論文の構成を以下に説明する。

第1章では、無機中空粒子、特にシリカ中空粒子に関する従来の技術や応用などを概説している。そして、ナノ/マイクロサイズシリカ中空粒子の合成における低環境負荷な手法の必要性を述べ、本論文の目的を設定している。

第2章では、無機粒子をテンプレートとした異形状でシェル厚みを制御できるナノ/マイクロサイズシリカ中空粒子の簡便な合成法について報告している。テンプレートには水酸化アパタイト(HAp)ナノ粒子および炭酸カルシウム(CaCO_3)マイクロ粒子を使用し、前者はナノサイズシリカ中空粒子を合成する場合、後者はマイクロサイズシリカ中空粒子を合成する場合にそれぞれ用いている。合成した中空粒子の特性は、走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、粉末X線回折装置(PXRD)、示差熱・熱重量同時測定装置(TG-DTA)および窒素吸脱着量測定装置によって評価を行っている。結果として、得られたシリカ中空粒子は、比較的安定した異形状を持ち、シェル厚みが均一であった。また、シリカの前駆体であるオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)の濃度を増加させるとシェルの厚みや粗さが増すことを明らかとしている。そして、シリカ中空粒子の形状やサイズはテンプレートである無機粒子に依存することが示唆されている。

第3章では、シェル内にマイクロ、メソおよびマクロ孔を有するシリカ中空粒子の合成について報告している。本章では、マイクロ/メソポーラスシェルから成るナノサイズシリカ中空粒子(NSHPMSs)をダブルテンプレート法、メソ/マクロポーラスシェルから成るシリカ中空粒子(PHSM)はダブルエマルジョン法によって合成している。NSHPMSsの合成において、 CaCO_3 ナノ粒子をコアテンプレートとして、臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)をマイクロ/メソ孔のテンプレートとして使用している。PHSMは、初めに水溶性高分子のポリメタクリル酸ナトリウム(Na-PA)をW/O/Wエマルジョン系の水溶液に添加し、その後、固液分離と熱処理を行う事で合成されている。

第4章では、 CaCO_3 粒子上へのカチオン(CTAB)の吸着特性の調査について報告している。CTABを吸着させた CaCO_3 粒子を作製後、その吸着量をTG-DTA測定による重量減少量(200-400℃)より算出する事で評価している。得られた吸着等温線は、固体酸化物表面への界面活性剤の典型的な吸着特性と良く一致していた。

第5章では、テンプレート法と水熱反応を利用したナノケイ酸カルシウム中空粒子の合成について報告している。本章での手法は、テンプレートの CaCO_3 粒子にTEOS、アンモニア水を使った加水分解縮重合反応によりシリカをコーティングし、その後、水熱反応を行うという簡便なプロセスである。中空粒子の形成メカニズムを明らかにするため、水熱反応時の温度と熟成時間を変化させ、粒子形態への影響についての調査を行っている。(反応温度は室温、90℃、120℃とし、熟成時間は3、9、24時間、10日間としている。)本手法により得られた中空粒子は生体活性材料の代替材料としての応用に期待が出来ると考える。

終章の第6章では、本論文の結論と将来の研究動向について報告している。本論文で報告されている知見及び技術は、テンプレート法及びダブルエマルジョン法を用いたシリカ中空粒子の合成において様々な分野で応用する上で役立つことを期待している。

以上の様に、本論文はテンプレート法及びダブルエマルジョン法を応用し、環境への負荷を抑えたナノ/マイクロサイズシリカ中空粒子の合成法について詳細に検討しており、学術的意義および工業生産への貢献も大変高い。従って、本論文は博士(工学)に値するものと判断した。