

PAA/NH₄OH エマルジョンテンプレート法を用いた 中空シリカ粒子の作製

中島佑樹・高井千加・Hadi Razavi-Khsoroshahi・藤 正督

名古屋工業大学先進セラミックス研究センター
〒507-0003 岐阜県多治見市本町3丁目101-1 クリスタルプラザ4階

Preparation of Hollow Silica Nanoparticles by PAA/NH₄OH Emulsion Template Method

Yuki Nakashima, Chika Takai, Hadi Razavi-Khsoroshahi, Masayoshi Fuji

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
3-101-1, Honmachi, Tajimi, Gifu 507-0003, JAPAN

Abstract: Hollow silica nanoparticles (HSNPs) are consisted of silica shell and inner cavity. The HSNPs have a lot of advantages; low density, low thermal conductivity, material contain property, etc. As the eco-friendly synthesis method for HSNPs, there is the polyacrylic acid / ammonium (PAA/NH₄OH) emulsion method. However, the method is required longer reaction time (> 14 hours), and the obtained HSNPs are polydispersed. Therefore, in this study, the effect of the catalyst for sol-gel reaction, molecular weight of PAA, and PAA concentration were investigated for synthesizing the uniformed HSNPs at the shorter reaction time. The 20 nm HSNPs could be synthesized at short time using the high molecular weight of PAA solution or low PAA concentration solution.

Keywords: Hollow silica nanoparticles, Emulsion method

1. 緒言

中空シリカ粒子は、シリカシェルと内部の空洞（空気など）で構成される風船状の固体/気体コンポジット粒子である。この特異的な構造から中実粒子（従来の粒子）と比較し、高比表面積、低見かけ密度、低熱伝導性、低誘電性、光高透過性、物質内包性などの優れた特性を有している [1, 2]。

中空粒子の作製手法は、鋳型を使用するテンプレート法、鋳型を使用しないテンプレートフリー法に分類される。Table 1 に中空シリカ粒子の合成手法を示す。テンプレートフリー法は、テンプレートとして粒子などを用いない手法であり、熱噴霧法 [3-5] や静電微粒化法 [6-8] に細分化される。この手法では、溶液を噴霧し微細な液滴を形成した後、液滴表面で反応、または粒子の凝集を促進させることで中空粒子を合成する手法である。この手法では、微細な液滴を形成し噴霧することで大量の中空粒子合成が可能であるとともに、テンプレート除去工程が不要であるため、工業的に利用可能な手法である。しかしながら、テンプレートを使用しないため、粒子形状の制御が困難であり、得られる粒子は粒径が不均一である。テンプレート法は、

テンプレートとして粒子 [9-13] やエマルジョン [14, 15]、気泡 [16] を用いる手法である。テンプレート法の模式図を Fig. 1 に示す。最初にテンプレートを溶液中に分散させる。その後、テンプレートの表面電荷がプラスとなるように改質をする。プラスに改質したテンプレート上に静電相互作用により加水分解されたテトラエチルオルソシリケート (TEOS) を堆積させる。堆積した TEOS が縮合重合することにより、テンプレート上にシリカシェルが構築される。最後に、熱、化学的処理により、テンプレートを除去することで中空粒子が得られる。この手法では、使用するテンプレートにより、有機・無機粒子、生物、エマルジョン、バブルテンプレート法と細分化される。テンプレート法では、テンプレートを用いるため、粒子形状の制御性に優れており、シェル厚、シェル内細孔などの制御も容易である。しかしながら、テンプレート除去において副生性物が形成されるため、環境高負荷な手法である。

環境低負荷なテンプレート法として、Yuらの報告したポリアクリル酸/アンモニア (PAA/NH₄OH) エマルジョンテンプレート法がある (Fig. 2) [17]。この手法では、PAA のカルボキシル基 (-COOH) にアンモニア

Table 1 List of synthesis method for the hollow particles

	Method	Size Control	Byproducts	Surface Modification	Reaction Time
Non-Template	Spray Pyrolysis	×	×	Unnecessary	Short
	Electrostatic Atomization	×	×	Unnecessary	Short
Template	Organic bead	○	CO ₂ gas, Organic solvent	Necessary	Short
	Inorganic bead	○	Acid or Base solvent	Necessary	Short
	Bio	○	CO ₂ gas	Unnecessary	Long
	Emulsion	×	CO ₂ gas (Little)	Unnecessary	Long
	Bubble	×	×	Unnecessary	Long
Self		○	Base solvent	Unnecessary	Long

イオン (NH₄⁺) を作用させることで、溶液の極性を増大させている。その結果、エタノールに可溶である PAA が不溶化し中空シリカ粒子のテンプレートとして作用可能となる。また、エタノールには不溶であるが水には可溶であるため、テンプレートの除去が水洗浄で可能であり、環境低負荷な手法である。また、水でテンプレートを除去する際に塩を形成しないため、中空シリカ粒子の過大な凝集を抑制することができる。ここで、この合成手法では、NH₄OH は PAA の対イオンとしてのみでなく、TEOS の触媒としても作用している。NH₄OH はエタノール中には存在せず、テンプレート内部、表面にのみ存在している。したがって、TEOS の加水分解はテンプレートの表面のみで生じるため、テンプレートの改質が不要である。以上のように、PAA/NH₄OH エマルジョンテンプレート法は、環境低負荷な手法である。しかしながら、テンプレートとしてエマルジョンを用いているため、テンプレートが不安定であり

得られる中空シリカ粒子は粒径が不均一となってしまう。さらに、テンプレート表面の運動性が高いため、シリカシェルが形成しづらく、Yu らの報告では 14 時間の合成時間を要する。

以上より、本稿では PAA/NH₄OH エマルジョンテンプレート法を用いた短時間での中空シリカ粒子合成、および粒子形状制御、特にナノサイズでの均一中空シリカ粒子の合成を目的とし実験を行った。

2. 触媒の検討 [18]

前述したように PAA とアンモニアが作用し PAA が溶液中で安定化されるとともに、テンプレート表面に存在するアンモニアが触媒として作用することで中空シリカ粒子が得られる。PAA との作用はカチオン性のイオンであれば可能であり、アルカリ性、酸性であれば TEOS の触媒として作用可能である。したがって、本項では、PAA の対イオン、および触媒としてアミン化合

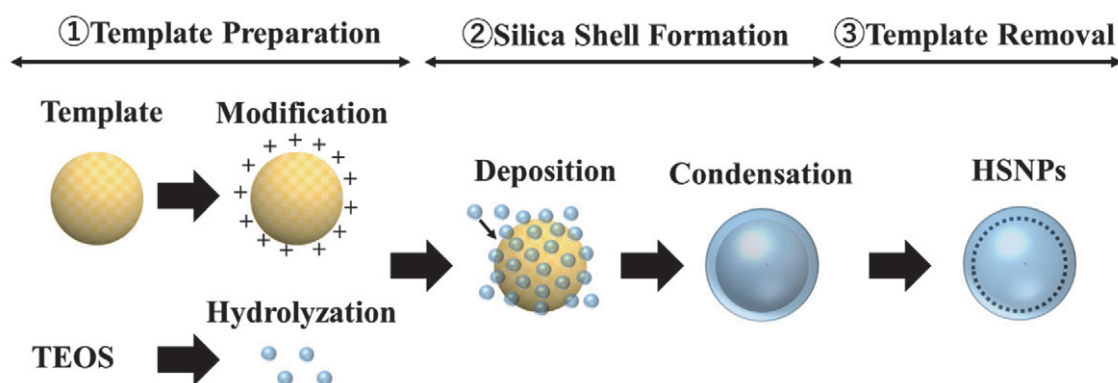
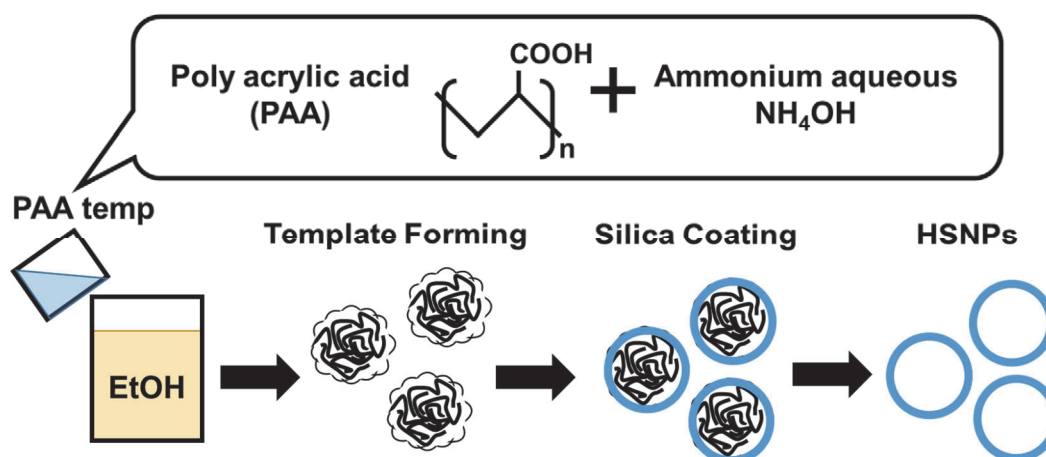


Fig. 1 Synthesis mechanism of template method for HSNPs

Fig. 2 Synthesis mechanism of PAA/NH₄OH emulsion template method for HSNPs

物を検討した。

アミン化合物としてエチレンジアミン (EDA)、ジエチレントリアミン (DETA)、トリエチレンテトラミン (TETA) を使用した。使用したアミン化合物を Fig. 3 に示す。各々の化合物では、一分子当たりのアミン基数が異なっている。アミン基は、PAA と相互作用することが可能であるため、一分子当たりの架橋点は EDA、DETA、TETA の順に増加し、PAA テンプレートが安定化すると考えられる。

0.12g の PAA を所定濃度に調整した 2ml のアミン水溶液と混合し、テンプレート水溶液を作製した。作製したテンプレート水溶液 2ml を 35ml のエタノールに添加し PAA テンプレートを形成した。その後、シリカシェルの基となる TEOS 2ml を 20 μ L/min で添加し、PAA テンプレート上にシリカシェルを構築した。得られた粒子をエタノール、および水で洗浄することで中空シリカ粒子を得た。

Fig. 4 にアミン化合物を用いて 6 時間で作製された中空シリカ粒子の STEM 像を示す。すべての条件で中空シリカ粒子の形成が確認されたが、得られた粒子は粒子径が 100nm を中心とした不均一な中空シリカ粒子であった。したがって、アミン基の架橋形成は、中空シリカ粒子の形状に影響を与えていないと考えられる。各時間における中空構造を評価することで、シリカシェルの形成速度の評価を行った。その結果、アンモニアを用いた系では、6 時間の反応時間が必要であったのに対して、EDA、DETA、TETA では、2 時間でシリカシェル形成が確認された。

本実験における PAA テンプレートは、正電荷を有するアミン化合物、および負電荷を有する PAA から構成されている。したがって、PAA テンプレートの表面電位を評価した際、表面電位が高いほど TEOS の触媒として作用するアミン化合物量が PAA テンプレートの表面に多く存在することを示している。また、本実験系では、PAA テンプレート内部は水性、反応溶媒 (エタノール) は油性である。したがって、表面のアミン化合物量は各化合物の親水性、親油性に依存すると考えられる。PAA テンプレートのエタノール中での表面電位、および各化合物の親水性 / 親油性の指標である log Pow を Table 2 に示す。各テンプレートの表面電位は、EDA、DETA、TETA、NH₄OH の順に減少しており、その順にテンプレート表面の触媒量が減少していることが示された。また、log Pow から EDA が最も親油性が高く、TETA が低いことが示された。したがって、表面の触媒量は用いる触媒の親油性に依存し、親油性が高いほどテンプレート表面に多くの触媒が存在することが示された。

以上より、PAA/NH₄OH エマルジョンテンプレート法における、触媒として親油性の高いものが有用であることが示された。

3. PAA 分子量の検討 [20]

PAA/NH₄OH エマルジョンテンプレート法では、用いるテンプレートが不安定であるため、得られる中空シリカ粒子が多分布となることが問題である。高分子の特性は、分子量の大きさにより大きく変化し、分子量の増大ともなると、高分子水溶液の粘性が大きく向上する

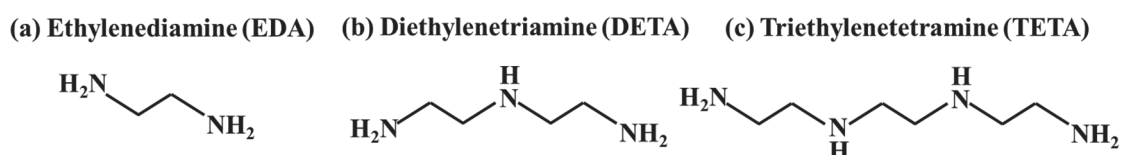


Fig. 3 Molecular structure of used amines

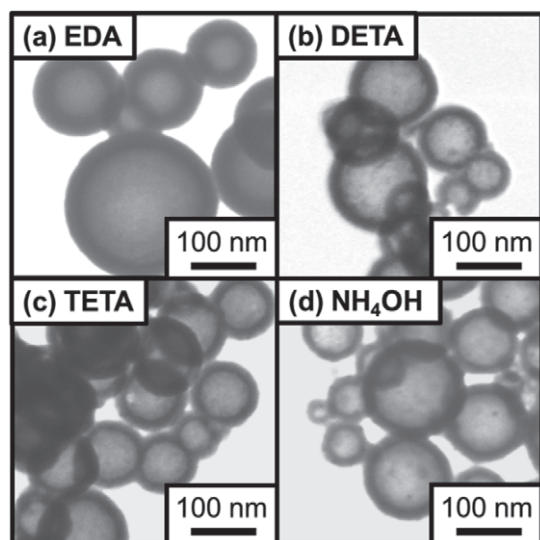


Fig. 4 STEM images of prepared HSNNPs using (a) EDA, (b) DETA, (c) TETA, and (d) NH₄OH as the catalyst, respectively

Table 2 Zeta potential of PAA/amine template, and log Pow of each amine [19]

Sample	Zeta Potential / mV	log Pow
(a) EDA	-2.8	-1.2
(b) DETA	-24.1	-1.3
(c) TETA	-36.5	-1.4 ~ -1.66
(d) NH ₄ OH	-58.6	-

ことが知られている [21]。そこで、本項では微細中空シリカ粒子の作製を目的として、PAA の分子量を増大させることで、テンプレート溶液の粘度を上昇させ、PAA テンプレートの安定化を試みた。

分子量 5,000、25,000、50,000、および 250,000 の PAA を用いて、中空シリカ粒子を作製した。中空シリカ粒子の作製は、前項の実験手法と同様の手順で行った。

各分子量の PAA を用いて作製されたテンプレート溶液の粘度を Table 3 に示す。テンプレート溶液の粘度は、分子量の増加にともない上昇した。したがって、PAA 分子量の増大にともない、PAA テンプレートが安定化すると考えられる。

各分子量の PAA を用いて作製された中空シリカ粒子の STEM 像を示す。分子量 250,000 の PAA をテンプレートとして使用した際、テンプレート溶液滴下直後に PAA の凝集体と考えられる白い沈殿物が形成し、中空シリカ粒子は得られなかった。これは、Table 3 より、PAA_{250,000} では、477mPa・s と非常に高い粘度を示したため、PAA 同士が絡まりやすく凝集沈殿したと考えられる。分子量 5,000 の PAA を用いた際、20-300nm の多分布な中空シリカ粒子が得られた。

Table 3 Prepared template solution viscosity using PAA molecular weight of (a) 5,000, (b) 25,000, (c) 50,000, and (d) 250,000

Sample	Viscosity / mPa・s
(a) PAA _{5,000}	2.1
(b) PAA _{25,000}	8.6
(c) PAA _{50,000}	14.7
(d) PAA _{250,000}	477.0

一方、分子量 50,000 の PAA を用いた際、均一な 20nm の中空シリカ粒子が得られた。したがって、分子量の増大にともない、得られる中空シリカ粒子が微細化かつ均一化していることが示された。本手法において、PAA テンプレートがエタノール中に滴下された後、PAA テンプレートの分散、PAA テンプレートの合一、そして安定化を伴いテンプレートとして機能する。テンプレートの安定化は、エタノール中における PAA テンプレート表面での PAA の濃縮であり、PAA の分子量増大により PAA 鎖同士の絡まりが増大し、濃縮しやすくなると考えられる。したがって、PAA の分子量を上昇させることで、PAA テンプレート同士の合一前にテンプレートが安定化し、微細かつ均一な中空シリカ粒子が得られたと考えられる。

4. PAA 濃度の検討 [22]

本項では、微細な中空シリカ粒子の合成を目的とし、PAA 濃度の中空シリカ粒子形状に与える影響を調査した。テンプレート内の PAA 濃度を調査するため、0.03-0.21g の PAA をアンモニア水 2ml と混合し、テンプレ

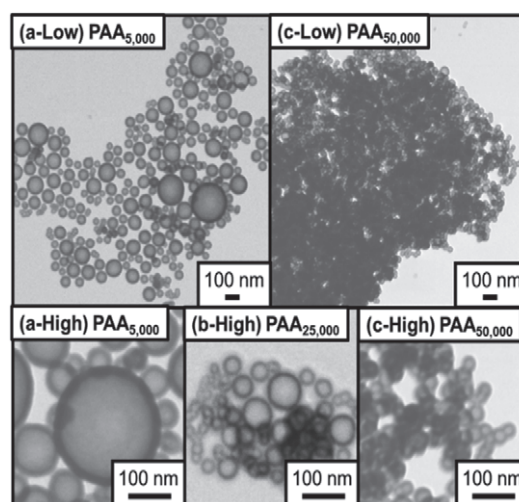


Fig. 5 STEM images of prepared HSNNPs using PAA molecular weight (a) 5,000, (b) 25,000, (c) 50,000, respectively. (Low: low magnification, High: high magnification)

ト溶液を作製した。中空シリカ粒子は、前項と同様の手法を用いて合成した。

PAA 濃度の異なるテンプレート溶液を用いて作製されたテンプレートの粒度分布を Fig. 6 に示す。0.03g の PAA を用いた際、平均粒子径が 20nm、0.21g では 300nm であった。したがって、PAA 濃度の上昇にともなう、得られるテンプレートが肥大化していることが示された。

PAA 濃度の異なるテンプレート溶液を用いて作製された中空シリカ粒子の STEM 像を Fig. 7 に示す。0.03g の PAA を用いた際、20nm 程度の均一な中空シリカ粒子がえられ、0.09g の PAA では、20-50nm 程度の中空シリカ粒子が得られた。PAA 濃度が上昇し、0.15g では 100-300nm 程度の中空シリカ粒子が得られた。0.21g の PAA では、中空シリカ粒子とともに、中実粒子が観測された。本手法では、アンモニアと相互作用した PAA がエタノールに不溶化することで、テンプレートとして機能している。したがって、PAA 濃度が低い場合は、PAA に対してアンモニア量が多く、大部分の PAA がアンモニアと相互作用している。一方、PAA 濃度が高い場合は、PAA に対してアンモニア量が少なく、アンモニアと相互作用していない PAA が多く存在すると考えられる。その結果、エタノールに対する不溶化の程度が弱くなり、一部の PAA やアンモニアがエタノール中に溶解し、TEOS の触媒として作用することで、中実シリカ粒子が形成したと考えられる。一方、低濃度の PAA の場合は、エタノールに対するテンプレートの不溶化が上昇することで、テンプレートが合一前に安定化し微細かつ均一な中空シリカ粒子が得られたと考えられる。

以上より、PAA 濃度を調整することにより、PAA とアンモニアの相互作用量に変化、PAA が低濃度の場合は、微細かつ均一な中空シリカ粒子、PAA が高濃度の場合は、肥大な中空シリカ粒子が合成できることが示された。

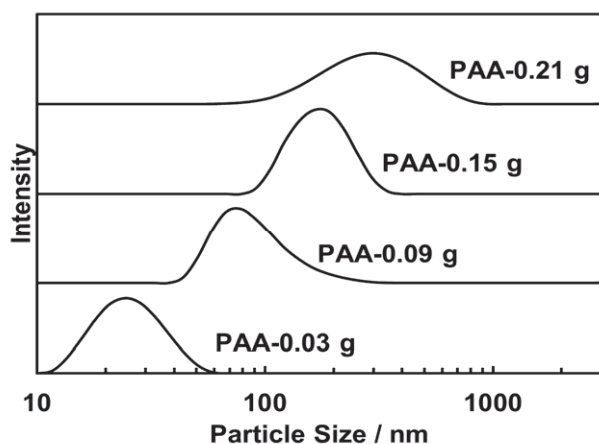


Fig. 6 Particle distribution curves of PAA template

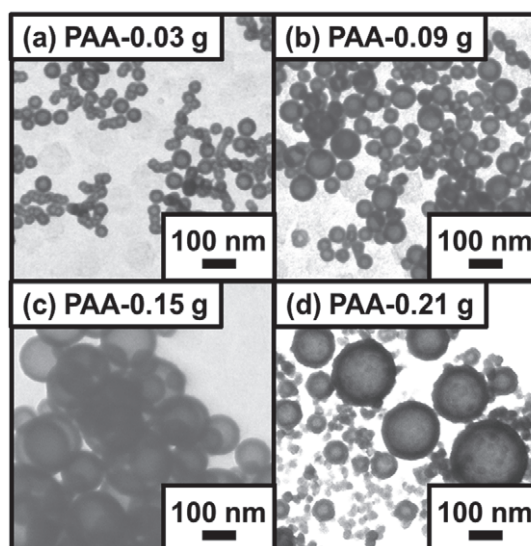


Fig. 7 STEM images of synthesized HSNPs using (a) 0.03 g, (b) 0.09 g, (c) 0.15 g, and (d) 0.21 g PAA, respectively.

5. 結言

本研究では、PAA/NH₄OH エマルジョンテンプレート法を用いて、触媒、PAA 分子量、および PAA 濃度を検討することで、短時間で均一な微細中空シリカ粒子の合成手法の開発を行った。その結果、触媒として親油性の高い化合物を用いることで、テンプレート表面の触媒量が増大し短時間での中空シリカ粒子の作製が可能となった。また、PAA の分子量、および PAA 濃度を調整することで、PAA テンプレートが合一前に安定化し、粒径が微細かつ均一な中空シリカ粒子の作製に成功した。

謝辞

ここで紹介した研究成果の一部は平成 28・29 年度さふ技術革新センター運営協議会共同研究助成事業の支援、および平成 29 年度ホソカワ粉体工学振興財団研究者育成の援助のもと実施した。ここに記して感謝申し上げます。

参考文献

- [1] X. Du, J. He, Spherical silica micro/nanomaterials with hierarchical structures: Synthesis and applications, *Nanoscale* 3 (2011) 3984-4002
- [2] M. Fuji, Hollow particles as controlled small space to functionalize materials, *Journal of the ceramic society of Japan*, 123 [9] (2015) 835-844
- [3] 坂谷清司, 相澤守, 噴霧熱分解法を利用した多機能セラミックスの作製, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan* 10 (2003) 285-292
- [4] K. D. Kim, K. Y. Choi, J. W. Yang, Formation of spherical hollow silica particles from sodium silicate solution by ultrasonic spray pyrolysis method, *Colloids. Surf. A* 254

- (2005) 193-198
- [5] K. Itatani, T. Tsugawa, T. Umeda, Y. Musha, I. J. Davies, S. Koda, Preparation of submicrometer-sized porous spherical hydroxyapatite agglomerates by ultrasonic spray pyrolysis technique, *Journal of the Ceramics Society of Japan* 118 [6] (2010) 462-466
- [6] W. Lenggoro, K. Okuyama, Application of Electrosprays to synthesis and measurement of nanoparticles, *J/ Aerosol Res.* 20 [2] (2005) 116-122
- [7] Y. Matsushita, Morphology control of ceramic thermoelectric devices with self-arranged CuO/SnO₂ nanoparticles in electrospray pyrolysis method, *The Murata Science Foundation* 18 (2004) 269-277
- [8] M-W. Chang, E. Stride, M. Edirisinghe, A new method for the preparation of monoporous hollow microspheres, *Langmuir* 26 [7] (2010) 5115-5121
- [9] F. Caruso, R. A. Caruso, H. Mohwald, Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating, *Science*, 282 [6] (1998) 1111-1114
- [10] A. B. D. Nandiyanto, Y. Akane, T. Ogi, K. Okuyama, Mesopore-free hollow silica particles with controllable diameter and shell thickness via additive-free synthesis, *Langmuir*, 28 (2012) 8616-8624
- [11] P. A. Williamson, P. J. Blower, M. A. Green, Synthesis of porous hollow silica nanostructures using hydroxyapatite nanoparticle templates, *Chem. Comm.* 47 (2011) 1568-1570
- [12] M. Fuji, T. Shin, H. Watanabe, T. Takei, Shape-controlled hollow silica nanoparticles synthesized by an inorganic particle template method, *Adv. Powder Technol.* 23 (2012) 562-565
- [13] H. Zhou, T. Fan, D. Zhang, Hydrothermal synthesis of ZnO hollow spheres using spherobacterium as biotemplates, *Microporous and Mesoporous Materials* 100 (2007) 322-327
- [14] B. Peng, M. Chen, S. Zhou, L. Wu, X. Ma, Fabrication of hollow silica spheres using droplet templates derived from a miniemulsion technique, *Colloid and Interface Science* 321 (2008) 67-73
- [15] L. Song, X. Ge, M. Wang, Z. Zhang, Direct preparation of silica hollow spheres in a water in oil emulsion system: The effect of pH and viscosity. *Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 2230-2235
- [16] 酒井秀樹, 鈴木菜津美, 遠藤健司, 酒井健一, 土屋好司, 阿部正彦, 微小気泡を鋳型としたシリカ中空粒子の調製, *Material Technology*, 30 [5] (2012) 147-153
- [17] Y. Wan, S-H. Yu, Polyelectrolyte controlled large-scale synthesis of hollow silica spheres with tunable sizes and wall thicknesses, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 3641-3647
- [18] Y. Nakashima, C. Takai, H. R-Khosroshahi, T. Shirai, M. Fuji, Effects of Primary- and Secondary- Amines on the Formation Hollow Silica Nanoparticles by Using Emulsion Template Method, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*, 506 (2016) 849-854
- [19] (a) ICSC No. 0269, (b) ICSC No. 0620, (c) ICSC No. 1123.
- [20] Y. Nakashima, C. Takai, C. Wanghui, H. R-Khosroshahi, T. Shirai, M. Fuji, Control Size Distribution of Hollow Silica Nanoparticles by Viscosity of Emulsion Template, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*, 507 (2016) 164-169
- [21] H.L. Wagner, The Mark-Houwink-Sakurada Equation for the viscosity of linearpolyethylene, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14 (2) (1985) 611-617.
- [22] Y. Nakashima, C. Takai, H. R-Khosroshahi, M. Fuji, Influence of the PAA concentration on PAA/NH₃ emulsion template method for synthesizing hollow silica nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*, 546 (2018) 301-306