

## 中空粒子に関する研究の現状と展望

藤 正督\*・田中菜緒\*・聞 全越\*・高井千加\*\*  
藤本恭一\*・堀田 禎\*・石原真裕\*・中山一朗\*

\*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 3-101-1

\*\*岐阜大学工学部 化学・生命工学科 物質化学コース  
〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸 1-1

## Status and Prospects of Research on Hollow Particles

Masayoshi Fuji\*, Nao Tanaka\*, Quanyue Wen\*, Chika Takai-Yamashita\*\*  
Kyoichi Fujimoto\*, Tadashi Hotta\*, Masahiro Ishihara\*, Ichiro Nakayama\*

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

\*\*Department of Chemistry and Biomolecular Science Materials Chemistry Course,  
Faculty of Engineering, Gifu University  
1-1 Yanagido, Gifu City 501-1193, JAPAN

### Abstract:

A hollow particle is a solid / gas composite particle composed of shell and internal cavity (e.g., including air). Due to its unique structure, it has excellent properties different from those of conventional solid particles and has been applied to many fields. However, to develop future applications, it is expected that further additional functions and accuracy improvement will be indispensable. Therefore, in this paper, we will provide an overview of past studies and obtain a direction for the design of future hollow particles.

**Keywords:** hollow particle, thermal insulation, light scattering, sol-gel method, template method

### 1 緒言

中空粒子は内部に空洞を有する気体 / 固体コンポジット粒子である。この特異な構造に基づき、中実粒子と比較して優れた特性を有している<sup>1,2)</sup>。このためシリカやチタニアやアルミナなどの無機酸化物、さらには金属、有機物など幅広い材料で中空粒子の合成報告がなされているが、ここではシリカ中空粒子の合成と応用事例を中心として、中空粒子に関する研究の現状についてまとめた。

### 2 中空シリカ粒子の優れた特性

中空シリカ粒子は Table 1 に示すように、中実シリカ粒子と比較し、様々な有意な特性を有している。以下にそれらの特性について事例を交えて概観する。

#### 2.1 低密度

中空粒子は Fig. 1 に示すように内部に空洞を有する粒子であるため、見かけ密度が中実粒子と比べ低くな









る<sup>3)</sup>。この低密度という特性を活かし、中空粒子をフィルターに用いて軽量材料を作製することが可能である。

#### 2.2 低熱伝導 (断熱性能)

バルク体のシリカの熱伝導率は  $1.38\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  でセラミックス材料の中では低い。一方、中空粒子内部に含まれる空気の熱伝導率は 1 気圧  $20^\circ\text{C}$  で  $0.0256\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  である。したがってこれらの複合材料である中空シリカ粒子の熱伝導率は中実シリカ粒子よりも低くなる。

Emawati らは、ポリスルホン樹脂に中空シリカ粒子を分散させ、光学特性と断熱特性を評価した<sup>4)</sup>。その結果、波長  $680\text{nm}$  の光に対し  $97.1\%$  の透過性を保持しながら、単体のポリスルホン酸樹脂 ( $0.09\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ) と比較し熱伝導率が  $66\%$  低下した透明断熱フィルムの作製に成功している。高井らは、中空シリカ粒子を断熱性の高いポリウレタンに分散させ、中空シリカ分散ポリウレタンフィルムを作製した<sup>5)</sup>。その結果、ポリウレタン単

**Table 1** The properties and applications of hollow particles

Property	Dense particle	Hollow particle	Application
Low thermal conductivity Low dielectric constant			Thermal insulation film, Thermal insulation paint, Low dielectric constant substrate
High transparency High light scattering			Light diffusion film, White pigment
Protection Transfer			Drug delivery Functional ink
High specific surface area Low density			Catalyst carrier Lightweight filler

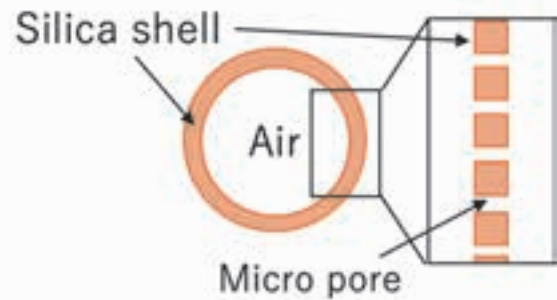
体フィルムの熱伝導率が  $0.3\text{W/m}\cdot\text{K}$  であったのに対し、中空シリカ分散ポリウレタンフィルムは  $0.03\text{W/m}\cdot\text{K}$  を示した。また有限要素法によるシミュレーションを用いて、ポリウレタンと空気の熱伝導率と中空シリカ粒子添加割合から計算した熱伝導率は測定結果の  $0.03\text{W/m}\cdot\text{K}$  よりも大きかった。これは、室温下で空気の平均自由行程  $64\text{nm}$ <sup>6)</sup> であり、内部の空洞径がこれ以下になると内部の空気はシェルの影響を無視できなくなり連続相としての空気の熱伝導率とは異なる値を示したのではないかと考えられた。これらの結果から中空シリカ粒子は優れた断熱性能を有することが明らかとなった。

### 2. 3 光学特性

中空粒子は内部に空洞を有する特異な構造を持っているため、中実粒子と比較し以下の3つの光学特性を有している。

1. 高透過性 . . . . . 内部が空洞であるため光の減衰が少なく、透過率が向上
2. 高散乱性 . . . . . 粒子内にシリカ-空気界面が多く存在し、散乱確率が向上。結果多くの光が拡散される。
3. 低反射性 . . . . . 内部への光取り込み量が多く、反射が低減

Fujiwara らは、スマートガラスへの応用を目的として  $1\mu\text{m}$  程度の中空シリカ粒子を数種類の有機溶媒に分散させ評価を行った<sup>7)</sup>。シリカの屈折率と溶媒の屈折率を近づけると懸濁液が透明になり、屈折率に差をつけると懸濁液の透明性は低減した。これに対して中実シリカ粒子を用いた場合では、屈折率を近づけても光は透過せ



**Fig. 1** 中空シリカ粒子の模式図

ず白濁した。これらの結果より、透明性は中空構造によりもたらされていると言える。Fu らは、中空シリカ粒子と中実シリカ粒子の拡散反射率を比較した<sup>8)</sup>。その結果、中空シリカ粒子は中実シリカ粒子と比べ約 20% 高い拡散反射率を示した。これはコアシリカの高い屈折率 (1.4-1.5) と内部空気の低い屈折率 (1.0) により大きな屈折率の差が生じこれが繰り返されるためとしている。

Du らは中空シリカ粒子の粒子径やシェル厚を変化させ、その影響を検討した<sup>9)</sup>。その結果、粒子の屈折率の変化に伴い、紫外光、可視光領域での反射低減に成功した。Zhang らは、中空シリカ粒子を用いて低反射材料を作製し、非常に低い反射率を示す材料の開発を行った<sup>10)</sup>。Suthabanditpong らは、中空シリカ粒子含有フィルムをガラス基板上に塗布し、全透過率及び拡散透過率の評価を行った<sup>11,12)</sup>。その結果、全透過率はガラス基板と同等の値を示した。このことからフィルムによる光の減衰がほとんど発生していないことが示された。また、高い透明性を有しているにも関わらず拡散透過率は向上

しており、中空粒子の高い光拡散性が示唆された。Virtudazoらは、中空シリカ粒子スラリーをガラス基板上にディップコーティングし、中空シリカフィルムを作製した<sup>13)</sup>。その結果、得られたフィルムの透過率は可視光に対し90%以上で、熱伝導率はガラスと比較し30%低下した。以上の先行研究より、中空シリカ粒子は内部に空洞を有するという構造に基づいて、直線高透過性、拡散透過性、低反射性を示すことが明らかになった。

## 2. 4 物質内包特性

中空粒子はFig. 1に示すとおり内部に空洞を有するため、他の物質を内包することが可能である。中空粒子の物質内包能を活かした具体例として、ドラッグデリバリーシステム(DDS)と蓄熱材料が挙げられる。

ドラッグデリバリーシステム(DDS)とは、体内の薬物分布を量的・空間的・時間的に制御し、コントロールする薬物伝達システムのことである。DDSでは、体内の目的の部位で薬を放出すること、さらにそれが特定の部位で限定的に行われることが求められている。中空シリカ粒子は内部に薬物を内包することで外的要因から薬を保護することが可能であり、シリカシェルメソ孔から薬を放出できるためDDSへの応用が期待されている。Wenらは、アベルメクチンを中空シリカ粒子の中に内包させDDSへの応用を試みた<sup>14)</sup>。その結果、内包したアベルメクチンは溶液の温度、pHにより溶出が制御され、DDSへの応用可能性が示唆された。Jiaoらは、シェル厚を制御した中空シリカ粒子に抗癌剤であるDOXを内包させ、DDS特性の評価を行なった<sup>15)</sup>。その結果、DOXの放出率はシェル厚に依存し、シェルが薄いほど放出率が高くなることが明らかになった。さらに、pHが低い場合は4~6倍の放出率を示し、特定部位での放出が可能であることが示唆された。

また、蓄熱材料に関しては高井らがW/Oエマルジョンを使用した蓄熱用の $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ マイクロカプセルの合成に成功している<sup>16)</sup>。本研究では水溶性ポリマーが界面活性剤として、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ を含む $\text{SiO}_2$ マイクロカプセルの形成に及ぼす影響についても検討を行い、PEG濃度7.5wt%の時に $\text{SiO}_2$ マイクロカプセル内の $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の43wt%を維持し、52.29J/gの高い蓄熱効果を示すことが示唆された。

## 2. 5 高比表面積

触媒を効率よく作用させるには、触媒の表面積を増加させることが効果的である。固体触媒は一般的にシリカやアルミナなどの無機酸化物を担体として利用するため、多孔質、高比表面積な担体を用いることが触媒性能の向上に繋がる。先に述べたとおり、中空粒子は高比表面積であるため触媒単体に適していると言える。

山口らは、銅触媒担持中空シリカ粒子によるNOガ

スの還元性能評価を行った<sup>17)</sup>。その結果、中実粒子の場合と比較して中空粒子では粒子表面に高分散に銅触媒を担持可能であり、低温から触媒活性を示すため分散効率が向上することが確認された。

また金を中空シリカ粒子表面に担持した報告もあり、ニトロフェノールの分解<sup>18)</sup>や効率的なCOの酸化<sup>19)</sup>に成功している。中空シリカ粒子は高比表面積であるだけでなく、細孔がフィルターとして機能することで選択的な触媒特性の発現が示されている。またシリカシェルにより内包物が保護されることで触媒の繰り返し性能が向上することもあり、更なる応用が期待されている。

## 2. 6 高絶縁性

中空シリカ粒子は、内部に空気を含有しているため高い絶縁性を示す。藤らは、その特性に着目し、アルミニウム防食性ハイブリッド膜を作製した<sup>20)</sup>。240時間CASS試験を実施した結果、中空シリカ粒子を塗付したアルミニウム板には腐食痕が見られず、優れた防食性能が実証された。さらに、従来のクロム処理においてクロム脱落防止のために必要であった100 $\mu\text{m}$ 以上の有機塗料のオーバーコートが本手法では不要となり、塗膜厚は10分の1程度に抑えられている。したがって、塗料使用量が削減でき、有機溶剤の大気中への拡散量が低減する。さらに、膜厚が薄くなることで乾燥が容易となり、生産ラインの短縮および乾燥に要するエネルギーの低減が期待される。以上のことから、ナノ中空シリカ粒子含有防食膜は従来のクロム処理に代替可能なアルミ防食材料として有望である。

## 2. 7 その他

中空シリカ粒子の驚くべき特性の一つとして、汗で滑りにくいコーティング材料としての用途がある<sup>2, 21)</sup>。これは国際バレーボール連盟の公式球に採用されたものである。2008年の北京オリンピック以降の国際バレーボール公式試合で使用され続けており、2021年に開催が延期となった東京オリンピックでも使用されることが決定している。特徴としては、汗をかいた状態で使用すると高い滑り止め効果を示し、ボールのスリップなどが軽減されることが挙げられる。この効果は実際に選手が使用することで実証されており、結果としてラリーをより長く続けられるため、選手も観客も楽しめる試合実現の一翼を担っていると言えるだろう。しかし、この特性の発現機構は謎であったが、近年の研究でそのメカニズムが解明されつつある。近い将来皆様にご披露できるものと思っている。いずれにしても、中空シリカ粒子が予期せぬ素晴らしい特性を示した象徴的な事例である。

## 3 中空粒子合成手法

中空粒子の作製方法は、鋳型を使用するテンプレート

法と、鋳型を使用しないテンプレートフリー法の2つに大別される。さらにテンプレートフリー法は合成手法の違いにより噴霧熱分解法、静電噴霧法に、テンプレート法は鋳型の違いにより気体テンプレート法、エマルジョンテンプレート法、有機粒子テンプレート法、無機粒子テンプレート法、生物テンプレート法の5つに細分化される。合成手法の一覧を Table 2 に示す。以下に、其々の合成手法について概観する。

Table 2 Synthesis method of hollow particle

Template Free Method	Spray Pyrolysis
	Electrostatic Atomization
Template Method	Bubble Template
	Emulsion Template
	Organic Beads Template
	Inorganic Beads Template
	Bio Template

### 3. 1 テンプレートフリー法

テンプレートフリー法とは、その名の通りテンプレートを用いずに中空構造を形成する方法である。テンプレート法と異なりテンプレートを除去する工程が不要であるため、初期の設備投資を除けば製造コストを抑えることが可能であり、安価に大量合成を実現できる手法である。本手法の欠点としては、得られる中空構造の粒子径制御が困難であることと、得られる形状が球状粒子に限られることが挙げられる。

テンプレートフリー法は、先述の通り噴霧熱分解法と静電噴霧法の2つに大別することができ、それらの特徴について以下に簡単に記載する。

噴霧熱分解法では、まず機械的エネルギーを用いて微細な液滴を形成する。その液滴を加熱することで反応溶媒が揮発し、反応溶媒の温度上昇と固形分濃度の上昇が発生する。それらの影響で化学反応が促進され、飽和溶解度に達することで液滴表面に固体シェルが形成され、シェル内部に残存する溶液が揮発した結果中空粒子が形成される。Kimらは、ケイ酸ナトリウムと尿素、およびホウ酸の混合溶液から、超音波噴霧熱分解法を用いて中空シリカ粒子合成を行った<sup>22)</sup>。シリカ粒子のほかにもヒドロキシアパタイト<sup>23)</sup>、酸化ガリウム-アルミナ複合粒子<sup>24)</sup>、酸化ニッケルとセリア系の複合粒子<sup>25)</sup>などの合成報告があり、噴霧熱分解法では複合粒子の合成も行えることが窺える。

静電噴霧法は、溶液に電圧を印加した際に生じる静電気力により微細な液滴を形成し、形成した液滴を加熱部等に導入することで微粒子を合成する手法である<sup>26)</sup>。松下らは、塩化銅と塩化スズの混合溶液を用いて静電噴霧熱分解法を行い、中空粒子の合成に成功した<sup>27)</sup>。これは、

高濃度の前駆体溶液を用いることで液滴が蒸発過程で発泡し、その形状が固体シェルにより保持されるためであると考えられている。本手法は合成時間が短い点が利点として挙げられている。

その他 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<sup>28)</sup>。作製した疎な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。

### 3. 2 テンプレート法

テンプレート法とは、鋳型を用いて中空構造を形成する手法である。この手法では主に3つの工程を経て中空粒子が合成される。まず①反応溶媒にテンプレートを分散させ、つぎに②テンプレート表面にシェルを構築し、最後に③テンプレートを除去することで中空構造を得る。テンプレートは、最終的に何らかの方法(熱的、化学的処理や洗浄)で除去可能なものであれば何でも用いることができる。テンプレートフリー法と異なり、テンプレートに即した形状の中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際、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にす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ので、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、有機粒子テンプレート、無機粒子テンプレート、生体粒子テンプレート、エマルジョンテンプレート法、気体粒子テンプレート法それぞれについて概観する。

#### 3. 2. 1 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。その概要を Fig. 2 に示した。

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<sup>29)</sup>。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、ポリマーポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド(PDADMAC)を用いて二段階吸着を行なった。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 ~ 1000nm 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<sup>30)</sup>。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 3-アミノプロピルトリエトキシシラン (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テトラエトキシシラン (TEOS) を投入するという方法を用いて、シリカシェルを成長させた。本手法はコアを溶解させた後の排液から再度ポリ乳酸を合成することができ、コア除去の際に環境負荷が上がってしまうという有機粒子テンプレート法の弱点を克服する方法が模索されていることが窺える。

以上のように、有機粒子テンプレート法は粒子径制御が容易で、他の手法と比較しても粒度分布の狭い中空粒子合成を行うことができるが、テンプレート除去に燃焼工程や有機溶媒による溶解工程を要するため、環境負荷が高い点が問題として挙げられる。

### 3. 2. 2 無機粒子テンプレート法

無機粒子テンプレート法は、炭酸カルシウムやヒドロキシアパタイト、金属などといった無機物をテンプレートとして中空シリカ粒子を合成する手法である。その概要を Fig. 3 に示した。

Williamson らは、ヒドロキシアパタイト粒子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<sup>31)</sup>。アパタイトは表面電位が正であるためシリカシェルを構築するにあたって表面の改質が不要であり、粒子形状も様々な種類 (球状、針状など) が存在する。さらに

pH 3 程度の酸水溶液で容易に溶解するためテンプレート除去工程が容易である。

藤らは、炭酸カルシウムをテンプレートに用いた中空シリカ粒子合成を報告した<sup>32)</sup>。炭酸カルシウムは結晶形態により粒子形状が異なる (バテライト: 球状、カルサイト: 立方体、アラゴナイト: 針状)。この特性を活かし、球状、立方体状、針状の中空シリカ粒子の合成を行った。また炭酸カルシウムもアパタイトと同様に表面電位が正であるため、表面改質をせずにテンプレートに用いることができ、コア除去も酸処理によって容易に行うことが可能である。

以上より、無機粒子テンプレート法を用いると針状や立方体状などの非球形の中空粒子合成を行うことができる。さらに、テンプレートによっては再合成して再利用できるものも存在するため、低環境負荷な手法であると言える。

### 3. 2. 3 生物テンプレート法

生物テンプレート法は、微生物、ウイルスやバクテリアなどの生物をテンプレートとした手法であり、生物を培養することで半永久的にテンプレートを供給できるため、非常に高効率なテンプレート法である。

Zhou らは、乳酸菌を用いた水熱合成により、500nm 程度の酸化亜鉛中空粒子を合成した<sup>33)</sup>。Zhang らは、酸化亜鉛 - 酸化コバルト複合中空粒子を、マイクロザイムを用いて合成した<sup>34)</sup>。また Yang らは、銀イオンを乳酸菌表面に吸着させ還元させることで銀中空粒子を合成した<sup>35)</sup>。生物テンプレート法は報告例が少ないが、テンプレートが自己生成し、比較的均一な形状を供給できる手法であるため、今後の発展が期待されている。

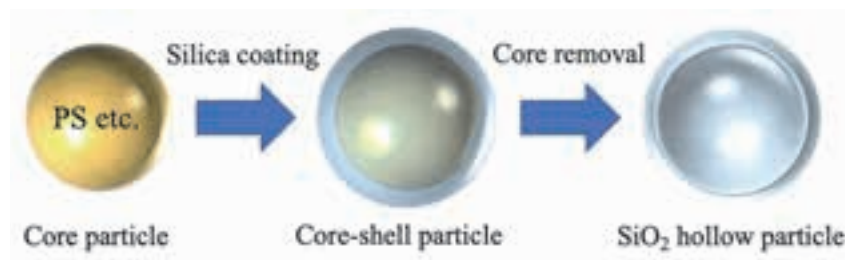


Fig. 2 Flow of Organic bead template method

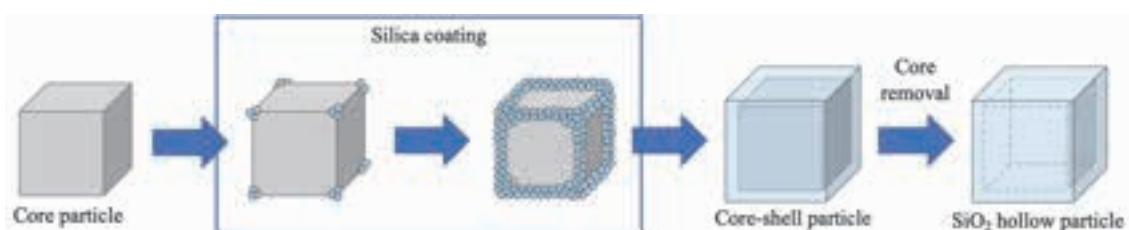


Fig. 3 Flow of Inorganic bead template method

### 3. 2. 4 エマルジョンテンプレート法

エマルジョンとは、互いに混ざり合わない2種の液体（油と水）が、どちらか一方の液中で粒子状に分散した状態を指す。水中に油が分散している系を O/W (Oil in Water) エマルジョン、油中に水が分散している系を W/O (Water in Oil) エマルジョンという。さらに、油中に分散している水の中に油が分散している O/W/O エマルジョンや、その逆の W/O/W エマルジョンも存在する。いずれのエマルジョンも中空粒子合成時のテンプレートとして用いることが可能であるが、水と油を混合しただけのエマルジョンは表面エネルギーの低減を図るため、分散した液滴同士が合一し水層と油層の二層に分離してしまう。そこで、液滴の表面エネルギーを緩和すべく、親水基と疎水基を有する界面活性剤を用いてエマルジョンの安定性を高める方法が多くとられている。例として、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB) を用いて作製されるエマルジョンを Fig. 4 に示す。CTAB は分子内にカチオン性高分子で構成される親水基と炭素鎖で構成される疎水基を有しており、エマルジョン形成時には液滴界面に存在してエマルジョンの安定性を高める。中空粒子の合成にはカチオン性界面活性剤の他にアニオン性、両性、非イオン性などの界面活性剤を用いることもできる。

Peng らは、CTAB を用いた O (ヘキサデカン) /W (水) エマルジョンテンプレート法で中空粒子を合成した<sup>36)</sup>。溶液の pH、油の粘度、触媒アミンの炭素鎖長を変更し、それぞれの影響を検討した。その結果、pH は TEOS の反応性に、油の粘度はテンプレートサイズとシェルの厚さにそれぞれ影響を及ぼすことが分かった。また触媒アミンの炭素鎖長を長くすると界面の触媒量が増加し、TEOS の反応性が向上することも判明した。藤原らは水とシリコンオイルと界面活性剤であるポリオキシエチランソルビタントリオレート (Tween85) を用いた W/O/W エマルジョンをテンプレートに使用し、中空シリカ粒子の合成を行い、200nm の中空粒子を得た<sup>37)</sup>。

以上のように、エマルジョンテンプレート法は界面活

性剤を用いてエマルジョンを安定化させることによって中空粒子のテンプレートに用いることが可能である。しかし、液体をテンプレートに用いているため有機粒子テンプレート法や無機粒子テンプレート法よりも粒子径制御が難しい。

### 3. 2. 5 気体テンプレート法

気体テンプレート法は、その名の通りテンプレートがガスであるためテンプレート除去工程を要さない。テンプレート除去工程は、有害物質の排出や、高消費エネルギーといった環境面、またコスト面でも問題が生じやすいため、本工程の削減はあらゆる観点から有益であると言える。一方、液体中での気体の制御は困難であるため、粒子形状制御に関しては困難な手法である。

Hadiko らは 2005 年に世界に先駆けバブルテンプレート法<sup>38)</sup>として炭酸カルシウムの合成に成功している。その後、粒子生成のメカニズムの探求が継続された<sup>39-46)</sup>。さらに炭酸カルシウムの量産プロセスの検討が行われた。これらのプロセス研究の過程で、バブルテンプレート法では中実粒子と中空粒子の生成条件が非常に鋭敏であることから、実験から量産に耐えうる合成量にスケールアップすることが困難であることが分かった。富岡らは、その解決方法としてバブルテンプレート法とほぼ工程は同じだが、バブリングのタイミングをはかること、含水炭酸カルシウム外表面を炭酸化し、その後なかの含水炭酸カルシウムを無水化することで、安定して炭酸カルシウムが合成できる合成方法を提案し、その詳細なメカニズムを提案している<sup>47-49)</sup>。また、バブルテンプレート法はシリカ<sup>50)</sup>や酸化亜鉛中空粒子<sup>51)</sup>合成の報告もある。

酒井らは、界面活性剤を用いて気体を安定化させることで、気体テンプレート法での中空シリカ粒子の合成を行った<sup>52)</sup>。界面活性剤の種類、エタノール濃度、溶液 pH、TEOS 濃度などの条件を検討し、二重結合を有する界面活性剤と水への溶解性が低い SF<sub>6</sub> をテンプレートとして用いることで 10 ~ 20nm のシリカシェルを有する 110nm の中空シリカ粒子の合成に成功した。また界

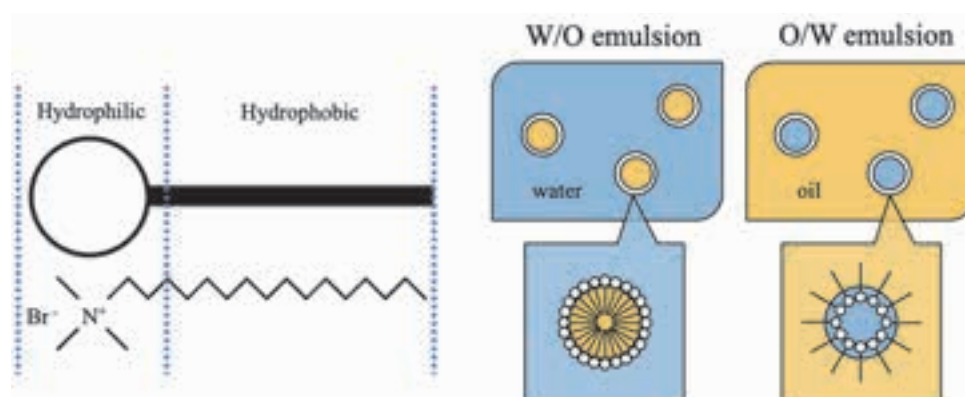


Fig. 4 Pattern of diagram of spray pyrolysis method for synthesis hollow particle

面活性剤を用いない手法としては、反応溶媒中の液体-気体界面での粒子凝集を利用することでH<sub>2</sub>S ガスを用いた中空硫化銅粒子の合成例<sup>53)</sup>や、CO<sub>2</sub> ガスを用いた中空酸化亜鉛粒子の合成例<sup>54)</sup>などが報告されている。

#### 4 中空粒子合成手法の各手法における問題点と現状

前節までで述べた通り、中空粒子には様々な合成方法が存在する。しかし、中空粒子を工業的に利用するためには短時間、簡便且つ低環境負荷でコストを抑えられる手法を用いる必要がある。Table 3 に、得られる粒子の粒子制御性、テンプレート除去工程での副生成物の有無、シェル形成の際のテンプレート表面改質の有無、シリカシェル形成に要する時間、設備投資の費用について簡単にまとめた。

テンプレートフリー法は、簡便かつ低環境負荷な手法であるが、熱分解装置の導入が必要であるため高コストで、粒子径制御も困難である。生物テンプレート法は表面改質が困難であるために報告例が特定の物質に限られている。有機、無機粒子テンプレート法は粒子径制御が容易であるが、テンプレート表面の改質やコア除去の段階で副生成物が多く発生してしまう。エマルジョンテンプレート法や気体テンプレート法は、テンプレート自体が固体でない為、有機粒子や無機粒子をテンプレートに用いる場合と比較すると粒子径制御が難しく、合成時間も長いという問題が存在する。これらの問題を解決すべく様々な研究が行われてきた。以下で、当研究室での改善への取り組みを中心に紹介する。

#### 4. 1 中空粒子合成手法の改善

有機粒子テンプレート法は、先述のとおり表面が正に帯電している粒子をテンプレートに用いるのが一般的である。Chen らは、負に帯電したポリマービーズ (n-PB) を用いて中空シリカ粒子の合成を行った<sup>55)</sup>。この手法では、正に帯電したポリマービーズ (p-PB) を用いる場合と比べ、低コストかつ分散性の良い中空粒子の合成に成功した。高井らは、ポリスチレンをテンプレートに用いた系において、pH と反応時間を調整することで、シェルの見かけ密度を 1.4 ~ 2.2g/cm<sup>3</sup> の間で制御することを可能とした<sup>56)</sup>。

無機粒子テンプレート法においては、合成した粒子に様々な特性を付与するための研究を多く行っている。星野らは、表面が親水性を示す中空粒子「シリナックス」の開発に成功した<sup>57)</sup>。炭酸カルシウムテンプレート法で合成したシリカ中空粒子の表面を改質することで樹脂への分散性を高め、アルミ防食塗料を開発した。Vitudoza らは、炭酸カルシウムテンプレート法を用いて、マクロ/メソポーラスシェルを有する中空シリカナノ粒子の合成を行った<sup>58)</sup>。ポーラス構造を構築するためのテンプレートとして臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB) を用い、ワームホールのような構造を有するシリカシェルを構築した。得られた粒子の比表面積は 2055.5m<sup>2</sup>/g、全細孔容積は 6.59cm<sup>3</sup>/g と、従来品と比べ非常に大きいため、高い吸着量と高い吸着速度を有している。高井らは、無機粒子テンプレート法を応用し、有機官能基として CH<sub>3</sub> 基を含有させたハイブ

Table 3 Summary of hollow particle synthesis method and these aspects

Method		Size Control	Byproducts	Surface Modification	Reaction Time	Initial Cost
Non-Template	Spray Pyrolysis	×	×	×	○	×
	Electrostatic Atomization	×	×	×	○	×
Template	Organic bead	○	○ (CO <sub>2</sub> gas, Organic solvent)	○	○	○
	Inorganic bead	○	○ (Acid or Base solvent)	○	○	○
	Bio	○	○ (CO <sub>2</sub> gas)	×	×	○
	Emulsion	△	×	×	×	○
	Bubble	×	×	×	×	○
	Self	○	○ (Base solvent)	×	×	○

リッドシリカ中空粒子の合成を行った<sup>59)</sup>。得られた中空粒子は疎水性を示すことから、内部に $\text{CH}_3$ 基が組み込まれていると考えられる。藤らは、アンモニア触媒添加の代わりに尿素分解反応を利用した触媒添加法を提案した<sup>60)</sup>。本手法では、従来のアンモニア水溶液( $\text{NH}_4\text{OH}$ )を触媒に用いた場合よりも時間はかかるものの、反応系全体で均一なゾル-ゲル反応を進行させることができ、工業的な大量生産に向けた方法である。また超音波処理によって反応時間を短縮できることも示唆されている。Virtudazoらは、コア除去工程の酸処理を行う前にアンモニアの水熱処理を行うことでシェル内のシリカネットワークを安定させ、水熱的に安定な中空シリカナノ粒子を合成した<sup>61)</sup>。

合成時間の短縮や簡便化にも取り組んでおり、高井らは $\text{NH}_4\text{OH}$ の代わりに $\text{NH}_4\text{F}$ を用いることでTEOSの迅速な加水分解を促し、中空シリカナノ粒子の短時間合成を試みた<sup>62)</sup>。その結果、 $\text{NH}_4\text{OH}$ を用いた場合に比べ1/6の15分という短い時間で、TEOSを100%ケイ酸に変換することに成功した。これは、 $\text{OH}^-$ よりも $\text{F}^-$ の方がイオン半径が小さく、TEOSのSi原子へ求核反応を起こしやすいことに起因している。また、 $\text{F}^-$ はケイ酸の重合反応を促進するため、迅速なシリカ中空粒子の合成も可能とする。中島らは、アモルファス炭酸カルシウム(ACC)をテンプレートに使い、粒子径50nm以下の微小中空ナノシリカ粒子をワンポットで合成することに成功した<sup>63)</sup>。ACCは非常に不安定な粒子であるため、炭酸化法による合成途中で溶解し結晶化炭酸カルシウムに成長してしまう。しかし、炭酸化法で用いる溶媒中にメタノールを添加することでACC表面に $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ 層を形成させ、平均粒子径20nm程度の安定したACCを中空粒子合成のテンプレートとして用いる事を可能にした。

また、テンプレート表面の改質により形成される粒子

形状への影響も検討している。高井らは、表面がデヒドロアビエチン酸(DAA)でコーティングされている炭酸カルシウムをテンプレートに用いることで、テンプレートの角と辺のみにシリカフレームが形成された「スケルトン粒子」を合成した<sup>64)</sup>。炭酸カルシウムテンプレート法ではシリカ以外の中空粒子の合成例も報告されている。Xuらは、 $\text{CaCO}_3$ をテンプレートに用いて、SnS中空粒子の合成を行った<sup>65)</sup>。得られたSnS中空粒子は平均シェル厚が17nmで、マイクロクラスターのような3次元ネットワーク構造を構築した。SnS中空粒子は光触媒や太陽電池への応用が可能である。

エマルジョンテンプレート法では、Shiらが陰イオン性高分子電解質である、ポリメタクリル酸ナトリウム(PMANa)をテンプレートとした中空シリカ粒子の合成に成功した<sup>66)</sup>。PMANa粒子にアンモニア水溶液とTEOSを加えることによりコアシェル粒子を形成し、その粒子を水で洗浄することで中空粒子を得た。PMANa粒子径はエタノールと水の比率、ポリマー濃度、ポリマー中のエタノール量を変えることにより70~140nmの範囲で制御可能である。

#### 4.2 PAA/ $\text{NH}_4\text{OH}$ エマルジョンテンプレート法の改善

Wanらは、エタノール中のPAA/ $\text{NH}_4\text{OH}$ 混合溶液をシリカ中空粒子のテンプレートとして使用する手法を提案した<sup>67)</sup>。Fig. 5に本手法の反応メカニズムを示す。この手法では、PAAのカルボキシル基( $-\text{COOH}$ )にアンモニアイオン( $\text{NH}_4^+$ )を作用させることで溶液の極性を増大させ、エタノールに可溶であるPAAを不溶化させることで中空シリカ粒子のテンプレートに用いる方法である。さらに、 $\text{NH}_4\text{OH}$ はPAAの架橋を行うだけでなく、TEOSの反応触媒としても作用する。 $\text{NH}_4\text{OH}$ はエタノール中には存在せず、テンプレート内部と表面の

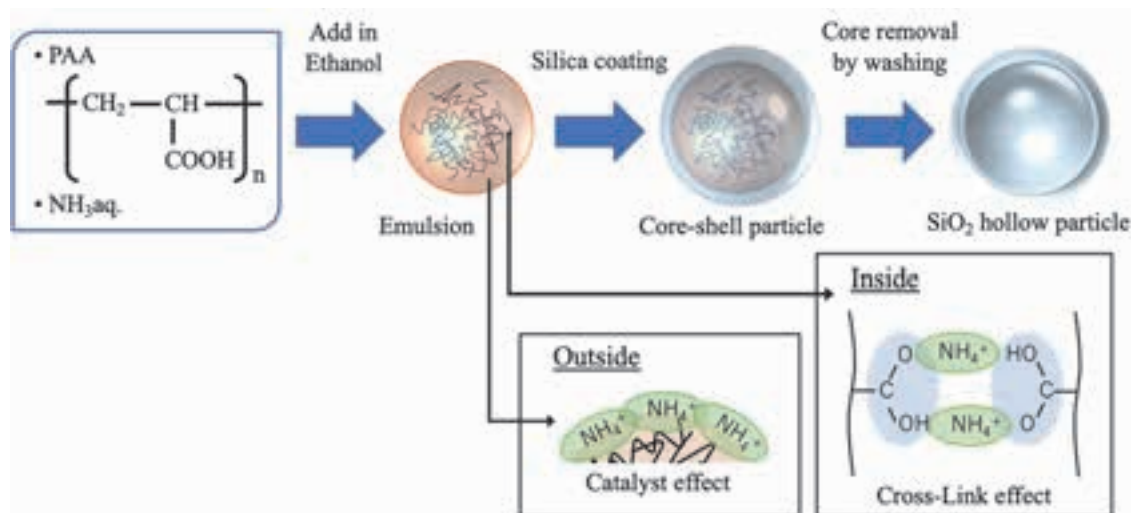


Fig. 5 Flow of PAA/ $\text{NH}_4\text{OH}$  Emulsion template method



みに存在するため、テンプレート表面で選択的に TEOS の加水分解が行われ、テンプレートの表面改質は不要である。また本手法のテンプレート溶媒は水には可溶であるため、水による洗浄のみでコアを除去することができ、環境負荷が低い点が利点として挙げられる。さらにコア除去の段階で塩を生成しないため凝集を促進することがない。

当研究室ではポリアクリル酸 (PAA)/アンモニア水 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) エマルジョンに注目し研究を行っておりその結果を以下に報告する。

藤らは PAA/ $\text{NH}_4\text{OH}$  テンプレート法を用いた場合の、中空シリカシェルの微細構造制御に関する研究を行った<sup>68)</sup>。その結果、PAA/ $\text{NH}_4\text{OH}$  混合溶液中のアンモニア水溶液の添加量を変化させることでテンプレート粒子径を、混合溶液中の水分量を変化させることで、シェル厚、シェルの表面構造、シェル内の細孔径を制御できることを示した。高井らは、ナノサイズのテンプレートとして PAA-アミン凝集体を使った中空シリカナノ粒子の合成方法を提案した<sup>69)</sup>。PAA のカルボン酸と相互作用を示すエチレンジアミン (EDA)、テトラエチレンジアミン (TED)、ドデシルアミン (DDA) 及びトリエチレンテトラミン (TTA) の 4 種類のアミンを用いて実験を行った結果、PAA-DDA テンプレートを用いたときに、4 時間という短時間での中空粒子合成に成功した。この時 DDA の一級アミンと二級アミンは PAA 同士の架橋だけでなく、ゾル-ゲル反応の触媒としても働いている。これに対して、2 つの一級アミンと二級アミンを持つトリリトリアゾール (TTA) を用いた場合はアミンの添加によりゾル-ゲル反応が促進された上に、テンプレート内に含まれる多くの水分が分子運動を誘発したため、得られた中空粒子のシリカシェルはほとんど崩壊してしまった。中島らは、ゾル-ゲル反応におけるアミンの効果について、エチルアミン (EA)、エチレンジアミン (EDA)、ジエチレントリアミン (DETA) 及びトリエチレンテトラアミン (TETA) の 4 つのアミンを用いて実験を行った<sup>70)</sup>。その結果、EDA、DETA、TETA を用いたときに短い反応時間 (2 時間) で中空粒子が合成され、TEOS の転換率も高い数値を示した。アミンはゾル-ゲル反応の触媒および PAA のイオン性架橋剤としての役割を果たし、触媒としては EDA が、架橋剤としては TETA が最も効果的に機能した。このことから、アミン溶液の粘度とアミン-アルコール間の相互作用によって短時間での中空粒子合成が実現したことが明らかとなった。また、PAA 分子量が中空粒子形成に及ぼす影響についても検討を行った<sup>71)</sup>。PAA 分子量の増加に伴いテンプレート粘度は上昇し、PAA 分子量が大きすぎる ( $M_w=250,000$ ) とその高すぎる粘度に起因してテンプレートをほとんど形成しない。PAA ( $M_w=50,000$ ) を用いた場合に、短時間 (2 時間) で非常に TEOS 転

換率の高い (95%) 微細中空粒子の合成に成功した。また、PAA の濃度も中空粒子形成に影響を及ぼすことがわかっている。安定した PAA 集合体は、PAA 濃度が 3mM ~ 15mM の場合に得ることができ、PAA 濃度が 1mM 未満の場合は PAA 集合体の高い分子運動に起因してシリカシェルは PAA 集合体上に強固に形成される。しかし PAA 濃度が 15mM 超過の場合には、エタノール中での PAA 凝集体の高い溶解性にに基づき、高濃度のシリカ粒子が同時に生成してしまうことが示された<sup>72)</sup>。

さらに、PAA/ $\text{NH}_4\text{OH}$  混合溶液中に添加物を加えた場合の中空シリカ粒子形成に関する研究も行っている。高井らは、PAA- $\text{NH}_3$ -NaOH テンプレートを用いて中空粒子を合成した<sup>73)</sup>。その結果、高分散中空シリカナノ粒子を得るために最適な体積範囲は 25%  $\text{NH}_3\text{aq.}$  と NaOH (0.1M) が 2:1 の場合であることが示された。PAA- $\text{NH}_3$ -NaOH テンプレートの PAA 分子の凝集力と電子密度は PAA/ $\text{NH}_4\text{OH}$  テンプレートの時と類似しており、このテンプレートを中空粒子合成に用いた場合、 $\text{NH}_3\text{aq.}$  が PAA の凝集に関与し、NaOHaq. がゾル-ゲル反応の触媒として関与する。中島らは PAA/カチオン/ $\text{NH}_3$  テンプレートを用いて中空粒子合成を行った<sup>74)</sup>。中空粒子のサイズとシリカシェルの微細構造に対してカチオンが及ぼす影響について検討した結果、水和半径が小さく多価カチオンであるカルシウムイオンを用いることでシェルが緻密な 10nm の微細中空シリカナノ粒子の合成に成功した。

以上のことから、本手法は環境負荷の低い手法であると言える。また、テンプレートが液体であるために内部への機能性粒子等の担持も行いやすい。固体テンプレートの場合と比べると粒子径制御が困難で、反応時間が長いという問題点も存在するが、近年の研究によってそれらの欠点は改善されつつあるため非常に有用な合成手法であると言える。

## 5 結言

中空粒子は内部に空洞を有する気体/固体コンポジット粒子である。この特異な構造に基づき、中実粒子と比較して優れた特性を有し、多くの分野で応用展開がなされており、さらなる研究開発が進んでいくものと考えられる。そこで、本論文では既往の研究について概観し整理した。また、違った視点からの整理<sup>75)</sup>や成書<sup>76)</sup>もあるので適宜補って頂きたい。これらの整理が今後の中空粒子研究の目指すべき技術的方向性を理解する一助になれば幸いである。また、紙面の都合で示すことが出来なかったが、「パリ協定」の目指す世界についても考慮する必要があるだろう。日本でも世界でもパリ協定の主軸である「世界の平均気温上昇を産業革命前と比較して、 $2^\circ\text{C}$ より充分低く抑え、 $1.5^\circ\text{C}$ に抑える努力を追求する。」に向け努力することが一段と加速することになるだろう

う。中空粒子が機能発現する断熱材料さらに高速通信や情報社会が進む中で低誘電率材料や光学材料は大切な提案になると思われる。そして中空粒子の合成プロセスにおける温室効果ガス排出量に関しても十分に考えなければ使えない時代を迎えている。菅義偉首相の「2050年カーボンニュートラル宣言」、アメリカ合衆国大統領ジョー・バイデンが就任日同日での「パリ協定」への復帰指示など、「パリ協定」の目指す世界への移行は益々加速されている。価格や性能はそのままで、作る材料も作る方法も温室効果ガスの削減に資する必要がある。今後の「ものづくり」全般に関わる重要かつ難しい問題である。

#### 謝辞

本研究調査の一部は、知の拠点あいち重点研究プロジェクトⅢ期（革新的モノづくり技術開発プロジェクト「マテリアルズ・インフォマティクスによる高機能材料の開発と人材育成」）「MIと放射光を活用した中空粒子中量産と機能性材料の加速的開発」の研究として実施された。ここに記して感謝申し上げる。

#### 参考文献

- M. Fuji, Hollow particles as controlled small space to functionalize materials, *Journal of the ceramic society of Japan*, 123 [9] (2015) 835-844
- X. Du, J. He, Spherical silica micro/nanomaterials with hierarchical structures: Synthesis and applications, *Nanoscale* 3 (2011) 3984-4002
- M. Fuji, C. Takai, Y. Tarutani, T. Takei, M. Takahashi, Surface properties of nanosize hollow silica particles on the molecular level, *Adv. Powder Technol.* 18 [1] (2007) 81-91
- L. Ernawati, T. Ogi, R. Balgis, K. Okuyama, M. Stucki, S. C. Hess, W. J. Stark, Hollow silica as an optically transparent and thermally insulating polymer additive, *Langmuir*, 32 (2016) 338-345
- C. Takai, M. Fuji, K. Fujimoto, Thermal Insulation Film Achieved by Hollow Silica Nanoparticles, *J. Soc. Powder Technol.* 49 (2012) 896-900
- S. G. Jennings, "The Mean Free Path in Air", *J. Aerosol Sci.*, 19 (1988) 159-166
- M. Fujiwara, K. Shiokawa, I. Sakakura, Y. Nakahara, Preparation of hierarchical architectures of silica particles with hollow structure and nanoparticle shells: A material for the high reflectivity of UV and visible light, *Langmuir*, 26 [9] (2010) 6561-6567
- J. Fu, Y. Wang, Y. Zhu, Broadband and high diffuse reflectivity of hollow mesoporous silica nanospheres and their UV light shielding ability for light-labile peroxides, *Matter. Lett.* 153 (2015) 89-91
- Y. Du, L. E. Luna, W. S. Tan, M. F. Rubner, R. D. Cohen, Hollow silica nanoparticles in UV-visible antireflection coatings for poly (methyl methacrylate) substrates, *ACS NANO*, 4 [7] (2010) 4308-4316
- X. Zhang, P. Lan, Y. Lu, J. Li, H. Xu, J. Zhang, Y. Lee, J. Y. Rhee, K-L. Choy, W. Song, Multifunctional antireflection coatings based on novel hollow silica-silica nanocomposites, *Appl. Mater. Interfaces* 6 (2015) 1415-1423
- W. Suthabanditpong, C. Takai, M. Fuji, R. Buntern, T. Shirai, Improved optical properties of silica/UV-cured polymer composite films made of hollow silica nanoparticles with a hierarchical structure for light diffuser film applications, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 (2016) 16293-16301
- W. Suthabanditpong, M. Tani, C. Takai, M. Fuji, R. Buntern, T. Shirai, Facile fabrication of light diffuser film based on hollow silica nanoparticles as fillers, *Adv. Powder Technol.* 27 [2] (2016) 454-460
- R. V. R. Virtudazo, Y. Lin, R. T. Wu, Synthesis and characterization of geometrically tunable nano-size hollow silicate particles and their dip-coating prepared films for thermal management applications, *RSC Adv.* 5 (2015) 104408-104416
- L-X. Wen, Z-Z. Li, H-K. Zou, A-Q. Liu J-F. Chen, Controlled release of avermectin from porous hollow silica nanoparticles, *Pest. Manag. Sci.* 61 (2005) 583-590
- Y. Jiao, J. Guo, S. Shen, B. Chang, Y. Zhang, X. Jiang, W. Ynag, Synthesis of discrete and dispersible hollow mesoporous silica nanoparticles with tailored shell thickness for controlled drug release, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 17636-17643
- C. Takai, I. Shinkai, M. Fuji, M. S. Salmawy, Effect of water soluble polymers on formation of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contained SiO<sub>2</sub> microcapsules by W/O emulsion for latent heat storage, *Advanced Powder Technology* 27 (2016) 2032-2038
- 山口有明, 岩岡和輝, 酒井秀樹, 阿部正彦, 湯浅真, シリカ中空粒子担持銅触媒の調製とそのNO還元触媒活性, *色材*, 77 (2004) 389-394
- S-H. Wu, C-T. Tseng, Y.S. Lin, C-H. Lin, Y. Hung, C-Y. Mou, Catalytic nano-rattle of Au hollow silica: towards a poison-resistant nanocatalyst, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 789-794
- C-H. Lin, X. Liu, S-H. Wu, K-H. Liu, C-Y. Mou, Corking and uncorking a catalytic yolk-shell nanoreactor: stable gold catalyst in hollow silica nanosphere, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 2984-2988
- M. Fuji, Synthesis of ceramic hollow nano-particle and

- development of material for low environmental impact, 粉砕 53 (2009) 19-24
21. 藤正督, ナノ中空粒子の不思議な性質とその応用, 名古屋工業会会誌, 456 (2013) 1-4
  22. 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
  23. 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
  24. T. Watanabe, Y. Miki, T. Masuda, H. Deguchi, H. Kanai, S. Hosokawa, K. Wada, M. Inoue, Synthesis of  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solution by spray pyrolysis method, *Ceramics International* 37 (2011) 3183-3192
  25. 須田聖一, 固体酸化物系燃料電池の低温化へ向けたアプローチ, *Journal of the Society of Inorganic Materials Japan*, 12 (2005) 290-296
  26. W. Lenggoro, K. Okuyama, Application of Electrospays to synthesis and measurement of nanoparticles, *J/ Aerosol Res.* 20 [2] (2005) 116-122
  27. Y. Matsushita, Morphology control of ceramic thermoelectric devices with self-arranged CuO/SnO<sub>2</sub> nanoparticles in electro-spray pyrolysis method, *The Murata Science Foundation* 18 (2004) 269-277
  28. H. J. Hah, J. S. Kim, B. J. Jeon, S. M. Koo, Y. E. Lee, Simple preparation of monodisperse hollow silica particles without using templates, *Chem. Comm.* (2003) 1712-1713
  29. F. Caruso, R. A. Caruso, H. Mohwald, Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating, *Science*, 282 [6] (1998) 1111-1114
  30. E. M. Schneider, S. Taniguchi, Y. Kobayashi, S. C. Hess, R. Balgis, T. Ogi, K. Okuyama, W. J. Stark, Efficient recycling of polylactic acid nanoparticle templates for the synthesis of hollow silica spheres, *ACS sustainable Chem. Eng.* (2017) 4941-4947
  31. 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
  32. 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
  33. H. Zhou, T. Fan, D. Zhang, Hydrothermal synthesis of ZnO hollow spheres using spherobacterium as biotemplates, *Microporous and Mesoporous Materials* 100 (2007) 322-327
  34. H. Zhang, C. Xu, P. Sheng, Y. Chen, L. Yu, Q. Li, Synthesis of ZnO hollow spheres through a bacterial template method and their gas sensing properties, *Sensors and Actuators B* 181 (2013) 99-103
  35. D-P. Yang, S. Chen, P. Huang, X. Wang, W. Jiang, O. Pandoli, D. Cui, Bacteria-template synthesized silver microspheres with hollow and porous structures as excellent SERS substrate, *Green Chem.* 12 (2012) 2038-2042
  36. 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
  37. M. Fujiwara, K. Shiokawa, I. Sakakura, Y. Nakahara, Preparation of hierarchical architectures of silica particles with hollow structure and nanoparticle shells: A material for the high reflectivity of UV and visible light, *Langmuir*, 26 [9] (2010) 6561-6567
  38. G. Hadiko, Y-S. Han, M. Fuji, M. Takahashi, Synthesis of hollow calcium carbonate particles by the bubble templating method, *Materials Letters*, 59 (2005) 2519-2522
  39. Y-S. Han, G. Hadiko, M. Fuji, M. Takahashi, A Novel Approach to Synthesize Hollow Calcium Carbonate Particles, *Chemistry Letters*, 34 (2005) 152-153
  40. Y-S. Han, G. Hadiko, M. Fuji, M. Takahashi, Effect of flow rate and CO<sub>2</sub> content on the phase and morphology of CaCO<sub>3</sub> prepared by bubbling method, *Journal of Crystal Growth*, 276 (2005) 541-548
  41. G. Hadiko, Y-S. Han, M. Fuji, M. Takahashi, Effect of Magnesium Ion on the Precipitation of Hollow Calcium Carbonate by Bubble Templating Method, *Key Engineering Materials*, 317-318 (2006) 65-68
  42. Y-S. Han, L-W. Lin, M. Fuji, T. Endo, H. Watanabe, M. Takahashi, Effect of Surfactants on the formation of Hollow CaCO<sub>3</sub> Particle by Bubble Template Method, *Ceramic Transaction*, 198 (2007) 263-268
  43. Y-S. Han, G. Hadiko, M. Fuji, M. Takahashi, Factors affecting the phase and morphology of CaCO<sub>3</sub> prepared by a bubbling method, *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006) 843-847
  44. Y-S. Han, G. Hadiko, M. Fuji, M. Takahashi, Influence of initial CaCl<sub>2</sub> concentration on the phase and morphology of CaCO<sub>3</sub> prepared by carbonation, *Journal of Material Science*, 41 (2006) 4463-4667
  45. Y-S. Han, G. Hadiko, M. Fuji, M. Takahashi, Crystallization and transformation of vaterite at controlled pH, *Journal of Crystal Growth* 289 (2006) 269-274

46. G. Hadiko, Y-S. Han, M. Fuji, M. Takahashi, Influence of Inorganic Ion on the Synthesis of Hollow Calcium Carbonate, *Advanced Materials Research* 11-12 (2006) 677-680
47. 富岡達也, 渡辺秀夫, 藤 正督, 高橋 実, 宇津野光朗, 炭酸カルシウム中空粒子の形成に及ぼす炭酸ガスバブリング時の pH 変化の影響, *粉体工学会誌*, 47 (2010) 177-183
48. 富岡達也, 高橋知里, 高井千加, 宇津野光朗, 藤 正督, 炭酸ガスバブリング法で合成される炭酸カルシウム中空粒子のシェル厚に与える pH 変化の影響, *粉体工学会誌*, 49 (2012) 260-266
49. T. Tomioka, M. Fuji, M. Takahashi, C. Takai, M. Utsuno, Hollow structure formation mechanism of calcium carbonate particles synthesized by CO<sub>2</sub> bubbling method, *Crystal Growth & Design*, 12 (2012) 771-776
50. Y. S. Han, Y. Tarutani, M. Fuji, M. Takahashi, Synthesis of hollow silica particle by combination of bubble templating method and sol-gel transformation, *Advanced Materials Research*, 11-12 (2006) 673-676
51. L-W. Lin, Y-H. Han, M. Fuji, T. Endo, H. Watanabe, M. Takahashi, A facile method to synthesize ZnO tubes by involving ammonia bubbles, *Ceramic Transaction*, 198 (2007) 269-274
52. 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
53. J-G. Wang, F. Li, H-J. Zhou, P-C. Sun, D-T. Ding, T-H. Chen, Silica hollow spheres with ordered and radially oriented amino-functionalized mesochannels, *Chem. Mater.* 21 (2009) 612-620
54. J. Liu, D. Xue, Solvothermal synthesis of CuS semiconductor hollow spheres based on a bubble template route, *Journal of Crystal Growth* 311 (2009) 500-503
55. W. Chen, C. Takai, H. R. Khosroshahi, M. Fuji, Surfactant-free fabrication of SiO<sub>2</sub>-coated negatively charged polymer beads and monodisperse hollow SiO<sub>2</sub> particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 481 (2015) 375-383
56. Chika Takai, Hideo Watanabe, Takuya Asai, Masayoshi Fuji, Determine apparent shell density for evaluation of hollow silica nanoparticle, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 404 (2012) 101-105
57. 星野希宜, 三鷲幸平, 田辺克幸, 林宏三, 藤本恭一, 藤正督 中空ナノシリカ「シリナックス®」の開発と防食塗料への応用 *資源と素材* 123 (2007) 273-276
58. R. V. Rivera-Virtudazo, M Fuji, C Takai and T Shirai, "Fabrication of unique hollow silicate nanoparticles with hierarchically micro/mesoporous shell structure by a simple double template approach", *Nanotechnology* 23 (2012) 485608 (9pp)
59. 高井千加, 樽谷圭榮, 藤正督, 「メチル基を含有するナノシリカ中空粒子の合成」, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, 51 (2014) 641-646
60. M. Fuji, C. Takai, M. Yamashita, Synthesis of Hollow Silica Nanoparticles Using Decomposition of Urea by Urease, *J. Soc. Powder Technol.* 52 (2015) 508-514
61. R. V. Rivera Virtudazo, H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi, A Simple Approach to From Hydrothermally Stable Templated Hollow Silica Nanoparticle, Characterization and Control of Interfaces for High Quality *Advanced Materials III* (2010) 91-97
62. Chika Takai, Takahiro Ishino, Masayoshi Fuji, Takashi Shirai, "Rapid and high yield synthesis of hollow silica nanoparticles using an NH<sub>4</sub>F catalyst", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 446 (2014) 46-49
63. Yuki Nakashima, Chika Takai, Hadi Razavi-Khosroshahi, Walaiporn Suthabanditpong, Masayoshi Fuji, Synthesis of ultra-small hollow silica nanoparticles using the prepared amorphous calcium carbonate in one-pot process, *Advanced Powder Technology* 29 (2018) 904-908
64. Chika Takai, Masayoshi Fuji and Kyoichi Fujimoto, "Skeletal Silica Nanoparticles Prepared by Control of Reaction Polarity", *Chem. Lett.* 40 (2011) 1346-1348
65. X. Xu, C. Takai, T. Shirai, M. Fuji, Synthesis and characterization of a novel hollow nanoparticle-based SnS crystal product with microcluster-like 3D network architectures, *Advanced Powder Technology* 26 (2015) 1327-1334
66. Yan Shi, Chika Takai, Takashi Shirai, Masayoshi Fuji, "Facile synthesis of hollow silica nanospheres employing anionic PMANa templates", *J Nanopart Res* (2015) 17: 204
67. 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
68. M. Fuji, C. Takai, H. Imabepu and X. Xu, Synthesis and shell structure design of hollow silica nanoparticles using polyelectrolyte as template, *Journal of Physics: Conference Series* 596 (2015), 012007
69. C. Takai-Yamashita, Hiroshi Imabepu, M. Fuji, Synthesis of hollow silica nanoparticles using poly (acrylic acid)-3,3'-diaminodipropylamine template, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 483 (2015) 81-86
70. Y. Nakashima, C. Takai, Hadi Razavi-Khosroshahi, T. Shirai, M. Fuji, Effect of Primary-and Secondary-Amines on the Formation Hollow Silica Nanoparticles by Using Emulsion Template Method, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 506 (2016)

849-854

71. Y. Nakashima, C. Takai, C. Wanghui, Hadi Razavi-Khosroshahi, T. Shirai, M. Fuji, Control Size Distribution of Hollow Silica Nanoparticles by Viscosity of Emulsion Template, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 507 (2016) 164-169
72. Y. Nakashima, C. Takai, Hadi Razavi-Khosroshahi, M. Fuji, Influence of the PAA concentration on PAA/NH<sub>3</sub> emulsion template method for synthesizing hollow silica nanoparticles, *Colloids and Surfaces A*, 546 (2018) 301-306
73. C. Takai-Yamashita, M. Ando, M. Noritake, Hadi Razavi-Khosroshahi, M. Fuji, Emulsion templating of poly (acrylic acid) by ammonium hydroxide/sodium hydroxide aqueous mixture for high-dispersed hollow silica nanoparticles, *Advanced Powder Technology*, 28 (2017) 398-405
74. Y. Nakashima, C. Takai, Hadi Razavi-Khosroshahi, M. Fuji, Effects of cations on the size and silica shell microstructure of hollow silica nanoparticles prepared using PAA/cation/NH<sub>4</sub>OH template, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 593 (2020) 124582-124587
75. Chika Takai-Yamashita, Masayoshi Fuji, Hollow silica nanoparticles: A tiny pore with big dreams, *Advanced Powder Technology*, 31 (2020) 804-807
76. 藤 正督 監修「中空粒子の合成と応用」シーエムシー出版 (2016)