

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月23日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22310066

研究課題名（和文）ナノ中空シリカ・ポリマーハイブリッド薄膜の超断熱メカニズムの解明

研究課題名（英文）Mechanism of superior thermal insulation of nano-sized hollow/polymer hybrid thin film

研究代表者

藤 正督 (FUJI MASAYOSHI)

名古屋工業大学・工学研究科・教授

研究者番号：50238523

研究成果の概要（和文）：本研究では、ナノ中空シリカ・ポリマーハイブリッド薄膜の超断熱メカニズムを解明することを目的とした。ハイブリッド薄膜の断熱性に寄与する因子としてナノ中空シリカ粒子の微構造を挙げ、シェル生成条件を最適化することで超断熱性に特化した粒子の設計を行った。その結果、分子レベルでシェルを制御することにより、断熱性の向上が実現できることを明らかにした。また、これらの粒子をポリマーマトリックス中に高充填させるために、粒子表面とポリマー間の界面エネルギーを考慮した表面設計を行った。

研究成果の概要（英文）：In this study, we focused on explanation of superior thermal insulation property of nano-hollow/polymer hybrid thin film. The thermal insulation could be derived from shell microstructure of the hollow silica nanoparticles. In order to design the shell microstructure, shell formation condition has been optimized. As a result, it can be clear that control of shell microstructure on a molecular level improved thermal insulation property of the composite film. In addition, interface between hollow particle surface and polymer has been adjusted to obtain high particle concentration in polymer matrix.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2010年度 | 7,600,000 | 2,280,000 | 9,880,000 |
| 2011年度 | 5,300,000 | 1,590,000 | 6,890,000 |
| 2012年度 | 2,000,000 | 600,000 | 2,600,000 |
| | | | |
| | | | |
| 総計 | 14,900,000 | 4,470,000 | 19,370,000 |

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料創製、無機・有機ハイブリッド、ナノ空間、断熱

1. 研究開始当初の背景

近年、中空粒子の低密度、高比表面積、物質内包などの中実粒子と異なる種々の性質を活かし、中空粒子は軽量材、断熱材 1)、複合材料 2)、色材 3) など幅広い分野で応用が気体されている材料である。中空粒子や発泡体および多孔体を用いた断熱材は既に広く用い

られているが、ナノサイズの中空粒子を利用した断熱に関する研究報告はこれまで無かった 4)。

Ref. 1) T. Tani, R&D Review of Toyota CRDL, 34, 3 (1999), 2) 戸田裕之ら, 材料, 50, 474 (2001), 3) J. Park et al., J. Colloid Interface Sci., 266, 107 (2003), 4) 藤 正督

ら、粉体工学会誌, 46, 671-680 (2009)

申請者らは無機結晶を鋳型する合成技術(特開 2005-263550 等)を開発し、この方法で合成されたナノサイズの中空シリカ粒子(図 1)の応用としてポリマーとのハイブリッド薄膜の材料開発を進めている。例えば、この中空粒子の絶縁性を利用したアルミニウム防食性ハイブリッド薄膜の開発に既に成功している(特開 2007-070459) 4)。

こうした応用材料開発の過程で、申請者らは、中空シリカ内部ナノサイズの空気をポリマー等の材料中に閉じ込めることによって、ミクロンサイズの発泡体や多孔体では得られない非常に高い断熱性能が得られるのではないかと、いう着想を得た。実際に、このナノ中空シリカ粒子を内包するポリマーフィルムの熱伝導率を測定したところ、バルクの空気に匹敵する低い熱伝導率(0.027W/mK)を有する、という実験結果を得た(藤 正督ら, 第 46 回粉体に関する討論会, 2008 年)。これは、空隙率がおおよそ 50 vol.%であることを考慮すると、“超断熱”と呼ぶべき高い断熱性能である。

2. 研究の目的

近年、中空粒子の低密度、高比表面積、物質内包などの中実粒子と異なる種々の性質を活かし、中空粒子は軽量材、断熱材、複合材料、色材など幅広い分野で応用が期待されている材料である。中空粒子や発泡体および多孔体を用いた断熱材は既に広く用いられているが、ナノサイズの中空粒子を利用した断熱に関する研究報告はこれまで無かった。申請者らは無機結晶を鋳型する合成技術(特開 2005-263550 等)を開発し、この方法で合成されたナノサイズの中空シリカ粒子の応用としてポリマーとのハイブリッド薄膜の材料開発を進めている。例えば、この中空粒子の絶縁性を利用したアルミニウム防食性ハイブリッド薄膜の開発に既に成功している(特開 2007-070459)。

こうした応用材料開発の過程で、申請者らは、中空シリカ内部ナノサイズの空気をポリマー等の材料中に閉じ込めることによって、ミクロンサイズの発泡体や多孔体では得られない非常に高い断熱性能が得られるのではないかと、いう着想を得た。実際に、このナノ中空シリカ粒子を内包するポリマーフィルムの熱伝導率を測定したところ、バルクの空気に匹敵する低い熱伝導率(0.027W/mK)を有する、という実験結果を得た(藤 正督ら, 第 46 回粉体に関する討論会, 2008 年)。これは、空隙率がおおよそ 50 vol.%であることを考慮すると、“超断熱”と呼ぶべき高い断熱性能である。

この超断熱薄膜の材料設計のためには、超断熱発現メカニズムの解明が必要不可欠であ

る。中空シリカが分散したハイブリッド薄膜中を熱が伝達するとき、最も熱伝導率の高いシリカシェルを伝わると考えられる。また、ハイブリッド薄膜中の中空シリカ粒子の分散凝集状態もハイブリッド薄膜の熱伝導に影響を与えると考えられる。そこで本研究では、I シリカシェルの微構造としてみかけ密度を定義し、II ハイブリッド薄膜中中空シリカ粒子の分散凝集状態を制御する手法を提案した。以上の研究成果をもとに、シェルの微構造、分散凝集状態がハイブリッド薄膜の熱伝導率に与える影響について調べ、III 超断熱発現メカニズムの解明を最終目標とした。

3. 研究の方法

(1) ①中空粒子内径(内包気体サイズ)、②シェル厚み・細孔径/容積、③中空粒子間隙のポリマー(粒子充填率)が異なるナノ中空シリカ粒子・ポリマーハイブリッド薄膜を作製し熱伝導率を実測することで、フィルム熱伝導率に対するこれら要素の影響を調べ、伝熱機構を有限要素法によるシミュレーションにより解析することで、超断熱性の原因を巨視的に解明する。

(2) 各構成要素のナノサイズにおける物性を構造解析等により実験的に評価するとともに、分子動力学的シミュレーションなどを用いて、超断熱性の原因を微視的に解明する。

(3) 上記より明らかになったミクロな物性とマクロな材料特性(超断熱性)を結びつけることで、超断熱性メカニズムのモデルを構築し、断熱薄膜材料設計の指針を得る。

4. 研究成果

本研究では、ナノ中空シリカ・ポリマーハイブリッド薄膜の超断熱メカニズムを解明することを目的とした。ハイブリッド薄膜の断熱性に寄与する因子としてナノ中空シリカ粒子の微構造を挙げ、シェル生成条件を最適化することで超断熱性に特化した粒子の設計を行った。その結果、分子レベルでシェルを制御することにより、断熱性の向上が実現できることを明らかにした。また、これらの粒子をポリマーマトリックス中に高充填させるために、粒子表面とポリマー間の界面エネルギーを考慮した表面設計を行った。以下に詳細を述べる。

I 微構造の異なるナノ中空シリカ粒子の合成
本研究に用いるナノサイズのシリカ中空粒子は、内部に空気を有しシリカシェルで覆われている。中空粒子内部に存在する空気を構成する分子の数は、粒子径の減少に伴い極端に少なくなり、気体分子は平均自由行程よりも小さな空間に存在することになる。さらにシングルナノ領域では、疑似的な真空状態に

あるとも考えられる。従って、バルクに比べて、分子間の熱エネルギー伝達が十分に起こらないと予想される。

また、ナノ中空シリカ粒子のシェルには窒素分子断面積よりわずかに大きなマイクロ細孔が存在することが、我々のこれまでの検討により明らかになっている。このレベルのマイクロ細孔では、細孔壁と吸着質分子間の吸着エネルギーのオーバーラップにより特異的な吸着が起こることが知られている。したがって、中空粒子の内部細孔に加えてシリカシェル内部細孔に存在する気体分子のバルクとは異なるふるまいに起因する低熱伝導性が超断熱性に寄与していると考えられる。

ナノ中空シリカ粒子は、無機テンプレート法により合成できる。ナノサイズの炭酸カルシウム粒子表面にゾルゲル法によりシリカコーティングを施しコアシェル粒子とする。その後、酸処理により炭酸カルシウムを溶解除去し、中空構造を得る。

ゾルゲル反応速度は、反応系の pH(=触媒量)、反応時間に大きく影響を受けることがわかっている。これを利用して反応系の pH、反応時間を組み合わせ、シリカシェルの成長を抑制または促進させることが可能となった。これらの中空シリカ粒子のシェル微構造は、電子顕微鏡観察、ガス吸着測定により、シェルみかけ密度 ρ_{shell} を算出することにより評価した。反応系の pH を 11.0-11.6、反応時間を 1-8 hours の範囲で組み合わせることにより、シェルのみかけ密度が 1.40~2.20 g/cm³ の範囲で制御することが可能であることを見出した。また、ゾルゲル反応条件に加え、シリカ源の添加量や異なる粒子径のコアを用いることで、シリカシェル厚、中空粒子外径の制御も可能である。

II 薄膜中空シリカの分散凝集性制御

本研究で用いるナノサイズの中空シリカ粒子をアクリルウレタン樹脂と混合し、中空シリカ/ポリマー塗布液を基板上に塗工し、乾燥・加熱硬化により成膜した。薄膜の外観から薄膜が白濁していることがわかる。薄膜を基板から剥離し、樹脂包埋後、ウルトラミクロトームにより薄片化し、電子顕微鏡観察した。中空シリカ粒子の凝集体である 10 μ m 程度の塊が観察された。シリカ表面はシラール(SiOH)基を多く持つことから親水性を示すが、アクリルウレタンは疎水性を示す。そのため、中空シリカ粒子はポリマー中に良分散しにくく、粒子同士で凝集する傾向にあることがわかる。

本研究室では、このような表面物性の異なる粒子をポリマー中に良好に分散させる手法として表面改質法を提案した。親水基を持つ粒子表面を分子レベルで化学的に改質することで、ポリマー中への分散性を向上させる

というものである。具体的には、SiOH 基と化学結合するシランカップリング剤を用いて、アクリルウレタン樹脂のモノマーのひとつでもあるイソシアネート(NCO)基を粒子表面に導入する。その後、NCO 基とジオールを交互に縮合反応させることにより親水性であったシリカ粒子表面をアクリルウレタン樹脂ライクに改質することができる。さらに、粒子間に存在するポリマー層により、粒子同士が凝集してもシリカシェル同士が密接しハイブリッド薄膜の熱伝導率の上昇を防ぐことができるという利点もある。本手法を用いて改質した中空シリカ粒子をポリマー中に充填した薄膜の外観と、薄膜内の粒子分散状態を電子顕微鏡で観察すると、粒子表面を分子レベルで改質したことにより粒子-ポリマー間の濡れ性が高まり、分散状態が向上したことがわかる。その結果、薄膜の透明性も向上した。

III 薄膜の超断熱性発現メカニズムの解明

中空シリカ/ポリマー塗布液を熱伝導率が既知の金属乃至はガラス板に塗工し、乾燥・加熱硬化により行った。薄膜物性は塗工工程が影響を及ぼすので製膜条件の検討が必要である。具体的には混練物の粘度および塗工機の機械条件(塗工スピードと塗工厚み)を決定した。

このコーティング基材の熱伝導率は熱伝導率測定装置により測定した。測定プレートには熱流センサーと温度測定用の熱電対が埋め込まれており、両プレート間に試料をセットし、各プレートの温度を一定に保つ。定常状態の熱流束より熱伝導率(λ)をフーリエの式から求めることができる。実際には膜厚を変化させたサンプルを測定し、膜厚と全熱抵抗の関係から薄膜自体の熱伝導率を算出した。

①に示したように、シェルのみかけ密度、シェル厚、中空粒子外径など様々なシェル微構造を有する中空シリカ粒子を合成することが可能となった。これらの中空粒子を、②に示した表面改質を施した後アクリルウレタンポリマー中に分散混合させた。ハイブリッド薄膜の熱伝導率はシェルの微構造、薄膜中粒子の分散状態に伴って顕著に変化することがわかった。

ハイブリッド薄膜の電子顕微鏡観察から、シェル密度が低くても粒子の中空構造は維持しており、粒子とポリマーを混合分散する際の機械的作用により崩壊することがないといえる。また表面改質処理によりポリマーとの濡れ性を向上させることができたため、ポリマー中の粒子分散状態も良好である。

以上より、中空シリカ粒子/ポリマーハイブリッド薄膜の超断熱性発現には、独立したナノサイズの空気を中空粒子によって形成させ

ること、ナノサイズの空気をポリマー中に良分散させることが重要であることがわかった。本研究で得た中空シリカ粒子/ポリマーハイブリッド薄膜を大面積化し断熱性実証試験を行ったところ、ハイブリッド薄膜を施工した部屋のエアコン消費電力量を約 25%削減することができた。

本研究はナノサイズ中空シリカ粒子の超断熱性発現とその機構について明らかにしたもので、中空粒子が持つ特異な構造を利用した新たな応用展開が可能となると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 21 件)

[1] “Shape-controlled hollow silica nanoparticles synthesized by an inorganic particle template method”, Masayoshi Fuji, Takahiro Shin, Hideo Watanabe, Takashi Takei, *Advanced Powder Technology*, 23(5), 562–565, 2012

[2] “Hollow Structure Formation Mechanism of Calcium Carbonate Particles Synthesized by CO₂ Bubbling Method”, Tatsuya Tomioka, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi, Chika Takai, Mitsuo Utsuno, *Crystal Growth & Design*, 2012, 12 (2), pp 771–776

[3] “Partially Functionalized Janus ZnO Spheres Prepared by Protecting Mask Techniques”, Jing Ji, Masayoshi Fuji, Hideo Watanabe, Takashi Shirai, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 393, 5, 2012, 6–10

[4] “Investigation of the morphological change into the fabrication of ZnO microtubes and microrods by a simple liquid process using Zn Layered Hydroxide precursor”, Seiji Yamashita, M. Fuji, C. Takai and T. Shirai, *MS&T 2011 Ceramic Transactions*, vol.236, 25-31, 2012

[5] Determine apparent shell density for evaluation of hollow silica nanoparticles, Chika Takai, Hideo Watanabe, Takuya Asai, Masayoshi Fuji, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 404 (2012) 101- 105

[6] 「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」、富岡達也、高橋知里、高井千加、宇津野光朗、藤 正督、*粉体工学会誌*、49(4). 260-266. 2012

[7] 「FTIR studies of adsorption and photocatalytic decomposition under UV irradiation of dimethyl sulfide on calcium hydroxyapatite」, Hidekazu Tanaka, Eriko

Tsuda, Harumitsu Nishikawa, Masayoshi Fuji, *Advanced Powder Technology*, 23, 115-119, 2012

[8] “A designed surface modification to disperse silica powder into polyurethane”, Lianying Liu, Hideo Watanabe, Takashi Shirai, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi, *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 126, Issue S2, pages E522–E529, 25 November 2012

[9] “Grafting hyperbranched polyurethane onto silica nanoparticle via one-pot “A2 + CBn” condensation approach to improve its dispersion in polyurethane”, Lianying Liu, Hideo Watanabe, Takashi Shirai, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 396, 35-40, 2012

[10] 「ナノサイズ中空粒子を用いた断熱フィルムの開発」、高井千加、藤 正督、藤本恭一、*粉体工学会誌*、49 (12)、pp. 896-900、2012

〔学会発表〕(計 106 件)

[1] 「Nanostructure control of skeletal silica nanoparticle using reaction polarity」Chika Takai, Masayoshi Fuji, Kyoichi Fujimoto, Takashi Shirai, APT2012、2012年7月4日、シンガポール

[2] 「Morphological transformation from layered zinc hydroxide to ZnO microrod arrays by a simple wet process」Seiji Yamashita, Takashi Shirai, Chika Takai and Masayoshi Fuji, ICCI2012、2012年9月3日、岡山

[3] 「Simple wet process to fabricate ZnO microtubes and microrods via Layered Zinc Hydroxide precursor」Seiji Yamashita, Masayoshi Fuji, Takashi Shirai, Chika Takai, ISEPD2013、2013年1月15-18日、鹿児島

[4] 「Synthesis of hollow TiO₂ nanoparticles by surfactant-mediated sol-gel method」Takahiro Iida, Chika Takai, Takashi Shirai, Masayoshi Fuji, ISEPD2013、2013年1月15-18日、鹿児島

[5] 「フッ化アンモニウム触媒によるナノシリカ中空粒子の短時間合成」石野尊弘、高井千加、白井 孝、藤 正督、*粉体工学会 2012 年度春季研究発表会*、2012年5月22日、京都

[6] 「層状亜鉛水酸化物を前駆体とする酸化亜鉛マイクロロッド配列構造の作製」山下誠司、白井 孝、高井千加、藤 正督、*粉体粉末冶金協会平成 24 年度春季大会*、2012年5月24日、京都

- [7] 「アパタイトナノ粒子安定化エマルジョンを用いた多孔質微粒子の構造制御」高井千加、堀田 禎、塩崎修司、白井 孝、藤 正督、日本セラミックス協会東海支部、第44回東海若手セラミスト懇話会2012年度セミナー、2012年6月28日、静岡
- [8] 「層状亜鉛水酸化物を利用した異方性酸化亜鉛粒子の合成」山下誠司、白井 孝、高井千加、藤 正督、日本セラミックス協会東海支部、第44回東海若手セラミスト懇話会2012年度セミナー、2012年6月28日、静岡
- [9] 「蛍光特性を有する Simonkolleite 型層状亜鉛水酸化物の合成」山下誠司、藤 正督、白井 孝、日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム、2012年9月20日、名古屋
- [10] 「Simple Characterization for the adsorption of CTAB onto CaCO₃ nanoparticles from aqueous-ammonia rich-solution」Raymond V. Rivera Virtudazo, Masayoshi Fuji, Chika Takai, Takashi Shirai, 日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム、2012年9月20日、名古屋
- [11] 「無機粒子テンプレート法によるチタニアナノ粒子の合成」飯田隆寛、高井千加、白井 孝、藤 正督、日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム、2012年9月21日、名古屋
- [12] 「フッ化物を触媒としたナノシリカ中空粒子の高収率合成」石野尊弘、高井千加、白井 孝、藤 正督、日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム、2012年9月21日、名古屋
- [13] 「The Synthesis and Photoluminescence Property of Layered Zinc Hydroxide Chloride by a Simple Aqueous Solution Method without Doping」Seiji Yamashita, Takashi Shirai, Chika Takai, Masayoshi Fuji, MS&T2012、2012年10月10日、Pittsburgh, Pennsylvania, USA
- [14] 「CTAB を用いた炭酸カルシウムへのチタニア複合化」飯田隆寛、高井千加、白井 孝、藤 正督、粉体工学会2012年度秋季研究発表会、2012年11月27日、東京
- [15] 「フッ化物触媒による中空シリカナノ粒子の短時間合成」石野尊弘、高井千加、藤 正督、白井 孝、平成24年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、2012年12月1日、名古屋
- [16] 「CaCO₃/TiO₂ 複合粒子の合成および複合粒子に及ぼすCTAB添加の影響」飯田隆寛、高井千加、白井 孝、藤 正督、平成24年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、2012年12月1日、名古屋
- [17] 「セラミックスにおける粉体プロセス」藤 正督、粉砕分科会、2012年6月8日、多治見(依頼講演)
- [18] 「粉体成形・粉体を形にする」藤 正督、粉体入門セミナー(II)、2012年6月19日、京都(依頼講演)
- [19] 「Synthesis and Applications of Nano-sized Hollow Silica Particles」Masayoshi Fuji, APT2012、2012年7月4日、シンガポール
- [20] 「Ag NANOPARTICLES MESH PATTERN MEDIATED BY MICRO-PHASE SEPARATION」Chika Takai, Aya Tamura, Masayoshi Fuji and Takashi Shirai, ICCCI2012、2012年9月3日、岡山
- [21] 「POLYELECTROLYTE-ZnO FILM COATING USING LAYER-BY-LAYER METHOD」T. Charinpanitkul, W. Suthabanditpong, H. Watanabe, T. Shirai and M. Fuji、ICCCI2012、2012年9月4日、岡山
- [22] 「Silver nanoparticle network induced by a micro-phase separation」Chika Takai, Aya Tamura, Masayoshi Fuji, Takashi Shirai, ISEPD2013、2013年1月15-18日、鹿児島
- [23] 「ナノシリカ中空粒子の疎水化における水選択吸着能の付与」、矢野晃啓、高井千加、白井 孝、藤 正督、粉体工学会2012年度春季研究発表会、2012年5月22日、京都
- [24] 「ナノシリカ中空粒子を用いた透明断熱フィルムの開発」高井千加、藤 正督、藤本恭一、白井 孝、粉体工学会2012年度春季研究発表会、2012年5月23日、京都
- [25] 「シランカップリング剤を用いた化学改質法によるナノシリカ中空粒子の疎水化」矢野晃啓、高井千加、白井 孝、藤 正督、日本セラミックス協会東海支部、第44回東海若手セラミスト懇話会2012年度セミナー、2012年6月28日、静岡
- [26] 「超音波照射による水中シリカナノ粒子の分散性への影響一周波数と粒径」佐藤絵美子、高井千加、藤 正督、白井 孝、平成24年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、2012年12月1日、名古屋
- [27] 「ナノサイズ中空粒子を利用した断熱薄膜の作製」高井千加、藤 正督、白井 孝、日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム、2012年9月20日、名古屋
- [28] 「シリカナノ中空粒子を内包する断熱塗料の開発」高井千加、藤 正督、白井 孝、平成24年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、2012年12月1日、名古屋
- [29] 「ナノシリカ粒子を用いた透明超

断熱フィルム」藤 正督、粉体粉末冶金協会、2011年粉体粉末冶金春季大会、2011年6月、東京(招待講演)

[30] 「ナノシリカ中空粒子を使った省エネに貢献する透明断熱フィルムの開発」藤 正督、三重県農業研究所講演会、2012年5月25日、三重(依頼講演)

[31] 「空気で作る省エネ材料…貼るだけで良いんです!」藤 正督、名工大公開講座(さよならエネルギー多消費型社会—名工大の挑戦—)、2012年5月26日、名古屋

[32] 「ナノ中空シリカファイラーの合成と複合フィルムとしての応用」藤 正督、第61回高分子討論会、2012年9月19日、名古屋(招待講演)

〔図書〕(計7件)

[1] Nanoparticle Technology Handbook-second edition, ELSEVIER, 2012, 'Basic Properties and Measuring Methods of Nanoparticles - 1.6 Specific surface area and pore' pp.20-23, Masayoshi Fuji

[2] Nanoparticle Technology Handbook-second edition, ELSEVIER, 2012, 'Basic Properties and Measuring Methods of Nanoparticles - 1.9 Surface characteristics' pp.32-36, 'Structural Control of Nanoparticles - 2.5.2 Liquid-phase synthesis' pp.100-101, Masayoshi Fuji

[3] 「レオロジーの測定とコントロール 一問一答集」、藤 正督(分担執筆)、技術情報協会、第4章5節、pp375-384

[4] "Superior thermal insulation film with transparency achieved by hollow silica nanoparticles" Nanoparticle Technology Handbook, Masayoshi Fuji, Chika Takai

〔産業財産権〕

○出願状況(計2件)

名称：シリカナノ中空粒子の製造方法
発明者：藤 正督、石野 尊弘、白井 孝、高井 千加
権利者：国立大学法人名古屋工業大学
種類：特許
番号：2012-112256
出願年月日：2012年5月16日
国内外の別：国内

名称：表面改質されたシリカ殻からなる中空粒子及びその製造方法
発明者：藤 正督、矢野 晃啓、白井 孝、高井 千加

権利者：国立大学法人名古屋工業大学

種類：特許

番号：特願 2012-113283

出願年月日：2012年5月17日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者 藤 正督(FUJI MASAYOSHI)
名古屋工業大学・工学研究科・教授
研究者番号：50238523

(2)研究分担者 白井 孝(SHIRAI TAKASHI)
名古屋工業大学・工学研究科・特任助教
研究者番号：30571426

