

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 14 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655191

研究課題名(和文)スケルトン粒子の構造制御技術の確立とその光学特性評価

研究課題名(英文)Control of skeletal particle structure and its optical application

研究代表者

高井 千加 (TAKAI, Chika)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・研究員

研究者番号：30599056

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：スケルトン構造を持つナノシリカ粒子が高い光学特性を発揮することを偶然発見した。スケルトン粒子が、ナノサイズであることと、スケルトン構造であることに起因する特性であると考えられるが、現在の光学特性理論では説明できない。本研究では、スケルトンシリカ粒子の構造、微細構造の違いと、粒子の光学特性に与える影響について整理し、これをもとにスケルトン粒子の補正光学特性理論を構築することを目的とする。

研究成果の概要(英文)：In this study, control of skeletal structures such as size, thickness, density, et c. has been developed. Then the relationship between the structures and optical property is studied.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ナノ粒子 シリカ スケルトン

1. 研究開始当初の背景

近年、**図 1(b)**に示すようなナノ中空粒子をポリマーと混練した薄膜が、高い透明性、散乱性を合わせ持つことを偶然発見した。粒子が可視光波長以下のナノサイズであること、またシェルと内部空気の屈折率差によるものであると考えられる。本研究では、さらなる光学特性の向上と制御を目指し、**図 1(a)**に示すスケルトン構造を有するナノ粒子を設計した(C. Takai et al., Chem. Lett., 2011)。粒子径がナノサイズであることに加え、シリカフレームからなるスケルトン構造が特定波長を散乱、または吸収し、スケルトン粒子よりも高い光学特性を発揮すると期待できる。

透明性、散乱性を具備する異常光学特性は、レイリー散乱やミー散乱理論では説明できない。スケルトン粒子の光学特性発現に寄与する因子を解明し、新たな光学特性理論を構築し、これを基盤として粒子構造設計指針を立てる必要がある。

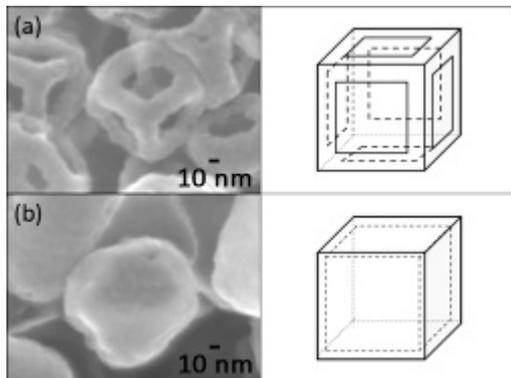


図 1 (a) スケルトン粒子と(b)中空粒子の電子顕微鏡写真と模式図

2. 研究の目的

スケルトン構造を持つナノシリカ粒子が高い透明性、散乱性を合わせ持つ異常光学特性を発揮することを偶然発見した。スケルトン粒子が、ナノサイズであることと、スケルトン構造であることに起因する特性であると考えられるが、現在の光学特性理論では説明できない。本研究では、スケルトンシリカ粒子の構造、微細構造の違いと、粒子の光学特性に与える影響について整理し、これをもとにスケルトン粒子の補正光学特性理論を構築することを目的とする。本研究で得られた理論を基盤として、光学特性に特化した粒子設計を試み、上述した光学薄膜へ応用する。

3. 研究の方法

1. スケルトン粒子の構造制御技術の確立
2. スケルトン粒子の光学特性発現に関わる因子は、以下の三つに分類できる。
  - 1) スケルトン粒子の構造：中実粒子とスケルトン粒子の光学特性の違い
  - 2) スケルトン粒子の微細構造：粒子径、シリカフレーム厚、フレーム微細構造の違い

上記の因子が光学特性に与える影響について調べ、構造因子と光学特性の関連性を整理し、異常光学理論の構築のための基盤とする。

4. 研究成果

1. 構造を制御したスケルトン粒子の合成技術の確立

スケルトン粒子の光学特性発現に関わる構造因子を解明するために、異なる構造を有するスケルトン粒子の合成技術を確立する。

**図 1** に示すように、表面を有機酸で被覆した立方体形状の炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)をテンプレートとする。テトラエトキシシラン(TEOS)の加水分解により生じたケイ酸(SiOH)が有機酸と交換吸着することにより、CaCO<sub>3</sub>表面にシリカ層が形成する。このとき、**図 1(a)**に示すように、反応溶媒に有機酸に対して貧溶媒を用いると、シリカフレームからなるスケルトン構造が形成する。一方、**図 1(b)**に示すように、有機酸に対して良溶媒中で反応させると中空粒子となる。

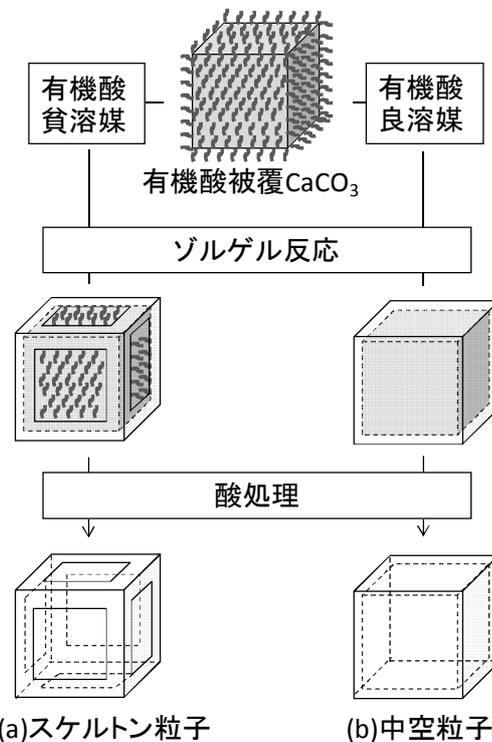
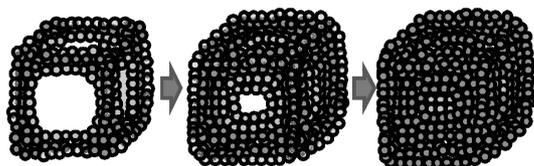


図 1 (a) スケルトン粒子と(b)中空粒子の合成機構

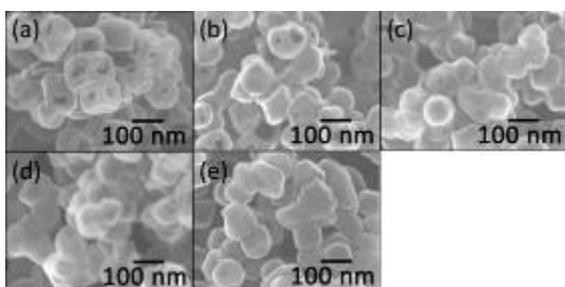
有機酸としてデヒドロアビエチン酸(DAA)を用いた。DAAの酸性度はSiOHより高いことがわかっており、そのためDAAとSiOHの交換吸着が可能となる。交換吸着はCaCO<sub>3</sub>の角、辺、面の順に起こる。反応溶媒としてDAAの貧溶媒であり極性の高いエタノール(EtOH)を選択すると、脱着したDAAの溶解性が低いためDAAとSiOHの交換吸着が進行しにくく、角、辺のみで起こる。従って**図 1(a)**に示すようなシリカフレームが形成する。一方、DAAの良溶媒であり極性の低いジグリム(Dg)

を選択すると、脱着した DAA がよく溶解するため、DAA と SiOH の交換吸着が進行し CaCO<sub>3</sub> 全体で SiOH が被覆し中空粒子が生成する。

さらに、**図 2** に示すように、(a)EtOH~(b)EtOH/Dg 混合溶媒~(c)Dg 中で合成した粒子の形状を比較すると、極性の高い EtOH から極性が低い Dg になるにつれて、スケルトン構造の開口径が徐々に小さくなり、中空構造へ近づくことが推測される。実際に合成した粒子の SEM 画像を**図 3** に示す。



**図 2** (a)EtOH~(b)EtOH/Dg 混合溶媒~(c)Dg 中で合成した粒子の形状

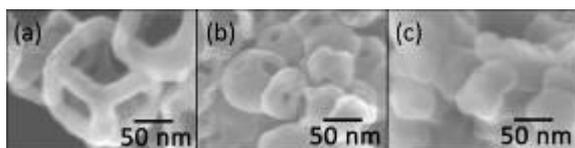


**図 3** 異なる極性溶媒中で合成した粒子の SEM 写真(溶媒極性は(a) 24.55, (b) 20.76, (c) 16.78, (d) 12.30, (e) 7.30)

光学特性に影響を与えると考えられるスケルトン粒子の構造として、研究計画 2 に挙げた。

2-1) に挙げた中実、中空、スケルトン構造は、上述した通り作り分けが可能である。

2-2) に挙げた粒子径は、コアである CaCO<sub>3</sub> の粒子径を制御することにより、スケルトン粒子の大きさを制御可能と考える。立方体状 CaCO<sub>3</sub> を 30~200nm 程度に制御し、表面を有機酸被覆することは可能である。しかし、粒子径が小さくなると立方体の角、辺と面の不飽和結合数に起因する表面エネルギー差が小さくなることから、スケルトン構造になりにくいことが考えられるため、スケルトン構造の形成が可能な径についても明らかにしておく必要がある。図 4 に、異なる粒子径を持つ CaCO<sub>3</sub> テンプレートから合成した粒子の SEM 写真を示す。



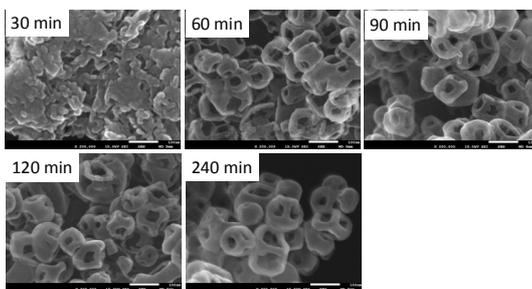
**図 4** 異なる粒子径を持つ CaCO<sub>3</sub> から合成した粒子の SEM 写真((a) 80 nm, (b) 50 nm, (c) 30 nm)

同じく 2-2) に挙げたフレーム厚は、

TEOS/CaCO<sub>3</sub> の割合により変化させることが可能である。TEOS/CaCO<sub>3</sub> を増加させればフレーム厚が増加する。DAA と交換吸着した SiOH は、交換吸着時は CaCO<sub>3</sub> 表面に吸着するが、それ以降は SiOH 同士の結合になる。ある厚みの SiOH (縮合して SiO<sub>2</sub>) が形成すると、それ以上 SiOH が吸着するより立方体の面方向への吸着が優先されると考えられる。したがって、スケルトン構造のフレーム厚の制御が可能な範囲を把握しておく必要がある。

Iler (The Chemistry of Silica, Wiley Interscience, New York, 1979) が TEOS のゾルゲル反応機構について述べているように、反応系の pH や反応時間によって TEOS の加水分解、SiOH の縮合反応を制御できる。これを応用して中空粒子のシェル微細構造を制御する手法を確立している(藤ら、特開 2010-215490)。この手法は 2-2) の最後に挙げたスケルトン構造のフレーム微細構造制御にも応用可能と考える。反応系の pH や反応時間と、フレームのみかけ密度との関係を明らかにし、フレーム微細構造制御技術を確立することを試みた。

**図 5** に、エタノール中で反応時間を変化させて合成したサンプルの SEM 写真を示す。反応時間 30 分後では、シリカの生成は見られるが酸処理後に崩壊し粒子構造を保持できていない。反応時間 60 分以降は、スケルトン構造の生成が確認できた。収率は、TEOS 比で 60 分 25.9%、90 分 62.51%、120 分 69.07%、240 分 81.99% と、反応時間の増加とともに増加する傾向にあった。観察視野内で、得られた粒子はすべてスケルトン構造であった。



**図 5** エタノール中、異なる反応時間で合成したサンプルの SEM 写真(30 分、60 分、90 分、120 分、240 分)

反応系 pH および TEOS 量について：**図 5**、**図 6** に、ジグライムおよびエタノールを反応溶媒と、アンモニア添加量、TEOS 添加量を変化させたときに生成したサンプルの SEM 像を示す。**図 5** より、反応溶媒がジグライムでも、TEOS 量が少ない条件ではシリカフレームが生成する。これは、シリカ微粒子の付着が、**図 2** で示したように CaCO<sub>3</sub> の表面エネルギーが高い角や辺から始まっていることを示す。しかし、反応系中での TEOS 量が少ないと、ゾルゲル反応速度の進行が遅く、また TEOS のシリカへの転化量も低いいため、生産には向かない。**図 6** より、アンモニア量が少なく、

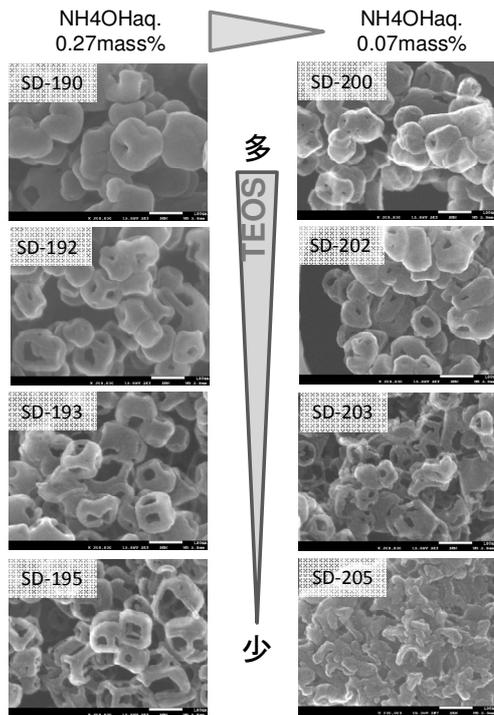


図 6 反応溶媒ジグリム中で、アンモニア量、TEOS 量を変化させた際に生成したサンプルの SEM 像

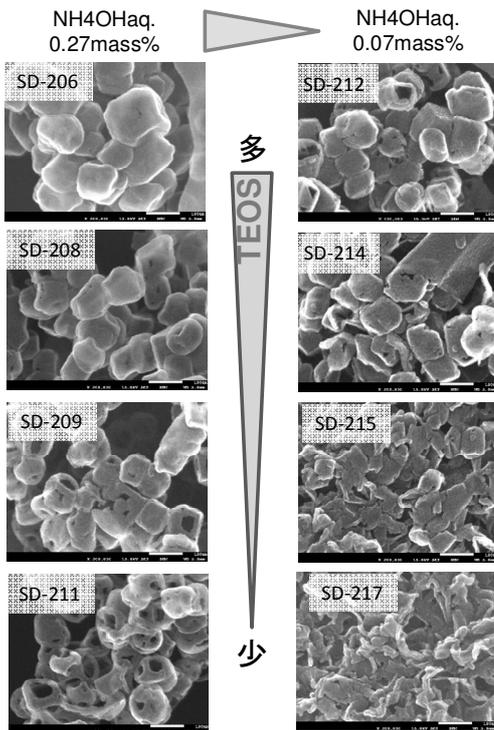


図 7 エタノール中でアンモニア量、TEOS 量を変化させた際に生成したサンプルの SEM 像

TEOS 量が多い条件(SD-200)では、アンモニア量が多い条件(SD-190)と比較して、中空構造に近い粒子が得られた。これは、触媒量が少ないために、生成したシリカ微粒子が、

比較的 CaCO<sub>3</sub> 表面に均等に不着したためであると考えられる。アンモニア量が十分に存在する条件では、TEOS 量の増減により、シリカフレーム厚を増加または減少させることが可能であるとわかった。

反応溶媒の極性の違いによる粒子構造の違いについては図 3 に述べたが、混合溶媒ではなく、単体で極性の異なる溶媒を用いて合成した結果を図 8 に示す。用いた溶媒はアルコール系としてメタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノールで、この順に極性が低くなる。ケトン系溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン(MEK)、エーテル系としてジオキサン(DOX)、エチレングリコール(EG)を用いた。この中で、DOX は生成物が得られたが、EG 中では生成物が得られなかったため、EG 以外の溶媒で得られたサンプルの SEM 画像を示した。MeOH 中では、中空粒子が得られ、EtOH、1-PrOH、1-BtOH、MEK、DOX 中ではスケルトン構造が得られた。Acetone 中では、おそらくスケルトン構造が酸処理で崩壊したと考えられる。これは、Acetone 中でゾルゲル反応が進みにくいためである。1-PrOH 中で得られたスケルトン粒子が最もシリカフレームが明瞭に観察され、均質な構造であることがわかる。

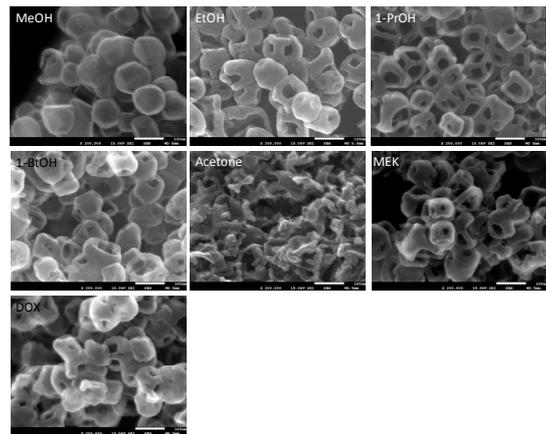


図 8 異なる溶媒中で合成したサンプルの SEM 写真(左上から MeOH、EtOH、1-PrOH、1-BtOH、Acetone、MEK、DOX)

## 2. スケルトン粒子の光学特性発現に関わる因子の解明

粒子の光学特性は、紫外可視光(UV-vis)分光光度計を用いて求めた。

1 で示したように、粒子径、フレーム厚、などスケルトン構造を制御した粒子の合成が可能となった。得られた粒子をウレタンアクリル樹脂前駆体溶液に分散し、ガラス基板上にコーティング後、硬化反応させた粒子複合薄膜の光学特性を評価した。可視光波長領域に見られる薄膜の透過性は、粒子の分散状態を反映し、高い透過性を示した。スケルトン粒子薄膜は、同粒子径程度の中実シリカ粒子を同濃度添加した薄膜と比較して、可視光波長域の透過性、拡散性ともに高い値を示し

た。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計9件)

- ① Chika Takai, Synthesis nano-structured particles and control of their dispersibility, Journal of the Society of Powder Technology, Japan, 査読有, 2014, accepted
- ② Chika Takai, Takahiro Ishino, Takashi Shirai, Masayoshi Fuji, Rapid synthesis of hollow silica nanoparticles by inorganic template method, Annual Report of the Advanced Ceramics Research Center Nagoya Institute of Technology, 査読有, 2014, accepted
- ③ Chika Takai, Takahiro Ishino, Masayoshi Fuji, Takashi Shirai, Rapid and high yield synthesis of hollow silica nanoparticles using a  $\text{NH}_4\text{F}$  catalyst, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 査読有, Volume 446, 5 April 2014, Pages 46-49, <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.01.040>
- ④ Chika Takai, Aya Tamura, Masayoshi Fuji, Synthesis of a silver nanoparticle network induced by a micro-phase separation, Advanced Powder Technology, 査読有, Volume 25, Issue 2, March 2014, Pages 621-624, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2013.10.002>
- ⑤ Chika Takai, Fumikazu Kawajiri, Masayoshi Fuji, Synthesis of  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  composite nanoparticles using interaction between chelated precursor and silanol, Journal of the Society of Powder Technology, Japan, 査読有, 50(5) : 322-331, 2013, DOI 無し
- ⑥ Chika Takai, Masayoshi Fuji, Chisato Takahashi, Takashi Shirai, Tatsuya Tomioka, Mitsuo Utsuno, Synthesis of Spherical Calcite Hollow Particles and their Excellent Morphological Stability, Journal of the Society of Powder Technology, Japan, 査読有, 50(9) : 618-624, 2013, DOI 無し
- ⑦ 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, 査読有, 23(48):485608, doi: 10.1088/0957-4484/23/48/485608
- ⑧ Chika Takai, Masayoshi Fuji, Kyoichi

Fujimoto, Thermal insulation film achieved by hollow silica nanoparticles, Journal of the Society of Powder Technology, Japan, 査読有, 49, pp.260-266, 2012

- ⑨ Chika Takai, Hideo Watanabe, Takuya Asai, Masayoshi Fuji, Determine apparent shell density for evaluation of hollow silica nanoparticle, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 査読有, 404 (2012) 101- 105, <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.04.019>

〔学会発表〕(計17件)

- ① ミクロ相分離を用いた銀ナノ粒子の三次元網目状微細配向形成、矢野 晃啓, 高井 千加, 白井 孝, 藤 正督、粉体工学会 2013 年度春期研究発表会、5 月 21 日、東京
- ② ポリアクリル酸をテンプレートとしたナノシリカ中空粒子の合成、今別府 寛, 高井 千加, 白井 孝, 藤 正督、粉体工学会 2013 年度春期研究発表会、5 月 21 日、東京
- ③ 炭酸カルシウム/シリカコアシェル粒子の短時間合成、石野 尊弘、高井 千加、藤 正督、白井 孝、粉体工学会第 48 回技術討論会、6 月 13 日、京都
- ④ シリカ表面水酸基を利用した酸化スズ-シリカ複合ナノ粒子の合成、高井千加、河尻 史和、藤 正督、粉体工学会第 48 回技術討論会、6 月 13 日、京都
- ⑤ ミクロ相分離を用いたナノ粒子三次元網目構造の新規作製法、矢野晃啓、田村 彩, 高井千加, 藤 正督, 白井 孝、粉体工学会第 48 回技術討論会、6 月 13 日、京都
- ⑥ Improved transparent thermal insulation using hollow silica nanoparticles, C. Takai, M. Fuji, T. Shirai, 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, June 6, USA
- ⑦ アセチルセルロースの相分離を利用した銀ナノ粒子網目構造の形成、高井 千加, 田村 彩, 藤 正督, 白井 孝、粉体工学会, 第 49 回夏期シンポジウム、7 月 19 日、山梨
- ⑧ ナノテクを用いた微粒子設計と環境材料への応用、高井千加、平成 25 年度第 1 回微粒子ナノテクノロジー分科会 回微粒子ナノテクノロジー分科会、8 月 1 日、愛知(招待講演)
- ⑨ 無機テンプレート法によるハイブリッドシリカ中空粒子の合成、高井千加、樽谷圭栄、藤 正督、白井 孝、粉体に關する討論会、9 月 12 日、島根
- ⑩ ミクロ相分離を用いたナノ粒子三次元

網目構造の形成、矢野晃啓、田村 彩、高井千加、藤 正督、白井 孝、粉体工学会平成25年度中部談話会、9月25日、静岡

- ⑪ ポリアクリル酸をテンプレートとして用いた中空ナノシリカ粒子の合成、今別府 寛、高井千加、白井 孝、藤 正督、粉体工学会平成25年度中部談話会、9月25日、静岡
- ⑫ ナノ孔をもつ粒子の合成と分散技術を紹介します、高井千加、藤 正督、APPIE産学官連携フェア2013 シーズとニーズのマッチング—粉の技術—、10月10日、大阪
- ⑬ ポリアクリル酸/アンモニア水溶液をテンプレートとした中空シリカナノ粒子の合成、今別府 寛、高井千加、白井 孝、藤 正督、平成25年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、12月7日、愛知
- ⑭ 炭酸カルシウムをテンプレートに用いたハイブリッドシリカ中空粒子の合成、谷 将成、高井千加、藤 正督、白井 孝、平成25年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、12月7日、愛知
- ⑮ 超音波照射による水中シリカナノ粒子の分散挙動—周波数と凝集径—、佐藤絵美子、高井千加、藤 正督、白井 孝、平成25年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、12月7日、愛知
- ⑯ ナノシリカ中空粒子を内包する透明断熱フィルムの作製、高井千加、第23回日本MRS年次大会、12月9日、神奈川
- ⑰ ミクロ相分離を用いたナノ粒子三次元配列構造制御、矢野晃啓、田村彩、高井千加、白井孝、藤正督、第52回セラミックス基礎科学討論会、1月10日、愛知

〔図書〕(計1件)

- ①藤 正督、高井千加、SiO<sub>2</sub> ナノ中空粒子の断熱フィルムへの応用、セラミックデータブック、82-84、2013

〔産業財産権〕

○出願状況 (計4件)

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：名古屋工業大学

種類：特許

番号：特願2012-11328

出願年月日：2012年5月17日

国内外の別：国内

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：名古屋工業大学

種類：特許

番号：特願2012-112256

出願年月日：2012年5月16日

国内外の別：国内

名称：粗大粒子添加によるナノ粒子スラリーの分散処理方法

発明者：藤 正督、佐藤絵美子、白井 孝、高井 千加

権利者：名古屋工業大学

種類：特許

番号：特願2013-248960

出願年月日：2013年12月2日

国内外の別：国内

名称：高分子電解質をテンプレートとした中空シリカナノ粒子の製造方法

発明者：藤 正督、今別府 寛、白井 孝、高井 千加

権利者：名古屋工業大学

種類：特許

番号：特願2014-043371

出願年月日：2014年3月6日

国内外の別：国内

○取得状況 (計0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高井千加 (TAKAI, Chika)

名古屋工業大学先進セラミックス研究センター・産学連携研究員

研究者番号：30599056

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

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