

セラミックナノ中空粒子の合成と環境低負荷材料への展開

Synthesis of Ceramic Hollow Nano-Particle and Development of Material for Low Environmental Impact

藤 正督

Masayoshi FUJI, Dr.

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター 教授
Professor, Ceramics Research Laboratory,
Nagoya Institute of Technology

1. はじめに

中空粒子は低密度、高比表面積、物質内包能等の中実粒子と異なる種々の性質を持つことから、多くの応用がなされている。例えば軽量材、断熱材¹⁾、複合材料²⁾、色材³⁾などが幅広い分野で応用されている。また、シェル構造が制御された中空粒子は、各種分離材やカプセル材として使用されている^{4, 5)}。コアとシェル材料間の大きな屈折率差により生じる光学特性を応用し、中空粒子は白色コーティング材としても用いられている^{6, 7)}。近年ではナノサイズの中空粒子の合成が可能となり、その特異な性質からさらに多くの応用が期待されるようになった。これらのキーテクノロジーは界面化学および粉体工学の知識と技術である。ここではこれらに基づくナノサイズ中空粒子の合成法、分散制御関連技術、環境低負荷材料への応用例として防食ハイブリッド膜について概説する。

2. 中空粒子の合成

セラミックナノ中空粒子の合成に最もよく用いられている有機粒子テンプレート法について概説する。この方法の特徴は、中空構造のテンプレートとして有機粒子を使うことにある。有機コア粒子の周りに表面電荷により選択的に粒子のシェルとなる素材を析出させることでコア/シェル粒子（コーティングされた粒子）を得る⁸⁾。次に、コア/シェル粒子は、ろ過・乾燥後、有機コア粒子が除去され中空粒子となる。テンプレート粒子としてポリスチレン（PS）が多用されているが、除去可能なテンプレートであれば何でも使

用可能である。本法で報告されている中空粒子としては、シリカ^{4, 5, 9)}、チタニア、硫化亜鉛⁶⁾、硫化カドニウム¹⁰⁾などがある。コア粒子の除去方法としては、熱分解法（燃焼法）と化学分解法がある。

有機粒子テンプレート法の欠点の一つは、有機粒子を除去するプロセスにおいて環境負荷が大きい点である。PS粒子を用いた場合、溶解除去にはトルエンなどの有機溶媒が用いられ、有機廃液を生むこととなる。また、燃焼法でPS粒子を除去する工程では大量のCO₂等のガスが発生することとなる。そこで、我々は、これらの諸問題が起りにくい中空粒子合成プロセスとして、無機粒子テンプレート法を考案した¹¹⁾。ナノサイズの炭酸カルシウムをコア粒子として利用した場合、そのコア粒子除去には塩酸などの無機酸を用

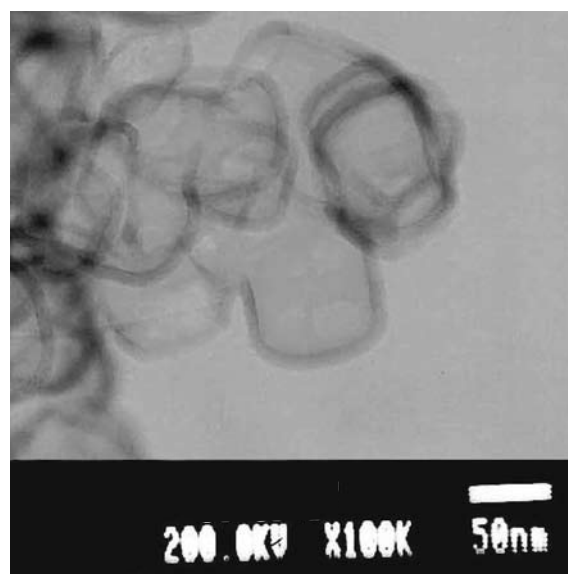


図1 シリカ中空粒子のTEM像

いることが可能である。廃酸水溶液である塩化カルシウム水溶液および溶解時に生成するCO₂は再び炭酸カルシウム合成原料としてもちいることができる。このように、無機粒子テンプレート法は有機粒子テンプレート法に比較して環境低負荷プロセスの構築が可能と

なる。また、無機テンプレートは無機結晶特有の晶癖を用いることで、有機粒子テンプレート法ではなし得なかったユニークな形状粒子合成が可能である。図1は本法で合成した中空粒子の一例である。

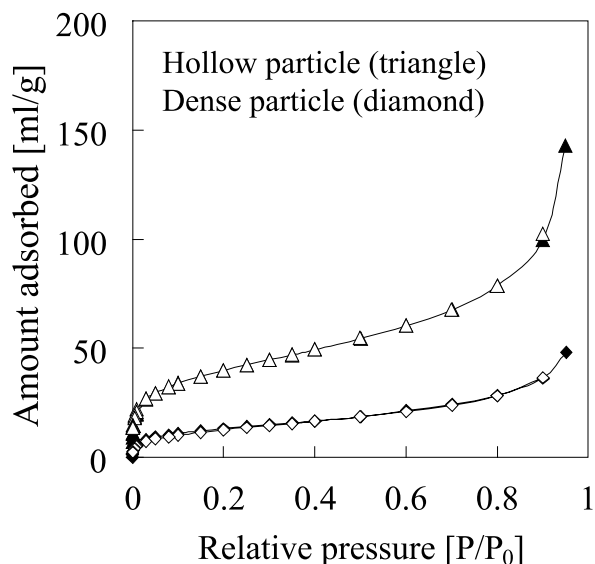


図2 77Kにおける中空（三角）および中実（四角）粒子への窒素の吸脱着等温線黒塗は吸着，白抜は脱着を示す

3. 中空粒子の表面及びシェル構造¹²⁾

ナノシリカ中空粒子の表面キャラクタリゼーションを目的とし、窒素ガス吸着等温線からシェルの構造を推測した結果および表面改質法を応用し、シリカ表面に存在する反応性の表面水酸基量を定量した結果を以下で説明する。

中空粒子と比較試料である中実粒子の窒素ガス吸着脱着等温線を図2に示す。中空粒子の等温線の形状は中実粒子とほぼ等しくBDDT分類のII型であることがわかった。吸・脱着等温線にヒステリシスループが見られなかったことから中空粒子のシェルにはメソポアが存在しないことがわかる。また、BET式を用いて算出した比表面積は中空粒子130.9 m²/g、中実粒子48.3 m²/gであった。

中空粒子はシェルの内側と外側の両面に表面を持つ。上述した中空粒子の比表面積値の意味を推察ために図3に示す中空粒子のモデルを用いて考察した。モデルのコア粒子径は50 nmとし、シェル厚と比表面積

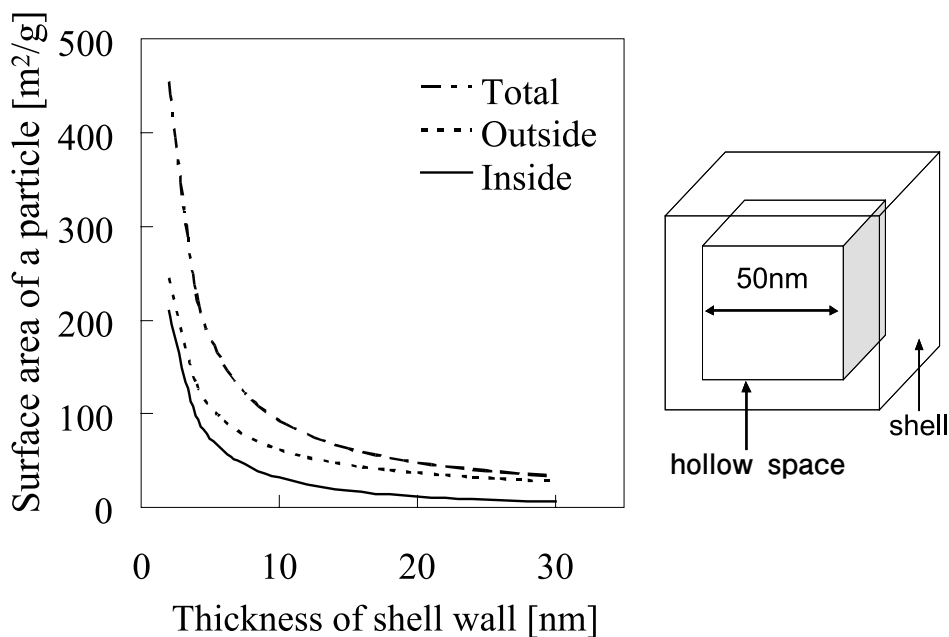


図3 図中のモデルに基づいて計算した比表面積とシェル厚みの関係；中空内径は50nmとし、トータルとはシェルの内側と外側の合算を意味する

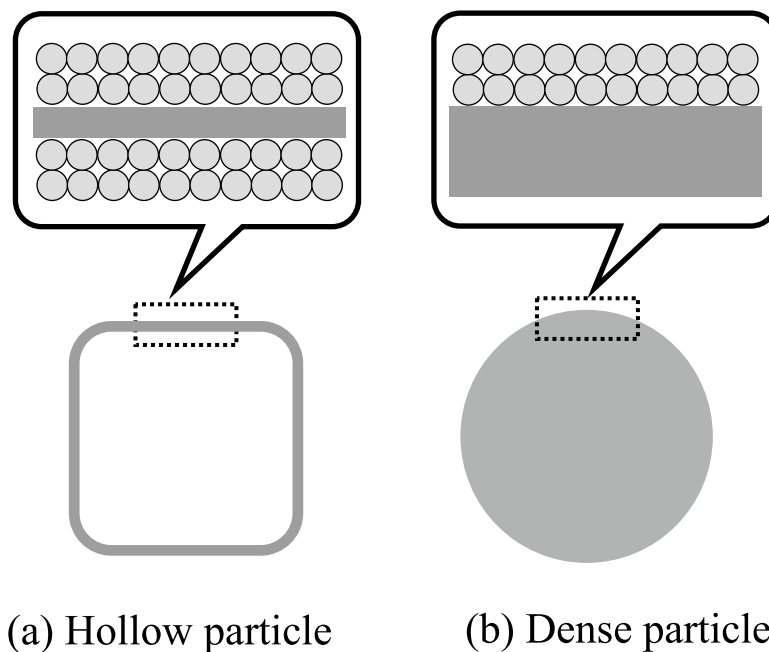


図4 中空粒子と中実粒子の窒素吸着のメカニズムの比較

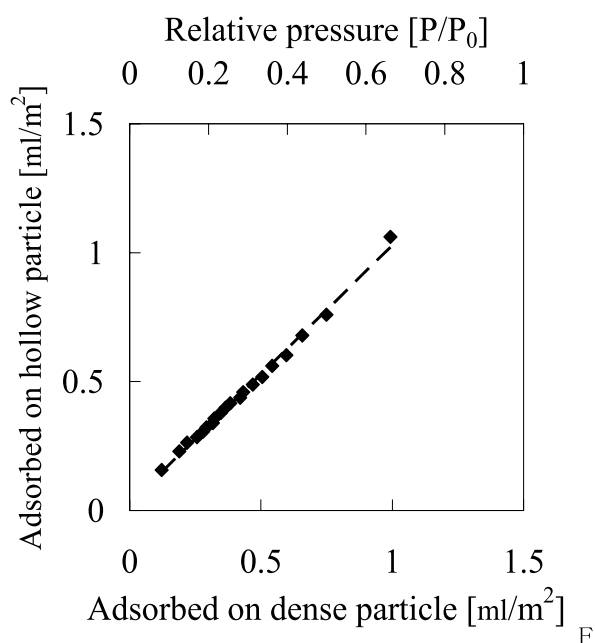


図5 V-V プロットによる中空粒子と中実粒子の窒素吸着量の比較

の関係をプロットした。Inside, Outside は中空粒子シェルの内側と外側の表面積を指し、Total はこれらの合計である。比表面積を実測した中空粒子のシェル厚は約7.5 nm であり、total が130 m²/g であることがわかる。これは実測比表面積値の130.9 m²/g とよく一致している。

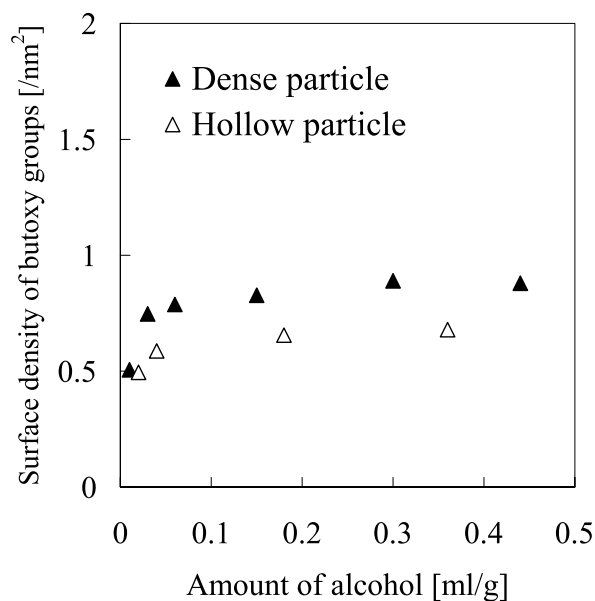


図6 TG/DTA を用いた中空粒子と中実粒子表面のn-ブトキシ基密度

中空粒子と中実粒子の吸着機構の違いを図4に示す。中空粒子表面への吸着機構は中実粒子表面への機構と同様であると仮定できる。中実粒子の吸着機構に沿って中空粒子のシェル内側と外側表面にガス分子が多層吸着した場合、中空粒子表面への吸着量および比表面積値は中実粒子の倍になるはずである。

中空粒子と中実粒子のガス吸着機構を比較するために、図5に中実粒子の吸着量に対する中空粒子の吸着量を示す。勾配が2.7の線形が得られた。一方、両粒子の比表面積値の比(130.9/48.3)も2.7であり、得られた線形の勾配とよく一致する。このことから、中空粒子のシェルは窒素ガス分子が通りぬけられるほどの細孔を持ち、シェルの内側、外側両方の表面に吸着していることがわかる。

n-ブタノールを用いた化学反応性から、中空および中実粒子の表面キャラクタリゼーションを行った。具体的には大気雰囲気中でTG/DTAを測定した際の重量減少量と窒素吸着で求めた比表面積から表面に生成したn-ブトキシ基表面密度を算出した。結果を図6に示す。中空、中実粒子ともn-ブタノールの仕込み量増加とともに改質基密度が増加し、各々飽和改質基密度は0.70, 0.89 /nm²であった。中空、中実粒子の表面改質基密度が改質剤仕込み量に対して同様の挙動を示したことは、中空粒子表面の表面水酸基の性質が中実粒子のそれと等しいことを示す。

4. ナノ粒子の化学的分散

非水系における粒子間相互作用においては、水系でのような大きな静電反発力が得にくい。したがって、粒子間に働くファンデルワールスに起因する付着力が支配的となり、凝集系となる運命にある。このような状況下で良分散(正確には素性の良い凝集)状態を得るには、化学的には溶媒あるいはマトリックスとのなじみを良くすること及び粒子間相互作用を弱める努力が必要と成る。そこで中空粒子表面をマトリックス類似構造となるように表面コーティングを施した。この

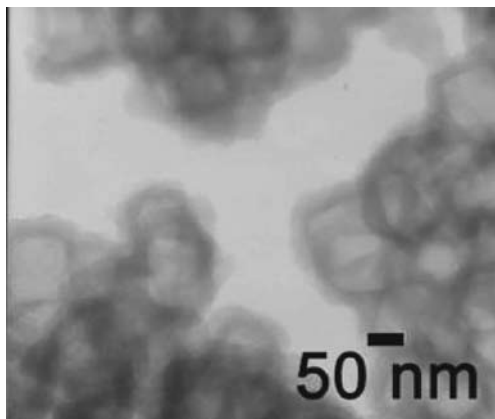


図7 ポリイミド類似化学構造物質でコーティングされた中空粒子

粒子コーティングは粒子表面-マトリックス間の界面エネルギーを小さくすることが可能であり、また粒子間距離により見かけのVan der Waals引力を弱めることが期待できる。ここでは、ポリイミド類似化学構造物質によりコーティングする方法を示す¹³⁾。アミンを有する改質剤(トリエトキシプロピルアミノシラン: APTS)により粒子表面を改質した後、ポリイミドのモノマーであるPMDA(ピロメリット酸二無水物)と粒子表面のアミノ基と反応させ、ジアミンを投入しPMDAのカルボン酸二無水物と反応させる。その後さらにPMDA, DDE(ジアミノジフェニルエーテル)を投入することにより粒子表面でポリイミド酸を合成し、コーティングを行なう。この様にポリイミドのモノマーであるPMDA, DDEを交互に反応させることによりコーティング粒子を作製した。各々の反応は温度測定をすることにより反応終了を確認した。コーティング粒子の一例を図7に示す。

5. 中空粒子分散薄膜の物性

ナノサイズ中空粒子を利用した応用として、ナノサイズ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膜¹⁴⁾について検討した結果を一例として示す。防食性を確認するため、エアースラスト処理したアルミニウム板上に膜厚約15μmで防食性ハイブリッド膜を形成させ、240時間CASS試験を実施した結果を図8に示す。ナノサイズ中空粒子を含有した防食性ハイブリッド膜を形成したアルミニウム板はCASS240試験後も表面腐食痕がまったく見られず、非常に優れた防食性能を示した。このことから、ナノサイズ中空粒子を含有した防食性ハイブリッド膜は、従来のクロム処理によるアルミ防食処理に代替可能であると言える。環境に有害なクロムを用いないアルミ防食法として有望である。従来のクロム処理防食では、クロムの脱落を防止するため100μm以上の有機塗料によるオーバーコートが必須である。一方、本法で防食が機能する塗膜厚はその10分の1程度である。従って、塗料使用量も従来の10分の1以下にすることができる。塗料に含まれる有機溶剤の大気中への拡散量を大きく原料できるほか、乾燥が容易であることから生産ラインを短縮できる、乾燥に要するエネルギー削減、CO₂をはじめとする地球温暖化ガスの排出量を大きく削減できるなどのメリットがある。今回は中空粒子の応用として防食塗料を紹介したが、現在は、中空

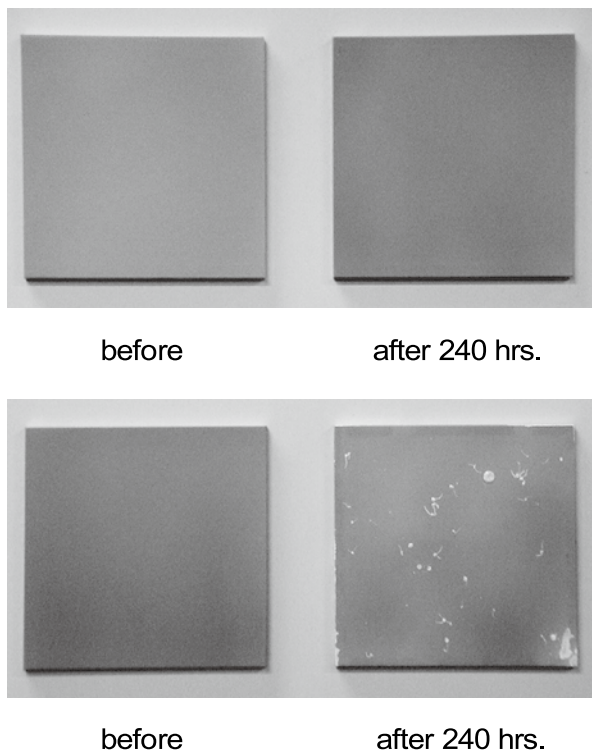


図8 アルミニウムの防食試験 (CASS240) ;
上段：中空粒子含有ハイブリッド膜,
下段：中空粒子非含有膜

粒子の超断熱性を用いて、触った時のひやっと感、あつい感じが緩和される塗膜や透明断熱フィルムを研究開発中で、自動車、ビル等の省エネの一役を担う日を夢見ている。

6. おわりに

ナノ中空粒子の合成はコア粒子表面への選択的な析出という界面現象を利用したものである。ナノ中空粒子の分散はその表面物性と深く関係しておりその制御法としての表面改質も表面反応である。また応用である防食性ハイブリッド膜へのナノ中空粒子の均一分散も界面化学の賜物である。そしてこれらのハンドリングは粉体工学に支えられている。ここでは著者の興味から多分にかたよった内容であるが、皆様の研究開発の一助となれば幸いである。

謝辞

本稿の一部は、平成16・17年度経済産業省地域新生コンソーシアム研究開発事業「ナノ中空粒子を用いた超低誘電率絶縁膜及び防食膜の研究開発」における成果である。ここに記して感謝申し上げます。

参考文献

- 1) T. Tani: R&D Review of Toyota CRDI, Vol. 34, No 3 (1999).
- 2) 戸田 裕之, 加賀城 央, 細井 一良, 小林 俊郎, 伊藤 洋輔, 東原 隆, 合田 孝志: 材料, Vol.50, No.5, 474-481 (2001).
- 3) J. Park: J.Colloid Interface Sci., Vol.266, 107-114 (2003).
- 4) D. Walsh, B. Lebeau, S. Mann: Adv. Materials, Vol.11, No.4, 324-328 (1999).
- 5) F. Caruso, R. A. Caruso, H. Mohwald: Science, Vol.282, 1111-1114 (1998).
- 6) J. Yin, X. Qian, J. Yin, M. Shi, G. Zhou: Materials Lett. Vol.57, 3859-3863 (2003).
- 7) T. Enomae: Proceedings of the 5th Asia textile conference, Vol. 1464-467 (1999).
- 8) G. Decher: Science, Vol. 277, 1232-1234 (1997).
- 9) O. D. Velez, T. A. Jede: Nature, Vol.389 447-448 (1997).
- 10) C. Song, G. Gu, Y. Lin, H. Wang: Materials Research Bull., Vol.38, 917-924 (2003).
- 11) 特開2005-263550
- 12) M. Fuji, C. Takai, Y. Tarutani, T. Takei and M. Takahashi: Adv. Powder Technol., Vol.18, 81-91 (2007).
- 13) C. Takai, M. Fuji and M. Takahashi: Colloid Surface A, Vol.292, 79-82 (2007).
- 14) 特願2005-258731

Captions

- Fig. 1 TEM image of hollow silica particles
- Fig. 2 Adsorption isotherms of nitrogen on hollow particle (marked as triangle) and dense particle (marked as diamond) at 77 K. Black and white mean adsorption and desorption, respectively
- Fig. 3 Relationship between specific surface area and shell wall thickness calculated from inserted figure described as hollow particle. Total stands for sum of outside and inside surface area of shell. Inside diameter is fixed 50 nm
- Fig. 4 Nitrogen adsorption mechanism of hollow particle compared with that of dense particle
- Fig. 5 Comparison of amount adsorbed of nitrogen between hollow and dense particle using V-V

plots

Fig. 6 Estimation of surface n-butoxy group density using TG/DTA for hollow and dense particle

Fig. 7 Hollow particles coated with structure like of

polyimide

Fig. 8 Results of anti-corrosion tests (CASS 240) of aluminum; Upper: hybrid film with hollow particles, Lower : without hollow particles