

ポリアクリル酸をテンプレートとした中空ナノシリカ粒子の合成

(名工大、セラ研) ○今別府 寛、高井 千加、白井 孝、藤 正督

【諸言】 ナノシリカ中空粒子はシェルと中空部分で構成される粒子であり、物質内包能や高比表面積といった特性を持っている。中空粒子の合成方法は、有機ビーズテンプレート法などある。これらの合成法は熱分解や有機溶媒への溶解除去を伴うコア除去工程を必要とするため、環境への負荷が懸念されている。Shu-Hong Yu らはポリアクリル酸(PAA)塩が水に可溶、アルコールに貧溶であることを利用し、中空粒子合成のテンプレートとする方法を報告した¹⁾。PAA コア表面でシリカ源である tetraethoxysilane (TEOS) を用いてシリカシェルを形成後、水による洗浄のみでコア除去を行うことが可能であるため、環境に優しい製造プロセスであるといえる。しかし、本合成法において、合成メカニズムがまだ明らかになっていない。コアの生成メカニズムが本合成法の合成メカニズムに影響すると考え、本研究では、アンモニア及び PAA/NH₃aq (コア溶液) の量、コア溶液をエタノールに添加する時の攪拌装置をスターラー、ホモジナイザー (40kW、10%、SONIFIER 250、BRANSON 社製) と比較した時の粒子径の影響、PAA (0.089g)、アンモニア (1.5ml) 時のコア合成後の攪拌時間における粒子径の変化を調べることで、PAA コアの生成メカニズムの解明及び本合成法の合成メカニズムの解明を試みた。

【実験方法】 (PAA コア) 反応溶媒としてのエタノール (純度 99.5%) はモレキュラーシーブ 3A を加え微量水分を除去した。また、容器は 100ml ビーカーを用いた。ポリアクリル酸 (PAA、重合度 5000) を 25% アンモニア水溶液 (NH₃aq) に加え 2 分攪拌し完全にポリアクリル酸を溶解させた後、それぞれスターラー、超音波で攪拌しているエタノール 30ml に加える事で PAA コアを得た。アンモニア添加量による粒子径の変化を測定時の PAA の量は 0.089g とした。攪拌装置による粒子径の変化、PAA コア合成後の PAA、アンモニアの量はそれぞれ 0.089g、1.5ml とした。

(シリカ中空粒子) PAA 0.089g、アンモニア 1.5ml の条件で生成した PAA コアを前述のように処理したエタノール 30ml を加え 10 時間攪拌し、2 時間毎にテトラエトキシシラン (TEOS) 0.15ml を加えた。10 時間攪拌後シリカシェル形成を促すために 4 時間攪拌し、コアシェル粒子を作製した。遠心分離により固液分離し、エタノール及び水による洗浄及びコア除去、真空乾燥後シリカ中空粒子を得た。

【結果と考察】 Fig. 1 に PAA と粒子径の関係のグラフを示した。コア溶液の量が増加すると、粒子径が大きくなった。これは、コア溶液の添加量増加に伴い、粘度が上昇し、PAA コア一つに対するスターラーのせん断力が減少したため、粒径が大きくなったと考えられる。また、SEM 画像から、実際に合成した粒子の粒子径の粒度分布の広がりが見られたのは、スターラーによる攪拌が不足していたため、溶液内のせん断力に違いができ、粒度分布が広がったと考えられる。Fig. 2 にアンモニアの量と粒子径の関係を示した。アンモニアの量が増加すると、粒子径が減少した。アンモニアの割合が増加すると、アンモニア水に含まれる水が増加し、コアが溶けたため小さくなったと考えられる。

【結言】 PAA コアの粒子径は PAA の量の増加とともに大きくなり、超音波分散中のエタノールにコア溶液を加えた時の粒子径がスターラーで攪拌中のエタノールにコア溶液を加えた時の粒子径より粒子径が小さくなり、粒度分布が狭まり、PAA コアの粒子径を決める要因は、コアにかかるせん断力の大きさによるものと分かった。アンモニアの量が増加すると、粒径が小さくなった。アンモニアの量が増加すると、粒子径が小さくなった。アンモニアの量が増加すると、アンモニア水に含まれる水によってコアが溶けてしまう事が分かった。

【参考文献】 [1] Yong Wan and Shu-Hong Yu, J. Phys. Chem. C, 112, 3641-3647 (2008)

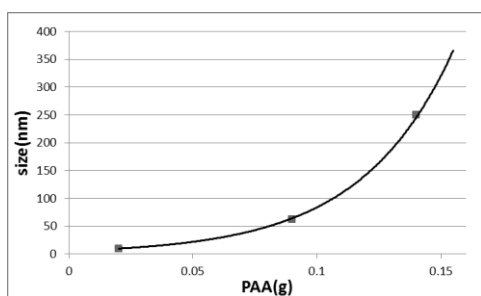


Fig.1 コア溶液の量と粒子径の関係

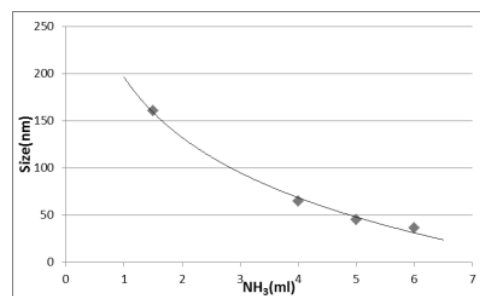


Fig.2 アンモニアの量と粒子径の関係