

超音波マイクロバブルを用いた シリカ中空ナノ粒子生成法の開発

山形大学 大学院理工学研究科 幕田寿典

Development of Fabrication Method for Hollow Silica Nanoparticles using Ultrasonically Generated Microbubbles

コア粒子の除去工程を必要とせず中空粒子が生成可能なバブルテンプレート法を、水と接触する事でゾル・ゲル反応が開始しシリカに変化するシリカ前駆体に応用することで、ナノメートルオーダーの中空粒子を生成する技術の開発を行った。この手法では、溶液中に発生させた気泡へ超音波を印加し、気液界面を激しく振動させることで瞬間的にマイクロバブルを生成する超音波マイクロバブル技術を用いて、シリカ前駆体蒸気のマイクロバブル化して水中にマイクロバブルを吹き込むだけで50nm以下の中空シリカ粒子が生成する。本報告では、この手法の概要に加えて生成条件(分散媒 pH, 界面活性剤の添加, シリカ前駆体の種類)が中空シリカ粒子に及ぼす影響について報告する。

Hollow silica particles which have void inside the particles are expected to be used in environmental and medical field because of excellent properties, such as low density thermal and acoustic insulation. Conventional methods for producing hollow silica particles are organic particle templating approach and emulsion templating approach. However, those methods tend to be high cost and environmental load due to core removal process for making void inside particles. As for these problems, we developed a new fabrication method for hollow silica nanoparticles using microbubbles as template. In this method, microbubbles containing vaporized silica precursors are generated in water using ultrasonic vibration, and hollow silica particles are fabricated by direct reaction at gas-liquid interface. We also revealed the influence of pH, silica precursor and surfactant addition on fabricated hollow silica particles.

1. はじめに

中空粒子は内部が空洞である粒子を指し、低密度、断熱性、高比表面積などの中実粒子とは異なる優れた特性を持つ。これらの特性により、軽量材や断熱材¹⁾、複合材料²⁾、色材³⁾など幅広い分野で応用がなされている。さらに近年では、超音波造影剤やドラッグデリバリーシステムなど医療分野への応用も期待されている。これまでに中空粒子の生成には様々な手法が考案されているが、いずれの手法も最初にコアを作成し、コア周囲に膜を形成した後、内部のコアを除去するという多段階操作によって中空粒子を生成する。これらの手法は生成プロセスが煩雑であるためにコストと時間を要する点や、コアを除去する際に熱処理や有機溶媒処理が不可欠であるため環境負荷が大きいといった課題がある。このような背景から、コアの除去工程そのものを必要としないバブルテンプレート法が注目を集めている。この手法では、溶液中にマイクロバブルを発生させ、気泡表面に膜を形成

することで直接的に中空粒子を作成する。

これまで筆者らは、内部に気体流路を有する中空超音波ホーンを用いて、気液界面に超音波振動を印加することで直径 $100\mu\text{m}$ 以下のマイクロバブルを発生させる技術を開発している⁴⁾。本研究では、このマイクロバブル発生技術と、水と接触しシリカを形成するシリカ前駆体としてオルトケイ酸テトラエチル(以下 TEOS)を用い、TEOS を蒸気化し、分散媒中でマイクロバブル化するという簡易的な操作で、ナノサイズの中空シリカ粒子を生成することに成功した。ここでは本手法の概要、分散媒の pH や界面活性剤の添加が中空シリカ粒子におよぼす影響について報告する。

2. 実験

2.1 実験材料

中空粒子の膜材料には TEOS (富士フィルム和光純薬)、分散媒には超純水を使用した。TEOS は水と接触することで加水分解および縮合し、シロキサンポリマーを形成する。この TEOS 蒸気を含むマイクロバブルを水中に吹き込むことで、気泡表面にて TEOS が水と接触しシリカ膜が形成される。供給気体にはドライエアー発生装置(AT-20H, エアーテック)によって発生させた乾燥空気を用いた。

2.2 実験装置

実験装置の概略図を図 1 に示す。超音波マイクロバブル発生装置は、超音波分散機(エスエムテ、UH-50)に、内部に気体流路を有する中空超音波ホーン(気体放出口直径: 2mm)を接続した構成となっている。また、生成した中空粒子は透過型電子顕微鏡(JEM-2100、日本電子、以下 TEM)を用いて観察を行った。

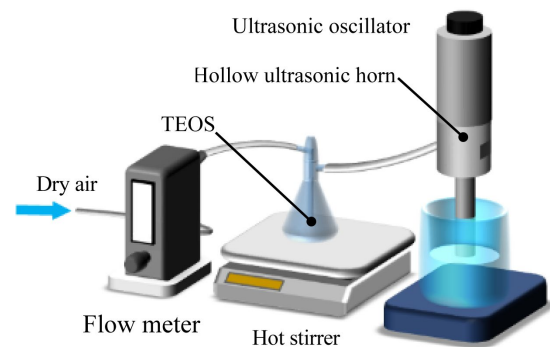


Fig.1 Experimental apparatus

2.3 実験手順

中空シリカ粒子は、以下の手順に従って生成する。

- (1) 50mL スクリュー管瓶に超純水 25.26g を入れる。
- (2) 気体吸入口と混合気体放出口を設けた 50mL 三角フラスコに TEOS 1.88g を入れ、ホットスターラを用いて 250°C で加熱し蒸気化する。
- (3) 三角フラスコ内に流量 $500\text{mL}/\text{min}$ に設定した乾燥空気を送り込み、TEOS 蒸気と混合して、混合ガスを超音波マイクロバブル発生装置へ送気する。
- (4) ホーン先端部に形成される気液界面に超音波振動(周波数: 20kHz , 振幅: $50\mu\text{m}$)を加え、分散媒中に TEOS 蒸気を内包するマイクロバブルを 70 分間発生させる。
- (5) 乾燥空気の供給と超音波振動の印加を止め、TEOS の反応が完了するまで 4 時間以上攪拌する。

以上の手順は 3.2 節以降で各条件を変化させる際の基準条件となるため、これ以降デフォルト条件と呼ぶこととする。

3. 結果と考察

3.1 中空粒子生成結果

中空粒子生成時の様子を図2に示す。(a)はバブリング開始時、(b)はバブリング終了時、(c)はバブリング終了から4時間攪拌後の分散媒の様子である。図3(b)より、バブリングを行うと分散媒中にマイクロバブルが濃密に供給され、白濁する。しかし、図2(c)よりバブリング終了から4時間攪拌後の分散媒は、TEOSのゾル・ゲル反応が完了し無色透明となった。これは分散媒中に存在するマイクロバブルの気泡径の変化によるものと考えられる。TEOSの反応が完了し、膜形成が成されるまでにマイクロバブルの内包ガスは周囲の水相に溶解し続けるため、可視光を反射しない径まで縮小し、無色透明になったと考えられる。

生成した中空粒子のTEM画像を図3に示す。図3より、中空シリカ粒子の凝集体が確認された。粒子径は20~30nmであり、生成された中空粒子の多くは広い空隙を有していた。この結果から、超音波マイクロバブル発生装置を用いてTEOS蒸気を含むマイクロバブルを分散媒中に発生させることで、従来の中空粒子生成手法では困難であった直径100nm以下の超微小サイズの中空シリカ粒子の生成が可能であることを確認した。

3.2 pH条件による影響

本手法はTEOSのゾル・ゲル反応を利用しており、加水分解反応と縮合反応を経てシリカへと変化する。この反応は工業分野において広く応用されているが、通常は反応速度が遅く、反応を早めるために酸もしくは塩基触媒を用いるのが一般的である⁵⁾。そこで分散媒pHを変更する事でTEOSの反応を促進させ、中空粒子生成へ及ぼす影響を調べた。また、デフォルト条件においては、空気中の炭酸ガスや反応の副生成物に起因してpHが徐々に低下してしまう現象が確認された。そのため、今回の検討ではデフォルト条件での超純水に変えて酸性・中性・塩基性のpH標準液を用いることで実験中のpHの変動を抑制しつつ中空粒子の作成を行った。酸性はフタル酸塩緩衝液(pH4.01)、中性は中性リン酸塩緩衝液(pH6.86)、塩基性はホウ酸塩緩衝液(pH9.18)を用いて実験を行った。

酸性のpH緩衝液(pH4.01)を用いて実験を行った場合は、図4(a)に示すように、中空シリカ粒子の凝集体が多数確認された。また、TEMで観察した限りでは、生成物の割合として全体の80%以上が中空粒子として存在しており、中空粒子の選択性は非常に高かった。

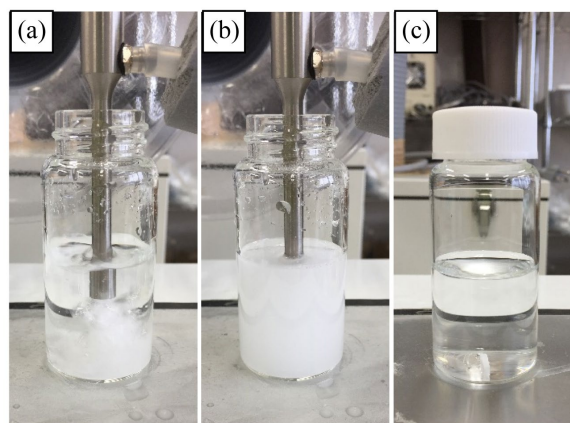


Fig.2 State of the dispersion medium: (a) at the beginning of bubbling, (b) at the end of bubbling, (c) four hours after the bubbling

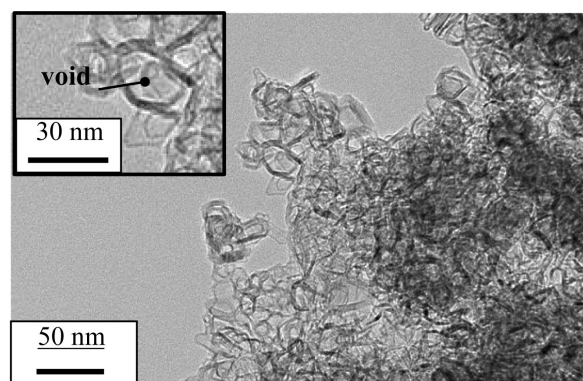


Fig.3 TEM image of prepared hollow silica particles

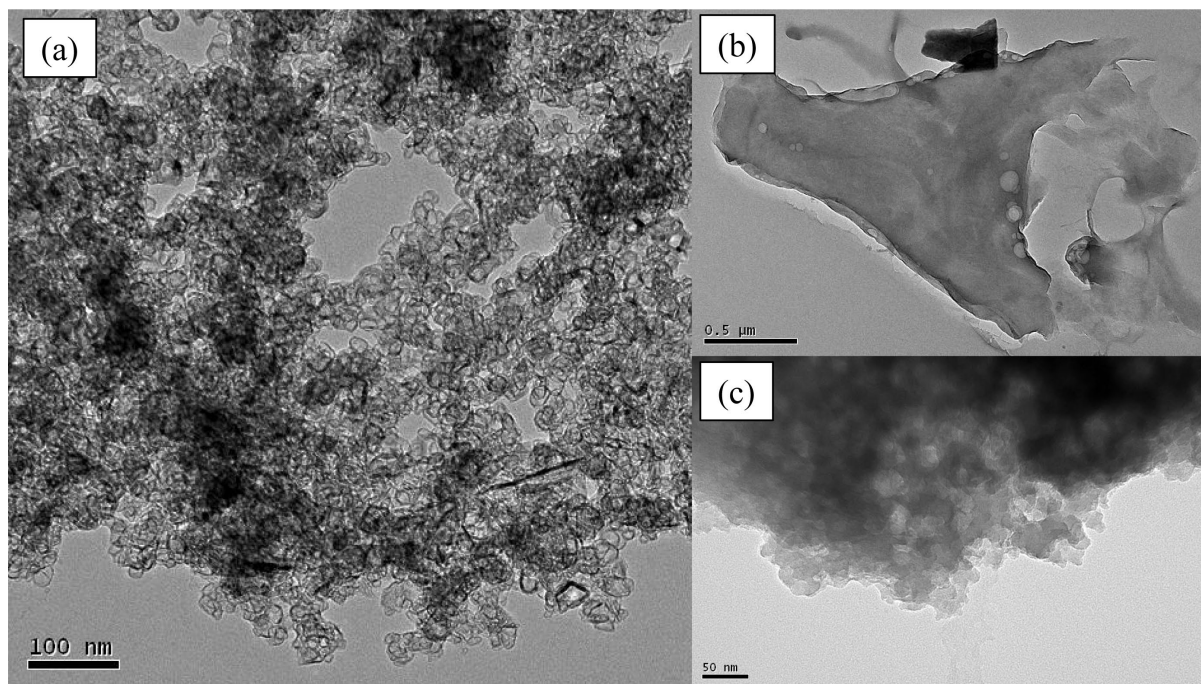


Fig. 4 TEM image of fabricated hollow silica particles under different pH conditions: (a) pH4.01, (b) pH6.86, (c) pH9.18

一方で、中性(pH6.86)、塩基性(pH9.01)の pH 緩衝液を用いて実験を行った場合には、中空シリカ粒子も少数確認されるものの、図4(b)、図4(c)に示すような膜状生成物や中実粒子の凝集体が支配的に生成され、中空シリカ粒子の生成率は非常に悪かった。この結果から、本手法における中空粒子の生成には酸性域が適している事が明らかとなった。

分散媒 pH が変化すると TEOS の加水分解・縮合反応の速度が大きく変化するため、この反応速度の変化によって粒子形状に影響が生じたと考えられる。一般的に TEOS の加水分解および縮合は、どちらも中性域では反応性が低く、酸性あるいは塩基性に pH が振れたとき反応速度が増加する。また、加水分解は酸性域で最も反応性が高くなり、逆に縮合は塩基性域で最も反応性が高くなる。したがって、酸性条件(pH4.01)では縮合反応は遅いものの加水分解は速く、中性条件(pH6.86)では加水分解・縮合ともに反応性が低く、塩基性条件(pH9.01)では、縮合は速いものの加水分解は遅くなる。上記の TEOS の反応速度に及ぼす pH の影響を踏まえて、図4に示す TEM 観察結果の、酸性域においてシリカ中空粒子の生成効率が非常に高く、中性・塩基性域においてシリカ中空粒子の生成効率が悪かった結果を振り返ると、気泡界面での TEOS のゾル・ゲル反応においては加水分解の反応速度が重要因子であると考えられる。

酸性域では、速やかに加水分解しシリケートに変化するためシリケート同士の縮合が開始するタイミングも早いと考えられ、すなわち、TEOS 液膜以上の強度を持つ無機高分子膜へと素早く変化することで、テンプレートであるマイクロバブルが安定に存在すると考えられる。一方、塩基性域では、縮合が速いためシリケートの縮合が一度開始すれば気泡界面にて速やかにシリカシェルを形成することが予想されるが、加水分解の開始が遅いためマイクロバブル表面にシロキサンポリマーを形成し始めるのが遅く、中空粒子のテンプレートであるマイクロバブルの安定性が損なわれてしまう。そのため、TEOS 液膜からシロキサンポリマーの膜に変化するまでに、マイクロバブルが溶解・圧壊・消滅していると

考えられる。したがってマイクロバブルのテンプレートとして用いた本手法においては、いかに速く TEOS からシリケートに変化させるかが重要であり、「TEOS の加水分解の反応速度」が中空粒子を安定生成するうえでカギになると考えられる。

3.3 界面活性剤による影響

本手法において生成された中空粒子を観察すると、多くが凝集体となって存在していた。機能性材料としての応用が目的の場合、中空粒子の特性を十分に発揮させるためには中空粒子同士が液中で分散して存在する事が重要である。そこで中空粒子分散液に界面活性剤を添加する事によって粒子同士の凝集抑制を試みた。使用した界面活性剤は以下の通りである。カチオン性界面活性剤としてジドデシルジメチルアンモニウム(以下 DDAB)、アニオン性界面活性剤として直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(以下 LAS)、ノニオン性界面活性剤としてポリビニルアルコール(PVA)を用いた。それぞれの界面活性剤をデフォルト条件の超純水に 0.001wt% の割合となるよう添加して生成した中空粒子の TEM 画像を図 5 に示す。

図 5 (b)、(c)より LAS、PVA を用いた条件においては中空粒子の形状、分散性などに大きな変化は見られなかった。一方で図 5 (a)より、DDAB を用いた条件において分散性に優れた中空粒子の生成を確認する事が出来た。DDAB はカチオン性の界面活性剤であるため親水基がプラスイオンに電離する。加水分解によってできたシリケートは負の電荷を有するため、静電相互作用によって選択的に中空粒子表面に吸着したため、分散性が向上したと考えられる。上述した界面活性剤以外の添加も検討したが分散性において効果が確認できたのはカチオン性のみであった。この結果から、カチオン性界面活性剤の添加は中空シリカ粒子の分散性向上に有効であると考えられる。

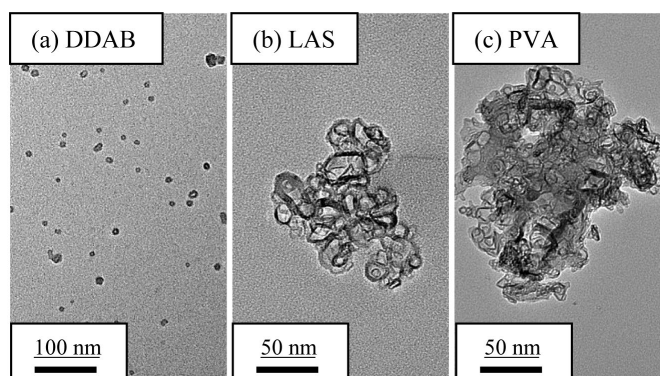


Fig. 5 TEM image of hollow silica particles prepared by adding different surfactant into dispersion media: (a) DDAB (b) LAS (c) PVA

3.4 シリカ前駆体による影響

これまでは TEOS をシリカの前駆体として用いたがそれ以外の前駆体を使用した場合の影響を評価するため、TEOS に変えてメチルトリメトキシラン(信越化学工業、以下 MTMS)を使用して中空粒子を作成した。実験では、デフォルトの作成プロセスをベースに、分散媒の超純水と TEOS 1.88g をそれぞれフタル酸塩緩衝液(pH 4.01)と MTMS 1.23g に置き換えて実施した。実験の結果、粒径 50nm 以下の中空構造を有したシリカ中空粒子の確認ができたものの、ほとんどの粒子が空洞のない中実粒子が多く中空粒子の生成量が極めて少なかった。この原因としては、TEOS に比べて MTMS の反応が遅いため、シリカ膜を形成する前にマイクロバブルが溶解してしまったためと考えられ、やはりシリケートにいかに素早く変化させるかが中空粒子を安定生成するうえで重要であることが裏付けられた。

4. 結論

超音波マイクロバブル発生技術によってTEOS蒸気を含有する気泡を50 μm 以下まで微細化し、気泡界面にてTEOSのゾル・ゲル反応によりシリカ壁膜を直接的に形成させることで、従来手法では作成が困難であった直径100nm以下の超微小サイズ、かつ緻密な膜を有する中空シリカ粒子の作成が可能であることが確認された。

また、中空・中実の選択性については、酸性域において向上した一方で中性域・塩基性域では著しく低かったことから、分散媒のpHに起因するTEOSの反応速度がシリカシェルの形成に大きく影響を及ぼしていると考えられる。酸性域ではTEOSの加水分解が早く、すみやかにシリケートを形成する。よって、中空粒子のテンプレートであるマイクロバブルが安定した状態で分散媒中に存在できたために選択性が向上した。

粒子の分散性について、アニオン性、カチオン性、ノニオン性の界面活性剤を用いた条件で調べた結果、カチオン性界面活性剤を用いた条件において最も分散性が向上した。これは親水基がプラスイオンであるカチオン性界面活性剤添加時はシリケートとの静電相互作用によって、気泡界面に選択的に吸着できたために分散性が大きく改善されたと考えられる。

5. 謝辞

本研究は、令和2年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。ここに記して謝意を表す。

6. 参考文献

- 1) T. Tani, R & D Review of Toyota CRDL, 34 (3), 73 (1999).
- 2) H. Toda, H. Kagajo, K. Hosoi, T. Kobayashi, Y. Ito, T. Higashihara, and T. Gohda, J. Soc. Mater. Sci. Jpn, 50 (5), 474 (2001).
- 3) P. Jae-Hyung, O. Chul, S. Seung-Il, M. Sei-Ki, and O. Seong-Geun, J. Coll. Interf. Sci., 266 (1), 107 (2003).
- 4) T. Makuta, R. Suzuki, and T. Nakao, Ultrasonics, 53 (1), 196 (2013).
- 5) C. J. Brinker and G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, 912 (1990).