

コア-シリカシェル間にすき間構造をもつ複合微粒子の 合成と吸着剤への応用

名古屋大学 大学院工学研究科化学システム工学専攻 山本徹也

Synthesis of Core-shell Composite Particles with Void Layers and their Application as
Absorbents

Tetsuya Yamamoto

Department of Chemical Systems Engineering, Nagoya University

テンプレートフリーで微粒子および複合微粒子の中空化を可能にする技術を開発するため、アゾ系化合物である油溶性開始剤をポリスチレン微粒子に内包させ、粒子内部での熱分解反応による窒素ガスを利用した。さらに中空微粒子を架橋することにより、テンプレートフリーで炭素中空微粒子を合成できることが明らかになった。また、滴下法により炭素中空微粒子の中空部内壁に貼りつかせるようにマグネタイトを内包できることが分かった。

合成した炭素中空微粒子を吸着剤への応用を検討したところ、350℃での1次焼成微粒子は含酸素官能基による豊富な吸着サイトにより優れたメチレンブルー吸着性能を示した。また中空微粒子は外壁と内壁の2つの表面を持ち、表面は吸着サイトが豊富なため中実微粒子よりも高い吸着性能を示した。800℃での2次焼成微粒子も同様に中空微粒子が中実微粒子よりも優れたメチレンブルー吸着性能を示した。2次焼成微粒子の吸着駆動力は静電相互作用よりも低効率の π - π 相互作用であることが分かった。

To develop a template-free technique to make particles and composite particles hollowing, oil-soluble initiators, which are azo compounds, were incorporated into polystyrene particles and nitrogen gas was emitted inside the particles to make hollows from the decomposition reaction of azo compounds. Furthermore, it was clarified that template-free hollow carbon particles can be synthesized by cross-linking the hollow particles. In addition, it was found that magnetite can be encapsulated to stick to the inner wall of the hollow carbon particles by the dropping method.

We investigated the application of the synthesized hollow carbon particles to adsorbents, and found that the primary sintered particles at 350℃ exhibited excellent methylene blue adsorption performance due to abundant adsorption sites by the oxygen-containing functional groups. Hollow particles have two surfaces, an outer wall and an inner wall, and has more adsorption sites than solid particles. As for the secondary sintered microparticles at 800℃, the hollow particles showed better methylene blue adsorption performance than the solid particles. It was found that the driving force for the adsorption of the secondary sintered fine particles is the π - π interaction, which is less efficient than the electrostatic interaction.

1. はじめに

コア-シェル粒子に代表される複合微粒子に関する研究は活発に行われており、有機微粒子や窒素ガスをコアにするケースがよく見られる。たとえばシリカ中空微粒子は断熱材などに活用されている。このような複合微粒子は複雑な化学反応とプロセスを伴うことが多く、また有機溶媒と界面活性剤の添加により環境負荷が高いと思われる。本研究では低環境負荷でこれらの複合微粒子を合成し、コア-シェル微粒子と其中空化する複合微粒子の調製とその吸着剤としての性能評価について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 複合微粒子の調製

蒸留水に油溶性開始剤(V-59, 富士フィルム和光純薬)を含んだスチレンモノマーと水溶性開始剤(VA-044, 富士フィルム和光純薬)を添加し、50℃で攪拌しポリスチレン微粒子を調製した。これをゾル-ゲル反応の触媒機能と分散効果を有する *N*-ビニルアセトアミド(NVA, 昭和電工)で表面被覆し、さらにテトラエトキシシラン(TEOS, 東京化成)を1-プロパノール中に溶かし、ここにポリスチレンコロイドを添加し40℃まで昇温した。粒子表面でゾル-ゲル反応を起こすことで、ポリスチレン-シリカ複合微粒子を得た。この時点で10時間半減期温度が67℃であるV-59は粒子内部でほとんど分解していないものと考えられる。これらを70℃で攪拌し、粒子内部での油溶性開始剤V-59の分解反応を行い、中空微粒子を得た。微粒子の表面形態と平均粒子径は走査型電子顕微鏡(SEM, JEOL)、微粒子内部構造は透過型電子顕微鏡(TEM, JEOL)により観察した。高分子微粒子の表面状態を評価するため、ゼータサイザー(Malvern Panalytical)によりゼータ電位を測定した。

高分子中空微粒子を1,2-ジクロロエタンに分散させた後、ホルムアルデヒドジメチルアセタールとFeCl₃を加え加熱することでFriedel-Crafts超架橋反応を開始した。反応時間終了後、1,2-ジクロロエタン10mLに対し1M HCl 2mLとエタノール8mLを加え反応を停止した後、エタノールと蒸留水を用いて遠心分離により洗浄した。超架橋中空微粒子をるつぼに入れ、マッフル炉を用いて空気雰囲気下で1次焼成(350℃)した。1次焼成中空微粒子をるつぼに入れ管状炉を用いて不活性ガス雰囲気下(窒素またはアルゴン)で2次焼成した(800℃)。ここまでの実験手順をFig.1にまとめた。

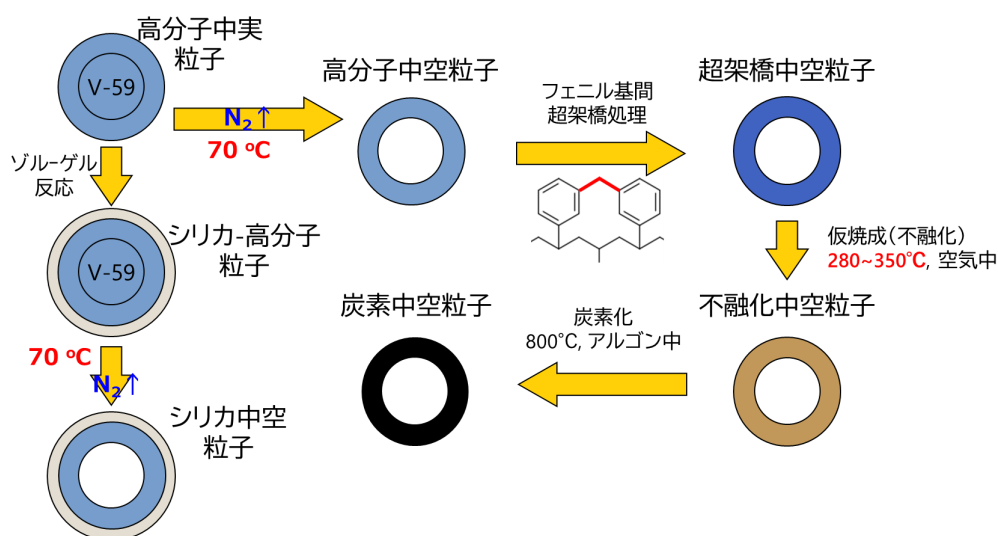


Fig.1 Schematic illustration to synthesize of composite particles

2次焼成中空微粒子 50mg をるつぼに入れ, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 25mg/1mL エタノール溶液を 670 μL 滴下し 80 $^\circ\text{C}$ で 20min 乾燥した。蓋つきの瓶にプロピオン酸 100 μL を入れ, そこへ乾燥後の微粒子が入ったるつぼを入れ蓋をした後に 80 $^\circ\text{C}$ で 18h 加熱した。るつぼをマッフル炉に入れ 280 $^\circ\text{C}$, 120min 空気中の条件で加熱する事で $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を熱分解しマグネタイトに変換した。合成したマグネタイト内包炭素中空微粒子を STEM および EDX (JEM-2100plus, JEOL) により分析した。

2.2 複合微粒子の吸着性能評価

1次焼成中実と中空微粒子, 2次焼成中空と中実微粒子をそれぞれ蒸留水に分散し(濃度 0.5g/L), メチレンブルーを加え水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 10 に調整した後, 30 $^\circ\text{C}$, 18h, 100rpm の条件でメチレンブルーの吸着実験を行った。吸着後, 分散液をシリンジフィルターでろ過することで微粒子を除去し, 紫外可視吸収分光計 (V-650, JASCO) により測定したメチレンブルーの最大吸収波長 (664nm) から濃度を算出し吸収率を測定した。

3. 結果と考察

3.1 複合微粒子の構造観察

70 $^\circ\text{C}$ の加熱操作前のポリスチレン微粒子(平均粒子径: 172nm) のゼータ電位を計測したところ, 36.7mV であった。これは VA-044 の分解切片に含まれるアミノ基がポリスチレン微粒子表面に局在化していることに起因する。

NVA で表面被覆したポリスチレン微粒子(平均粒子径: 198nm) のゼータ電位を計測したところ, 3.80mV であり, 表面が被覆できていることを確認した。ゼータ電位の絶対値は低い値を示しているが, 粒子表面には水和層が形成されており, 分散安定性を保つことができる。この状態からポリスチレン粒子表面のゾル-ゲル反応によりポリスチレン-シリカ複合微粒子(平均粒子径: 204nm) を得た。このとき, NVA により形成された水和層により, ゾル-ゲル反応進行中でも微粒子は凝集, 沈殿することなく, 高い分散安定性を維持することができる¹⁻²⁾。得られた複合粒子のゼータ電位を計測したところ, -43.1mV であった。ゾル-ゲル反応の前後でゼータ電位が反転していることから, 正帯電を示したポリスチレン粒子がシリカで被覆されたことを示している。

Fig.2 に加熱処理前後のポリスチレン-シリカ複合微粒子の SEM および TEM 像を示す。加熱操作前の TEM 像より, ポリスチレン粒子表面の外側にシリカシェル層が形成されていることが分かる (Fig.2a)。加熱操作後には, 粒子内部に中空が形成されていることが明らかになった (Fig.2b)。これも粒子内部に含まれている未分解であった油溶性開始剤 V-59 が 70 $^\circ\text{C}$ で分解し, 窒素ガスが発生したことに起因している。以上より, テンプレートフリーで 70 $^\circ\text{C}$ の加熱操作で高分子微粒子および複合微粒子を中空にするプロセスの開発に成功した。従来のシリカ中空粒子の合成はポリスチレン粒子をコアテンプレートとし, これを加熱あるいは有機溶媒に溶かすことで除去していたプロセスであった。これと比較すると, 本手法は単純かつエネルギーを必要としない方法である。また, 中空を形成する加熱操作時の低温下はポリスチレンの炭素化を防ぎ, 中空粒子の凝集, 焼結といった粒子の二次挙動も防ぐことができる。これらの微粒子の熱重量測定 (TGA, STA7200, Hitachi High Tech.) を行った結果を Fig.2c に示す。ポリスチレン中実, 中空微粒子は 450 $^\circ\text{C}$ を越

えたところで完全に熱分解されているのに対して、シリカ中空粒子は60%以上の残留物があり、シリカの耐熱性を示している³⁾。

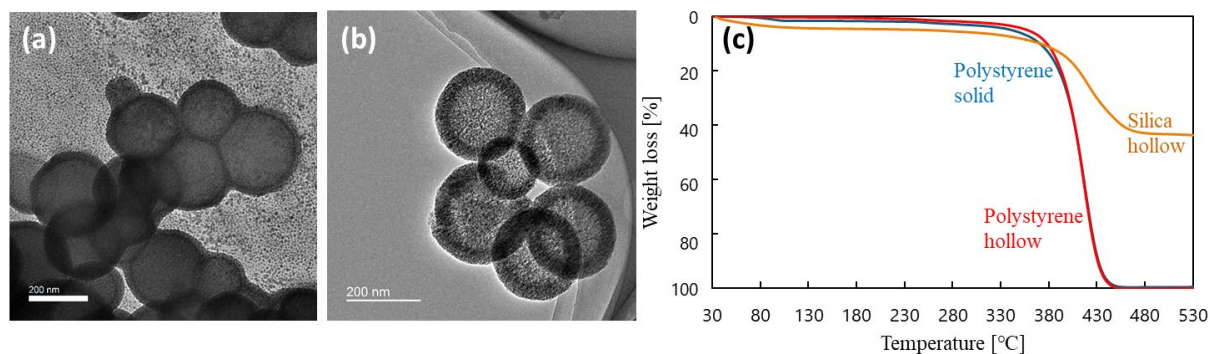


Fig.2 Silica composite particles: (a) TEM image of polystyrene silica particles; (b) TEM image of polystyrene silica hollow particles; (c) TG curves of the synthesized particles.

超架橋中空微粒子, 1次焼成中空微粒子, この1次焼成中空微粒子をさらに焼成した2次焼成中空微粒子のTEM像をFig.3に示す。超架橋中空微粒子, 1次焼成中空微粒子, 2次焼成中空微粒子のいずれも高分子中空微粒子由来の中空構造を維持していた。800°Cで2次焼成した場合, ごく一部に崩壊が生じた以外は中空構造を維持していた。一方, 900°Cの場合は多くの粒子に崩壊がみられた⁴⁾。

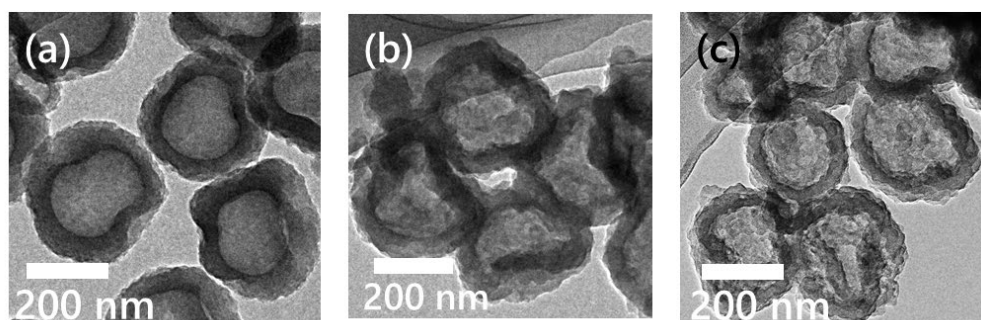


Fig.3 TEM images of the following particles: (a) hyper-cross-linking polystyrene hollow particles; (b) hollow particles after carbonization at 350°C; (c) hollow particles after carbonization at 800°C.

3.2 マグネタイトを内包した複合微粒子

合成した炭素中空微粒子の中空部にマグネタイトを内包することで触媒, マイクロ波吸収材, ドラッグデリバリー等に应用できるマグネタイト複合炭素微粒子を合成した。さらに炭素中空微粒子の中空部への物質内包の可能性を調べた。炭素微粒子のメチレンブルー吸着性能試験を実施し中空と中実, 1次焼成微粒子と2次焼成微粒子を比較する。中空部にマグネタイトを内包した2次焼成中空微粒子のSTEMおよびEDX画像をFig.4に示す。STEM像はTEM像と比較して重元素と軽元素のコントラストが明確である。STEM像は薄い白色で示されるシェルの内壁に沿うように濃い白色の部分が見られる。炭素のEDX像はSTEM像の薄い白色部分と完全に重なっていることから2次焼成中空微粒子のシェルの全体に炭素が含まれている。鉄のEDX像はマッピングプロットの大部分がSTEM像の濃い白色部分と重なっており中空部にもややマッピングプロットが存在する。さらに酸素のEDX像は微粒子全体に存在しているが, 特にSTEM像の白色部分にマ

ッピングプロットが多く存在する。よって複合化したマグネタイトは中空部の内壁に貼りついていると考えられる。

硝酸鉄や硫酸鉄などマグネタイト前駆体の熱分解を利用して炭素中空微粒子と複合する手法としては滴下法と混合法がある。滴下法とは本実験で行ったようにマグネタイト前駆体を溶媒に溶かし、それを微粒子に滴下した後に前駆体を熱分解することで中空微粒子とマグネタイトを複合化する手法である⁵⁾。混合法とはマグネタイト前駆体を溶かした溶媒中に中空微粒子を分散・混合した後、微粒子を回収し、前駆体を熱分解する事で中空微粒子とマグネタイトを複合化する手法である⁶⁾。滴下法ではマグネタイト前駆体を溶解した溶媒が炭素シェルの細孔を通る毛細管現象により前駆体が中空部へ到達する一方、混合法では前駆体が炭素シェルの中に組み込まれるため前駆体がシェルに残存する。よって滴下法で作製したマグネタイト複合炭素中空微粒子は中空部にマグネタイトが存在し、混合で作製したものは炭素シェル中にマグネタイト微粒子が内包される⁷⁾。本研究で調製したマグネタイト複合炭素中空微粒子はエタノールに溶解して滴下した $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が比較的少なかったため乾燥中に中空部が $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ で埋まらず中空部内壁に貼りついたと推察される。

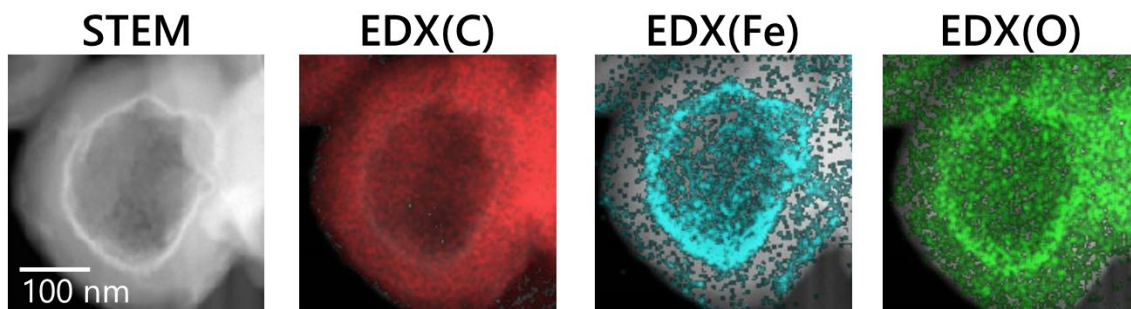


Fig. 4 EDX analysis of carbon hollow particle with magnetite: STEM; EDX(C); EDX(Fe); EDX(O).

3.3 複合微粒子の吸着能

Fig. 5a に 1 次焼成中空および中実微粒子のメチレンブルー吸着性能試験結果を示す。メチレンブルーは分子中にカチオン性官能基と C=C 二重結合による π 電子雲を有し、酸化グラファイト構造を有する 1 次焼成微粒子の負に帯電した含酸素官能基および π 電子雲と静電相互作用もしくは π - π 相互作用する吸着サイトを豊富に有する⁸⁻¹⁰⁾。よって 1 次焼成微粒子は非常に優れたメチレンブルー吸着性能を示した。また中空微粒子と中実微粒子の吸着性能を比較すると、中空微粒子の方がより優れた性能を示した。吸着剤への吸着現象は初めに吸着剤表面の吸着サイトが埋まりその後吸着剤内部の吸着サイトが使用されるとされているが、中空微粒子は吸着剤内部の拡散距離が短いため吸着質分子の拡散が効率的である。さらに吸着質表面は形状が複雑であるとされており、吸着サイトを豊富に有するため吸着能力が高い。中空微粒子は粒子外壁と内壁の 2 つの表面を有するため中実微粒子より高い吸着能力を示した¹¹⁻¹³⁾。

Fig. 5b に 2 次焼成中空および中実微粒子のメチレンブルー吸着性能試験結果を示す。2 次焼成中空微粒子の場合も 1 次焼成中空微粒子の場合と同様に、中空微粒子の方が中実微粒子よりも優れた吸着性能を示した。また 1 次焼成微粒子と比較するとメチレンブルー吸着性能は劣った。欠陥を大量に有するグラファイトで構成された 2 次焼成微粒子へのメ

チレンブルー吸着は $\pi - \pi$ 相互作用による。 $\pi - \pi$ 相互作用は吸着剤の平面構造と吸着質分子が面平行に接する必要があるが、静電相互作用は吸着剤と吸着質分子の相互作用できる官能基が接していれば角度は自由であり同じ面積の表面により多くの吸着質分子が吸着できる (Fig.6)⁸⁾。

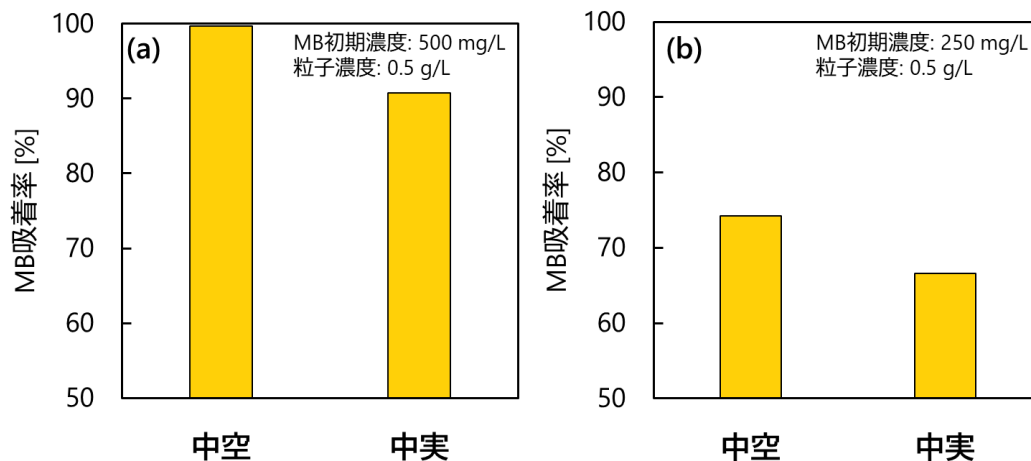
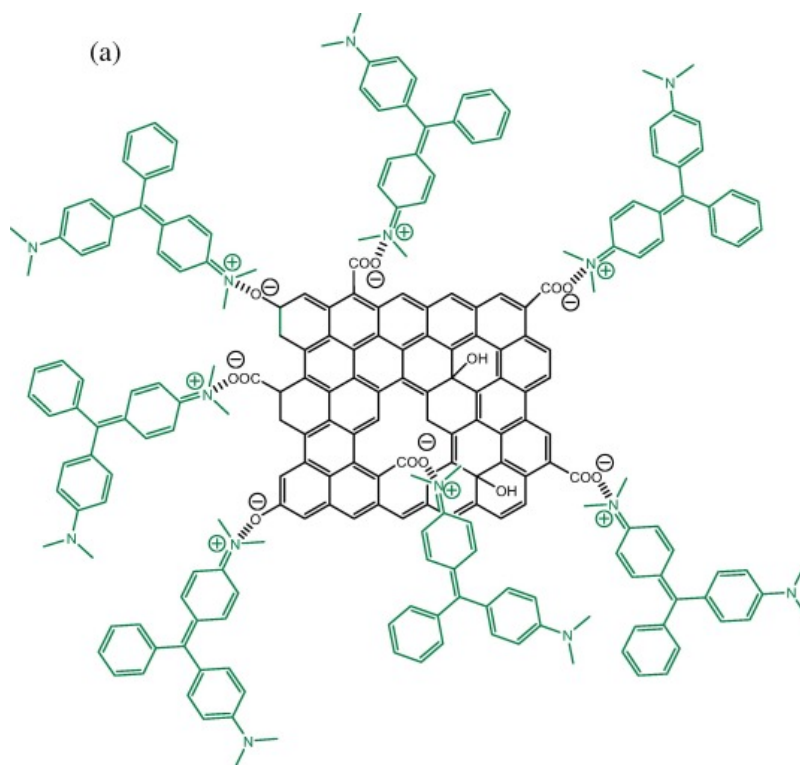


Fig.5 Methylene blue (MB) adsorption performance test results using (a) particles after carbonization at 350°C ;(b) particles after carbonization at 800°C .



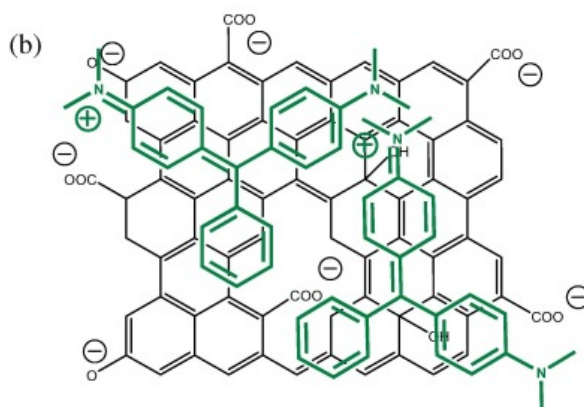


Fig. 6 Illustration of interaction between malachite green (MG) molecules and graphene oxide (GO): (a) electrostatic interaction between cationic functional groups of MG and anionic functional group originated from the oxygen of GO; (b) $\pi - \pi$ interaction between phenyl groups of MG and electron clouds of GO.

4. 結論

油溶性開始剤をポリスチレン微粒子に内包させることで、テンプレートフリーで微粒子および複合微粒子の中空化が可能になった。中空微粒子の架橋により、テンプレートフリーで炭素中空微粒子を合成できることが明らかになった。滴下法により炭素中空微粒子の中空部内壁に貼りつかせるようにマグネタイトを内包できることが分かった。

炭素中空微粒子の吸着剤としての性能について、1次焼成微粒子は含酸素官能基による豊富な吸着サイトにより優れたメチレンブルー吸着性能を示した。また中空微粒子は外壁と内壁の2つの表面を持ち、表面は吸着サイトが豊富なため中実微粒子よりも高い吸着性能を示した。

2次焼成微粒子も同様に中空微粒子が中実微粒子よりも優れたメチレンブルー吸着性能を示した。また、2次焼成微粒子の吸着駆動力は静電相互作用よりも効率の低い $\pi - \pi$ 相互作用であるため1次焼成中空微粒子よりも吸着能力が小さいことが分かった。

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われたものである。ここに感謝の意を表す。

6. 参考文献

- 1) T. Yamamoto, Y. Takahashi, *Colloids and Surfaces A*, 553, 66-70 (2018).
- 2) T. Yamamoto, Y. Takahashi, *Chem. Letters*, 48, 1229-1231 (2019).
- 3) T. Yamamoto, K. Tsutsumi, *ACS Omega*, 6 (47), 31677-31682 (2021).
- 4) Y. Kawai, T. Yamamoto, *Advanced Powder Tech.*, 31, 614-620 (2020).
- 5) AB. Fuertes, M. Sevilla, T. Valdes-Solis, P. Tartaj, *Chem. Mater.*, 19 (22), 5418-5423 (2007).
- 6) M. Zhou, T. Wang, Z. He, et al, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 7 (3), 2924-2932 (2019).
- 7) AB. Fuertes, T. Valdés-Solís, M. Sevilla, P. Tartaj, *J. Phys. Chem. C.*, 112 (10), 3648-3654 (2008).
- 8) K. Gupta, OP. Khatri, *J. Colloid Interface Sci.*, 501, 11-21 (2017).

- 9) Y. Li, Q. Du, T. Liu, et al., Chem. Eng. Res. Des., 91 (2), 361-368 (2013).
- 10) H. Yan, X. Tao, Z. Yang, et al., J. Hazard Mater., 268, 191-198 (2014).
- 11) F. Gong, H. Cai, B. Zhou, H. Ou, Colloids and Surfaces A, 554, 286-295 (2018).
- 12) R. Wang, X. Cai, F. Shen, Appl. Surface Sci., 305, 352-358 (2014).
- 13) F. Kanô, I. Abe, H. Kamaya, and I. Ueda, Surface Sci., 467 (1-3), 131-138 (2000).