

称号及び氏名 博士（工学） 下垣 知代

学位授与の日付 平成 28 年 3 月 31 日

論文名 **Synthesis and Application of Porous and Monodispersed Silica Nano-Particles by Gradual Injection Method**
(連続注入法による多孔質シリカ単分散ナノ粒子の合成と応用)

論文審査委員 主査 高橋 雅英
副査 中平 敦
副査 松岡 雅也

論文要旨

多孔質シリカは、1990年代に合成例が報告されて以降、その特徴的な細孔や大きな比表面積を利用して、触媒や担体として広く利用されている。近年では、ドラッグデリバリーシステムや細胞イメージング、透明材料等に応用するため、粒子径が10–200 nm程度の多孔質シリカについての関心が高まっている。粒子の形状は性能に大きく影響するため、粒子の大きさだけでなく、粒子径の単分散性も重要な要素となっており、粒子径の精密制御に関する研究が盛んに行われている。一般的に、単分散の多孔質シリカは、単分散シリカ粒子の合成法であるStöber法を、鋳型となる界面活性剤の存在下で行うことによって合成される。鋳型分子を焼成等により除去することで、鋳型が存在していた部分が空洞となることで、細孔が形成される。異なる鋳型分子を用いることで細孔の大きさや配列が変化するため、用途に応じて最適な鋳型分子の選択が必要である。

これまでに様々な多孔質シリカ粒子の合成例が報告されているが、利用価値の高い100 nm程度の単分散性多孔質シリカは、その合成の難しさから報告例が極めて少ない。さらに、粒子間の会合や粒子径の増大を抑制するために、希薄な条件でしか合成することができず、収率が低いこと

が実用化の障壁となっている。多くの応用が期待される多孔質シリカを実用材料として利用するためには、100 nm 多孔質シリカの効率的な合成法の開発が喫緊の課題となっている。

本研究は、粒子径 100 nm の単分散性多孔質シリカを効率的に合成するための新規合成法を開発することを目的とし、合成法および生成粒子についての詳細な検討を行った。また、得られた粒子の低屈折率性を利用して、新規かつ汎用性に優れた反射防止コーティングを提案するものである。

第 1 章では、ここまで述べた研究の背景を詳細に解説するとともに、本研究の目的を示した。

第 2 章では、直径が約 100 nm で均一な粒子径を有する多孔質シリカ粒子を収率よく合成するための新規合成法の開発を行った。通常、シリカの収率向上のためには、シリカ源であるテトラアルコキシシランの濃度を高くすることが考えられるが、粒子径の増大や粒子同士の会合のため、単純に高濃度にするだけでは単分散性を維持することは難しい。そこで、未反応のテトラメトキシシラン (TMOS) と鑄型となるドデシルアミン (DDA) を 120 分かけてアルカリ性の反応液に注入する手法 (原料の連続注入法) を考案した。反応性の高い TMOS は、塩基性条件下ですぐに加水分解・縮合が進行し、シリカ粒子の生成により消費されるため、徐々に反応液に注入することで反応液中の TMOS は常に希薄な濃度で維持される。これにより、最終的に使用する TMOS 量が増大しても、TOMS の急激な反応を抑制することができ、粒子径約 100 nm かつ単分散性に優れた多孔質シリカの合成に成功した。得られた粒子の比表面積は 130 m²/g、細孔は、0.8 nm であり、DDA はミセルを形成せず単分子でシリカ内に取り込まれていることが分かった。本手法は、最終的に得られるシリカ粒子の濃度が従来法よりも 10 倍以上高く、効率的な多孔質シリカの合成法として非常に有用である。

第 3 章では、第 2 章で開発した連続注入法を利用して、より高空隙率 (高比表面積) の粒子を合成することを目的として、合成条件の検討を行い、鑄型分子の濃度増加が比表面積の向上に効果があることを明らかにした。鑄型の DDA 量を増加させた場合、シリカ粒子に取り込まれる DDA 量が多くなり、結果として比表面積が向上した。一方で、DDA の増量に伴い、粒子同士の会合が生じた。通常、シリカ表面には -OH 基が存在するため、静電反発が生じ、粒子同士の会合を抑制しているが、過剰な DDA が存在する場合、DDA はノニオン性のアルキル鎖を外側にしてシリカの表面に吸着されるため、静電反発が抑制され、粒子の会合が生じやすくなったと考えられる。また、TMOS の注入時間をこれまでと同様 120 分に維持しながら、鑄型の DDA の最終的な注入量を変更することなく、注入時間を 40 分に短縮した場合、注入初期に DDA が多量に存在したことで、単純に DDA を増量するよりも比表面積は大きく向上し、1000 m²/g 以上の粒子が得られた。しかし、粒子同士が激しく会合し、粒子形の制御は困難であった。一方、粒子径に大きく影響を与えるのは触媒量や水分量である事が明らかとなった。特に、H₂O を減少させると、効果的に粒子径が減少することが分かった。しかし、DDA の反応液に対する溶解性の変化が原因で比表面積は減少した。以上の検討から、DDA を鑄型として使用した場合は、高比表面積と粒子径の制御の両立は非常に難易度が高いことが分かった。

第 4 章では、高い空隙率を有し、粒子径が 100 nm の多孔質シリカを合成するため、DDA 以外の鑄型分子を検討した。アンモニウム塩を利用した場合、その強い塩基性により、効果的にシリカ粒子に取り込まれ、比表面積は向上したが、粒子の単分散性は低下した。DDA 使用時よりも反応系の塩基性が強くなったことが原因と考える。アルキルアミンのアルキル鎖長 (n) 依存性について検討したところ、n = 14 のテトラデシルアミンまではアルキル鎖が長いほど、比表面積は大きくなる傾向が見られた。それ以上の長さになると、比表面積は減少し、さらに形状が粒子にはならず、シート状やブロック状になった。これはアルキル鎖長が長くなるほど、反応液に対する溶解性が低

下し、溶解できなかったアミンがシリカ生成時の核として働いてしまうため、粒子状にならなかったと考えられる。同じアルキル鎖長で溶解性が異なるステアリルアミン（飽和アミン）とオレイルアミン（不飽和アミン）で比較すると、溶解性の高いオレイルアミンの方が粒子に近い形状のシリカを生成していることから、溶解性が球状の粒子を生成するための重要な因子であることが明らかとなった。溶解性を水-オクタノール分配係数（ $\log Pow$ ）で考えると、 $\log Pow = 7$ 以下のアミンが球状粒子を生成するためには有用であった。そこで、空隙率向上のためにアミンを多量に使用しても粒子形を維持できるよう、DDAよりも溶解性の高いデシルアミン（DA）を鋳型として、高空隙率（高比表面積）と粒子形制御の両立を検討した。DAを通常の0.1 Mから0.4 Mに増量したとき、比表面積 $530 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、かつ直径 100 nm で単分散の多孔質シリカを合成することに成功した。本粒子の空隙率は約30%と非常に高いものであった。

第5章では、第4章で得られた空隙率30%の多孔質シリカ粒子を低屈折率材料として利用した、新しい反射防止（AR）コーティングの開発を行った。ARコーティングの最表面に存在する低屈折率層は、膜厚が約 100 nm のときに効果的にAR特性を発現することから、 100 nm の多孔質シリカがコーティング膜中で1層空気界面に偏析すればARコーティングとして機能すると期待できる。低屈折率層とハードコート樹脂層を同時に形成できるため、塗工回数の削減にもつながる。多孔質シリカを空気界面に偏析させる手法として、多孔質シリカの表面自由エネルギーをコーティング樹脂よりも低くすることで、コーティング液中の多孔質シリカが自発的にコーティング液の空気界面に偏析するようなシステムを考案した。具体的には、多孔質シリカ表面をヘキサメチルジシラザンによってトリメチルシリル修飾し、表面自由エネルギーをハードコート樹脂の 35 mN/m よりも低い 25 mN/m 以下まで低下させた。得られたシリカをハードコート樹脂と溶剤とともに基材に塗工、硬化させることで、シリカ粒子が1層だけ空気界面に偏析した状態を実現した。このときの反射率は樹脂のみの場合の4%から2.7%に低下し、ARコーティングとして有用であることを示した。光学シミュレーション計算の結果、シリカ粒子の空隙率をさらに向上させることで、1%以下の反射率にすることも可能であることを示した。本手法は、Roll-to-Rollプロセスで簡便に作製することが可能で、表面の機械強度にも優れているため、今後実用化が大いに期待される技術である。

第6章では以上の成果をまとめ、今後の展望を示している。本研究で提案した、原料の連続注入による多孔質シリカ粒子の合成法は、これまで報告例のほとんどない単分散かつ粒子径 100 nm の多孔質シリカ微粒子の大量合成を可能にするものである。合成条件の最適化により、高い単分散性と高空隙率の両立を実現した。また、多孔質シリカ微粒子の高い表面自由エネルギーを有機修飾剤によって低下させることで、ハードコート樹脂と混合して基材にコーティングした際に、シリカ粒子を空気界面に1層のみ自発的に偏析させることに成功した。従来よりも簡便で機械強度にも優れたARコーティングとして非常に有用である。本システムは、シリカ粒子以外にも応用でき、コーティング材料の表面特性を簡単に変化させ、新たな機能性を付与する手法として期待される新しい技術である。

審査結果の要旨

本論文は、利用価値の高い粒子径 100 nm の単分散性多孔質シリカを効率的に合成するための新規合成法を開発することを目的とし、合成法および作製した粒子について詳細に検討している。また、得られた粒子の低屈折率性を利用して、新規かつ汎用性に優れた反射防止コーティングの作製について研究したものであり、以下の成果を得ている。

(1) 単分散シリカ粒子の合成法である Stöber 法を応用し、原料の連続注入による多孔質シリカ粒子の合成法を開発した。これにより、合成が困難であった単分散かつ粒子径 100 nm の多孔質シリカ微粒子の大量合成が可能となった。

(2) 上記合成法における注入条件や触媒・鋳型分子量が生成粒子の形状に与える影響について検討し、鋳型分子の濃度増加が比表面積の向上に効果があることを明らかにした。また、粒子径に大きく影響を与えるのは触媒量や水分量である事を見出した。

(3) 上記合成法において、鋳型分子の溶解性が球状の粒子を生成するための重要な因子であることを明らかにし、粒子径 100 nm で高空隙率かつ単分散性の多孔質シリカ微粒子を収率よく合成することに成功した。

(4) 多孔質シリカ微粒子の高い表面自由エネルギーを有機修飾剤によって低下することで、ハードコートモノマーと混合して基材にコーティングした際に、シリカ粒子を空気界面に 1 層のみ自発的に偏析させることに成功した。従来よりも簡便で機械強度にも優れた AR コーティングとして非常に有用である。

以上の成果は、粒子径 100 nm の多孔質シリカ微粒子の合成収率の向上により、ドラッグデリバリーシステムや透明材料として、産業的な発展に大いに貢献するものである。さらに、シリカ微粒子をコーティング膜中で 1 層だけ偏析させる技術は、コーティング材料の表面特性を簡単に制御し、新たな機能性を付与する手法としてシリカ微粒子以外にも応用可能な新しい技術であり、本分野の学術的・産業的な発展に貢献する事が大いに期待できる。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。