

# 新規テンプレートを用いる構造が制御された中空微粒子合成プロセスの開発と熱移動特性の評価

Development of structure-controlled hollow particle synthesis process using novel template and evaluation of heat transfer characteristics

研究代表者 広島大学大学院先進理工系科学研究科 准教授 萩 崇\*

Takashi Ogi

In this study, we conducted research on (I) development of a new method for hollow particles synthesis using a recyclable pore-forming material (template) and (II) synthesis of plate-shaped hollow particles for heat insulating properties and low refractive index materials. In the research of (I), we proposed a new process for producing hollow silica particle using polylactic acid (PLA) particles as template. We successfully removed the PLA using a solvent and recycled the PLA particles. In the research of (II), aiming at new characteristics and utilization development of hollow particles, we synthesized hollow silica plate particles using a plate-shaped template, and their formation mechanism, film thickness control, compounding with polymer, and refractive index measurement were investigated. This study proposed new concept for the next stage of hollow particle materials.

## 要旨

本研究では、断熱性や低屈折率を有することが期待される中空粒子について、(I)新規合成法の開発、(II)板状中空粒子の合成とポリマーとの複合化に関する研究を実施した。(I)では、中空粒子の合成の造孔材(テンプレート)を溶解により除去、リサイクルすることを考慮して、ポリ乳酸(PLA)粒子を利用した新規中空シリカ粒子合成プロセスを提案した。

(II)では、中空粒子の新たな特性および利用展開を目指し、プレート状のテンプレートを用いた中空シリカプレート粒子の合成を実施し、その生成機構、膜厚制御、ポリマーとの複合化、屈折率測定を実施した。本研究により、中空粒子材料の合成と材料としての新たな展開を提案した。

## 1. まえがき

内部に空間を持つ中空微粒子は、高い断熱性、低密度、高比表面積、低屈折率などといった中実粒子とは異なる種々の性質を有することから、断熱材、光学材料(低屈折率)、軽量剤、薬物伝達材料など幅広い分野での応用が期待されている。現在、球形の中空シリカ粒子は、一部市販されているが、さらなる高性能化と普及のためには、優れた機能を持つ中空粒子を環境に配慮し、かつ安価に製造可能な新規プロセスの開発が求められる。そこで、本研究では、中空構造を持つ微粒子材料において、「新規テンプレートを用いる中空粒子合成プロセスの開発と構造制御」を実施した。具体的には、(I)これまでにテンプレートと

して用いられたことがないリサイクル可能なポリマー粒子を用いた中空粒子合成法の確立および、(II)中空構造を持つナノプレート微粒子の合成、膜厚制御、ポリマーとの複合化について検討した。

## 2. 研究項目(I):リサイクル可能なポリマー粒子を用いた中空粒子合成法の確立

### 2.1 本研究の背景と目的

既存の中空シリカ粒子合成ではテンプレート材料の周囲にシリカをコーティングし、焼成によりテンプレートを除去する方法が一般的となっている<sup>(1)-(2)</sup>。しかし、この方法ではテンプレートが1度しか使用できない上、焼成時に粒子同士が焼結するという問題がある。そこで本研究では、図1に示すように焼成でなく、溶解によりテンプレートを除去し、更にそのテンプレートをリサイクルすることを考慮して、生分解性ポリマーであるPLA(ポリ乳酸, Polylactic acid)粒子をテンプレートとして用いた中空シリカ粒子の合成法について検討した<sup>[1]~[4]</sup>。

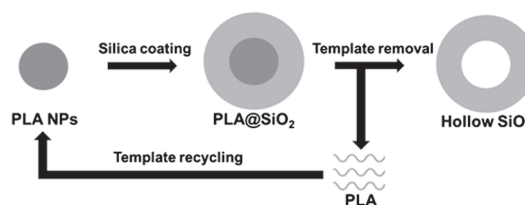


図1 リサイクル可能なテンプレート材を用いた新規中空シリカ粒子の合成システム

\* 広島大学大学院工学研究科 准教授

## 2.2 実験方法

PLA/シリカコアシェル粒子の合成は、PLA粒子へシリカコーティングするために添加剤を加え、PLA粒子の表面処理を行った。この表面処理されたPLA粒子の水分散液に、塩基性触媒を添加し、シリカ原料であるTEOS (Tetraethyl orthosilicate)を加え、攪拌することでPLA/シリカコアシェル粒子を合成した。合成したPLA/シリカコアシェル粒子を溶剤中で攪拌することで、コアシェル粒子中のテンプレートを溶解除去し、中空シリカ粒子を得た。溶解したPLAのリサイクル(PLA粒子の再合成)では、PLAが溶解した有機溶剤中に添加剤を加え、エタノール中に滴下することでPLA粒子を合成し、ペーパーフィルターで凝集体を分離した。

## 2.3 実験結果と考察

図2にコアシェル微粒子の合成に使用したPLA粒子のSEM画像と粒径分布を示す。PLA粒子のゼータ電位は $-8.0$  mV、粒子径は約200 nmであった。また、PLA粒子の構造は常温では不安定であるため $2\sim 8^{\circ}\text{C}$ の条件下で保管する必要がある、熱分解温度は約 $330^{\circ}\text{C}$ である。

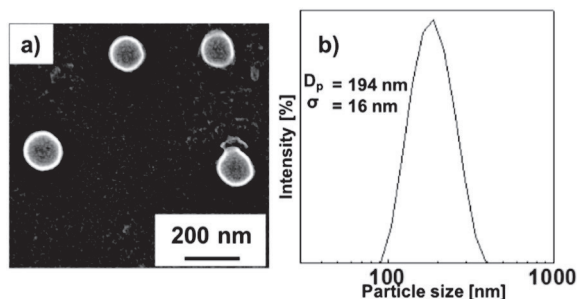


図2 a) PLA粒子のSEM画像, b) PLA粒子の粒径分布(動的光散乱法)

コアシェル粒子合成では、まずPLA粒子とシリカモノマーのゼータ電位の違いによる静電的引力を利用した。PLAとシリカモノマーのゼータ電位はどちらも負であるため、添加剤を加え、PLA粒子の表面処理を行うことで、PLA粒子の電位を変えた。添加剤としてはまず、一般的に良く使用されているPEI (Polyethylenimine)または、PVP (Polyvinyl pyrrolidone)を用いた。しかし、PLA粒子のゼータ電位はPEI処理後は $+0.96$  mV、PVP処理後は $-0.55$  mVと大きく正には変化しなかった。そのため、PLA粒子とシリカモノマー間で強い静電的引力は働かず、図3

に示すように、シリカコーティングができずコアシェル粒子の合成ができなかった。

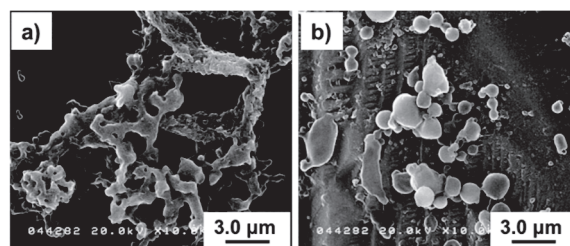


図3 a) PEIで表面処理を行った場合のSEM画像

b) PVPで表面処理を行った場合のSEM画像

静電相互作用による合成が困難であったため、化学結合による合成を検討した。脱水縮合剤のEDC (N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodi-imide hydrochloride)および、シランカップリング剤であるAPTES (3-Aminopropyltriethoxysilane)を添加し、PLA粒子とシリカが化学結合するようPLA粒子の表面処理を行った。その結果、PLAを内包したシリカ粒子、つまりPLAとシリカのコアシェル粒子の合成に成功した。図4に合成したPLA/シリカコアシェル粒子のSEM画像、TEM画像を示す。SEM、TEM画像から測定したこのコアシェル粒子の平均粒子径は280 nm、膜厚は40 nmであった。

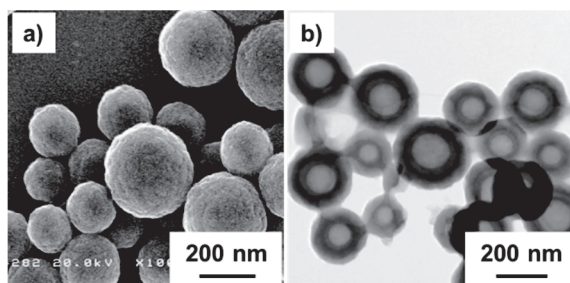


図4 a) PLA/シリカコアシェル粒子のSEM画像

b) PLA/シリカコアシェル粒子のTEM画像

PLA/シリカコアシェル粒子からのテンプレート除去では除去溶剤中で一晩攪拌し、PLAの溶解除去を行なった。除去溶剤にジクロロメタン、エタノール、アセトンを用いた結果、ジクロロメタンが最もPLAを溶解することが確認できたため、ジクロロメタンを用いた洗浄を3度行なった。図5にPLA/シリカコアシェル粒子を洗浄した後のTEM画像を示す。コアシェル粒子中のPLAは除去され、中空シリカ粒子が得られた。なお、膜厚はPLAを内包しているときは40 nmだったが、PLA除去後は16 nmとなった。

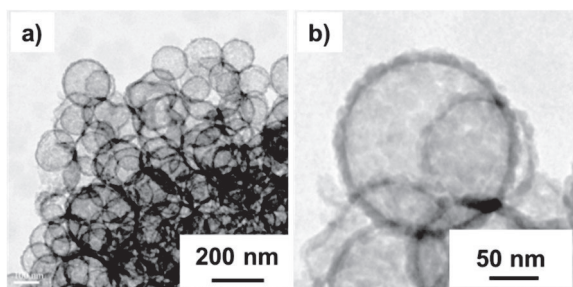


図5 a) 中空シリカ粒子のTEM画像 (低倍率)  
b) 中空シリカ粒子のTEM画像 (高倍率)

図6に合成前PLA, 除去後PLAのFT-IR分析結果と中実シリカ粒子, 中空シリカ粒子, PLA/シリカコアシェル粒子の熱重量測定結果を示す. 合成前のPLAと除去後PLAが同様のIRスペクトルを示すことから, 除去過程においてPLA構造は維持できたと考えられる. また, 中実シリカ粒子と中空シリカ粒子, PLA/シリカコアシェル粒子の熱重量測定結果よりコアシェル粒子中から85%のPLAが回収できたとと言える.

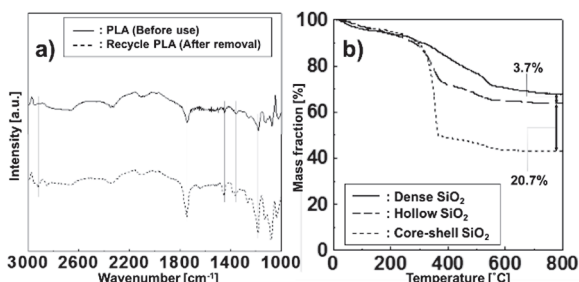


図6 a) 除去したPLAのFT-IR測定  
b) 合成シリカ粒子の熱重量測定

除去したPLA含有溶媒からのPLA粒子の合成を行った. 図7に合成したPLA粒子とその粒度分布を示す. 合成に使用したPLAを再度, 粒子化できることが確認できたため, PLAリサイクルループが確立できた.

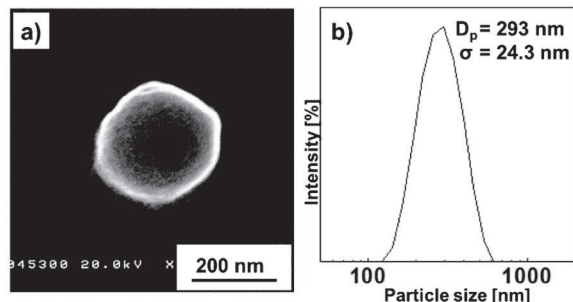


図7 a) 合成PLA粒子のSEM画像  
b) 合成PLA粒子の粒径分布(動的光散乱法)

中空シリカ粒子合成によく用いられるポリスチレンラテックス (PSL) を用いたプロセスと今回のPLAを用いた新規プロセスにおけるCO<sub>2</sub>排出量と消費電力を簡易的に算出した表を表1に示す. 今回のプロセスはPLAが回収可能であり, 焼成が不要であることから, CO<sub>2</sub>発生の抑制や消費電力の削減に繋がり, 環境考慮型のプロセスになりうる事が期待される.

表1 中空シリカ粒子合成におけるPSLプロセスとPLAプロセスの

比較		
Template	PSL	PLA
Removal method	Calcination	Solvent dissolution
CO <sub>2</sub> emission from removal process (g CO <sub>2</sub> / ton Hollow Silica Sphere)	4829	422
Electricity usage (kJ / g Hollow Silica Sphere)	3358	1170
Template material recycled (%)	0	85

以上より, PLA粒子をテンプレートに用いたPLA/シリカコアシェル粒子の合成, コアシェル粒子からPLAを溶解にて除去することで中空シリカ粒子を合成の可能性を示唆した. また, 合成に使用したPLAを高い収率で回収でき, そのPLA含有溶液からPLA粒子再合成に成功した.

### 3. 研究項目(II): 中空構造を持つナノプレート微粒子の合成とポリマーとの複合化

#### 3.1 本研究の背景と目的

本研究では新たな中空材料として異方性を持つプレート形状の中空粒子に着目した. 板状の粒子が効率よく配列されると, 粒子同士の接触が面となり, より粒子が密に詰まったフィルムの作製可能性がある. それに伴いフィルム内部の空隙率上昇が見込まれる. 球形の中空粒子および異方性を持つ粒子の合成は多く検討されているが, 異方性中空材料の合成ならびに特性評価の報告はほとんど存在しない. そこで本研究では異方性中空材料として, 中空シリカプレートの合成および特性評価について検討した<sup>[5]~[7]</sup>.

#### 3.2 実験方法

中空シリカプレートを作成するにあたり, テンプ

レート法を採用した (図8) .テンプレート材料として ZnO (Zinc oxide)プレートを用いた. この ZnO プレートは六角板状粒子であり, 粒子サイズは(001)面方向が約 500 nm, (100)面方向が約 150 nm となっている. ゼータ電位は約-33 mV で負に帯電している. まず, 中空シリカプレート合成のために ZnO/シリカコアシェルプレートの合成を行った. 本研究では急速加熱による短時間合成が可能なマイクロ波加熱法とホットプレートによる通常加熱を用いた. テンプレートとして用いた ZnO プレートの水/エタノール分散液に塩基性触媒としてアンモニア, シリカ源に TEOS (Tetraethyl orthosilicate) を添加し, 反応温度 80°C で合成を実施した. 合成した ZnO/シリカコアシェルプレートからコアの ZnO プレートを除去することで中空シリカプレートを得た. 除去溶媒として 0.2 M の HCl (塩酸)を用いた. 遠心分離による回収・洗浄および乾燥工程を経て中空シリカプレートを作製した.

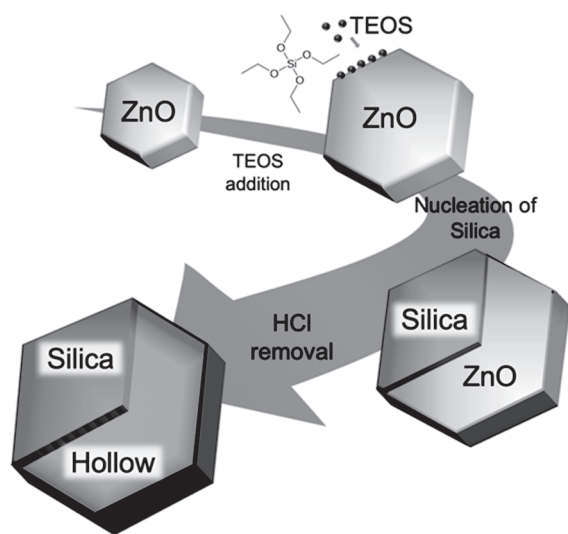


図8 プレート状中空シリカ粒子の合成法

液中での中空シリカプレート分散安定性の向上のために, 合成した中空シリカプレートの表面修飾を実施した. 60°C とした中空シリカプレートのエタノール分散溶液にシランカップリング剤とエタノールの混合溶液を加え, 4時間反応させた. その後, 遠心分離による回収・乾燥工程を経て表面修飾された中空シリカプレートを作成した. 合成した中空シリカプレートの特性評価として中空シリカプレートをフィルターとして用いる有機無機複合フィルムの作製を行っ

た. 今回はポリマー材として PMMA (Poly methyl methacrylate) を選定した. 中空シリカプレートを有機溶媒中に分散したのち, 続いて PMMA 粉末を添加した. PMMA が MIBK 中に十分溶解したのち, バークォーターを用いてガラス基板に塗布, 乾燥することで中空シリカプレート/PMMA 複合フィルムを作製した.

### 3.3 実験結果と考察

図9(a)-(c)にテンプレートに用いた ZnO プレート, 合成した ZnO/シリカコアシェルプレートおよび中空シリカプレートの TEM 画像を示す. ZnO プレート分散液にアンモニア, TEOS を添加し, 加熱するとシリカの核生成が進行し, ZnO プレートをシリカが覆った ZnO/シリカコアシェルプレートが合成できた. この ZnO/シリカコアシェルプレート分散液に塩酸を添加すると溶液中で電離した Cl<sup>-</sup> が ZnO と反応し ZnCl<sub>2</sub> となる. ZnCl<sub>2</sub> は水に容易に溶けるためコアのみが溶解し, 中空構造が得られた. 図9(d)の XRD 分析結果は上から ZnO プレート, ZnO シリカコアシェルプレート, 中空シリカプレートの回折パターンを示す. ZnO プレートのみでは強いピークが確認できるが中空シリカプレートでは ZnO 由来のピークが消失していることがわかる.

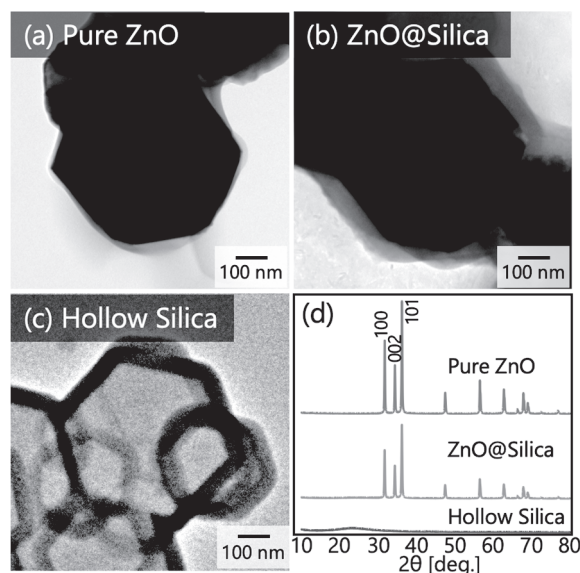


図9 (a) ZnO プレートの TEM 画像  
(b) ZnO/シリカコアシェルプレートの TEM 画像  
(c) 中空シリカプレートの TEM 画像  
(d) (a)~(c)の XRD 回折パターン

この結果から塩酸処理によって ZnO, つまりコアが

除去できていると考えられる。FTIR 分析結果からも合成前後で検出される IR スペクトルピークは全く異なり、中空シリカプレートの生成が確認できた。以上の結果から、中空シリカプレートは球形の場合と同様の条件で合成可能だと判明した。

次にシリカの生成機構について考えた。異方性粒子は球形粒子と異なる性質を持つため、粒子生成挙動も異なる可能性が考えられる。そこで反応時間ごとの粒子形態変化について調査した。前提としてプレートの(001)面方向の長さを  $L_s$ 、そのシリカ膜厚を  $L_s$ 、プレートの(100)面方向の長さを  $T_s$ 、そのシリカ膜厚を  $T_s$  と定義した。図 10(a)–(e) は合成濃度を一定とし、反応時間を 1~60 分と変化させた場合に合成できた中空シリカプレートの TEM 画像を示す。

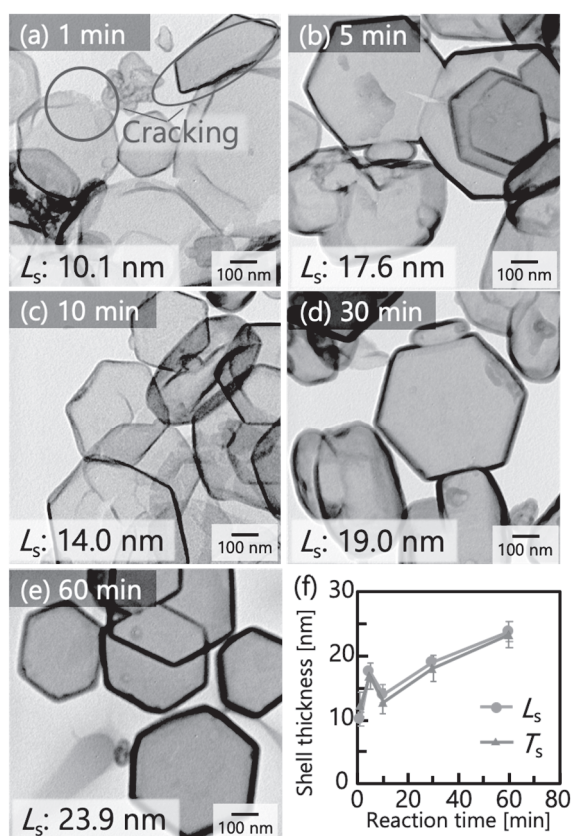


図 10 反応時間(a) 1分, (b) 5分, (c) 10分, (d) 30分,  
(e) 60分の時の中空シリカプレート TEM 画像  
(f) 反応時間ごとの各方向への膜厚 ( $L_s$ ,  $T_s$ )

図 10(a) の反応時間が 1 分の場合、すでにシリカの生成が始まっており、10.1 nm の膜が観察できる。これよりマイクロ波加熱法を用いた手法は水熱合成法と比べ反応が非常に早いことがわかる。しかし、反応

時間が 1 分では十分にテンプレートを覆うことができず、割れや粒子の歪みの存在も多数生じている。図 10(c) のように反応時間を 10 分ほどに延ばすと割れがほとんど無い中空シリカプレートが合成できた。また、図 10(d), (e) に見られるように反応時間を 30 分, 60 分とさらに延ばした結果、膜厚  $L_s$  は 19.0 nm, 23.9 nm と増大する傾向が見られた。この結果からシリカは反応開始後直ちに ZnO 表面の水酸基と結合し、シリカ膜を形成するが、以降は時間をかけてゆっくり厚みが成長していくと考えられる。図 10(f) に反応時間ごとの  $L_s$  および  $T_s$  の厚みを示す。いずれの反応時間においても  $L_s$  と  $T_s$  はともに同程度の厚みを有しており、どちらの面も似た成長傾向を示していることがわかる。つまり、この異方性粒子における(001)面方向と(100)面方向の成長速度は大きく異ならず、球と同様に均質な膜となるよう不均一核生成が進行すると考えられる。

膜の形成状態を ZnO/シリカコアシェルプレートからの ZnO 溶解により観察した。図 11 は反応時間が 1, 10, 60 分で合成した ZnO/シリカコアシェルプレート分散液に塩酸を添加後、0–600 秒経過した際の試料外観写真である。反応時間が 1 分の場合は塩酸添加後 15 秒ほどで溶液は透明になった。これはテンプレートをシリカが十分に覆えていないため、 $Cl^-$  がすぐに ZnO と反応しやすいためだと考えられる。反応時間 10 分で合成したものについてはシリカが ZnO プレートを覆えているが膜厚が薄く、またシラノール基の加水分解が未だ十分進んでいないため膜密度が低いと考えられる。その結果、比較的短時間の 60 秒で ZnO が溶解された。それらに比べ 60 分反応させたものは膜厚が厚く、加水分解反応もよく進み膜密度も高いと思われるため、溶解に 15 分必要であった。5 分, 30 分と反応時間を変化させた場合にも反応時間が長いとテンプレート溶解に長時間を要するという同様の傾向が得られた。つまりシェルを合成するときの反応時間によって生成した膜の形成状態が大きく異なることがわかる。これらの結果よりマイクロ波加熱法で反応時間を変化することで膜質を制御できる可能性が示唆された。この性質を利用することで内包物質の徐放性制御等への応用可能性も示唆された。

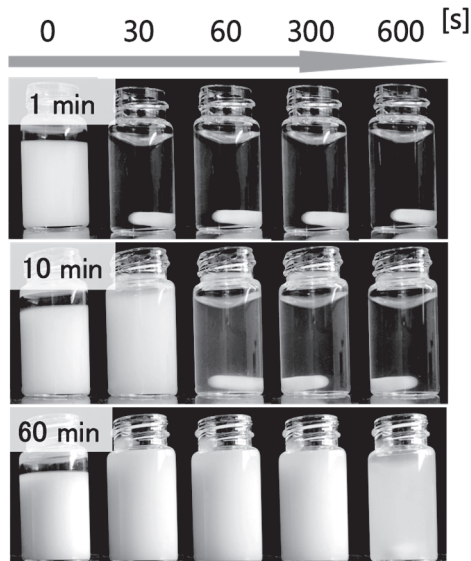


図 1 1 反応時間 1 分, 1 0 分, 6 0 分の粒子分散液へ塩酸滴下後の経過時間別試料外観

次に TEOS 濃度がシリカ膜形成における影響について調査した. なお, この合成より, 大量合成を考慮し, 合成法をマイクロ波加熱法から常温攪拌法に転換した. 始めに反応時間について調査するために TEOS と ZnO のモル比を 0.10~1.60 と変化した場合に生成した中空シリカプレート SEM 画像を図 12 に示す. SEM 写真より外観上は反応時間 2 時間で十分にシリカが生成しており, 4 時間経過後もその構造が維持されているとわかった. また TEOS/ZnO モル比を増加するにしたがって球形シリカ粒子が中空シリカプレートと別に生成したためこの生成量を抑えるべく, TEOS を逐次的に添加し, 最後の TEOS 添加より 4 時間経過した時に粒子を回収することとした.

TEOS と ZnO のモル比を 0.15~1.00 と変化した場合に生成した中空シリカプレート TEM 画像を図 13(a)~(e) に示す. TEOS/ZnO 比 0.15 の時, 12.2 nm のシリカ膜が形成できた. TEOS/ZnO 比を増加するに従い, シリカ膜厚も増加する傾向がみられた. その結果, TEOS/ZnO 比 1.00 の時は膜厚 43.2 nm と厚い膜を持つ中空シリカプレートが得られた. この結果より中空シリカプレートの膜厚は原料濃度を変化することで制御可能であるといえる. また, シリカ膜厚に関する推算結果を図 13(f) に示す. この時シリカ密度は Stöber 法でシリカを合成した時に得られる 1.9 g/cm<sup>3</sup> と仮定した. TEOS のシリカ膜転化率を 80% としたとき, シリカ膜厚推算値と実測値は近似した. これ

より, 中空シリカプレートのシリカ膜厚は推算可能と考えられる. しかし, TEOS/ZnO モル比が 0.60 を越えると実測値は推算値より小さい値となる傾向が得られた. これはシリカが ZnO プレート上で成長する前に核生成し, 球形シリカ粒子が中空シリカプレートと別に生成したことが原因と考えられる.

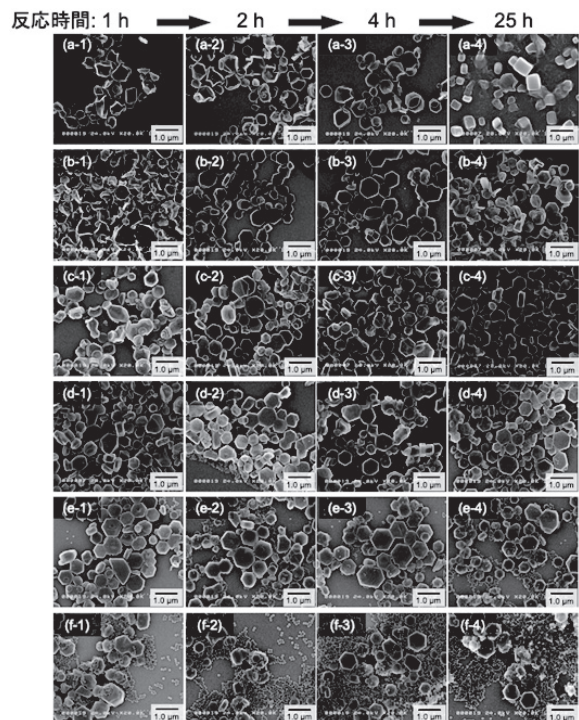


図 1 2 常温攪拌法において TEOS 濃度, 反応時間の異なる条件で合成した中空シリカプレートの SEM 画像  
TEOS/ZnO モル比: (a) 0.10, (b) 0.15, (c) 0.20, (d) 0.40, (e) 0.80, (f) 1.60

続いて合成した中空シリカプレートの光学特性を評価した. シリカ膜厚の異なる中空シリカプレート粒子を 0.05wt% となるよう水中に分散した溶液の UV-vis 測定結果を図 14 に示す. シリカ膜厚が薄くなるに従い, 可視光領域における透過率が高くなっていることが確認できる. これは球形中空シリカ粒子の場合と同様の傾向であるため, 中空シリカプレートを使用した透明フィルムの作製可能性が示唆された. また, 同じシリカ膜厚を持つ中空シリカプレートと球形中空シリカ粒子の液中透過率を UV-vis で測定した結果, 中空シリカプレートは球形中空シリカ粒子とほぼ同等の透過率を有していることが確認された.

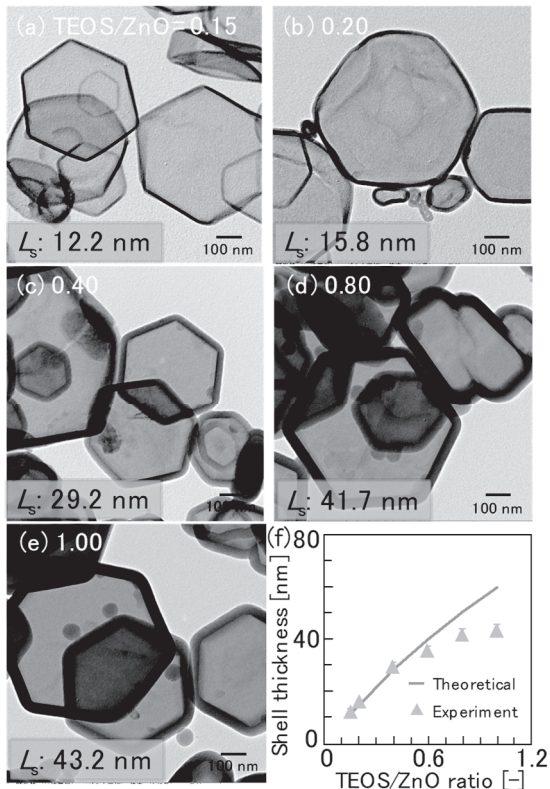


図13 TEOS/ZnOモル比

(a)0.15, (b)0.20, (c)0.40, (d)0.80, (e)1.00の中空シリカプレート TEM画像  
(f)TEOS濃度別シリカ膜厚の理論値と実測値

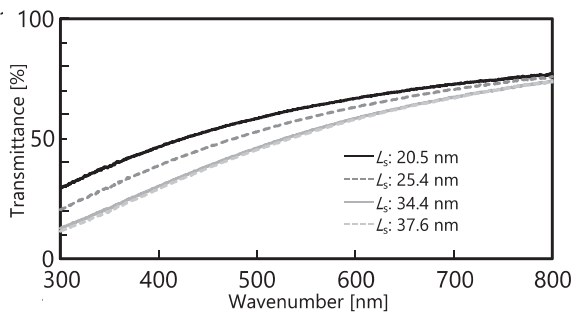


図14 UV-Visによる液中粒子分散中空シリカプレートのシリカ膜厚別透過率測定結果

中空シリカプレートの高濃度溶液を作製した場合、凝集による粒子の沈降が確認された。そこで、フィルム化に向けた分散安定性の向上を検討した。シランカップリング剤を添加することで中空シリカプレートへの表面修飾を実施した。約2時間静置した後の表面修飾前後の中空シリカプレート水分散液の外観写真を図15に示す。表面修飾を施す前のものは粒子の沈降が確認でき、表面修飾したものは粒子の沈降

がないことがわかる。これより表面修飾を施したことにより、粒子同士の反発が強くなり、凝集を防ぐことができたと考えられる。また、表面修飾前の中空シリカプレートのゼータ電位は-29.9 mVと負に帯電していたのに対し、表面修飾後は19.6 mVと正に帯電していたことから表面修飾が十分に行われたことが確認された。

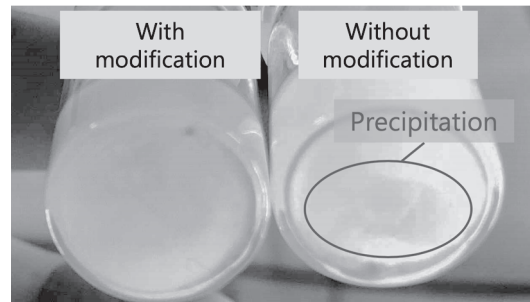


図15 表面修飾前後の中空シリカプレート分散液の外観写真

中空シリカプレートをポリマー中に複合した有機無機複合フィルムを作製した。ポリマーには低屈折率材料に用いられるPMMAを選定した。PMMAと中空シリカプレートの重量比を99.9~30.0:0.1~70.0と変え、フィルムを作製した。中空シリカプレート含有量別フィルムSEM画像を図16(a)(b)に示す。SEM画像からフィルム中に中空シリカプレートを20%含有したものは粒子が部分的に存在しているが、50%ほど含有すると内部に粒子が十分敷き詰められたフィルムが作製できたことが確認できる。また、中空シリカプレート含有量別屈折率測定結果を図16(c)に示す。中空シリカプレートを添加していないポリマーのみの屈折率は1.45だったのに対し、中空シリカプレートの含有量を増加するに従って屈折率が低下する傾向が得られた。中空シリカプレート含有量70%の時は屈折率1.33となった。また、これらの結果の傾きから使用した中空シリカプレート粒子屈折率はおおよそ1.28と示唆される。これは一般的なシリカの屈折率1.46<sup>(3)</sup>と比較して0.18低く、空隙率は35~40%と想定される。粒子径と膜厚の比と粒子屈折率は大きく影響し合うことは既報であるため<sup>(4)</sup>、より薄いシリカ膜厚の中空シリカプレートを作製することで粒子空隙率のさらなる向上も見込まれる。

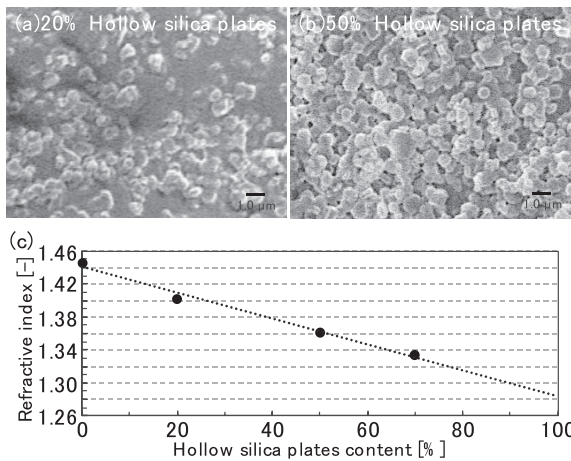


図16 中空シリカプレート含有量別SEM画像 (a)20%, (b)50%, (c) 中空シリカプレート含有量別屈折率測定結果

#### 4. まとめ

本研究では、テンプレートをリサイクルできる中空シリカ微粒子合成法として、PLAをテンプレート材に用いる手法を提案した。これにより、現在高価な中空粒子のプロセスコストの削減やCO<sub>2</sub>排出量の低減につながることを期待する。また、プレート状の中空シリカ粒子の合成法と膜厚を制御する操作因子を明らかにした。さらに得られたプレート状の中空シリカ粒子をPMMAと複合させたフィルムを作製し、屈折率を評価した結果、中空シリカプレート含有量を増加すると屈折率が低下する傾向が見られた。今回は、中空シリカ粒子の大量合成とポリマーとの複合化に想定以上に苦勞し、現時点で熱移動測定の実施が間に合わなかったが、研究期間内に獲得した成果を礎に引き続き熱特性について評価を進めていく。

#### 謝辞

本研究をご支援くださった公益財団法人マツダ財団に関係者の皆様に心より御礼申し上げます。

#### 発表論文

- [1] E. M. Schneider, S. Taniguchi, Y. Kobayashi, S. C. Hess, R. Balgis, T. Ogi, K. Okuyama, and, W. J. Stark, Efficient recycling of polylactic acid nanoparticle templates for the synthesis of hollow silica spheres, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Vol. 5, No. 6, (2017/5) p. 4941-4947.
- [2] 谷口 愁斗, 荻 崇, Ratna Balgis, 奥山 喜久夫, Elia Schneider,

Wendelin Jan Stark, ポリ乳酸をテンプレートに用いた中空シリカ微粒子の液相合成, 2017年度粉体工学会 春期研究発表会 (2017/5)

- [3] 谷口 愁斗, Elia Michael Schneider, Wendelin Jan Stark, 荻 崇, ポリ乳酸をテンプレートに用いた中空シリカ微粒子の液相合成, 化学工学会第83年会 (2018/3)
- [4] S. Taniguchi, T. Ogi, R. Balgis, K. Okuyama, E. Schneider, W. J. Stark: Efficient Recycling of Polylactic Acid Nanoparticle Templates for the Synthesis of Hollow Silica Spheres, 7th Asian Particle Technology Symposium (2017/7)
- [5] L. Qomariyah, A. F. Arif, W. Widiyastuti, S. Winardi, S. Taniguchi, and, T. Ogi, Hexagonal hollow silica plate particles with high transmittance under ultraviolet-visible light, *RSC Advances*, vol. 8, (2018/7) p. 26277-26282.
- [6] K. L. A. Cao, S. Taniguchi, T. T. Nguyen, A. F. Arif, F. Iskandar, and, T. Ogi, Precisely Tailored Synthesis of Hexagonal Hollow Silica Plate Particles and their Polymer Nanocomposite Films with Low Refractive Index, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 571, (2020/7) p. 378-386.
- [7] Kiet Le Anh Cao, Takashi Ogi, Controllable Synthesis of Hexagonal Hollow Silica Plate Particles and their Low Refractive Index in Polymer Nanocomposite Films, *SCEJ 51st Autumn Meeting* (2020/9).

#### 参考文献

- (1) T. Ogi, A. B. D. Nandiyanto, K. Okuyama, Nanostructuring strategies in functional fine-particle synthesis towards resource and energy saving applications, *Advanced Powder Technology*, vol. 25, No. 1, (2014/1), 3-17.
- (2) L. Ernawati, T. Ogi, R. Balgis, K. Okuyama, M. Stucki, S. C. Hess, W. J. Stark, Hollow Silica as an Optically Transparent and Thermally Insulating Polymer Additive, *Langmuir*, vol. 32, No. 1, (2016/1), 338-345.
- (3) J. Wang, C. Zhang, C. Yang, C. Zhang, M. Wang, J. Zhang, Y. Xu, Superhydrophilic Antireflective Periodic Mesoporous Organosilica Coating on Flexible Polyimide Substrate with Strong Abrasion-Resistance, *ACS Applied Materials Interfaces*, vol. 9, (2017/2), 5468-5476.
- (4) P. Buskens, M. Burghoorn, M. C. D. Mourad, Z. Vroon, Antireflective Coatings for Glass and Transparent Polymers, *Langmuir*, vol. 32, (2016/5), 6781-6793.