セラミックス中空粒子の機能設計を支える界面評価 ―TD-NMR による内壁・外壁表面の識別―

高井千加 *・池田純子 **・加藤有我 *・木部太陽 *・Paul Kinyanjui Kimani*

* 名古屋工業大学　先進セラミックス研究センター
〒 507-0071　岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

** マジェリカ・ジャパン株式会社
〒 277-0882 千葉県柏市柏の葉 5-4-6 東葛テクノプラザ 512

Interfacial Characterization of Ceramic Hollow Particles — Distinguishing Inner and Outer Surfaces by TD-NMR —

Chika Takai-Yamashita*, Junko Ikeda**, Ariga Kato*, Taiyo Kibe*, Paul Kinyanjui Kimani*

*Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, Japan

**Mageleka Japan Co, Ltd, Room No. 512, Tokatsu Techno Plaza 5-4-6,
Kashiwanoha, Kashiwa-shi, Chiba 277-0882, Japan

Abstract

Hollow silica nanoparticles exhibit various functionalities depending not only on the hollow structure itself but also on the shell microstructure and surface properties. Since hollow particles possess both outer and inner surfaces, characterization of these interfaces is essential for rational material design. However, conventional surface analysis techniques generally provide averaged information and cannot easily distinguish the two surfaces. In this article, the importance of shell microstructure and surface characterization of hollow particles is reviewed, and the potential of time-domain nuclear magnetic resonance（TD-NMR）as a non-destructive characterization tool is discussed. TD-NMR can detect differences in molecular mobility near particle interfaces and has been applied to characterize particle–matrix affinity. Recent studies suggest that TD-NMR can separately detect signals originating from molecules confined near the outer and inner surfaces of hollow particles. The technique is expected to contribute not only to particle characterization but also to quality control and data-driven materials design for future industrial applications.

Keywords: Silica, Time-domain nuclear magnetic resonance, TD-NMR, surface characterization, hollow silica nanoparticles

1．はじめに

中空シリカナノ粒子は、内部に空洞を有する特徴的な構造により、軽量性、断熱性、低誘電率化などの多様な機能を発現する材料として注目されている [1]。断熱性を例に挙げると、中空構造だけでなく、これらを囲うシリカシェルの微構造が熱伝達を妨げ、特異的な断熱性能を発現することが報告されている。また、シェル微構造は機能性ナノ粒子の担体として利用する際にも重要であり、細孔構造やシェル厚みを制御することで、ナノ粒子の担持位置や分散状態を制御できる [2]。このように、中空粒子の機能発現は、単純に空洞の有無だけでなく、シェルの微構造と密接に関係している。そのため近年では、中空径、シェル厚み、細孔径、細孔連結性などを精密に制御することで、高機能化を目指す研究が盛んに行われている [3]。

中空粒子の実用化を考える際、粒子表面の物理化学状態は極めて重要な要素となる。樹脂や溶剤などマトリックスと複合化して用いる場合、粒子表面が分散性や界面接着性を支配する。機能性粒子担持においても、シェル表面がナノ粒子の担持位置や担持量、分散状態に大きな影響を与える。一方、上述のようにシェル微構造を変化させることは、粒子表面の状態を変化させることでもある。そのため、中空粒子が持つ機能を発揮させるためには、シェルの微構造の違いも含め、粒子表面の物理化学状態を適切に評価することが重要となる。

さらに中空粒子は、中実粒子とは異なり、外壁表面と内壁表面という二種類の表面を有する。外壁表面はマトリックスとの相互作用を支配する一方、内壁表面は内部空間を利用した機能性粒子の生成や担持にも関与する。つまり、中空粒子が持つポテンシャルを最大限発揮させ

るためには、この二種類の表面における物理化学的状態を区別して評価する必要がある。

中空粒子の社会実装を見据えると、研究段階における材料設計のみならず、製造プロセスにおける品質管理技術の確立も重要となる。中空粒子の性能は中空径、シェル厚み、細孔構造、表面状態など複数の要素が複雑に関与して決定されるため、最終製品の性能を安定して維持するためには、これらの構造情報を適切に評価する必要がある。もちろん、電子顕微鏡観察による構造把握や、ガス吸着法、核磁気共鳴（Nuclear magnetic resonance, NMR）法などによる構造解析手法は、ナノレベルや分子レベルにおける分析に長けており有効な情報を与えるが、測定に時間を要する場合や測定者の技術と知識に依るところが大きい。特に、中空粒子特有の内壁・外壁界面を区別した評価や、複雑なシェル微構造が界面特性へ与える影響を迅速に評価することは容易ではない。そのため、複雑な内部構造を有する中空粒子に対しても、非破壊かつ迅速に適用できる新たな評価技術の開発が求められている。

著者らは、この課題に対する有力なアプローチとして時間領域核磁気共鳴（Time-domain nuclear magnetic resonance, TD-NMR）に着目している。TD-NMR は、電子顕微鏡や各種吸着法のように微構造や表面状態を直接観察する手法ではなく、粒子表面近傍に存在する分子をプローブとし、これらの運動性を見ることで材料を評価する。そのため、従来の精密分析手法を代替するものではないが、一度詳細な構造解析結果との相関を構築することができれば、複雑な微構造や界面状態の違いを非破壊かつ迅速に識別できる可能性を有している。TD-NMR は一般に、試料の前処理が不要で、短時間で測定可能であることから、多数の試料を連続的に評価する用途にも適している。すなわち、TD-NMR は研究開発段階における精密解析と製造現場における品質管理をつなぐ評価技術として期待できる。

本稿では、中空粒子におけるシェル微構造および表面評価の重要性について概説するとともに、TD-NMR を用いた新たな界面評価手法の可能性について紹介する。

2. 中空粒子の機能発現と構造制御

中空粒子の特徴は、内部に形成されたナノ空間そのものにもある。マイクロメートルサイズの空洞では内部の気体をバルクと同様に扱うことができるが、空洞径がナノスケールになると内部に存在する分子数は著しく減少する。例えば、中空径 50 nm の空洞に存在する空気分子数は約 3000 個であるのに対し、中空径 10 nm ではわずか 25 個程度にまで減少する [1]。加えて、ナノ空間のサイズの減少とともに、内壁同士の距離が近づくことにより内壁表面エネルギーが増大し、ナノ空間に存在する分子が内壁表面に吸着しやすくなる [4]。その結果、ナノ空間に存在できる分子の数が極端に減少する。このような環境では、内部に存在する分子はバルクとは異なる挙動を示す可能性がある。

中空シリカナノ粒子をポリウレタンに練り込んで複合フィルムを作製した事例を挙げる [5]。熱流計法を用いて測定した複合フィルムの全熱抵抗とフィルム厚から熱伝導率を算出すると、空気とほぼ同等の熱伝導率（0.026 W/m・K）を示した。粒子を複合していないポリウレタンフィルムのみの値（0.3 W/m・K）と比べると、シリカという素材が入っているにも関わらず約 10 倍以上の断熱性を発現したということになる。この理由を考察するため伝熱シミュレーションを行った。空洞内がバルク空気と同様であると仮定すると複合フィルムの熱伝導率は実測値の約 10 倍程度（0.244 W/m・K）になり実験結果との間に大きな乖離が生じる。詳細な議論は既報 [5] に譲るが、空洞内が真空でシリカシェルが存在しないと仮定すると、実測値と同等の値（0.025 W/m･K）になる。実際には、複合フィルムの中には確かにシリカシェルは存在していることが顕微鏡観察から確認できることから、この高い断熱性はシリカシェルの微構造に鍵があると考えられる。

シリカシェルの微構造には、どのような特異的な構造的特徴があるか。外径約 100 nm のシリカ中空粒子の窒素吸脱着等温線から Brunauer–Emmett–Teller（BET）理論を用いて導出できる比表面積は、約 130 m^2/g である [6]。この値は、中空粒子のシェルの内壁と外壁を合計した値になる。つまり、窒素分子がシェルの細孔を通過して内壁にも吸着している。そして、吸着等温線の低圧域で急激な吸着が見られていることを考えると、シェルにはマイクロ孔（<2 nm）の存在が示唆される [6]。マイクロ孔のようにシェルに形成された微細な構造の違いが熱伝達を阻害し“超”断熱性を発現したのではないかと考え、異なる微構造を持たせた粒子を合成し、熱伝導率を比較した。

中空粒子は、図 1 に示す無機粒子テンプレート法により合成した [7]。テンプレート（コア）粒子として炭酸カルシウムナノ粒子を用い、触媒存在下、シリカ源としてテトラエトキシシラン（Tetraethoxysilane, TEOS）を加えると、TEOS が加水分解・縮合反応を経て、テンプレート粒子表面にシリカシェル層を形成する。このとき、触媒種、触媒量、温度、時間、TEOS 量など様々な条件を組み合わせることで、シリカシェルの緻密性を制

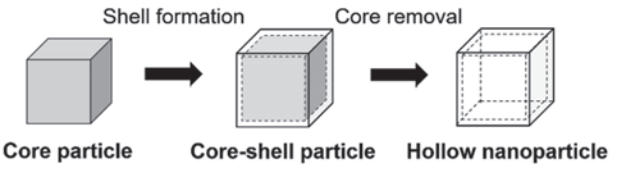

Fig. 1 Schematic illustration for hollow silica nanoparticles formation.

御することができる[8]。得られた中空粒子の比表面積およびTEM（Transmission electron microscope）観察によるシェル厚から見積もったシェル見かけ密度は、1.45~2.02 g/cm^{3}の範囲で変化した。これらを上述と同様にポリウレタンフィルムと複合化し熱伝導率を算出すると、シェル密度が低いほど（1.45 g/cm^3）低い熱伝導率（0.019 W/m・K）を示した[5]。つまり、中空粒子が発現する機能には、ナノサイズの空洞だけでなく、それを囲うシェルの微構造が大きく関与しているということになる。

この中空粒子―ポリウレタン複合フィルムは、断熱性に加えて可視光透過性を具備する。これは、ポリウレタンマトリックスに対して、中空粒子がよく分散して充填されているからである。シリカに限らず酸化物粒子表面には水酸基が露出しているため、どちらかというと親水的である。一方ポリウレタンのように多くのポリマーは疎水的であることを考えると、単に粒子とポリマーを混ぜるだけでは、粒子同士が凝集して光を散乱するようになり、透明性を得ることはできない。このような理由から、粒子同士の分散性を向上させるために、化学的な表面改質を施すことが多い[9]。粒子分散性の向上は、透明性だけでなく、断熱性をはじめとする複合材料の機能発現にも寄与していると考えられる。例えば、粒子同士の接触が多くなると熱伝達経路が形成され断熱性が低下する。また、凝集体の形成は光散乱を増加させ、透過率の低下を引き起こす。このように、粒子の分散凝集構造は複合材料の最終的な機能に大きな影響を与える。

以上のように、中空粒子が発現する機能は、中空構造そのものや、それを囲うシェルの微構造だけでなく、複合材料中における分散凝集構造にも強く依存している。そのため、中空粒子の機能発現機構を理解し、さらに高機能化を実現するためには、粒子表面の物理化学的性質を適切に評価することが重要となる。

3. 中空粒子における表面評価の課題

中空粒子の最大の特徴は、外壁と内壁の二種類の表面を持つことである。前項で述べたナノサイズの空洞、シェルの微構造だけでなく、この二種類の表面を有効に活用できることで、中空粒子が持つ機能を最大限発揮できると考える。

ここで、中空粒子に二酸化バナジウム（VO_2）を担持させた複合中空粒子の事例を紹介したい。VO_2は、約68℃で半導体と金属の転移を示すサーモクロミック特性を示す[10]。これにより、電源不要のスマートウィンドウへの活用が期待されている[11]。窓への施工を考えたとき、可視光透過性や断熱性が具備されていれば、より高機能なフィルムとしての活用が見込まれる。VO_2に可視光透過性を持たせるためには、可視光を透過できるサイズまで粒子を微細化し、高分散状態で存在させることが必要である。加えて、VO_2単独では高い断熱機能を付与することは難しい。そこで、中空粒子と複合化することでこれらの課題を解決する。

VO_2に限らないが、機能性粒子をナノサイズで分散させて担持させる際にもシェルの微構造が重要な役割を果たす。機能性酸化物の合成は種々報告があるが、出発原料として大きく分けて金属源と触媒が必要になる。これらの比率だけでなく、両者がどこで、どのようなタイミングで出会うかも重要となる。しかし、溶液中で均一に混合するだけでは反応場を制御することは難しく、生成位置や分散状態の制御には限界がある。

シリカシェルにはマイクロ孔を形成できることを述べた。金属源がこのマイクロ孔を通過できれば、中空内部は金属源溶液で満たされる。その後、金属源内包中空粒子を触媒溶液に分散させると、金属源と触媒溶液がちょうどシリカシェルを境に出会う。このような方法でSnO_2やZnOなど種々酸化物粒子をナノ粒子として分散させて担持ができる[2, 12]。シリカシェルにはマイクロ孔以外に、メソ孔[13]やマクロ孔[14]、さらに細孔連結性[3]を制御することで、透過できる分子やイオン種を選択したり、反応場を内壁、外壁あるいはシェル内部へ限定したりすることができるだろう。すなわち、中空粒子は単なる空洞を持つ材料ではなく、物質輸送や反応場を設計できるプラットフォームとして捉えることができる。

話をVO_2担持に戻す。VO_2は酸化されやすくV_2O_5やV_3O_7などの高次酸化物に変化するとサーモクロミック特性を失う。そのため中空粒子への担持は、シェルの外壁よりも、酸素と出会いにくい内壁の方が望ましいだろう[15]。そう考えると、中空粒子の内壁表面はVO_2生成および安定化に適した表面特性が求められる。一方、VO_2を担持した複合中空粒子を透明性・断熱を具備したスマートウィンドウフィルムとして展開するためには、中空粒子の外壁表面は、フィルムマトリックスとの親和性が必要になる。つまり、中空粒子が持っている二種類の面を有効活用できる（図2）。このような内壁と外壁の役割分担はVO_2に限ったものではない。中空粒子が持つ二種類の表面を独立して設計・利用できることが、中空粒子の大きな特徴の一つであり、そのためには、両者の表面がどのような物理化学的性質を持っているのかを、区別して評価する手法が必要になる。

粒子の表面を知る方法はいくつか報告されている。ポリマーや溶剤などとの相性が良いかどうか、あるいは表面改質後に良くなったかどうかを調べるために、凝集径、レオロジー挙動、沈降時間、接触角変化などが用いられる。原理や測定条件などによりどのような構造スケールの変化を見ているかが異なるが、粒子表面の官能基の違いに基づいた微視的な変化を一定量組み込んだ巨視的な情報を与えている。ガス・蒸気吸着法や赤外分光法、核磁気共鳴法は、より微細に、そして正確に粒子表面の官

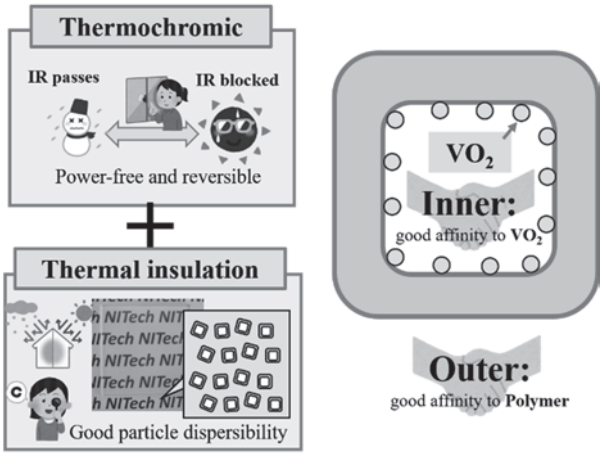

Fig. 2 Schematic illustration of the effective use of the inner and outer surfaces of hollow particles

能基情報を与える。シリカにおいては、三種類の孤立水酸基 [16]、水素結合性水酸基が存在している [17]。^{29}Si-MAS（Magic angle spinning）-NMR はシリカ中の Qn 種（Q2、Q3、Q4）の存在比率を評価することができる [18]。また、減圧加熱条件で FT-IR（Fourier transform-infrared spectroscopy）を用いることで孤立水酸基と水素結合性水酸基を区別する方法が報告されている [19]。これらの手法は必ずしも粒子の最外表面のみを選択的に観測するものではないが、高比表面積粒子では表面や細孔表面に由来する情報の寄与が大きく、表面官能基の種類や存在状態を反映した情報を得ることができる。

中空粒子のシェルを構成する非晶質シリカは、分子レベルでは、シロキサン（≡ Si-O-Si ≡）結合が三次元的にネットワーク構造を形成している [20]。その中に、シロキサン結合で形成された三員環、四員環など環構造がランダムに組み込まれている [21]。これらの内部構造は、上述のようにシリカシェル形成時の種々条件によって決まり、それが粒子表面の物理化学的性質に影響を与える [22]。機能性に特化した中空粒子を設計するにあたって、シェルの微構造は、みかけ密度でしか測れないような“わずかな違い”が生まれ、それが粒子の表面の“さらにわずかな違い”に繋がる。そしてこの違いは、粒子が集合するほどに顕著になり、相手材との親和性に影響を与える。

中空粒子が二種類の表面を持っているとしても、どちらの表面も主成分はシリカである。もちろん内壁表面はもともとテンプレート粒子と接触しているため、テンプレートを除去しても、いわゆる“シリカらしさ”から外れた表面特性を持っている可能性はある。それでも両者の表面の違いは、“わずかな違い”の部類に入り、区別して評価することは困難を極めるだろう。さらに、上述の既存手法が与える情報は、外壁表面のみの情報か、あるいは外壁・内壁両表面（とバルク）の化学状態を合わせた平均的な情報である。

4．TD-NMR による中空粒子表面評価の提案

このような課題に対し、有力な評価手法として著者らが着目しているのが時間領域核磁気共鳴（TD-NMR）である [23]。TD-NMR は界面近傍に存在する液体分子をプローブとし、これらの運動性を利用して表面状態を評価する手法である。粒子表面近傍の液体分子は、表面との相互作用によって運動が拘束される。その結果、スピン - スピン緩和時間（横緩和時間）T_2 が短くなる。一方、粒子表面から離れたバルク液体分子は高い運動性を有するため、長い T_2 を示す。このような違いを利用することで、TD-NMR では粒子表面近傍の数分子層程度の情報を取得できることが知られている。

TD-NMR は、試料前処理を必要とせず、約 20 秒程度の短時間で緩和曲線を得ることができる非破壊測定手法である。Laponite クレイの剥離挙動 [24]、超常磁性 Fe_3O_4 ナノ粒子の親水性・疎水性 [25]、CuO、ZnO および SiO_2 の反応性 [26]、光触媒 ZnO および Ag/ZnO の濡れ比表面積 [27] 評価、多孔質グラフェン分散溶媒選択 [28]、繊維状分散体の界面評価 [29] など幅広く用いられている。分散媒は水系・非水系を問わず、多様な粒子種（金属酸化物、金属、イオン結晶）や、粒子形状（球状粒子、粘土、繊維）に適用できる。素材が同じであっても保管履歴や製造時期等が異なれば、その違いが緩和時間変化として現れる敏感な評価手法でもある。これらの変化は、粒子表面の官能基の違いに起因するものであり、もちろん TD-NMR のみでその表面官能基種や比率を知ることはできない。しかし、上述した既報評価手法との相関を構築することで、粒子表面状態を反映した簡便な指標として利用できる可能性がある。すなわち、TD-NMR は現場で迅速に適用できる品質管理手法へ発展できると考えている。

著者らはこれまでに、一次粒子径や粒子濃度の異なるシリカ粒子分散液を用いて、緩和時間と粒子表面積との関係を体系的に整理した。その結果、TD-NMR で得られる緩和時間は粒子最表面ではなく、表面近傍に存在する液体分子の拘束状態を反映し、粒子の比表面積や表面状態に敏感に応答することが示された [30]。そして、表面改質したシリカ粒子と有機溶媒との親和性評価へ展開している。アルキル鎖長や表面改質率の異なるシリカ粒子を用いた研究では、同じ疎水性粒子であっても、残存するシラノール基や修飾基構造の違いによって溶媒との親和性が変化し、その違いが TD-NMR の緩和時間変化として検出できることを報告した [31]。この結果は、TD-NMR が粒子表面の“わずかな違い”を迅速に識別できることを示している。

具体的な緩和曲線の事例を挙げる。一次粒子径の異なるシリカ（300 nm, 500 nm, 1000 nm）を異なる濃度（1, 3, 5 wt%）で水に分散した液の緩和曲線を図 3 に示す。粒子濃度の増加につれ、分散液中に存在する粒子の総表

面積が増加するため、緩和時間は短くなる。また、一次粒子径が小さくなるほど比表面積が増加するため、緩和時間は短くなる。ここで、初期緩和から37%（1/e）減少した時間を緩和時間 T_2 と定義する。TD-NMR では単純に T_2 値を比較するだけでなく、媒体自身の緩和特性を補正した R_{sp} 値（$R_{sp}=(R_{av}/R_b)-1$、R_{av}：分散液緩和速度、R_b：分散媒単独緩和速度）を用いることで、異なる溶媒間においても粒子表面との親和性を比較することができる。

ではこの TD-NMR を中空粒子分散体に適用するとどのような緩和曲線が得られるだろうか。図 4 に示すように、中空粒子の外壁に拘束される溶媒分子は、上述のように中実粒子の表面に拘束された溶媒分子の運動性と類似しているだろう。一方、溶媒分子は、シリカシェルの細孔を通って中空内部にも入り込み、内壁表面にも拘束されるはずである。そのとき、ナノサイズという狭い

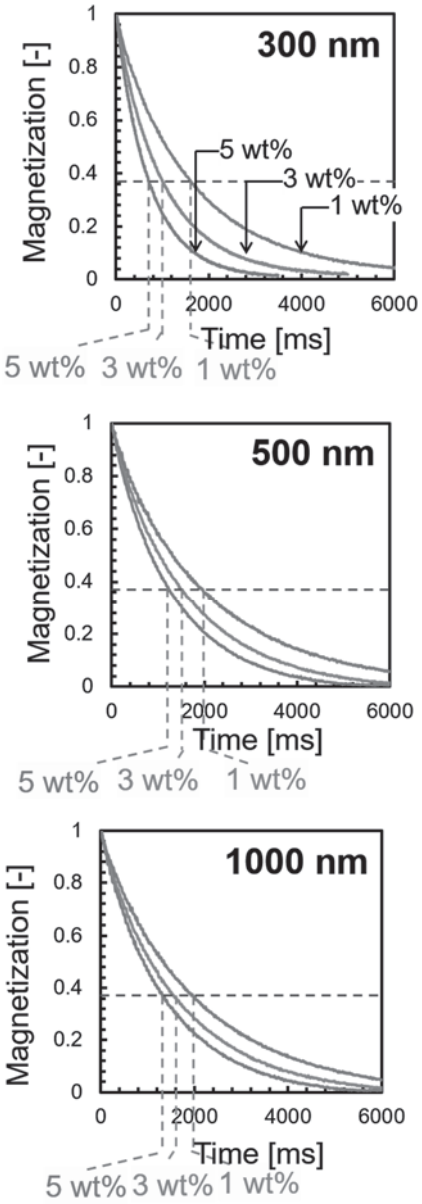

Fig. 3 Representative relaxation curves for particles with different diameters.

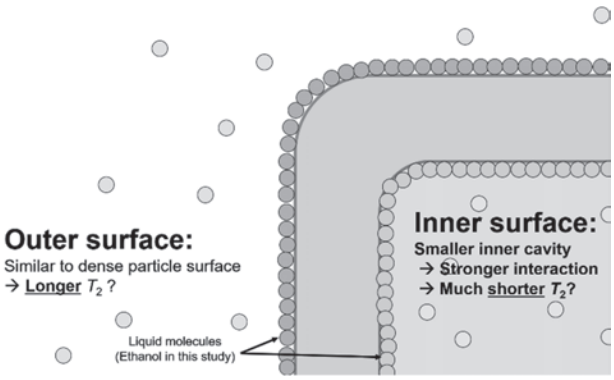

Fig. 4 Conceptual illustration of the expected TD-NMR response of hollow particles

空間に存在する溶媒分子の運動性は、外壁に拘束された溶媒分子のそれと比較して、制限されたものになるだろう。したがって外壁拘束分子と比べて緩和時間が短くなるはずである。もしその違いを検出できれば、TD-NMR を用いて内壁由来と外壁由来の情報を分離できる可能性がある。

この問いを検証するために、無機テンプレート法で中空粒子を合成した。炭酸カルシウムをテンプレートとし、シリカシェルを形成させコアシェル粒子を作り、希釈酸水溶液で炭酸カルシウムを溶解除去し中空構造を得た。中空構造の生成は、TEM および XRD を用いて炭酸カルシウムの除去により確認した。また窒素ガス吸着等温線から *t*-plot を用い、少量であるがマイクロ孔の存在を確認した。得た中空粒子は、凝集を防止するために乾燥させることなくエタノールに分散させ、TD-NMR 測定に供した。

中空粒子分散液の緩和曲線は、フィッティング後、二つの Exponential 曲線に分けられることが分かった。つまり、長成分と短成分の和になっており、仮説は実証された。もちろん数学的には緩和曲線の分離は何成分にも分けられるが、今回の取り組みで重要なことは中空外壁と内壁に拘束される溶媒分子の運動性であるため、二成分に分離できるかどうかのみ検討を行った。単成分か二成分かの判断は、フィッティング後の平均二乗誤差（Mean square error, MSE）値を用いた。

長成分および短成分の T_2 を、粒子濃度を横軸としてプロットすると、中空粒子濃度の増加とともに長成分 T_2 は緩やかに減少した。一方、短成分 T_2 は中空粒子濃度の増加に関わらずほぼ同程度の低い値を示した。二つ目の問いは、長成分 T_2 は中空の外壁表面に拘束された溶媒分子の運動を示し、短成分 T_2 は内壁表面に拘束された溶媒分子のみの運動性を示すのか否かである。もし粒子が溶媒中で小さな凝集体を形成していたら、凝集体を構成する複数の粒子間にもナノサイズの隙間が生じる。この凝集体間隙に侵入した溶媒分子の運動性も、中空内部に侵入した溶媒分子と同様に制限され、短成分と

して検出されるだろう。これらをどう区別すればよいか。

この問いに答えるために、中空粒子とコアシェル粒子分散液の T_2 変化を比較した。コアシェル粒子分散液の緩和曲線は、最も高い粒子濃度（3 wt%）以外は単成分であった。また、中空粒子とコアシェル粒子分散液の凝集径を動的光散乱法（Dynamic light scattering, DLS）を用いて比較したところ、両者は同程度の凝集径を持つことが分かった。つまり、中空粒子分散液の緩和曲線から分離した短成分は、粒子凝集体間隙よりも中空内壁に拘束された溶媒分子の運動性を優先的に見ていることが示唆された。また、コアシェル粒子分散液の T_2 は、粒子濃度に対して緩やかに減少しており、この傾向は、中空粒子分散液の長成分 T_2 の減少傾向とよく類似していた。しかし、コアシェル粒子と中空粒子では T_2 の値が大きく異なった。その理由は、コア粒子除去のために加えた酸が、シリカシェルの化学構造に影響を与えたことに起因すると考えられる。

ここまでで、中空粒子の外壁と内壁表面を区別して評価可能であることを示した。最後の問いは、検出限界の中空径はあるか、また、大きな中空径はどこまで検出可能か、である。この問いに答えるために、中空径の異なる中空粒子を同様の方法で合成した。これらの中空粒子もすべて乾燥工程を経ずにエタノールに分散させ、TD-NMR 測定に供した。中空粒子の生成は、XRD および TEM により確認し、ガス吸着等温線より少量のマイクロ孔の生成を確認している。

まず、検出下限について議論したい。中空径 80 nm、50 nm および 30 nm の粒子分散液を比較したところ、80 nm および 50 nm では短成分 T_2 が明瞭に検出されたのに対し、30 nm では短成分はほとんど検出されなかった。30 nm の粒子分散液についてもフィッティング上は短成分が得られたが、その T_2 値は 80 nm および 50 nm よりも有意に長く、さらに粒子濃度の増加とともに短成分の比率も増加した。この挙動は、中空内部に拘束された溶媒分子ではなく、粒子凝集体間隙に侵入して拘束された溶媒分子の寄与が支配的であることを示唆している。これは 30 nm 粒子では比表面積の増加に伴って凝集しやすくなり、粒子間隙が多く形成されたためと考えられる。以上の結果から、本研究条件では中空径 30 nm 付近が内壁由来短成分を識別できる検出下限であると考えられる。

続いて、検出上限について議論したい。中空径 150 nm の粒子分散液では、80 nm や 50 nm の場合と比較して短成分 T_2 の検出感度が低下した。これは中空径の増加に伴い、中空内部に存在する溶媒分子のうち、内壁近傍に拘束された分子の割合が低下したためと考えられる。中空内部空間が大きくなると、内壁表面の影響を強く受ける分子に対して、より自由に運動できるバルク的な分子の割合が増加する。その結果、内壁拘束分子に由来する短成分の寄与率が相対的に小さくなり、検出感度が低下したものと考えられる。一方で、この結果は中空径に対する理論的な検出上限の存在を意味するものではない。TD-NMR が検出している本質的な情報は、内壁表面近傍に拘束された溶媒分子の運動性であり、その総量は粒子数や内壁総表面積によって決まる。したがって、十分な粒子数と内壁表面積を確保できれば、より大きな中空径を有する粒子についても検出可能であると考えられる。しかし実際には、中空径の増大に伴って粒子径も大きくなるため、同一質量あたりの粒子数は減少する。また高濃度分散が困難となり、分散液は流動性を失いペースト状あるいは粉体状に近づく。その結果、測定系全体に占める内壁拘束溶媒分子の割合を十分に確保することが難しくなり、実験的な検出感度が低下することになる。

最後に、中空径の違いと長成分・短成分 T_2 の寄与について整理したい。中空径の異なる各中空粒子について得られた長成分、短成分 T_2 について、各々の比率から算出した平均緩和時間（= 短成分 T_2 × 比率 + 長成分 T_2 × 比率）から、濡れ表面積を算出し、窒素ガス吸着等温線を基盤に BET 理論で算出した比表面積を関数としてプロットした。両者は 30 nm を除いて、良い線形の関係性を示した。窒素ガス分子はシェルのマイクロ孔を通過し内壁表面に吸着できるため、BET 比表面積も外壁と内壁の和になる。両者が良い線形性を示したということは、平均緩和時間が外壁と内壁の総和の情報を表しているといえる。プロットを外挿しても原点を通らないのは、両者の測定原理が異なるためである。

続いて、平均緩和時間を短成分、長成分 T_2 に分け、それぞれから濡れ表面積を算出し、これを TEM 観察から求めた外壁表面積および内壁表面積を関数としてプロットした。長成分 T_2 から算出した見かけの濡れ表面積は外壁表面積と良好な相関を示し、短成分 T_2 から算出した見かけの濡れ表面積は内壁表面積と高い相関を示した。一方、中空径 30 nm の粒子群のみはこの相関から外れており、短成分 T_2 が主として粒子凝集体間隙に拘束された溶媒分子の運動性を反映していると考えられた。

以上の結果から、長成分 T_2 および短成分 T_2 は、それぞれ中空粒子の外壁表面および内壁表面に対応した情報を与えていることが示唆された。すなわち、TD-NMR を用いることで、中空粒子が有する二種類の表面を非破壊で区別して評価できる可能性が示された [32]。

一方で、今回観測された短成分 T_2 が何に起因しているのかについては、さらに検討が必要である。現時点では、中空内部というナノサイズ空間に拘束された溶媒分子の運動性低下が主な要因であると考えている。しかしながら、内壁表面はテンプレート粒子との接触履歴やシリカシェル形成過程の影響を受けるため、外壁表面とは異なる物理化学的性質を有している可能性がある。した

がって、短成分 T_2 には、空間的な拘束効果だけでなく、内壁表面特有の化学状態や界面特性の違いも反映されている可能性を否定できない。今後は、粒子径や中空径を一定に保ちながら内壁表面の物理化学的性質のみを制御した粒子系を用いることで、ナノ空間効果と表面物性効果を切り分けて評価したいと考えている。これにより、TD-NMR が単なる中空構造の検出に留まらず、中空粒子の内壁・外壁表面の物性評価手法として発展できるかを明らかにしていきたい。

5. まとめと今後の展望

本稿では、中空粒子の機能発現におけるシェル微構造および表面評価の重要性について概説するとともに、TD-NMR を用いた新たな界面評価手法の可能性について紹介した。中空粒子は、ナノサイズの空洞、シェル微構造、外壁表面、内壁表面という複数の要素が複雑に関与することで機能を発現する。そのため、粒子設計だけでなく、それらを適切に評価し理解することが極めて重要である。

一方で、評価技術とは単にデータを取得することではない。どのような手法を選択するか、得られたデータをどのように解釈するかによって、導かれる結論は大きく変わる。特に中空粒子のような複雑な構造を有する材料では、一つの測定手法のみから粒子表面や内部構造を理解することは困難であり、複数の評価手法を組み合わせながら本質的な情報を抽出することが求められる。

TD-NMR は、電子顕微鏡観察や吸着測定のような精密分析手法を代替するものではない。しかし、非破壊、短時間、試料前処理不要という特徴を有し、従来手法では捉えにくい界面近傍分子の運動性を評価できるという独自の利点を持つ。今回紹介したように、中空粒子の内壁と外壁に由来する情報を分離して取得できる可能性が示されたことは、中空粒子評価における新たな展開につながると考えている。

将来的には、TD-NMR で得られる緩和時間情報を、粒子表面の物理化学的性質と関連付けることで、粒子表面を定量的に記述する指標へ発展させたいと考えている。その一つとして、Hansen 溶解度パラメーターのような表面親和性指標との関連付けが挙げられる [33]。粒子の内壁表面および外壁表面の特性を数値化できれば、機能性粒子の担持設計やポリマーとの複合化設計をより合理的に行うことが可能になる。

さらに、多様な評価データを統合し、機械学習などのデータ駆動型手法を活用 [34] することで、どの構造因子が最終的な機能発現に最も寄与しているかを定量的に抽出できる可能性がある。中空径、シェル微構造、内壁表面、外壁表面、分散凝集構造などの情報を総合的に扱うことで、経験や試行錯誤に依存しない信頼性の高い材料設計へつながることが期待される。

著者らは、将来的に中空粒子を工業材料として社会実装し、身の回りの製品へ展開していくことを目指している。そのためには、高機能な粒子を合成する技術だけでなく、現場で迅速かつ確実に品質を保証できる評価技術の確立が不可欠である。TD-NMR は万能な評価手法ではないが、TD-NMR だからこそ見える情報が存在する。本手法を既存の精密評価技術と組み合わせることで、中空粒子の品質管理および材料設計を支える実用的な評価基盤へ発展させていきたい。

References

[1] C. Takai-Yamashita, M. Fuji, *Adv. Powder Technol.*, **31**, 804-807 (2020)

[2] C. Takai, F. Kawajiri, M. Fuji, *Colloids Surf.*, **463**, 78-84 (2014)

[3] D. Biqal Kautsar, P. Hoai Le, A. Ando, E. Tanabe, K. Le Anh Cao, E. Lutfi Septiani, T. Hirano, T. Ogi, *Nanoscale*, **17**, 2841-2851 (2025)

[4] F. Rouquerol, J. Rouquerol and Sing, Academic Press (1999)

[5] M. Fuji, C. Takai, H. Watanabe, K. Fujimoto, spaces, *Adv. Powder Technol.*, **26,** 857-860 (2015)

[6] M. Fuji, C. Takai, Y. Tarutani, T. Takei, M. Takahashi, *Adv. Powder Technol.*, **18**, 81-91 (2007)

[7] M. Fuji, T. Shin, H. Watanabe, T. Takei, *Adv. Powder Technol.*, **23**, 562-565 (2012)

[8] C. Takai, H. Watanabe, T. Asai, M. Fuji, *Colloid Surf.*, **404**, 101-105 (2012)

[9] C. Takai, M. Fuji, M. Takahashi, *Colloid Surf.*, **292**, 79-82 (2007)

[10] F. J. Morin, *Phys. Rev. Lett.* **3,** 34 (1959)

[11] T. D. Manning Ivan, P. Parkin Martyn, E. Pemble David, S.Dimitra Vernardou, *Chem. Mater*., **16,** 4, 744–749 (2004)

[12] C. Takai-Yamashita, T. Ishino, M. Fuji, K. Inoue, *Colloid Surf.*, **493**, 9-17 (2016)

[13] R. V Rivera-Virtudazo, M. Fuji, C. Takai, T. Shirai, *Nanotechnol*., **23**, (2012)

[14] C. Takai , M. Fuji , K. Fujimoto, *Chem. Lett.*, **40**, 1346–1348 (2011)

[15] C. Takai-Yamashita, M. Ando, H. Razavi-Khosroshahi, M. Fuji, *Colloid Surf.*, **566**, 134-140 (2019)

[16] R.K. Iler, The Chemistry of Silica and Silicates, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA (1955)

[17] S. Haukka, A. Root, *J. Phys. Chem.*, **98** (6) 1695-1703 (1994)

[18] A.P. Legrand, H. Hommel, H. Taïbi, J.L. Miquel, P. Tougne, *Colloids Surf.*, **45**, 391-411, (1990)

[19] B.C. Bunker, D.M. Haaland, K.J. Ward, T.A. Michalske, W.L. Smith, J.S. Binkley, C.F. Melius, C.A. Balfe, *Surf.*

Sci., **210**（3）（1989）, pp. 406-428, 10.1016/0039-6028（89）90603-1

［20］S. Kohara, S. Sato, M. Shiga, Y. Onodera, H. Masai, T. Wakihara, A. Masuno, A. Hirata, N. Kitamura, Y. Idemoto, K. Kimura, K. Hayashi, *J. Ceram. Soc. Japan* **132**[12] 653-662（2024）

［21］P. S. Salmon, A. Zeidler, M. Shiga, Y. Onodera, S. Kohara, *Phys. Rev. B* **107**, 144203（2023）

［22］M. Ono, Y. Tanabe, M. Fujioka, H. Yamada, K. Ohara, S. Kohara, M. Fujinami, J. Nishii, *NPG Asia Materials*, **17**, 5（2025）

［23］D. Fairhurst, T. Cosgrove, S.W. Prescott, *Magn. Reson. Chem.*, **54**, 521-526（2016）

［24］A. Karpovich, M. Vlasova, N. Sapronova, V. Sukharev, V. Ivanov, *Orient. J. Chem.*, **32**, 1679-1683（2016）

［25］S. Ali, S.A. Khan, J. Eastoe, S.R. Hussaini, M.A. Morsy, Z.H. Yamani, *Colloid Surf.*, **543**, 133-143（2018）

［26］A. Paruthi, S.K. Misra, *J. Nanopart. Res.* **19**, 292（2017）

［27］K. Saoud, R. Alsoubaihi, N. Bensalah, T. Bora, M. Bertino, J. Duttad, *Mater. Res. Bull.* **63** 134–140（2015）

［28］D. Fairhurst, T. Cosgrove, S.W. Prescott, *Magn. Reson. Chem.*, **54**, 521–526（2016）

［29］C. Takai-Yamashita, Y. Yamagata, J. Ikeda, Y. Wada, Y. Ohya, Y. Takasaki, M. Fuji, M. Senna, *Cellulose*, **29**, 7049-7062（2022）

［30］C. Takai-Yamashita, E. Sato, M. Fuji, *KONA Powder Part. J.,* **37**, 233-243（2020）

［31］A. Teramae, C. Takai-Yamashita, J. Ikeda, S. Yamashita, M. Sugiura, A. Kato, Y. Ohya, P. Kinyanjui Kimani, *Adv. Powder Technol.*, **35**, 104593（2024）

［32］C. Takai-Yamashita, J. Ikeda, S. Yamashita, I. Ohno, P. Kinyanjui Kimani, A. Kato, M. Ishihara, Y. Ohya, T. Cosgrove, D. Fairhurst, *Adv. Powder Technol.*, **37**, 105288（2026）

［33］C. Takai-Yamashita, H. Nagamine, Y. Nakashima, P. Bo, M. Fuji, *Adv. Powder Technol.*, **29**, 3062-3069（2018）

［34］C. Takai-Yamashita, S. Yamashita, Y. Mabuchi, A. Teramae, T. Matsuyama, Y. Taguchi, T. Mushika, Y. Wada, S. Fitria Novasari, J. Ikeda, Y. Ohya, *Adv. Powder Technol.*, **33**, 103552（2022）

謝辞

本研究は、名古屋工業大学藤 正督教授から、中空粒子が持つ学術的意義とその魅力についてご教示いただいたことを契機として始まったものです。研究の着想と基盤をご提供いただいた藤先生に心より感謝申し上げます。また、アントンパール・ジャパン株式会社にはガス吸着、粒子径分布測定にご協力いただきましたことを感謝申し上げます。さらに、テンプレート粒子として用いた炭酸カルシウムをご提供いただいた白石中央研究所株式会社に厚く御礼申し上げます。本研究は、公益財団法人コーセーコスメトロジー研究財団、公益財団法人泉科学技術振興財団、TYK 株式会社 牛込進研究助成、アシザワ・ホールディングス株式会社、および公益財団法人日本板硝子材料工学助成会の助成を受けて実施しました。