

カルサイトナノ粒子をテンプレートとした中空シリカ粒子の合成

Wen Quanyue¹, 棚橋 郁弥¹, 石井 健斗², 藤 正督^{1,2*}

Hollow Silica Particles Synthesized by Calcite Nanoparticle Template Method

Wen Quanyue¹, Ikuya Tanahashi¹, Kento Ishii² and Masayoshi Fuji^{1,2*}

Received 1 May 2024; Accepted 24 July 2024

Hollow particles are widely used because they have different properties from solid particles, such as low density and high specific surface area. Here, we investigated the effects of the presence or absence of ultrasound irradiation and the amount of ammonia added in the synthesis process of hollow silica particles using calcite nanoparticles as a template. As a result, particles with thicker shells, higher particle density, and smaller specific surface area and pore volume can be synthesized by stirring with a stirrer while being irradiated with ultrasonic waves than by stirring with a stirrer alone. Furthermore, by increasing the amount of ammonia added, particles with thick shells can be synthesized.

Keywords: Hollow silica particles, Calcite nanoparticles template method, Ammonia concentration, Ultrasonic sonification, Particle properties.

1. 緒 言

中空粒子は低密度、低熱伝導、高比表面積、物質内包性能など中実粒子と異なる性能を有するため[1,2]、幅広く利用されている。最近ではナノサイズの中空粒子の合成が可能となりその特異な性質から軽量材料[3]、断熱材料[4,5]、触媒[6,7]、ドラッグデリバリーシステム[8,9]、医療診断[10]、光学材料[11,12]、絶縁材料[13]など多くの分野での応用が期待されている。

中空粒子の作製方法は噴霧熱分解法[14]や静電微粒子法[15]のようなテンプレートフリー法とエマルション[16]、有機粒子[17]、無機粒子[18]、生物[19]などをテンプレートとして用いるテンプレート法とがある。テンプレートを反応溶媒に分散し、テンプレート表面に所望の材料をコーティングしてシェルを構築しその後テンプレートを除去することにより中空粒子が作製される。コーティング材料としてはチタニア[20]、硫化亜鉛[21]、硫化カドミウム[22]なども報告されているがシリカ[23–27]がもっとも多い。ナノシリカ中空粒子の合成方法には有機粒子

テンプレート法[23–25]がおもに用いられている。粒子径制御が容易でほかの方に比べ粒度分布が狭い中空粒子の合成ができるが、テンプレート除去に燃焼工程や有機溶媒による溶解工程を要するため環境負荷が大きい。この欠点を改善するため無機粒子テンプレート法[26–30]が検討されている。本研究ではテンプレートとして炭酸カルシウムに着目し研究を進めている。Rivera Virtudazoらは炭酸カルシウム上にStöber法で作製したシリカナノ粒子を中空化するための酸処理前にアンモニアを用いた熱水処理が効果的であること[27]、中島らは塩化カルシウムと炭酸から合成したアモルファス炭酸カルシウムをテンプレートとして50 nm以下のシリカナノ中空粒子がワットポットで合成できること[28]を報告している。また藤らは、炭酸カルシウムの多形を利用して球形、立方体およびロッド状のシリカ中空粒子を合成できること[29]や作製したシリカ中空粒子の構造[30]についても報告している。本論文ではナノ炭酸カルシウムをテンプレートとしてシリカ中空粒子を作製する際のプロセス条件がシリカ中空粒子特性におよぼす影響を検討してみた。

シリカ粒子の作製方法としてはStöberらによる先駆的な研究があり[31]多くの研究がなされている[32–34]。BogushらによればTEOS濃度・アンモニア濃度・水濃度・アルコール・反応温度がシリカ粒子の大きさや分布に影響することが報告されている[32]。また榎本らはStöber法を改良するため超音波照射を検討し、機械的攪拌で作製した粒子（平均径：310 nm）に比べ超音波照射して作製した粒子（平均径：330–380 nm）と大きくなる。これは超音波照射により生じた凝集体の存在で説明

1 名古屋工業大学 大学院工学研究科 生命・応用化学専攻
(〒507-0033 岐阜県多治見市本町3丁目101-1)
Department of Life Science and Applied Chemistry, Graduate School
of Engineering, Nagoya Institute of Technology
(Honmachi 3-101-1, Tajimi, Gifu 507-0033, Japan)
2 名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター
(〒507-0033 岐阜県多治見市本町3丁目101-1)
Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
(Honmachi 3-101-1, Tajimi, Gifu 507-0033, Japan)
* Corresponding Author fuji@nitech.ac.jp

できることを報告している[35]。これに対して Rao らは超音波照射で合成したシリカ粒子径におよぼす TEOS・水・アンモニア・エタノール添加量や温度の影響を検討しアンモニア濃度が増すと粒子径は小さくなることを報告しているが凝集体については報告されていない[36]。

本報では市販カルサイトナノ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プロセス条件のうちアンモニア添加量や超音波照射の有無が中空シリカ粒子シェル構造におよぼす影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 粒子作製

アンモニア試薬 (25 mass%, 和光 1 級; 富士フィルム和光純薬 (株)) と蒸留水を Table 1 に示した添加量加えて作製したアンモニア溶液にコア粒子としてコロイド状炭酸カルシウム (F-Plan 社, 比表面積; 25.4 m²/g, 一次粒子径; 80 nm) 275.0 g を加え, 超高速万能ホモジナイザー (NS-52K, (株) マイクロテック・ニチオン) を用いて 5000 rpm で 2 分間攪拌した。さらに 580.0 g のメタノール (試薬特級; 富士フィルム和光純薬 (株)) を添加して, スターラー (VPS-160S, アズワン (株)) を用いて 200 rpm で攪拌しながら, 超音波分散機 (UH-600S, (株) エスエムテ) を用い 600 W で 10 分間超音波照射を行い炭酸カルシウム分散溶液を作製した。その後のシリカ合成は Fig. 1 に示すように, スターラー攪拌のみのプロセスおよび超音波を照射しながらスターラー攪拌を行うプロセスを検討した。調製した炭酸カルシウム分散溶液に, 22.00 g のテトラエトキシシラン (TEOS) (KBE-04, 信越化学工業 (株)) と 44.00 g のメタノールの混合液を加え, 攪拌のみのプロセスでは, 200 rpm で 60 分間スターラー攪拌を行いシリカを合成した。一方超音波を照射しながらスターラー攪拌を行うプロセスでは超音波分散機 (UH-600S, (株) エスエムテ) を用い 600 W で超音波を照射しながら 200 rpm で 60 分間スターラー攪拌を行いシリカを合成した。この際分散溶液の温度は 33°C に調整した。それぞれのプロセスで作製した粒子に, 183.33 g の塩酸 (37 mass%, 試薬特級, 富士フィルム和光純薬 (株)) と 366.67 g の蒸留水を混合した塩酸水溶液を加え, pH を 1 以下に調整し, 200 rpm で 24 時間スターラー攪拌した。酸処理を施した溶液を高速大容量冷却遠心機 (Model7000, 久保田商事 (株)) を用い 12440×g で 40 分遠心分離を行い, 上澄みを除去した。粒子を洗浄するため沈降した粒子に 600 g の蒸留水を加え, 超音波万能ホモジナイザーを用い 5000 rpm で 2 分間攪拌した後に 12440×g で 40 分遠心分離を行い, 上澄みを除去した。この工程を 3 回繰り返した。沈降した粒子にメタノール 600 g 加え, 超音波万能ホモジナイザーを用い 5000 rpm で 2 分間攪拌した後に 12440×g で 40 分遠心分離を行い, 上澄みを除去した。その後, 650 g のメタノールを加え, 超高速万能ホモジナイザーを用い 5000 rpm で 2 分間攪拌し, 600 W で超音波照射を 30 分行った後, 12440×g で 40 分遠心分離を行った。上澄みを除去した

Table 1 Addition amount of ammonia and distilled water

Material	Ammonia concentration [%]		
	8.98	11.56	14.00
Ammonia solution [g]	49.28	65.28	81.28
Distilled water [g]	87.86	75.86	63.86

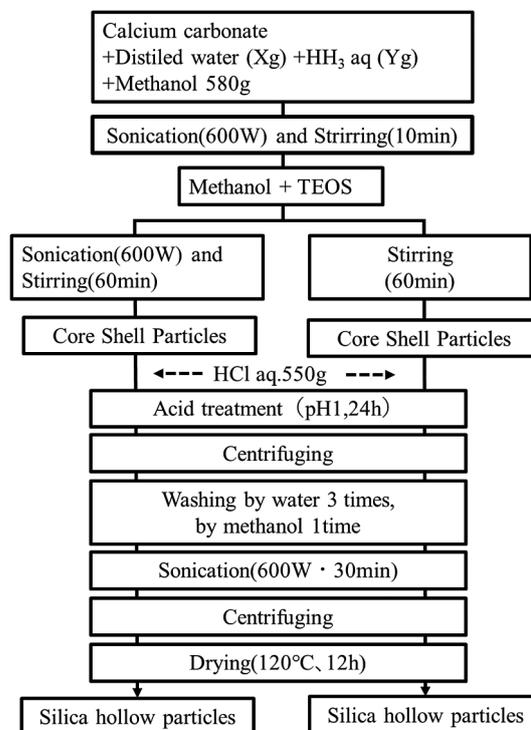


Fig. 1 Hollow silica particles fabrication process

後, ホットスターラー (CHPS-170DN, アズワン (株)) にて 120°C で一晩乾燥させ中空シリカナノ粒子を得た。

2.2 粒子評価

2.2.1 粒子形状

合成した中空シリカナノ粒子をエタノール中に添加し, 超音波分散機 (Power sonic MODEL50, ヤマト科学 (株)) により 10 分間超音波処理を行いマイクログリッドに滴下し 180°C の真空乾燥機で 1 日乾燥させ, 電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-7600F, JEOL) を用い二次電子像 (Secondary Electro Image (SEI)) モードと透過電子像 (Transmission Electron Diffraction (TED)) モードで観察した。

2.2.2 シェル厚さ

試料は粒子形状観察と同様の手順で作製し, 透過電子顕微鏡 (TEM, JEM-2100, JEOL) を用いた。観察された複数の画像により測定した。シリカ合成プロセスの際, 超音波照射を行わずスターラー攪拌のみで合成したサンプルは 50 カ所, スターラー攪拌しながら超音波照射を行い合成したサンプルは 30 カ所を測定して平均値を求めた。

2.2.3 粒子径分布

中空シリカナノ粒子をエタノール中に添加し, SEM 観

察と同様の手順により分散させ約 2 mL 採取し粒度分布測定装置 (Zeta Sizer Nano-ZS, Malvern Instruments) により粒子径分布測定を行なった。

2.2.4 窒素吸脱着等温線

180°C の真空下 ($< 10^{-2}$ kPa) で 24 時間乾燥させ窒素吸着脱着装置 (BELSORP-MAX, Microtrac BEL Corp.) により測定を行った。比表面積は BET 法を用いて算出した。

2.2.5 真密度

中空粒子を 180°C で 1 日真空乾燥させピクノメータ (ULTRAPYCNOMETER 1000, Quantachrome) を用いヘリウム置換法でシェルの密度測定を行った。

3. 実験結果および考察

使用したコロイド状炭酸カルシウムの SEM 写真を Fig. 2 に示した。これらの写真から 50 個の粒子を測定した結果、炭酸カルシウムの平均粒子径は 81.3 nm であった。

異なるアンモニア濃度およびシリカ合成条件で作製した中空シリカナノ粒子の SEM 観察結果 (二次電子像・透過電子像) および TEM 観察結果を Fig. 3, Fig. 4 に示した。Fig. 3 はスターラー攪拌のみで合成した粒子, Fig.

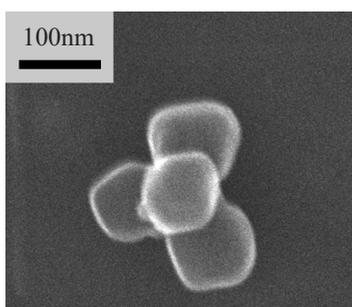


Fig. 2 SEM of colloidal calcium carbonate

4 はスターラー攪拌しながら超音波照射を行って合成した粒子である。図中の数字はアンモニア濃度を示している。いずれのプロセスで合成した粒子ともに中空構造を有した中空シリカ粒子が合成できている。これらの写真から観察される中空粒子の粒子径は 100 nm 以下で Fig. 2 の結果および原料炭酸カルシウムの比表面積 (25.4 m²/g) と真密度 (2.71 g/cm³) から求められる比表面積径 90 nm とほぼ一致する。

Fig. 5 に動的光散乱法で求めた粒子径分布を示した。アンモニアの濃度が 8.98%, 11.56%, 14.00% と増えるに従い、スターラー攪拌のみで合成した粒子の粒子径分布はシャープで平均径は 430 nm, 450 nm, 460 nm と徐々に大きくなっている。一方スターラー攪拌しながら超音波照射を行って合成した粒子の粒子径分布はアンモニア添加量とともにシャープになっていき 14.00% ではスターラー攪拌と同程度のシャープな分布になっている。その平均径は 540 nm, 420 nm, 300 nm と小さくなっている。Stöber 法で単分散シリカを合成する場合、攪拌のみの合成では多くの研究者がアンモニア濃度が増すと粒子径が大きくなることを報告しており[31-34], 今回の結果と一致する。一方超音波照射を行って合成を行った Rao らは、アンモニア濃度が増すと粒子径は小さくなることを報告して[36]おり、上記の結果と一致している。

本実験では、炭酸カルシウムコア上にシリカ粒子を堆積させている。攪拌のみで合成した場合は、Stöber 法で作製した単分散シリカ粒子と同様にアンモニア濃度の増加とともに一次シリカ粒子が大きくなり、これらの堆積した凝集粒子も大きくなったものと考えられる。

溶媒に超音波照射をすると局所的な圧力変動により微小気泡が発生し、膨張・収縮し崩壊が繰り返され、崩壊時の気泡周囲で高温・高圧、マイクロジェット流、衝撃

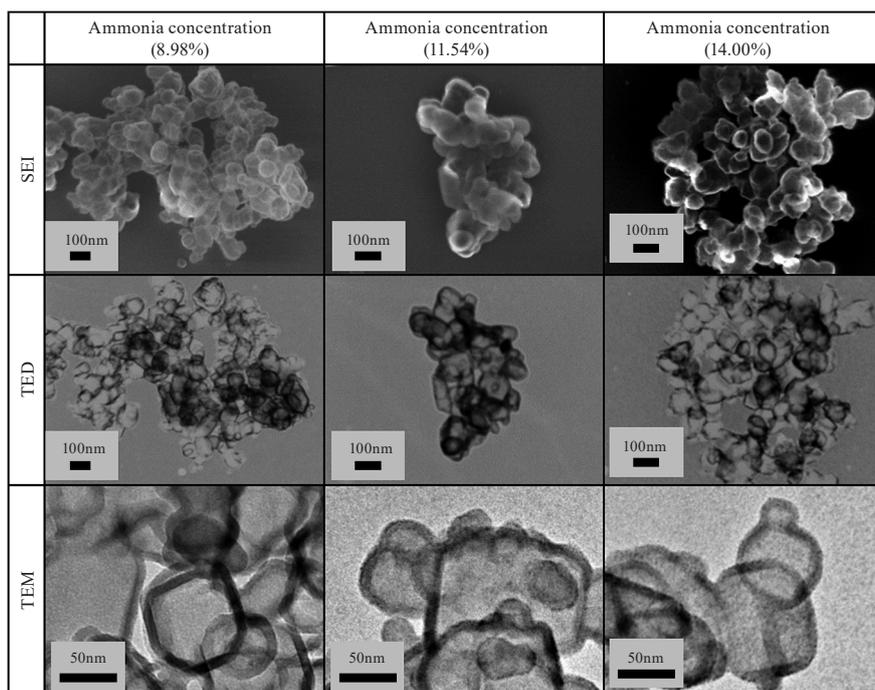


Fig. 3 SEM, TEM images of hollow silica nanoparticles without sonication

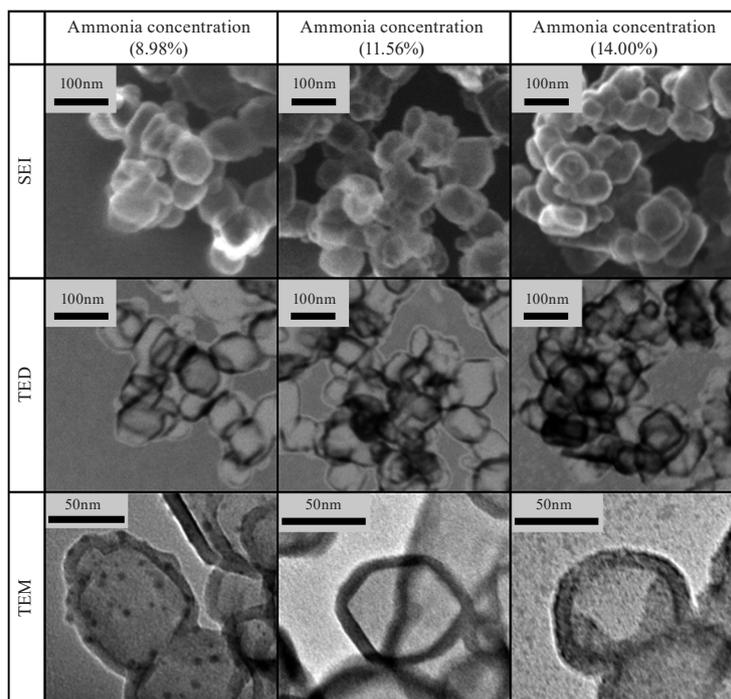


Fig. 4 SEM, TEM images of hollow silica nanoparticles with sonication

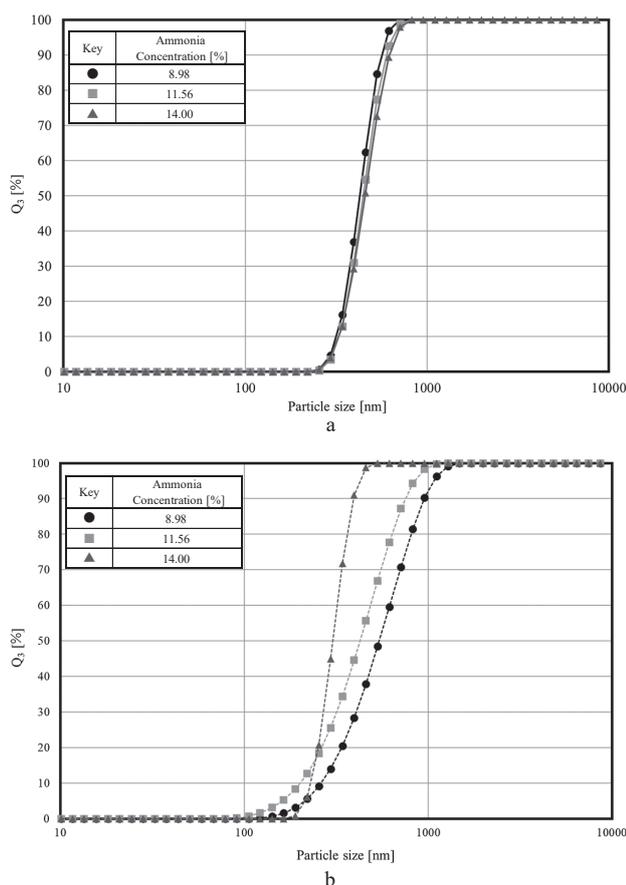


Fig. 5
 a) Particle size distributions of obtained hollow silica nanoparticles without sonication
 b) Particle size distributions of obtained hollow silica nanoparticles with sonication

波、せん断力が発生することや発生した気泡は核生成サイトになることが報告されている。このため超音波照射を行った場合は、攪拌のみの場合に比べ、核の数が多く発生し小さなシリカ粒子が数多く発生する。この小さなシリカ粒子がコアに堆積する際、コア粒子とシリカ粒子およびシリカ粒子に覆われたコア粒子間の衝撃波によりシリカシェルが圧密され、シェル厚さや密度の向上し、比表面積や細孔容積の減少に繋がったものと考えられる。

凝集の原因として粒子間距離や静電反発力が考えられる。超音波照射を行うと小さなシリカ粒子が多く発生するため粒子間距離が小さくなり攪拌のみの場合に比べ凝集しやすくなる。アンモニアはTEOSの加水分解の触媒の作用とともに水溶液中でOH⁻イオンを生成し、このイオンがシリカ表面に移動するため静電反発力でシリカ粒子の凝集を防いでいると考えられる。超音波照射による局所的な温度上昇によりアンモニアが蒸発するためアンモニア濃度 8.96%、11.98%の場合にはアンモニア量が不足に大きな凝集体が発生したのではないかと考えられる。一方アンモニア濃度 14.00%の場合にはアンモニアが蒸発しても十分なアンモニアが残存しており凝集体の発生が抑えられたのではないかと考えている。

以上のように、炭酸カルシウムあるいは析出したシェルへのTEOSの重合体あるいは微小シリカの析出機構に関係していると思われる。この考察は後に示す超音波照射下でのシリカシェル厚みの増加や密度上昇の結果と相違ないと考えている。

Fig. 6はFig. 3のTEM写真よりシェル厚さを50カ所測定した平均値と標準誤差のエラーバー、Fig. 4のTEM写真よりシェル厚さを30カ所測定した平均値と標準誤差のエラーバーを、アンモニア濃度をパラメーターとして

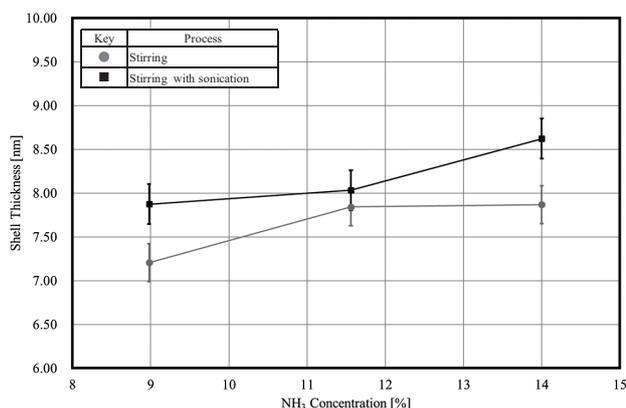


Fig. 6 Shell thicknesses of obtained hollow silica nanoparticles

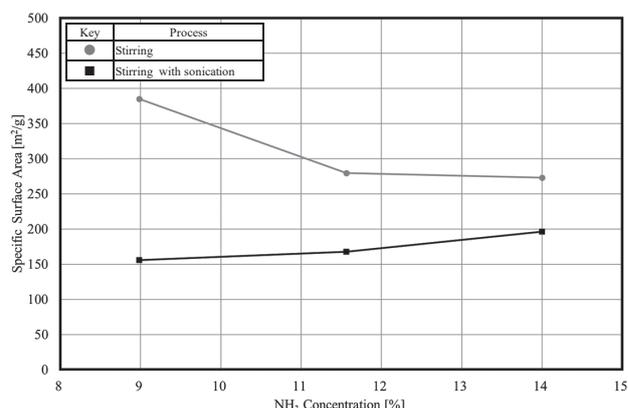


Fig. 8 Specific surface areas of obtained hollow silica nanoparticles

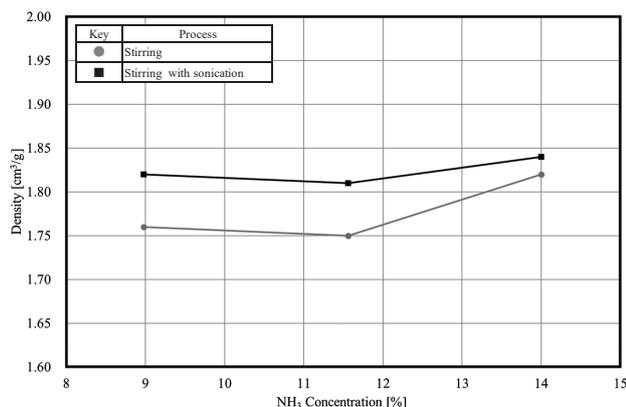


Fig. 7 Densities of obtained hollow silica nanoparticles

示した。すべてのアンモニア濃度でスターラー攪拌のみで合成した中空粒子に比べ攪拌しながら超音波照射を行って合成した中空粒子の方のシェル厚さが厚く超音波照射がシェル厚さ向上に効果があることがわかった。一方、アンモニア添加効果は、スターラー攪拌しながら超音波照射を行った場合は効果的ではあるが、スターラー攪拌のみで合成した場合の11.56%と14.00%でほぼ同じで効果は限定的である。

Fig. 7に作製した粒子のヘリウム置換法によるシェル密度測定結果を示す。スターラー攪拌のみで合成した粒子に比べ攪拌しながら超音波照射を行って合成した粒子の方が密度は高くなっており、超音波照射の有無でシェル密度がコントロールできる可能性がある。一方アンモニア濃度が密度におよぼす影響は少なかった。Montaño-Priedeら[37]は、金属ナノ金粒子表面にStöber法でシリカ膜を作製する際、超音波照射の有無によるシリカ膜への影響を調べた。その結果、超音波照射して作製したシリカ膜の方が厚く、化学的・熱的安定性が高いことを報告しており、今回の結果と一致している。超音波照射により緻密な重合が起き、緻密なシェルとなったと考えられる。

Fig. 8に作製した粒子の比表面積測定結果を示した。アンモニアの濃度が8.98%、11.56%、14.00%と増えるに従い、スターラー攪拌のみで合成した粒子の比表面積は

397.0 m²/g、292.6 m²/g、279.0 m²/gと小さくなっており、Fig. 5aの平均径の結果に対応している。一方スターラー攪拌しながら超音波照射を行って合成した粒子の比表面積は159.0 m²/g、173.1 m²/g、199.2 m²/gと大きくなっており、Fig. 5bの平均径の結果と対応している。スターラー攪拌のみで合成した粒子に比べ、攪拌しながら超音波照射を行って合成した粒子の方が比表面積が小さく、超音波照射の有無によってアンモニア濃度が比表面積におよぼす影響が異なることがわかった。

Fig. 9aにスターラー攪拌のみで合成した粒子、Fig. 9bにはスターラー攪拌しながら超音波照射を行って合成した粒子の窒素吸脱着等温線を示した。すべてのサンプルはIUPACの等温線分類におけるIV型を示している。スターラー攪拌のみで合成した粒子の全細孔容積はアンモニア濃度が8.98%、11.56%、14.00%に対して1179.4、759.8、957.9 cm³/g、一方攪拌しながら超音波照射を行って合成した場合は664.8、688.5、315.5 cm³/gと少なくなっており、超音波照射の効果が認められる。相対圧力0~0.2のマイクロ細孔(直径2 nm以下)は中空粒子のシェル微構造に関係していると考えられる。アンモニア濃度8.98%、11.56%、14.00%に対して、攪拌のみで合成した場合のマイクロ細孔容積は111.6、82.41、78.59 cm³/g、攪拌しながら超音波照射を行い合成した場合は39.77、42.73、50.32 cm³/gで、超音波照射を行った方がマイクロ細孔は少なくシリカシェル微構想が緻密であることがわかる。Fig. 3、Fig. 4のSEM、TEM観察で一次粒子径80 nmの中空粒子は確認されるが、シェルにはSEM、TEMで観察可能な直径20 nm程度の細孔が認められなかった。このため直径20 nmに対応する相対圧力0.896以上は中空粒子の二次凝集空隙の細孔が現れる領域と考えられる。アンモニア濃度8.98%、11.56%、14.00%に対して攪拌のみで合成した場合の二次凝集間細孔は917.1、584.5、763.9 cm³/g、攪拌しながら超音波照射を行って合成した場合は537.9、547.1、164.0 cm³/gで超音波照射を行った方が中空粒子の二次凝集間細孔が少ないことがわかった。超音波照射して合成した場合には二次凝集が少なく、おもに吸着前処理時に生じたわずかな二次凝集間

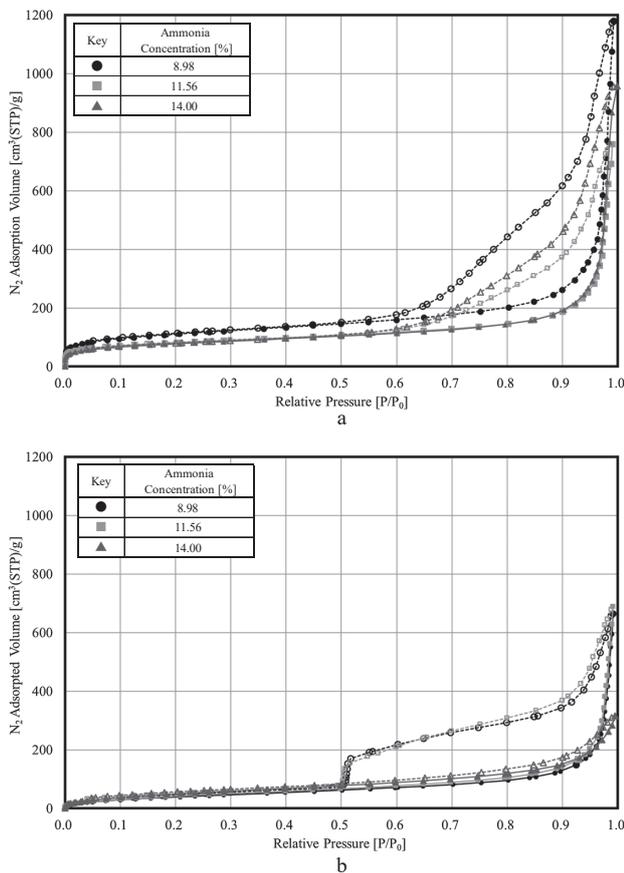


Fig. 9
 a) N₂ adsorption-desorption isotherms of obtained hollow silica particles without sonication
 b) N₂ adsorption-desorption isotherms of obtained hollow silica particles with sonication

隙へも毛管凝縮が起きていると思われる。一方、スターラー攪拌下で合成した場合、中空粒子の二次凝集を妨げる効果が低いため、この領域の吸着量が大きかったと思われる。これがスターラー攪拌下で合成した場合、全細孔容積が大きくなる原因である。

相対圧力 0.2~0.896 のメソ細孔はアンモニア濃度 8.98%, 11.56%, 14.00% に対して攪拌のみで合成した場合 150.8, 105.9, 115.5 cm³/g, 攪拌しながら超音波照射を行って合成した場合 87.04, 98.72, 101.2 cm³/g で超音波照射を行った方がメソ細孔が少なくなっている。このメソ細孔を BJH 法により解析した結果を Fig. 10 に示した。Fig. 10a は攪拌のみで合成した場合で直径 4~50 nm の範囲で幅広くメソ細孔が存在している。これに対して Fig. 10b は攪拌しながら超音波照射を行って合成した場合で、アンモニア濃度 8.98% および 11.54% では 4 nm に鋭いピークが認められ、細孔の分布は狭く直径 20nm より大きなメソ細孔は認められない。アンモニア濃度 14.00% の場合はピークが認められず全領域で細孔量は少なかった。

これらの結果を踏まえて低相対圧領域 0~0.2 と中相対圧領域 0.2~0.96 の結果を再考する。まずは中相対圧領域 0.2~0.96 を比較すると、超音波照射で合成した場合に

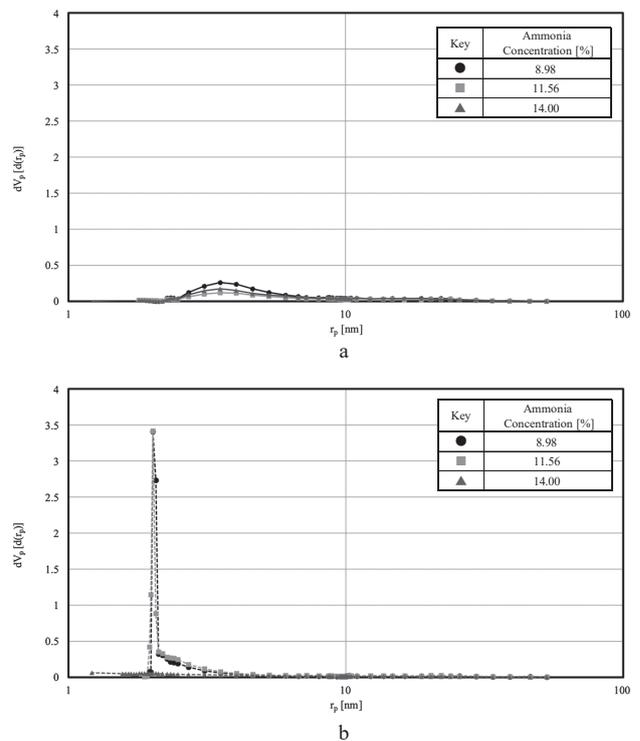


Fig. 10
 a) BJH curves of obtained hollow silica nanoparticles without sonication
 b) BJH curves of obtained hollow silica nanoparticles with sonication

は、相対圧力 0.5 (直径 4 nm) 付近で急激に閉じている。これはメソ細孔の最小径がシェル形成時の最小単位である微小シリカがサイズを限定していると考えられる。超音波照射の場合析出物の均質性があるといえる。一方スターラー攪拌の方ではヒステリシスループは 0.6 付近で閉じているが、明確でない。これはメソ細孔最小径を決める析出物が超音波照射に比較して大きく、その分布が大きいことに起因すると考えられる。このことはマイクロ細孔に関する低相対圧領域 0~0.2 の初期吸着とも関係している。スターラー攪拌の方が初期の立ち上がりは明確である。これは超音波照射の場合析出物最小単位である TEOS の重合体が小さく緻密となるからであると思われる。

これらの違いは、炭酸カルシウムあるいは析出したシェルへの TEOS の重合体あるいは微小シリカの析出機構に関係していると思われる。スターラー攪拌の場合にはこれらの析出が同じような機構で起きている。超音波の場合には TEOS の重合体から微小シリカの析出がアンモニア濃度により早くなる。このことは超音波照射下でのシリカシェル厚みの増加や密度上昇の結果と相違ないと考えているが、詳細は分子オーダーでの重合メカニズムが必要である。たとえば分子オーダー²⁹SiNMR を用いた解析が有力であるが、反応速度が時々刻々と変化するこの系および固体が存在する系での適応は難しい。今後の解析法の進展に期待したい。

4. 結 言

カルサイトナノ粒子をテンプレートとした中空シリカ粒子の合成の際のプロセス条件（超音波照射の有無・アンモニア添加量）が中空シリカ粒子シェル構造におよぼす影響を検討した。その結果、超音波照射の効果は、スターラー攪拌のみで合成した粒子に比べ、シェル厚さが厚く、粒子密度が向上し、比表面積が小さくなる。さらにシェルの全細孔容積が小さく、マイクロ細孔・メソ細孔が少なくなることがわかった。アンモニア添加量が増すと、超音波照射の有無にかかわらずシェル厚さは厚く

なる。超音波照射なしの場合は、粒子径は大きくなり、比表面積は小さくなる。一方超音波照射ありの場合は、平均径は小さくなり、比表面積は大きくなることがわかった。今後プロセス条件をさらに精査してナノシリカ中空粒子の物性に大きくかわる粒子密度・シェル厚さ・細孔径を制御できるようにしていきたい。

[謝辞] 本研究の一部は知の拠点あいち重点研究プログラム IV 期（2022～2024）および JSPS 科研費 JP23H01801 の助成のもと実施した。

References

- [1] M. Fuji, Hollow particles as controlled small space to functionalize materials, *J. Ceram. Soc., Japan* 123 (2015) 835–844.
- [2] X. Du, J. He, Spherical silica micro/nanomaterials with hierarchical structures: Synthesis and applications, *Nanoscale* 3 (2011) 3984–4002.
- [3] T. Tani, Hollow alimina particles with the nano-shell structure, *R&D Review of Toyota CRDL* 34 (1999) 73.
- [4] 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* 32 (2016) 338–345.
- [5] C. Takai, M. Fuji, K. Fujimoto, Thermal insulation film achieved by hollow silica nanoparticles, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 49 (2012) 896–900.
- [6] S. W. Kim, M. Kim, W. Y. Lee, T. Hyeon, Fabrication of hollow palladium spheres and their successful application to the recyclable heterogeneous catalyst for Suzuki coupling reactions, *J. Amer. Chem. Soc.* 124 (2002) 7642–7643.
- [7] S.-H. Wu, C.-T. Tseng, Y. S. Lin, C.-H. Lin, Y. Hung, C.-Y. Mou, Catalytic nano-rattle of Au hollow silica: Towards a poison-resistant nanocatalyst, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 789–794.
- [8] C. Barbe, J. Bartlett, L. Kong, K. Finnie, H. Q. Lin, M. Larkin, S. Callej, A. Bush, G. Calleja, Silica particles: A noble drag-derivery system, *Adv. Mater.* 16 (2004) 1959–1966.
- [9] L.-X. Wen, Z.-Z. Li, H.-K. Zou, A.-Q. Liu J.-F. Chen, Controlled release of avermectin from porous hollow silica nanoparticles, *Pest. Manage. Sci.* 61 (2005) 583–590.
- [10] P. Tartaj, M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreno, C. J. Serna, The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) R182–R197.
- [11] M. Fujiwara, K. Shiokawa, I. Sakakura, Y. Nakahara, Preparation of hierarchical architectures of silica particles with hollow structure and nanoparticle shells: A material for the high reflectivity of UV and visible light, *Langmuir* 26 (2010) 6561–6567.
- [12] J. Fu, Y. Wang, Y. Zhu, Broadband and high diffuse reflectivity of hollow mesoporous silica nanospheres and their UV light shielding ability for light-labile peroxides, *Mater. Lett.* 153 (2015) 89–91.
- [13] A. Strauchs, A. Mashki, A. Schnettler, Effects of SiO₂ nanofiller on the properties of epoxy resin based synthetic form, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 19 (2012) 400–407.
- [14] T. Ogi, Funmuhō oyobi Ekisōhō niyoru Tenpurētoryūshi wo mochiita Chūkūbiryūshi no Gōsei, Edit by M. Fuji, Chūkūryūshi no Gōsei to Oyō, CMC Shuppan (2016) 77–85.
- [15] M. Sato, Producing uniformly sized hollow silica particles by applying electrostatics, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 40 (2003) 672–677.
- [16] J. H. Park, C. O. Shin, S. K. Moon, S. G. Oh, Preparation of hollow silica microspheres in W/O emulsions with polymers, *J. Colloid Interface Sci.* 266 (2003) 107–114.
- [17] L. Wang, T. Sasaki, Y. Ebina, K. Kurashima, M. Watanabe, Fabrication of controllable ultrathin hollow shells by layer-by-layer assembly of exfoliated titania nanosheets on polymer template, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4827–4832.
- [18] T. Shin, M. Fuji, C. Takai, M. Chikazawa, K. Tanabe, K. Mitsuhashi, Preparation of silica nano hollow particles using fine calcium carbonate particles as a template, in: *Proceeding of 105th Meeting of the society of Inorganic Materials, Japan*, November 14–15 (2002) 78–79.
- [19] H. Zhou, T. Fan, D. Zhang, Hydrothermal synthesis of ZnO hollow spheres using spherobacterium as biotemplates, *Microporous Mesoporous Mater.* 100 (2007) 322–327.
- [20] C. Song, W. Yu, B. Zhao, H. Zhang, C. Tnag, K. Sun, X. Wu, L. Dong, Y. Chen, Efficient fabrication and photocatalytic properties of TiO₂ hollow spheres, *Catal. Commun.* 10 (2009) 650–654.
- [21] M. L. Yin, X. F. Qian, J. Yin, M. W. Shi, G. T. Zhou, Preparation of ZnS/PS microspheres and ZnS hollow shells, *Mater. Lett.* 57 (2003) 3859–3863.
- [22] C. X. Song, B. B. Wang, G. H. Hu, Y. S. Lin, Preparation and characterization of CdS hollow spheres, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 917–924.
- [23] F. Caruso, B. A. Caruso, H. Mohwald, Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating, *Science* 282 (1998) 1111–1114.
- [24] E. M. Scheider, S. Taniguchi, Y. Kobayashi, S. C. Hess, R. Ogi, K. Okuyama, W. U. J. Stark, Efficient recycling of polylactic acid nanoparticles templates for the synthesis of hollow silica spheres, *ACS. Sustainable Chem. Eng.* (2017) 4941–4947.
- [25] L. Ernawati, T. Ogi, R. Balgis, K. Okumiya, M. Stucki, S. C. Hess, W. J. Stark, Hollow silica as an optically transparent and thermally insulating polymer additive, *Langmuir* 32 (2016) 338–345.
- [26] P. A. Williamson, P. J. Blower, M. A. Green, Synthesis porous hollow silica nanostructures using hydroxyapatite nanoparticles templates, *Chem. Commun.* 47 (2021) 1568–1570.
- [27] R. V. Rivera Virtudazo, H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi,

- A simple approach to form hydrothermally stable templated hollow silica nanoparticles, *Ceramics Transaction* (2010) 91–97.
- [28] Y. Nakashima, C. Takai, H. R. Khosroshahi, W. Suthabanditpon, M. Fuji, Synthesis of ultra-small hollow silica nanoparticles using the prepared amorphous calcium carbonate in one-pot process, *Adv. Powder Technol.* 29 (2018) 904–908.
- [29] M. Fuji, T. Shin, H. Watanabe, T. Takei, Shape-controlled hollow silica nanoparticles synthesized by an inorganic particle template method, *Adv. Powder Technol.* 23 (2012) 562–565.
- [30] M. Fuji, C. Takai, Y. Tarutani, T. Takei, M. Takahashi, Surface properties of nanosized hollow silica particles on the molecular level, *Adv. Powder Technol.* 18 (2007) 81–91.
- [31] W. Stöber, A. Fink, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1968) 62–69.
- [32] G. H. Bogush, C. F. Zukoski, Uniform silica particle precipitation: An aggregative Growth Model, *J. Colloid Interface Sci.* 142 (1991) 19–34.
- [33] T. Matsoukas, E. Gulari, Dynamics of growth of silica particles from ammonia-catalyzed hydrolysis of tetra-ethyl-orthosilicate, *J. Colloid Interface Sci.* 124 (1988) 252–261.
- [34] Y. Han, Z. Lu, Z. Teng, Z. Guo, D. Wang, M.-Y. Han, W. Yang, Unraveling the growth mechanism of silica particles in Stöber Method: In situ seeded growth model, *Langmuir* 33 (2017).
- [35] N. Enomoto, T. Koyano, Z. Nakagawa, Effects of ultrasound on synthesis of spherical silica, *Ultrason. Sonochem.* 3 (1996) S105–S109.
- [36] K. S. Rao, K. El-Hami, T. Kodaki, K. Matsushige, A novel method for synthesis of silica nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* 289 (2005) 125–131.
- [37] Jose Luis Montano-Priede, Joao Paulo Coelho, Andres Guerrero-Martinez, Ovidio Pena-Rodriguez, Umápadé Pal, Fabrication of monodispersed Au@SiO₂ nanoparticles with highly stable silica layers by ultrasound-assisted Stöber method, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 9543–9551.