

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-105130  
(P2014-105130A)

(43) 公開日 平成26年6月9日(2014.6.9)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)  
C O 1 B 33/12 (2006.01) C O 1 B 33/12 Z 4 G O 7 2

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 21 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2012-259545 (P2012-259545)</p> <p>(22) 出願日 平成24年11月28日 (2012.11.28)</p> <p>(出願人による申告) 平成23年度 独立行政法人科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 (CREST) 「ナノ細孔を有する多孔質材料の機能化」の委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願</p>	<p>(71) 出願人 301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1</p> <p>(74) 代理人 100076439 弁理士 飯田 敏三</p> <p>(74) 代理人 100131288 弁理士 宮前 尚祐</p> <p>(72) 発明者 片岡 ▲祥▼ 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内</p> <p>(72) 発明者 遠藤 明 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内</p>
---	---

最終頁に続く

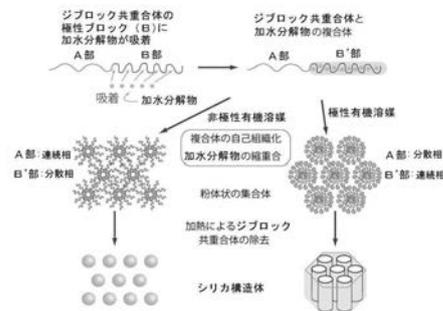
(54) 【発明の名称】 シリカ構造体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 3次元規則構造を持つ粉末状のシリカ構造体及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 有機溶媒中において、加水分解性シランの加水分解物と溶解度パラメータ (SP値) が 2.2 ~ 2.5 (MPa<sup>1/2</sup>) である極性ブロック (B) 及び該極性ブロック (B) と非相溶性低極性ブロック (A) を有するジブロック共重合体とを混合して極性ブロック (B) に加水分解物が吸着した複合体を形成する工程と、有機溶媒中で複合体の自己組織化及び加水分解物の縮重合反応を行ってジブロック共重合体とシリカとの相分離複合体を得る工程と、ジブロック共重合体を除去する工程とを有するシリカ構造体の製造方法、並びに、このシリカ構造体の製造方法で製造され、3次元規則構造を持つ粉末状のシリカ構造体。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

有機溶媒中において、加水分解性シランの加水分解物と、溶解度パラメータ（SP値）が  $22 \sim 25$ （ $\text{MPa}^{1/2}$ ）である極性ブロック（B）及び該極性ブロック（B）と非相溶性低極性ブロック（A）を有するジブロック共重合体とを混合して、前記極性ブロック（B）に前記加水分解物が吸着した複合体を形成する工程と、

前記有機溶媒中で、前記複合体の自己組織化及び前記加水分解物の縮重合反応を行ってジブロック共重合体とシリカとの相分離複合体を得る工程と、

得られた前記相分離複合体から前記ジブロック共重合体を除去する工程とを有するシリカ構造体の製造方法。

10

## 【請求項 2】

前記、複合体を形成する工程が、前記ブロック共重合体及び前記有機溶媒を含む共重合体有機溶液と、前記加水分解性シランを加水分解してなる加水分解物とを混合する工程を有する請求項 1 に記載のシリカ構造体の製造方法。

## 【請求項 3】

前記、相分離複合体を得る工程が、前記加水分解物と前記ジブロック共重合体とを含む前記有機溶媒を静置又は攪拌して前記自己組織化及び前記縮重合反応を行う工程である請求項 1 又は 2 に記載のシリカ構造体の製造方法。

## 【請求項 4】

前記、複合体を形成する工程及び前記、相分離複合体を得る工程が、連続して実施される請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のシリカ構造体の製造方法。

20

## 【請求項 5】

前記極性ブロック（B）が、ポリビニルピリジンブロックを有する請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のシリカ構造体の製造方法。

## 【請求項 6】

前記極性ブロック（B）が、ポリアルキレンオキシドブロックを含まない請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のシリカ構造体の製造方法。

## 【請求項 7】

前記低極性ブロック（A）が、ポリスチレンブロックである請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のシリカ構造体の製造方法。

30

## 【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 に記載のシリカ構造体の製造方法で製造され、前記ジブロック共重合体のミクロ相分離構造による 3 次元規則構造を持つ粉末状のシリカ構造体。

## 【請求項 9】

前記ミクロ相分離構造が、共連続構造、ラメラ構造、シリンドラー構造又はスフィア構造である請求項 8 に記載のシリカ構造体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、シリカ構造体及びその製造方法に関し、特に、ジブロック共重合体と加水分解性シランの加水分解物とによる複合体を利用したシリカ構造体の製造方法及びこの製造方法で得られるシリカ構造体に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

無機材料開発において、その構造制御は非常に重要な課題の一つである。一方で、有機材料に関しては、分子鎖や官能基といった一次構造の多様性から、比較的多様な構造の材料を得ることができると考えられている。

無機材料の構造を制御する方法として、有機材料を添加する方法が研究されてきた。その代表例として、有機材料のミセル構造を利用して無機多孔体であるメソポーラス材料を

50

合成する方法が挙げられる。この方法は、一般的に、無機材料の前駆体を溶解した水溶液中に両親媒性の界面活性剤を添加して自己集積したミセル構造を持つ界面活性剤と無機材料の前駆体との複合体を形成させ、次いでこの複合体を高温で加熱することで、無機材料を焼結すると共に界面活性剤を熱分解する。このようにして界面活性剤が分解された部分が規則的な細孔構造となる。このように、この方法においては、水溶液中で無機前駆体が界面活性剤のミセルの周囲を取り囲むので、最終的に得られる無機材料は必ず多孔質構造となる。つまり、細孔である空間を無機材料が取り囲む構造になる。

この方法で使われる界面活性剤として、テトラアルキルアンモニウム系界面活性剤（特許文献1及び非特許文献1など参照。）、ポリエチレンオキシドブロック、ポリプロピレンオキシドブロックなどのポリアルキレンオキシドブロックを少なくとも含むブロック共重合体（特許文献2～5及び非特許文献2など参照。）が多用されている。なお、ブロック共重合体を界面活性剤として利用する方法は数多く報告されているが、その細孔構造の規則性は数種類に限られ、無機材料の応用範囲を更に広げるためにも多様な構造を作製可能な合成法が望まれている。

#### 【0003】

他にも、ブロック共重合体を持つマイクロ相分離による自己組織化した多様な構造を鑄型とする無機材料の製造法が挙げられる。ここで、「マイクロ相分離」とは、互いの性質が異なる非相溶な高分子鎖（ブロック）の一端が繋がったブロック共重合体が、分子鎖の大きさ程度でブロック同士が交じり合わずに相分離する現象をいう。ブロック共重合体のマイクロ相分離では、自己組織化によって多様な構造を取ることが、理論的にも実験的にも研究されている。このように、「マイクロ相分離」は、非相溶な高分子鎖が相分離する現象であって、上記メソポーラス材料の製造に使われる界面活性剤のミセル構造とは異なる。

このようなマイクロ相分離による自己組織化したブロック共重合体を鑄型として利用して無機材料を製造する方法が挙げられる（特許文献6及び7など）。特許文献6及び7に記載の方法は、基板に塗布されたブロック共重合体のマイクロ相分離を利用する方法であって、マイクロ相分離したブロック共重合体の一ブロックを紫外線照射やオゾン分解などで除去した空間に無機材料を充填する方法である。すなわち、これらの方法は、ブロック共重合体のマイクロ相分離及び除去工程と無機材料の充填工程とによって、ブロック共重合体と無機材料との有機-無機複合体を形成する方法である。

#### 【0004】

ところで、近年、ブロック共重合体のマイクロ相分離を利用してブロック共重合体と無機原料とのハイブリッド材料を経由して、規則構造を持つ無機材料を一挙に作製する方法が報告されている（特許文献8並びに非特許文献3及び4）。これら方法は、いずれも、ブロック共重合体と無機原料の混合液を基材等に塗布して薄膜状ハイブリッド材料に成膜した後、ブロック共重合体を除去して、規則構造を持つ薄膜状無機材料を得る方法である。このような方法で製造される無機材料は、厚さが100nm以下の極めて薄い薄膜状であって、基材を取り除いて無機材料のみを得にくく、用途等が限定される場合がある。したがって、用途等が限定されない粉末状等のシリカ構造体を製造する方法が望まれていた。

#### 【先行技術文献】

##### 【特許文献】

##### 【0005】

- 【特許文献1】特開2002-241124号公報
  - 【特許文献2】特表2004-536043号公報
  - 【特許文献3】特開2006-70139号公報
  - 【特許文献4】特開2000-233995号公報
  - 【特許文献5】特開2006-327854号公報
  - 【特許文献6】特開2010-142881号公報
  - 【特許文献7】特開2012-1787号公報
  - 【特許文献8】特開2011-195394号公報
- ##### 【非特許文献】

10

20

30

40

50

## 【0006】

【非特許文献1】Alan Sellinger, Pilar M. Weiss, Anh Nguyen, Yunfeng Lu, Roger A. Assink, Weiliang Gong, C. Jeffrey Brinker, 「Continuous self-assembly of organic-inorganic nanocomposite coatings that mimic nacre」, Nature, 1998, Vol 394, p.256-260

【非特許文献2】Dongyuan Zhao, Qisheng Huo, Jianglin Feng, Bradley F. Chmelka, Galen D. Stucky, 「Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures」, Journal of the American Chemical Society, 1998, Vol 120, p.6024-6036

【非特許文献3】Chengdu Liang, Kunlun Hong, Georges A. Guiochon, Jimmy W. Mays, Sheng Dai, 「Synthesis of a Large-Scale Highly Ordered Porous Carbon Film by Self-Assembly of Block Copolymers」, Angewandte Chemie International Edition, 2004, Vol 43, p.5785-5789.

【非特許文献4】Lixin Song, Yeng Ming Lam, Chris Boothroyd, Puat Wen Teo, 「One-step synthesis of titania nanoparticles from PS-P4VP diblock copolymer solution」, Nanotechnology, 2007, Vol 18, p.135605

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明は、3次元規則構造を持つ粉末状のシリカ構造体及びその製造方法を提供することを、目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明者等は、ジブロック共重合体の自己組織化と加水分解性シランの加水分解物の縮重合反応とを有機溶媒中で行うことにより、ジブロック共重合体とシリカとの相分離複合体を粉体状で得られることを見出した。また、自己組織化と縮重合反応とを行う有機溶媒として、ジブロック共重合体のどちらか一方のブロックと相溶する有機溶媒を選択的に用いることによって、シリカを連続相又は分散相にできることを見出した。これらの知見に基づき本発明者等はさらに研究を重ね、本発明をなすに至った。

## 【0009】

すなわち、本発明の課題は、以下の技術的手段によって達成された。

(1) 有機溶媒中において、加水分解性シランの加水分解物と、溶解度パラメータ(S P 値)が $22 \sim 25$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ )である極性ブロック(B)及び該極性ブロック(B)と非相溶性な低極性ブロック(A)を有するジブロック共重合体とを混合して、前記極性ブロック(B)に前記加水分解物が吸着した複合体を形成する工程と、前記有機溶媒中で、前記複合体の自己組織化及び前記加水分解物の縮重合反応を行って前記ジブロック共重合体とシリカとの相分離複合体を得る工程と、得られた前記相分離複合体から前記ジブロック共重合体を除去する工程とを有するシリカ構造体の製造方法。

(2) 前記、複合体を形成する工程が、前記ブロック共重合体及び有機溶媒を含む共重合

10

20

30

40

50

体有機溶液と、前記加水分解性シランを加水分解してなる加水分解物とを混合する工程を有する(1)に記載のシリカ構造体の製造方法。

(3)前記、相分離複合体を得る工程が、前記加水分解物とジブロック共重合体とを含む前記有機溶媒を静置又は攪拌して前記自己組織化及び前記縮重合反応を行う工程である(1)又は(2)に記載のシリカ構造体の製造方法。

(4)前記、複合体を形成する工程及び前記、相分離複合体を得る工程が、連続して実施される(1)~(3)のいずれか1項に記載のシリカ構造体の製造方法。

(5)前記極性ブロックが、ポリビニルピリジンブロックを有する(1)~(4)のいずれか1項に記載のシリカ構造体の製造方法。

(6)前記極性ブロックが、ポリアルキレンオキシドブロックを含まない(1)~(5)のいずれか1項に記載のシリカ構造体の製造方法。

(7)前記低極性ブロックが、ポリスチレンブロックである(1)~(6)のいずれか1項に記載のシリカ構造体の製造方法。

(8)(1)~(7)のいずれか1項に記載のシリカ構造体の製造方法で製造され、前記ジブロック共重合体のミクロ相分離構造による3次元規則構造を持つ粉末状のシリカ構造体。

(9)前記ミクロ相分離構造が、共連続構造、ラメラ構造、シリンダー構造又はスフィア構造である(8)に記載のシリカ構造体。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、有機溶媒中において、ジブロック共重合体のミクロ相分離と加水分解性シランの加水分解物の縮重合反応とを行うことによって、3次元規則構造を持つ粉末状のシリカ構造体を製造できる。

このようなシリカの規則的な微細構造を持つシリカ構造体は多様な材料素子となる。特に粉体状のシリカ構造体は、適用用途等は限定されず、例えば、吸着剤や触媒担体、センサー、光学材料、リチウムイオン電池、分離膜など、幅広い分野での機能性を持つ材料素子として好適に利用可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、有機溶媒の選択によるシリカ構造体の作り分けを説明する説明図である。

【図2】図2は、極性有機溶媒を使用する場合のシリカ構造体の作り分けを説明する説明図である。

【図3】図3は、非極性有機溶媒を使用する場合のシリカ構造体の作り分けを説明する説明図である。

【図4】図4は、ジブロック共重合体、及び、加水分解物とジブロック共重合体との複合体のIRスペクトルチャートである。

【図5】図5は、実施例1で製造したシリカ構造体の走査型電子顕微鏡写真である。

【図6】図6は、実施例2で製造したシリカ構造体の走査型電子顕微鏡写真である。

【図7】図7は、実施例3で製造したシリカ構造体の走査型電子顕微鏡写真である。

【図8】図8は、実施例4で製造したシリカ構造体の走査型電子顕微鏡写真である。

【図9】図9は、実施例5で製造したシリカ構造体の走査型電子顕微鏡写真である。

【図10】図10は、実施例6で製造したシリカ構造体の走査型電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明のシリカ構造体は、3次元規則構造を持つ粉末状のシリカ構造体である。このシリカ構造体は、シリカが後述するジブロック共重合体のミクロ相分離構造に対応する構造に配列した構造を有している。具体的には、シリカ構造体は、ミクロ相分離構造に対応する、体心立方構造等のスフィア構造(微粒子集合体ともいう)、ラメラ構造(球晶ラメラ構造を含む。)、共連続構造(ジャイロイド構造ともいう)及びシリンダー構造のいずれ

10

20

30

40

50

かの構造を有している。

ここで、スフィア構造は球状の粒子又は細孔が連続的に連なった構造であり、共連続構造はシリカ相と空孔相とが共に連続した相を持つ構造であり、シリンダー構造は直線的なチャンネル状の細孔を持つ構造である。また、ラメラ構造は平板状のシリカ相が空相を介して積層された構造であり、球晶ラメラ構造はラメラ構造のシリカが放射状に広がった球状構造体である。

スフィア構造における粒径、ラメラ構造における各層の厚さ、球晶ラメラ構造における粒径、シリンダー構造における孔の内径及び間隔等は、用いるジブロック共重合体の分子量、各ブロックを構成する繰り返し単位、例えば、その種類、大きさ等によって、適宜制御できる。

シリカ構造体は、後述するように、ジブロック共重合体の一方のブロックと相溶する有機溶媒の選択、ジブロック共重合体に対する加水分解物の添加量、加水分解性シランの加水分解時間若しくは酸のpH、又は、加水分解性シランに対する、加水分解時の酸の使用量によって、上述のいずれかの構造に製造される。

#### 【0013】

本発明のシリカ構造体の製造方法は、有機溶媒中において、加水分解性シランの加水分解物と、溶解度パラメータ(SP値)が $22 \sim 25$  (MPa<sup>1/2</sup>)である極性ブロック(B)及び低極性ブロック(A)を有するジブロック共重合体とを混合して、極性ブロック(B)に加水分解物が吸着した複合体を形成する工程と、有機溶媒中で、複合体の自己組織化及び加水分解物の縮重合反応を行ってジブロック共重合体とシリカとの相分離複合体を得る工程と、得られた相分離複合体からジブロック共重合体を除去する工程とを有する。

すなわち、本発明のシリカ構造体の製造方法は、ジブロック共重合体及び加水分解物の複合体のマイクロ相分離並びに加水分解物の縮重合反応を利用した、有機溶媒中で実施されるシリカ構造体の製造方法である。ジブロック共重合体の極性ブロック(B)に加水分解物が吸着した複合体は、単独のブロック共重合体のマイクロ相分離による自己組織化と同類の自己組織化して、加水分解物を吸着した状態でマイクロ相分離する。本発明のシリカ構造体の製造方法においては、加水分解物が吸着した複合体のマイクロ相分離による自己組織化を利用すると共に自己組織化の過程において加水分解物を縮重合反応させて、自己組織化によるマイクロ相構造に対応する構造にシリカを配列させる。ここで、加水分解物は、後述するように、縮重合した加水分解物を含んでいる。その後、ジブロック共重合体を除去することによって粉体状のシリカ構造体を製造する。

#### 【0014】

このように、本発明のシリカ構造体の製造方法は、特許文献1～5などのように界面活性剤のミセル構造を利用するメソポーラス材料の製造方法とは異なる、マイクロ相分離による自己組織化を利用した製造方法である。したがって、発明のシリカ構造体の製造方法によって製造されるシリカ構造体は、マイクロ相分離による特有の種々の構造、たとえば、スフィア構造、ラメラ構造、共連続構造及びシリンダー構造のいずれかの構造を有している。

また、本発明のシリカ構造体の製造方法は、特許文献6及び7に記載の方法のようにブロック共重合体の一ブロックを除去した空間にシリカ材料を充填することなく、特定構造のシリカ構造体を一挙に製造できる。

さらに、本発明のシリカ構造体の製造方法は、特許文献8に記載の方法のように基材等を用いることなく、有機溶媒中において複合体及び相分離複合体を形成する方法である。したがって、発明のシリカ構造体の製造方法によって製造されるシリカ構造体は、粉体状、粉末状、顆粒状などの形態を有している。

#### 【0015】

このように、本発明のシリカ構造体の製造方法によれば、多様な構造及び形状を制御した粉末状のシリカ構造体を得ることができる。

#### 【0016】

10

20

30

40

50

<ジブロック共重合体>

本発明のシリカ構造体の製造方法に用いるジブロック共重合体は、極性ブロック（B）と該極性ブロック（B）と非相溶な低極性ブロック（A）との2種類のブロックを有するジブロック共重合体である。これら2種のブロック（A）及び（B）の結合様式は特に限定されない。

【0017】

ジブロック共重合体における極性ブロック（B）は、 $22 \sim 25$ （MPa<sup>1/2</sup>）の溶解度パラメータ（SP値）を有している。極性ブロック（B）がこの範囲の溶解度パラメータ（SP値）を有していると、有機溶媒中において、 $22 \sim 30$ （MPa<sup>1/2</sup>）の溶解度パラメータ（SP値）を有するシロキサンなどの加水分解物を吸着して、ジブロック共重合体と加水分解物との複合体を形成する。このような極性ブロック（B）としては、ポリ（4-ビニルピリジン）ブロック（P4VP、溶解度パラメータ（SP値）：24）、ポリ（2-ビニルピリジン）ブロック（P2VP、溶解度パラメータ（SP値）：22）、ポリビニルアルコールブロック（溶解度パラメータ（SP値）：25）などが挙げられる。極性ブロック（B）は、これらの中でも、ポリ（4-ビニルピリジン）ブロック及びポリ（2-ビニルピリジン）ブロックが好ましい。極性ブロック（B）は、 $22 \sim 25$ （MPa<sup>1/2</sup>）の溶解度パラメータ（SP値）を有していればよいが、特にポリアルキレンオキシドブロックを含まなくてもよい。

10

【0018】

低極性ブロック（A）は、極性ブロック（B）と非相溶なブロックであればよい。ここで、「極性ブロック（B）と非相溶」とは、ブロック共重合体がミクロ相分離する程度に極性ブロック（B）と非相溶であることを意味する。 $22 \sim 25$ （MPa<sup>1/2</sup>）の溶解度パラメータ（SP値）を有する極性ブロック（B）に対して非相溶な低極性ブロック（A）は、例えば、 $20$ （MPa<sup>1/2</sup>）以下の溶解度パラメータ（SP値）を有しているのが好ましい。低極性ブロック（A）が $20$ （MPa<sup>1/2</sup>）以下の溶解度パラメータ（SP値）を有しているとジブロック共重合体と加水分解物との複合体がミクロ相分離をする。低極性ブロック（A）の溶解度パラメータ（SP値）は、溶解度という点から、実質的には $15$ （MPa<sup>1/2</sup>）以上であるのが好ましい。このような低極性ブロック（A）としては、ポリスチレンブロック（PS、溶解度パラメータ（SP値）：約18）、ポリイソプレンブロック（溶解度パラメータ（SP値）：17）、ポリイソブチレンブロック（溶解度パラメータ（SP値）：16）、ポリプロピレンブロック（溶解度パラメータ（SP値）：17）、ポリエチレンブロック（溶解度パラメータ（SP値）：16）、などが挙げられる。低極性ブロック（A）は、これらの中でも、ポリスチレンブロックが好ましい。

20

30

【0019】

この発明において、ブロック共重合体の各ブロック、および使用する溶媒の特性を表す指標として、溶解度パラメータ（SP値）を使用し、そのSP値はヒルデブランドのSP値を示し、文献値並びにFedorsの推算法による値を採用する。

【0020】

このような極性ブロック（B）及び低極性ブロック（A）を有するジブロック共重合体は、ポリ（4-ビニルピリジン）ブロック又はポリ（2-ビニルピリジン）ブロックとポリスチレンブロックとを有するジブロック共重合体であるのが特に好ましい。

40

【0021】

ジブロック共重合体における低極性ブロック（A）及び極性ブロック（B）の割合は、ジブロック共重合体がミクロ相分離するのであれば、特に限定されないが、例えば、数平均分子量の比（低極性ブロック（A）：極性ブロック（B））が $1 : 0.2 \sim 1 : 5$ であるのが好ましく、 $1 : 0.5 \sim 1 : 3$ であるのがより好ましく、 $1 : 0.7 \sim 1 : 2$ であるのがさらに好ましく、 $1 : 1$ であるのが特に好ましい。

ジブロック共重合体並びに極性ブロック（B）及び低極性ブロック（A）の数平均分子量は、それぞれ、特に限定されず、シリカ構造体における、例えば、上述の、粒径、厚さ

50

、孔の内径及び間隔などに応じて、適宜に選択される。ジブロック共重合体の分子量分布も特に限定されないが、シリカ構造体において、規則的な構造が均一にできる点で、狭いのが好ましい。

#### 【0022】

<加水分解性シランの加水分解物>

本発明のシリカ構造体の製造方法に用いる加水分解物は、加水分解性シランの全部又は一部を加水分解して得られる加水分解物である。加水分解される加水分解性シランは、加水分解性基を有するシランであればよく、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基等の加水分解性基を有するシラン化合物が挙げられる。この加水分解性シランは、加水分解性が高い点で、加水分解性基を4つ有するものが好ましく、4つのアルコキシ基を有するアルコキシシランが特に好ましい。4つのアルコキシ基を有するアルコキシシランとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン(TEOSともいう。)、テトラ(n-プロポキシ)シラン、テトラ(i-プロポキシ)シラン、テトラ(n-ブトキシ)シラン、テトラ(t-ブトキシ)シランが挙げられ、中でも、テトラエトキシシランが好ましい。

10

#### 【0023】

加水分解性シランの加水分解は、公知の方法、例えば、アルコール又はDMF等の溶媒中、塩酸等の無機酸又は酢酸等の有機酸及び水の存在下、常温又は加熱下で、実施される。したがって、加水分解性シランの加水分解物は、加水分解性シランの加水分解物に加えて、溶媒、酸及び水並びにこれらに由来する物質を含有していてもよい。加水分解性シランが加水分解し、部分的に縮重合した後でブロック共重合体と吸着することで、目的とするシリカ構造体を形成しやすくなる点で、加水分解性シランは、加熱下、例えば30~60で、加水分解されることが、好ましい。

20

また、この発明において、加水分解性シランの加水分解物は、加水分解性シランが完全に加水分解されていなくてもよく、加水分解性基の一部又は加水分解性シランの一部が残存していてもよい。この加水分解性シランの加水分解工程では、加水分解性シランの加水分解に加えて、加水分解された加水分解物の縮重合反応も部分的に進行する。したがって、この加水分解物には、ある程度分子鎖がある加水分解物が存在している。ここで、縮重合反応が進行する程度は、分解温度、分解時間、無機酸若しくは有機酸の使用量、及び/又は、溶媒等によって、制御でき、例えば、後述するように目的とするシリカ構造体に応じて適宜に設定される。

30

#### 【0024】

<有機溶媒>

本発明のシリカ構造体の製造方法に用いる有機溶媒は、ジブロック共重合体を溶解させる一方で、複合体、特に相分離複合体を溶解させないものであって、ジブロック共重合体をマイクロ相分離させ、また加水分解物を縮重合させて、相分離複合体を得るのに用いられる。前述したように、有機溶媒は、目的とするシリカ構造体に応じて、極性有機溶媒又は非極性有機溶媒が選択される。この発明において、極性有機溶媒は22~25(MPa<sup>1/2</sup>)の溶解度パラメータ(SP値)を有する有機溶媒であり、非極性有機溶媒は19(MPa<sup>1/2</sup>)以下の溶解度パラメータ(SP値)を有する有機溶媒である。

40

#### 【0025】

極性有機溶媒が22~25(MPa<sup>1/2</sup>)の溶解度パラメータ(SP値)を有していると、加水分解物を吸着した極性ブロック(B)とよく相溶する。したがって、極性有機溶媒中において、加水分解物が吸着した極性ブロック(B)が低極性ブロック(A)を取り囲むように極性ブロック(B)に加水分解物を吸着した複合体がマイクロ相分離して、加水分解物すなわちシリカが連続相となるシリカ構造体を得られる。

一方、非極性有機溶媒が19(MPa<sup>1/2</sup>)以下の溶解度パラメータ(SP値)を有していると、ジブロック共重合体の低極性ブロック(A)とよく相溶する。したがって、非極性有機溶媒中において、加水分解物が吸着した極性ブロック(B)を低極性ブロック(A)が取り囲むように極性ブロック(B)に加水分解物を吸着した複合体がマイクロ相分

50

離して、加水分解物すなわちシリカが分散相となるシリカ構造体を得られる。非極性有機溶媒の溶解度パラメータ（SP値）は、ジブロック体の溶解性の観点から、実質的には15（ $\text{MPa}^{1/2}$ ）以上であるのが好ましい。

このように、複合体の自己組織化及び加水分解物の縮重合反応の場となる有機溶媒を選択することによって、ジブロック共重合体のマイクロ相分離における極性ブロック（B）及び低極性ブロック（A）の相が逆転し、シリカ構造体の連続相及び分散相を制御することができる。また、これによりシリカ構造体の形状を変化させることができる。

#### 【0026】

極性有機溶媒としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF、溶解度パラメータ（理論SP値）：24.5  $\text{MPa}^{1/2}$ ）、イソプロパノール（SP値：23.5  $\text{MPa}^{1/2}$ ）、1-ブタノール（溶解度パラメータ（SP値）：23.1  $\text{MPa}^{1/2}$ ）等が挙げられる。この極性有機溶媒は、ジブロック体の溶解性の観点から、DMF、イソプロパノール、1-ブタノール等が特に好ましい。この極性有機溶媒は1種単独で用いても、2種以上を混合溶媒として用いてもよい。

非極性有機溶媒としては、例えば、ベンゼン（溶解度パラメータ（SP値）：18.8  $\text{MPa}^{1/2}$ ）、トルエン（溶解度パラメータ（SP値）：18.2  $\text{MPa}^{1/2}$ ）、キシレン（溶解度パラメータ（SP値）：18.0  $\text{MPa}^{1/2}$ ）、テトラヒドロフラン（溶解度パラメータ（SP値）：18.6  $\text{MPa}^{1/2}$ ）、クロロホルム（溶解度パラメータ（SP値）：19.0）等が挙げられる。この非極性有機溶媒は、ジブロック体の溶解性の観点から、溶解度パラメータ（SP値）は15～19  $\text{MPa}^{1/2}$ であるのが好ましく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン等が好適に挙げられる。この非極性有機溶媒は1種単独で用いても、2種以上を混合溶媒として用いてもよい。

#### 【0027】

有機溶媒の使用量は、特に制限されない。

#### 【0028】

次に、本発明のシリカ構造体の製造方法を具体的に説明する。本発明のシリカ構造体の製造方法は、有機溶媒中において、加水分解性シランの加水分解物とジブロック共重合体とを混合して、極性ブロック（B）に加水分解物が吸着した複合体を形成する工程と、有機溶媒中で、複合体の自己組織化及び加水分解物の縮重合反応を行ってジブロック共重合体とシリカとの相分離複合体を得る工程と、得られた相分離複合体からジブロック共重合体を除去する工程とを有する。

#### 【0029】

複合体を形成する工程は、有機溶媒中において、加水分解性シランの加水分解物とジブロック共重合体とを混合する。そうすると、ジブロック共重合体の極性ブロック（B）に加水分解物が吸着して、複合体が形成される。ここで、「極性ブロック（B）に加水分解物が吸着する」とは、例えば、静電引力によって極性ブロック（B）又はその近傍に加水分解物が存在する状態、極性ブロック（B）に加水分解物が取り囲まれている状態、場合によっては極性ブロック（B）と加水分解物が化学的に結合している状態なども含む。このときの混合条件は、特に限定されず、常温又は加熱下、好ましくはジブロック共重合体に加水分解物を添加し、その後、攪拌又は静置等する条件が挙げられる。攪拌又は静置は、例えば、0.5時間～7日間に行うことができる。

この工程は、ブロック共重合体及び有機溶媒を含む共重合体有機溶液と、加水分解性シランを加水分解してなる加水分解物とを混合する工程を有するのが、加水分解性シランの加水分解物を加水分解工程で得られた溶液のまま使用することができる点で、好ましい。

この溶液には加水分解性シランの加水分解触媒として酸水溶液を含有しているが、酸水溶液の添加量および強度によって複合体の形状が変化する場合がある。具体的には、酸水溶液の添加量および強度の変化によって、溶媒全体の極性が変化する点、および極性ブロック（B）が部分的にプロトン化することによって、加水分解物との静電的作用が変化する点の、以上2点より複合体の構造が変化する場合がある。

加水分解性シランの加水分解は、前記の通りであり、加水分解物を溶液として得る。こ

10

20

30

40

50

の加水分解の過程では、加水分解された加水分解性シランが部分的に縮重合して、加水分解物には縮重合した加水分解物が共存している。加水分解性シランの加水分解工程において、加水分解された加水分解性シランを縮重合させておくと、複合体を形成する工程において、加水分解物の縮重合を速やかに進行させることができ、シリカ構造体の形状を制御できる。しかし、加水分解性シランの加水分解工程において加水分解性シランの縮重合度が過剰である場合、複合体を形成する工程において複合体が急速に形成されるため、シリカ構造体の形状制御が困難となることがある。

なお、加水分解物が均一に溶解・分散できるのであれば、アルコール又はDMF以外の有機溶媒、例えば、共重合体溶液の有機溶媒と同じ有機溶媒を用いて、加水分解性シランを加水分解することができる。

10

#### 【0030】

複合体を形成する工程において、ジブロック共重合体の有機溶媒中の濃度は、溶解度と複合体の収量という点で、加水分解物を添加する前の時点で3～200mg/mLであるのが好ましく、5～100mg/mLであるのがより好ましい。ジブロック共重合体の濃度は、極性有機溶媒中では、10～100mg/mLであるのがより好ましく、50mg/mLであるのが特に好ましく、非極性有機溶媒中では、5～100mg/mLであるのがより好ましく、10mg/mLであるのがさらに好ましい。

また、加水分解物の使用量は、極性ブロック(B)に加水分解物が一定の割合で吸着するため、ジブロック共重合体の極性ブロック(B)100質量部に対して、30～600質量部の加水分解物を供給量であるのが好ましく、50～300質量部であるのがさらに好ましい。ここで、加水分解物の使用量は、加水分解物に酸及び溶媒等が含有されている場合には、加水分解物中のシリカ成分(Si換算)の使用量をいう。なお、この加水分解物に水および酸が含有される場合には、水の含有量は、加水分解物の全質量に対して、溶媒の混合均一性の点で、5～30質量%であるのが好ましく、10～25質量%であるのがさらに好ましく、酸の含有量(強度)は、添加する酸水溶液中のpHが、-0.3～4であるのが好ましく、-0.3～3であるのがさらに好ましい。更に、加水分解物に溶媒が含有される場合には、溶媒の含有量は、混合均一性の点で、加水分解物の全質量に対して、60～90質量%あるのが好ましく、70～80質量%であるのがさらに好ましい。

20

#### 【0031】

有機溶媒は、前記の通り、目的とするシリカ構造体に応じて極性有機溶媒又は非極性有機溶媒が用いられる。

30

具体的には、図1に示されるように、ジブロック共重合体の低極性ブロック(A)と加水分解物が吸着した極性ブロック(B')との非相溶性によって、これらがミクロ相分離して、シリカ構造体の構造が決定される。このとき、有機溶媒として非極性有機溶媒を使用する場合は、有機溶媒中で低極性ブロック(A)が極性ブロック(B')を取り囲み、低極性ブロック(A)が連続相になり、加水分解物が吸着した極性ブロック(B')が分散相となる。一方、有機溶媒として極性有機溶媒を使用する場合は、低極性ブロック(A)及び加水分解物が吸着した極性ブロック(B')が逆転し、低極性ブロック(A)が分散相になり、加水分解物が吸着した極性ブロック(B')が連続相となる。このように、有機溶媒を選択することによって、シリカ構造体の構造を作り分けることができる。

40

#### 【0032】

有機溶媒として極性有機溶媒を用いる場合に製造されるシリカ構造体について詳細に説明する。

有機溶媒として極性有機溶媒を用いる場合には、加水分解物に含まれる水と極性有機溶媒とを均一に混合できるのであれば、加水分解性シランの加水分解にはどのような溶媒を使用してもよく、複合体を形成する工程における極性有機溶媒と同一の溶媒を使用してもよい。ブロック共重合体を極性有機溶媒に溶解した共重合体有機溶液に、加水分解物を添加すると複合体が得られる。このとき、図2に示されるように、加水分解性シランを加水分解する際に用いる酸水溶液の使用量を加水分解性シランに対して変化させると、得られるシリカ構造体の構造を作り分けることができる。すなわち、加水分解性シランに対する

50

酸水溶液の使用量を、上述の範囲内で、少なくすると、シリカ構造体はシリンダー構造を取り、加水分解性シランに対する酸の使用量を、上述の範囲内で、増やしていくと、シリンダー構造から共連続構造を経てスフィア構造に変化する。一方、共重合体有機溶液中のブロック共重合体の濃度及び加水分解物に対する、加水分解性シランの使用量（混合量）を変化させても、得られるシリカ構造体に大きな構造の変化はみられない。

#### 【0033】

次に、有機溶媒として非極性有機溶媒を用いる場合に製造されるシリカ構造体の構造について具体的には説明する。

有機溶媒として非極性有機溶媒を用いる場合には、加水分解に必要な水と非極性有機溶媒とを均一に混合できる点で、加水分解性シランの加水分解にはアルコール等の両親媒性溶媒中で行うのが好ましい。得られた加水分解物を、ブロック共重合体を非極性有機溶媒に溶解した共重合体有機溶液に添加すると複合体が得られる。このとき、図3に示されるように、ジブロック共重合体に対する加水分解物の添加量を変化させると、得られるシリカ構造体の構造を作り分けることができる。すなわち、ジブロック共重合体に対する加水分解物の添加量を、上述の範囲内で、多くすると、スフィア構造から球晶ラメラ構造およびラメラ構造まで変化する。ラメラ構造にする場合は、加水分解時の攪拌時間などの加水分解条件によって、異なる折りたたみ部を持つことができる。具体的には、加水分解性シランの加水分解の攪拌時間、すなわち加水分解時間が短い（加水分解の反応度が小さい）と、共重合体溶液に添加したときにまず透明溶液になり、ある時間経過後、白濁して複合体が形成される。この場合、得られるシリカ構造体は、粒子状の形体を持つラメラ構造である球晶ラメラ構造になる。一方、加水分解性シランの加水分解の攪拌時間が長い（加水分解の反応度が大きい）と、共重合体溶液に添加したときに白濁して複合体が得られる。この場合、得られるシリカ構造体は、一般的なラメラ構造になる。このラメラ構造は層の厚さが均一になるものの、形体（モルフォロジー）や折りたたみ構造に規則性はない。

また、加水分解性シリカの加水分解触媒として用いる酸の水溶液のpHを変更すると、具体的には、酸の強度を変更すると、シリカ構造体の構造を作り分けることができる。具体的には、酸の強度である水溶液のpHを大きくすると、例えばpH1.7、あるいはpH2.6にするとシリカ構造体はラメラ構造を取る。一方、水溶液のpHを小さくすると、例えばpH-0.3（2規定塩酸）にするとシリカ構造体は共連続構造を取る。

#### 【0034】

このように、非極性有機溶媒を用いる場合には、ジブロック共重合体に対する加水分解物の添加量及び加水分解時間並びに加水分解触媒のpHを変更することで、スフィア構造から球晶ラメラ構造及びラメラ構造を経て共連続構造まで作り分けることができる。

#### 【0035】

本発明のシリカ構造体の製造方法においては、次いで、有機溶媒中、すなわち共重合体溶液と加水分解性シランの加水分解物とを混合した有機溶媒中で、複合体の自己組織化及び加水分解物の縮重合反応を行って、ジブロック共重合体とシリカとの相分離複合体を得る工程を実施する。この工程は、好ましくは、共重合体溶液と加水分解性シランの加水分解物とを混合した後に、加水分解物とジブロック共重合体とを含む有機溶媒を常温又は加熱下で攪拌又は静置等、好ましくは静置することによって、実施される。このとき、攪拌又は静置等される時間は、自己組織化及び縮重合反応が進行する時間であればよく、例えば、混合物が十分に白濁又は十分な粉体状の沈殿が生じる時間であり、より具体的には、例えば常温では0.5時間～7日である。混合物の加熱時間は、特に限定されず、有機溶媒の沸点以下、例えば、常温以上60以下に設定できる。このようにして、複合体を自己組織化させ、また加水分解物をさらに縮重合させて、相分離複合体が得られる。

この工程は、上述のように、加水分解物と有機溶媒との混合物を攪拌又は静置等によって、実施されるから、複合体を形成する工程とシリカ構造体を得る工程とは、別個に又は連続して実施でき、好ましくは連続して実施する。このように、複合体を形成する工程において得られた有機溶媒中の複合体をそのままの状態及び濃度で相分離複合体を得る工程を実施できる。したがって、この相分離複合体を得る工程では、有機溶媒を新たに加えて

もよいが、加えることなく、複合体を形成する工程で得られた複合体の濃度及び状態で自己組織化及び縮重合反応を実施するのが好ましい。

この工程において、複合体の自己組織化及び加水分解物の縮重合反応は、常温又は加熱下で攪拌又は静置等することによって行われ、自己組織化及び縮重合反応が制御される。この工程において、加水分解性シランの加水分解物を上述の加水分解工程で得られた溶液として用いる場合には、加水分解性シランの加水分解時に進行した加水分解物の縮重合をさらに進行させる。複合体の自己組織化及び加水分解物の縮重合反応が進行すると、混合物が白濁して分散状態になり、又は粉体状の沈殿が生成する。したがって、この工程においては、混合物が十分に白濁又は十分な粉体状の沈殿が生じるまで複合体の自己組織化及び加水分解物の縮重合反応を進行させる。

10

#### 【0036】

本発明のシリカ構造体の製造方法においては、次いで、得られた相分離複合体をろ過等の固液分離手段で採取し、所望により乾燥した後に、相分離複合体中に含まれるジブロック共重合体を除去する工程を実施する。この工程は、例えば、ジブロック共重合体が焼失する温度以上の温度、例えば500以上の温度に相分離複合体を加熱する工程が挙げられる。なお、加熱時間は適宜に設定される。相分離複合体を加熱するとジブロック共重合体、すなわち極性ブロック(B)及び低極性ブロック(A)が共に熱分解され、ジブロック共重合体の存在領域が孔又は空隙になり、シリカが残存してシリカ構造体が製造される。

#### 【0037】

このようにして、例えば、20nm～30μmの粒径を有する粉末状のシリカ構造体を製造できる。粒径の測定方法は、電子顕微鏡観察による測定結果による。

20

#### 【0038】

本発明のシリカ構造体の製造方法は、ジブロック共重合体及び加水分解物の複合体のミクロ相分離及び加水分解物の縮重合反応を利用した、有機溶媒中で実施される製造方法である。そして、有機溶媒の選択、ジブロック体に対する加水分解物の添加量、加水分解性シリカの加水分解時間若しくは酸のpH、又は、加水分解性シランに対する、加水分解時の酸の使用量によって、シリカ構造体の構造を共連続構造、ラメラ構造、シリンダー構造又はスフィア構造に作り分けることができる。

#### 【実施例】

30

#### 【0039】

以下に、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。

#### 【0040】

<ジブロック共重合体>

ポリスチレン-ポリ(4-ビニルピリジン)ブロック共重合体(以下、PS-P4VPと略す。)として、Polymer Source社製のPSブロックの数平均分子量が11,800(重合数が約113)、P4VPブロックの数平均分子量11,500(重合数が約109)のものを使用した。このPS-P4VPは予め下記の溶媒に溶解して共重合体溶液として用いた。

40

また、予め塩酸を純水で希釈して、2規定の塩酸、及び、pH2.6に調整した希塩酸水を準備した。

#### 【0041】

<実施例1>

加水分解性シランとしてテトラエトキシシラン(TEOS)0.50g、希塩酸水0.4g、エタノール2.5mLをビーカーに取り、60で2時間攪拌して、加水分解性シランの加水分解物を調製した。溶媒としてトルエン(2.5mL)に、PS-P4VP(0.025g)を溶かした共重合体溶液を調製した。加水分解物3mLを共重合体溶液に添加し、25で1時間攪拌した。このようにして複合体を形成する工程を実施した。この工程において、加水分解物を添加するとPS-P4VPのポリ(4-ビニルピリジン)

50

ブロックに加水分解物が吸着して加水分解物とブロック共重合体の複合体が形成され、白濁した。

有機溶媒すなわち加水分解物と共重合体溶液との混合物の攪拌を止めて、25℃で1日以上静置することで、複合体の自己組織化及び加水分解物の縮重合反応を進行させて、相分離複合体を粉体状集合体として形成させた。このようにして相分離複合体を得る工程を実施した。

得られた相分離複合体（混合物中の凝集物及び沈殿物）をろ過により捕集した。捕集した相分離複合体を、乾燥した後、550℃で4時間加熱して、ブロック共重合体を除去した。このようにしてジブロック共重合体を除去する工程を実施して、粉末のシリカ構造体（0.0970g）を得た。得られたシリカ構造体を、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、シリカ構造体は、図5に示されるように、厚さ約15nmのラメラ構造を持つシリカ構造体であることが分かった。得られたシリカ構造体は、有機高分子材料特有の折りたたみ部を持つラメラ構造を持ち、シリカ構造体としてこのような折りたたみ構造を持つ材料はこれまで報告されていない。このような構造を持つシリカ構造体は、特有の複屈折の性質を有し、上述した幅広い適用用途等に適用でき、例えば、光学材料素子等の用途に有用である。

【0042】

<実施例2>

実施例2は、加水分解触媒が実施例1よりも少なく、テトラエトキシシランの加水分解時間が実施例1よりも短い実験例である。

実施例1と同様に、テトラエトキシシラン（TEOS）0.5g、希塩酸水0.2g、エタノール2.5mLをビーカーに取り、60℃で15分攪拌して、加水分解性シランの加水分解物を調製した。溶媒としてトルエン（2.5mL）に、PS-P4VP（0.025g）を溶かした共重合体溶液を調製した。加水分解物3mLを共重合体溶液に添加した。添加直後では、混合液は無色透明の溶液であり、更に25℃で1時間攪拌することでシリカとブロック共重合体の複合体が形成されて白濁した。

加水分解物と共重合体溶液との混合物の攪拌を止めて、25℃で1日以上静置することで、複合体の自己組織化及び加水分解物の縮重合反応を進行させて、相分離複合体を粉体状集合体として形成させた。

得られた相分離複合体をろ過により捕集した。捕集した相分離複合体を、乾燥した後、550℃で4時間加熱して、ブロック共重合体を除去した。このようにして粉末のシリカ構造体（0.0137g）を得た。得られたシリカ構造体のSEM観察により、このシリカ構造体は、図6に示されるように、厚さ約15nmのラメラ構造を持つ球状のシリカ構造体であることが分かった。得られた1μmから5μmの粒子は、ラメラ構造が放射状に広がるように配列している。これは、有機高分子材料特有の球晶ラメラ構造であり、シリカ構造体としてこのような材料はこれまで報告されていない。このような構造を持つシリカ構造体は、特有の複屈折の性質を有し、上述した幅広い適用用途等に適用でき、例えば、光学材料素子等の用途に有用である。

【0043】

<実施例3>

実施例3は、実施例1よりも加水分解物の添加量が少ない実験例である。

テトラエトキシシラン（TEOS）0.5g、希塩酸水0.4g、エタノール2.5mLをビーカーに取り、60℃で30分攪拌して、加水分解性シランの加水分解物を調製した。溶媒としてトルエン（2.5mL）にPS-P4VP（0.025g）を溶かした共重合体溶液を調製した。共重合体溶液を60℃に保温して、加水分解物1.5mLをゆっくり添加して、25℃で1時間攪拌した。このとき、シリカとブロック共重合体の複合体が形成されて、2つの溶液を混合した直後に白濁した。

加水分解物と共重合体溶液との混合物の攪拌を止めて、25℃で1日以上静置することで、複合体の自己組織化及び加水分解物の縮重合反応を進行させて、相分離複合体を粉体状集合体として形成させた。

10

20

30

40

50

得られた相分離複合体をろ過により捕集した。捕集した相分離複合体を、乾燥した後、550 で4時間加熱して、ブロック共重合体を除去した。このようにして粉末のシリカ構造体(0.0700g)を得た。得られたシリカ構造体のSEM観察により、このシリカ構造体は、図7に示されるように、約30nmのシリカナノ粒子が、一定間隔を持ち、3次元的に規則的に配列した構造を持つことが分かった。このシリカ構造体は、シリカ相がスフィア構造(体心立方(BBC)構造)を持っていた。すなわち、このスフィア構造は、相分離複合体が、ジブロック共重合体の極性ブロック(B)であるP4VPに吸着したシリカの周囲を、もう一つの低極性ブロック(A)であるPSが覆うような形態を取ることに起因する。このようなスフィア構造をもつシリカ構造体は、界面活性剤のミセル構造を利用したメソポーラス材料の製造方法では製造することはできず、スフィア構造は、有機溶媒中で複合体のマイクロ相分離及び加水分解物の縮重合反応を利用する本発明のシリカ構造体の製法方法によって形成できる特有の構造である。このような構造を持つシリカ構造体は、大きな表面積を持つため、上述した幅広い適用用途等に適用でき、例えば、センサーの高感度化等の用途に有用である。

【0044】

<実施例4>

実施例4は、加水分解触媒として用いる酸水溶液の使用量が実施例1よりも高濃度である実験例である。

加水分解性シランとしてテトラエトキシシラン(TEOS)0.5g、2規定塩酸0.2g、エタノール2.5mLをビーカーに取り、60 で30分攪拌して、加水分解性シランの加水分解物を調製した。トルエン(2.5mL)にPS-P4VP(0.025g)を溶かした共重合体溶液を調製した。加水分解物3mLを共重合体溶液にゆっくり添加して、25 で1時間攪拌した。混合液を攪拌後すぐにシリカとブロック共重合体の複合体が形成されて白濁した。

加水分解物と共重合体溶液との混合物の攪拌を止めて、25 で1日以上静置することで、複合体の自己組織化及び加水分解物の縮重合反応を進行させて、相分離複合体を粉体状シリカ複合体として形成させた。

得られた相分離複合体をろ過により捕集した。捕集した相分離複合体を、乾燥した後、550 で4時間加熱して、ブロック共重合体を除去した。このようにして粉末のシリカ構造体(0.0105g)を得た。得られたシリカ構造体のSEM観察により、このシリカ構造体は、図8に示されるように、共連続構造(ジャイロイド構造)を持つことが分かった。このような構造を持つシリカ構造体は、細孔内の物質異動が容易であるため、上述した幅広い適用用途等に適用でき、例えば、吸着材や触媒担体等の用途に有用である。

【0045】

<実施例5>

実施例5は、実施例1から4で使用した非極性溶媒であるトルエンとは異なり、極性溶媒であるジメチルホルムアミド(DMF)を使用した実験例である。

加水分解性シランの加水分解物としてテトラエトキシシラン(TEOS)0.25g、予めpH2.6に調整した希塩酸水0.4g、ジメチルホルムアミド(DMF)2.5mLをビーカーに取り、60 で1時間攪拌して、加水分解性シランの加水分解物を調製した。溶媒としてDMF(2.5mL)に、PS-P4VP(0.125g)を溶かした共重合体溶液を調製した。加水分解物3.2mLを25 で共重合体溶液に添加すると混合液は無色透明であった。その後、25 で1時間攪拌した。

加水分解物と共重合体溶液との混合物の攪拌を止めて、25 で3日以上静置することで、複合体の自己組織化及び加水分解物の縮重合反応を進行させて、相分離複合体を粉体状集合体として形成させた。

得られた相分離複合体をろ過により採取した。捕集した相分離複合体を、乾燥した後、550 で4時間加熱して、ブロック共重合体を除去した。このようにして粉末のシリカ構造体(0.0701g)を得た。得られたシリカ構造体のSEM観察により、このシリカ構造体は、図9に示されるように、六角柱の形状を持つ微粒子であった。それぞれの粒

10

20

30

40

50

子は、約10nmの内径を有する直線的なチャネル状を持つ細孔が、ヘキサゴナル構造と呼ばれる六方対称のシリンダー構造を持っていることが分かった。粒子径は400~800nmであり、すべての粒子が同様の構造を持っていることが分かった。なお、粒子径は、SEM観察による画像を基にして測定した値である。このような構造を持つシリカ構造体は、均一な細孔径を有する多孔質材料の性質を有し、上述した幅広い適用用途等に適用でき、例えば、吸着材、分離膜、触媒担体等の用途に有用である。

#### 【0046】

##### <実施例6>

実施例6は、極性溶媒DMFで行った実験例のうち、全体として、加水分解触媒である酸水溶液の使用量が実施例5よりも多い実験例である。

実施例5と同様に、テトラエトキシシラン(TEOS)0.5g、希塩酸水0.8g、ジメチルホルムアミド(DMF)2.5mLをビーカーに取り、60℃で30分攪拌して、加水分解性シランの加水分解物を調製した。溶媒としてDMF(2.5mL)に、PS-P4VP(0.125g)を溶かした共重合体溶液を調製した。加水分解物3.2mLを25℃で共重合体溶液に添加すると混合液は無色透明であった。その後、25℃で1時間攪拌した。

加水分解物と共重合体溶液との混合物の攪拌を止めて、25℃で3日以上静置することで、複合体の自己組織化及び加水分解物の縮重合反応を進行させて、相分離複合体を粉体状集合体として形成させた。

得られた相分離複合体をろ過により採取した。捕集した相分離複合体を、乾燥した後、550℃で4時間加熱して、ブロック共重合体を除去した。このようにして粉末のシリカ構造体(0.0724g)を得た。得られたシリカ構造体のSEM観察により、このシリカ構造体は、図10に示されるように、内径が約20nmの球状の細孔が連続的に連なったスフィア構造(体心立方(BCC)構造)を持っていることが分かった。これは、実施例3のシリカ相のスフィア構造の逆相である。すなわち、このスフィア構造は、相分離複合体が、ジブロック共重合体のP4VPブロックに吸着した加水分解物がPSブロックの周囲を覆うような形態を取っていることに起因する。このような構造を持つシリカ構造体は、均一な細孔径を持つ多孔質材料の性質を有し、上述した幅広い適用用途等に適用でき、例えば、精密合成用の触媒担体等の用途に有用である。

#### 【0047】

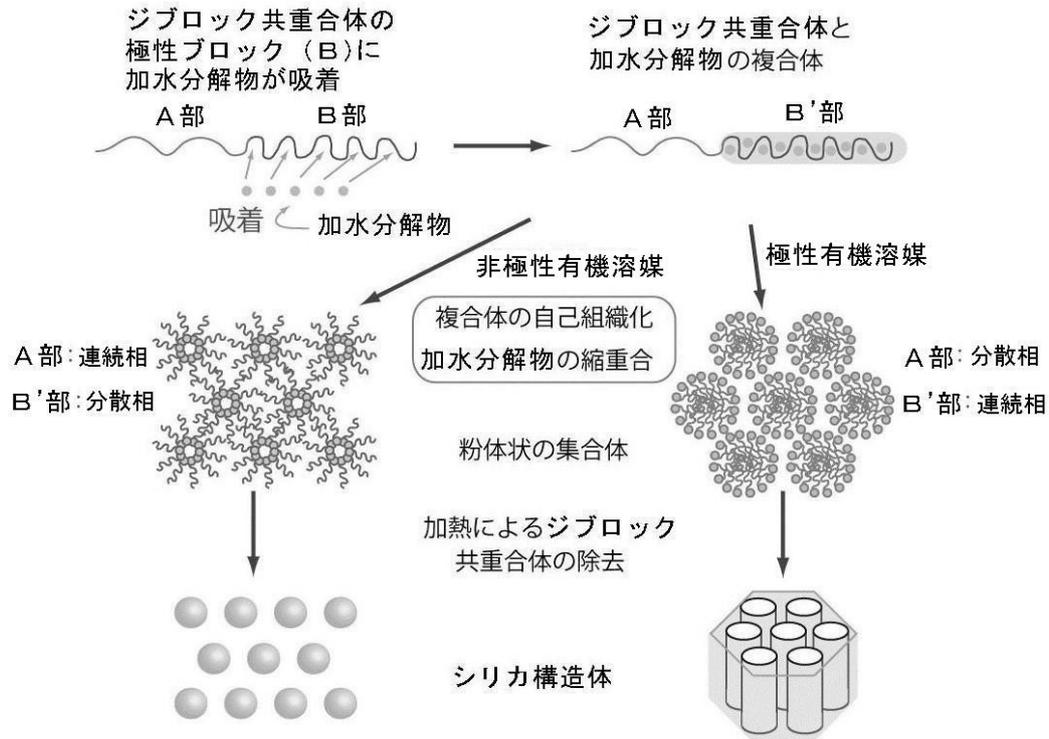
##### <参考例1>

本発明のシリカ構造体の製造方法における複合体を形成する工程において、加水分解物がジブロック体の極性ブロック(B)であるP4VPブロックに吸着することをIRスペクトルによって、確認した。

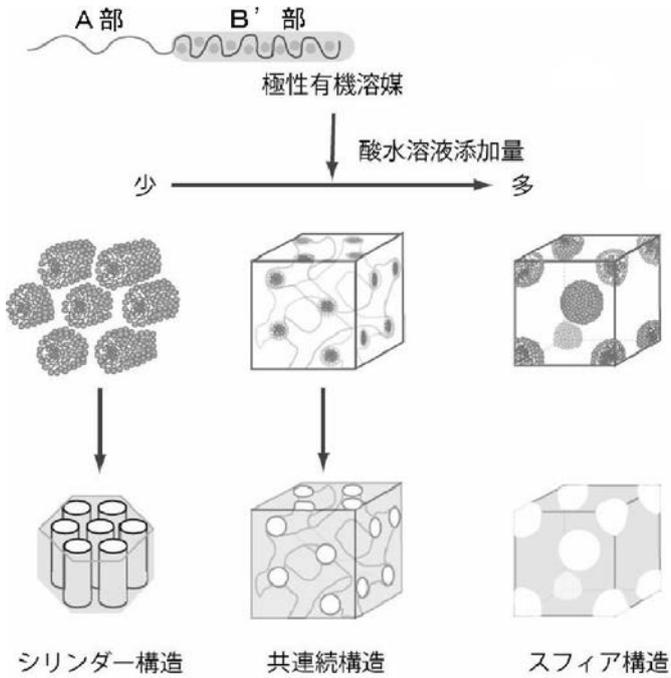
PS-P4VP単独のスペクトルも測定した。その結果、単独のPS-P4VPには、5つの特徴あるピークがあり、それぞれPSブロックに起因する2ピーク(1452 $\text{cm}^{-1}$ 及び1493 $\text{cm}^{-1}$ )と、P4VPに起因する3ピーク(1415 $\text{cm}^{-1}$ 、1556 $\text{cm}^{-1}$ 及び1597 $\text{cm}^{-1}$ )とが見られる。

実施例1(トルエン溶媒使用)及び実施例6(DMF溶媒使用)と同様にして複合体を調製し、洗浄・乾燥した後に赤外吸収スペクトルを測定した。そのスペクトルチャートを図4に示す。両溶媒中で調製した複合体は、共に、P4VPに起因するピークのみが短波長側にシフトしていた。これはP4VPブロックに加水分解物が吸着したことを示唆している。

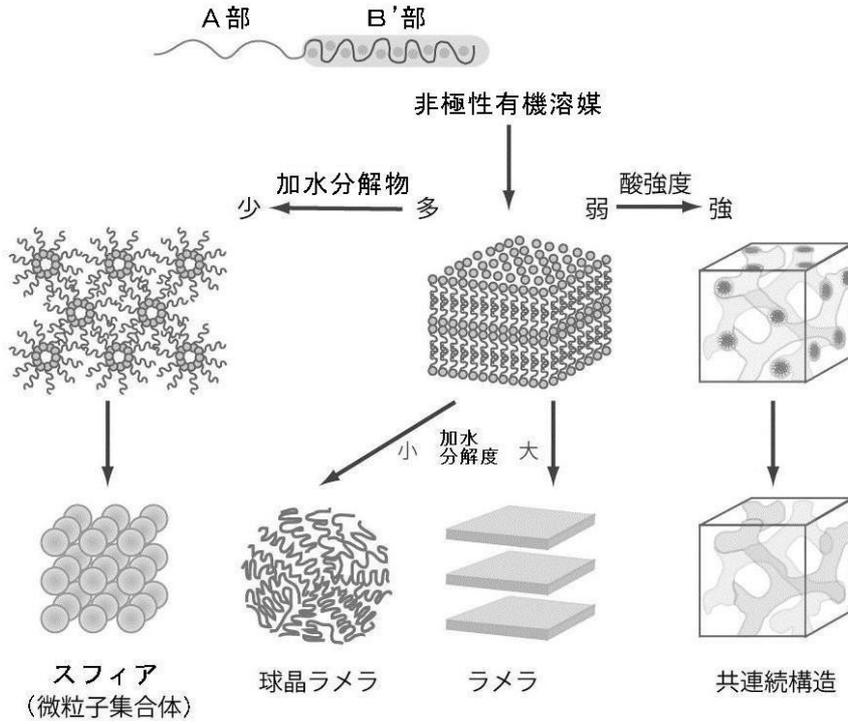
【 図 1 】



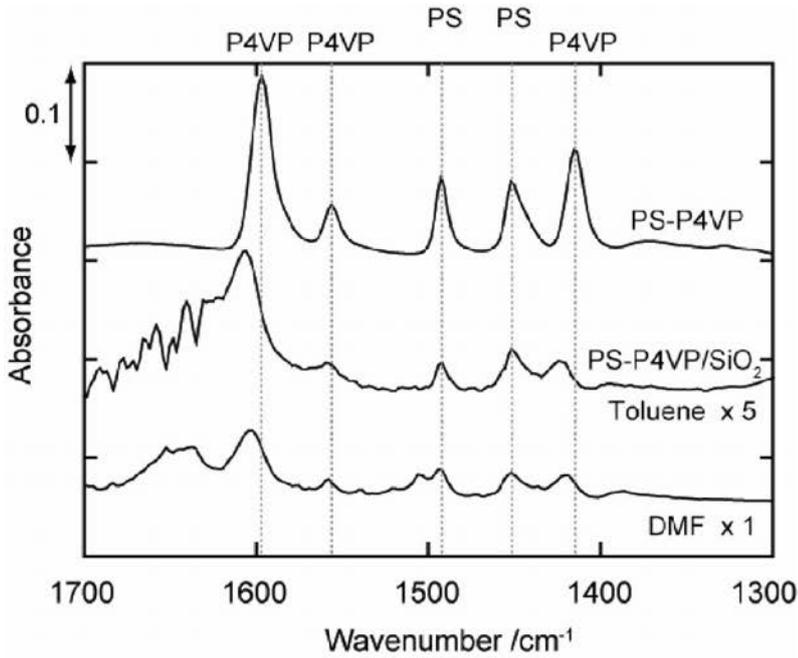
【 図 2 】



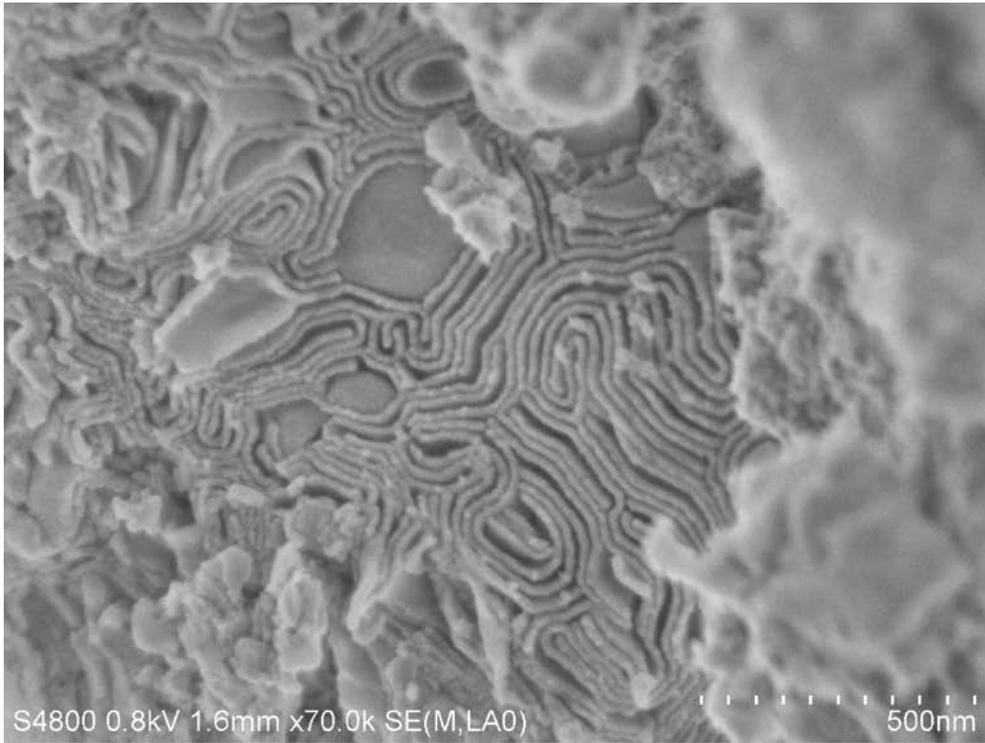
【 図 3 】



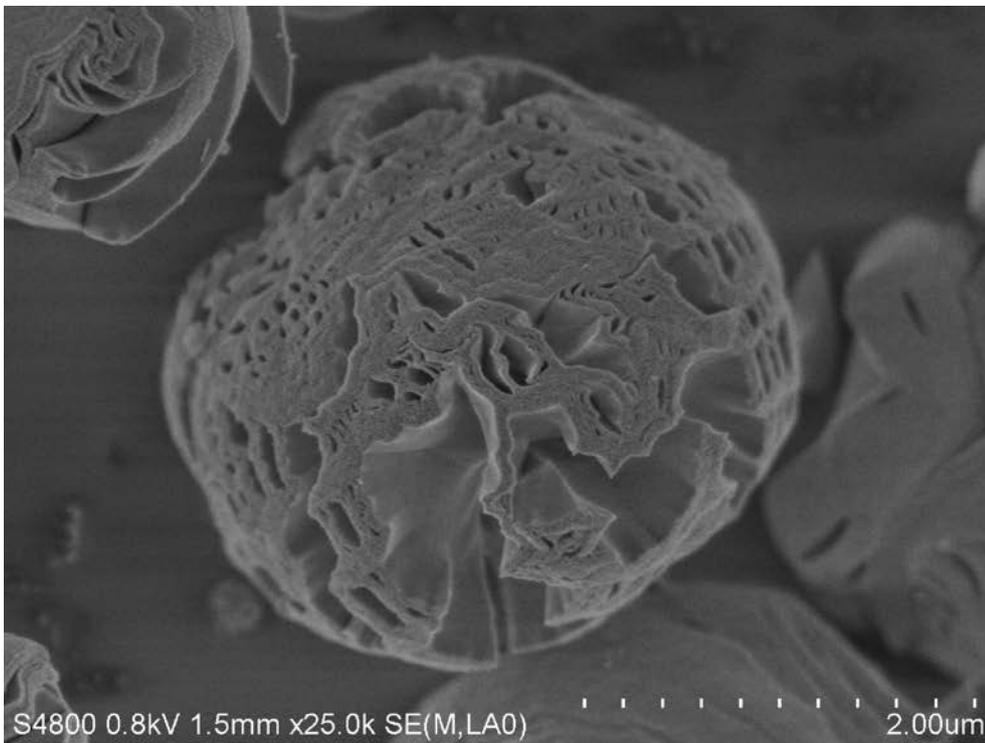
【 図 4 】



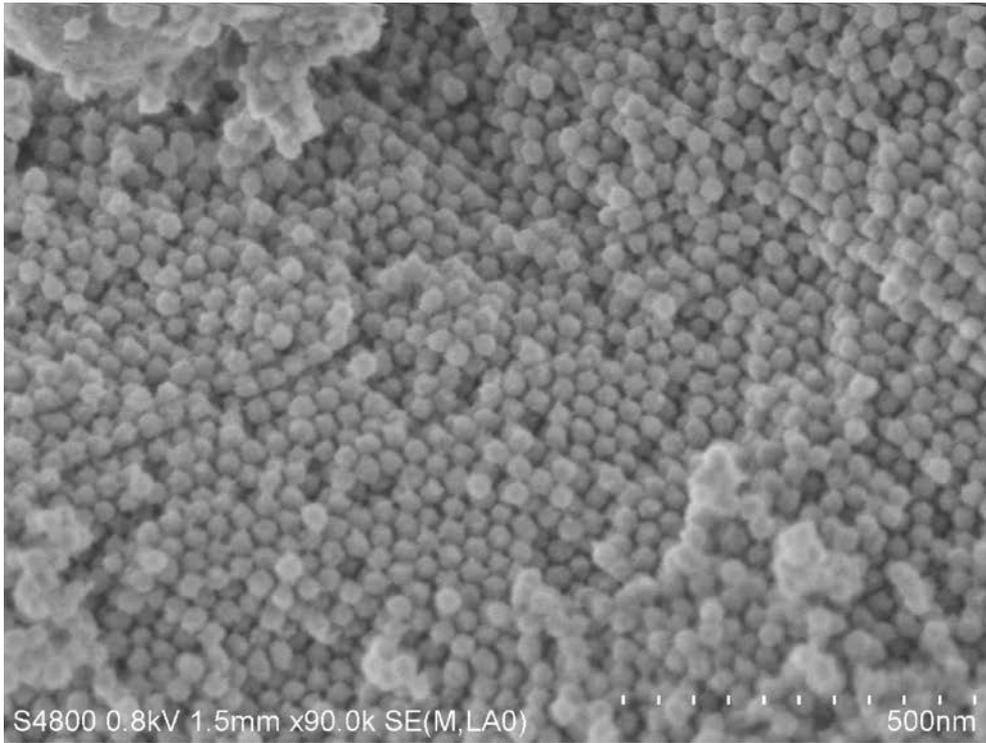
【 図 5 】



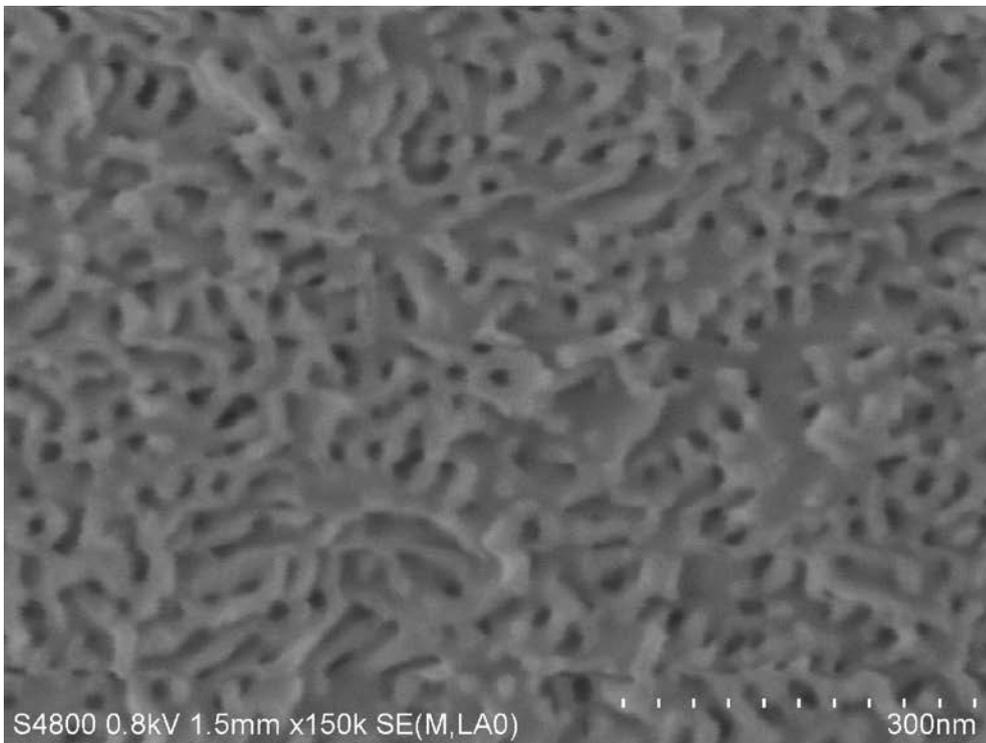
【 図 6 】



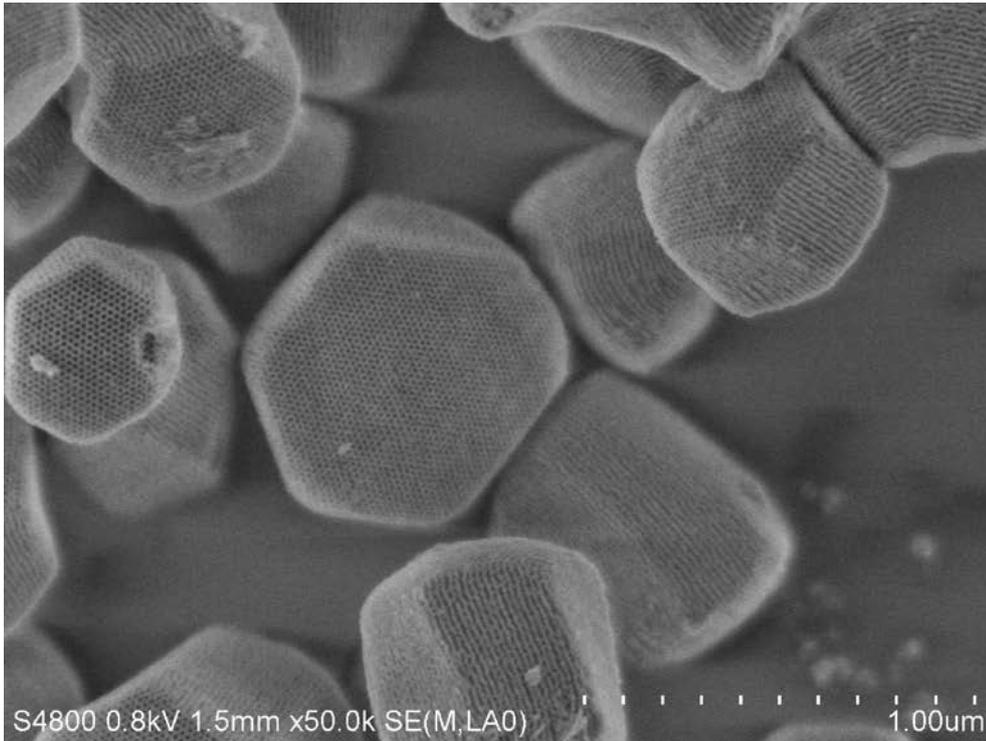
【 図 7 】



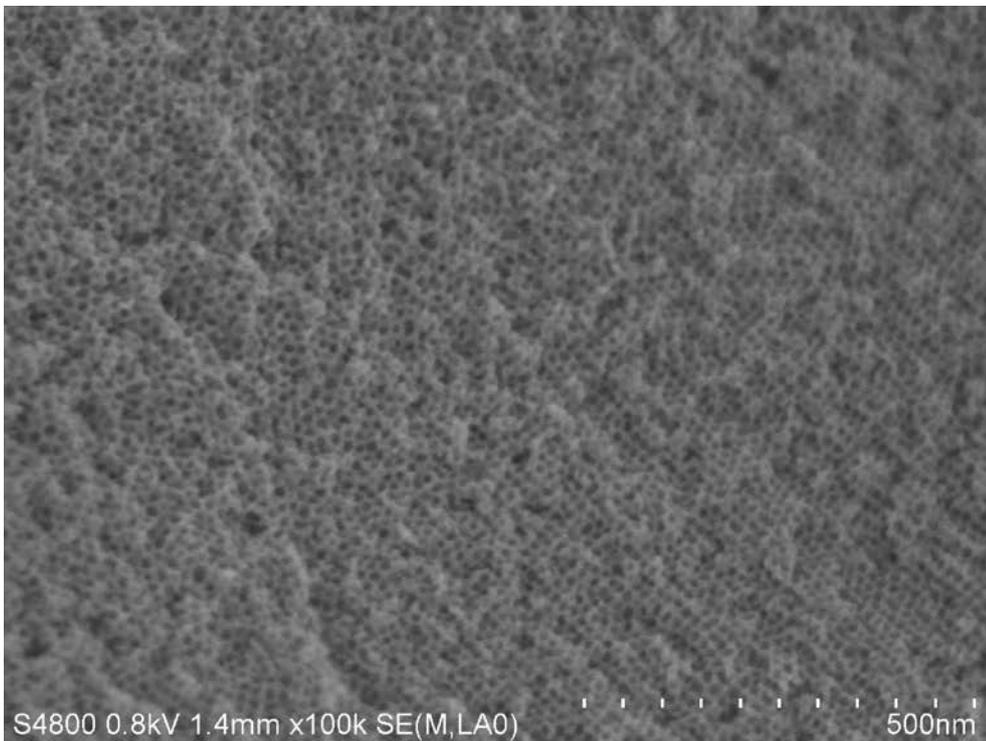
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 竹内 康隆

茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

Fターム(参考) 4G072 AA25 BB05 BB15 BB20 GG01 GG03 HH30 KK01 KK15 KK17

LL11 LL15 MM01 MM21 MM22 MM31 MM36 RR05 RR12 TT30

UU11 UU15 UU17 UU30