

(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2017-171509

(P2017-171509A)

(43) 公開日 平成29年9月28日(2017.9.28)

(51) Int. Cl.			F 1			テーマコード (参考)	
CO 1 B	37/00	(2006.01)	CO 1 B	37/00		4 G 0 7 3	
BO 1 J	29/03	(2006.01)	BO 1 J	29/03	M	4 G 1 6 9	
BO 1 J	32/00	(2006.01)	BO 1 J	32/00			
BO 1 J	37/00	(2006.01)	BO 1 J	37/00	Z		
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 25 頁)							
(21) 出願番号	特願2016-55610 (P2016-55610)		(71) 出願人	000003609			
(22) 出願日	平成28年3月18日 (2016.3.18)			株式会社豊田中央研究所			
				愛知県長久手市横道4 1 番地の1			
			(74) 代理人	110001047			
				特許業務法人セントクレスト国際特許事務所			
			(72) 発明者	溝下 倫大			
				愛知県長久手市横道4 1 番地の1 株式会			
				社豊田中央研究所内			
			(72) 発明者	田中 洋充			
				愛知県長久手市横道4 1 番地の1 株式会			
				社豊田中央研究所内			
			F ターム (参考)	4G073 BA63 BB58 CZ53 FB01 FC25			
				FD13 GA11 GA12 GA13 GA14			
				GB02 UA02 UA06			
				最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 メソポーラスシリカナノ粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 有機溶媒を利用せずにメソポーラスシリカナノ粒子を製造することができ、有機溶媒の除去工程を不要とすることが可能なメソポーラスシリカナノ粒子の製造方法を提供すること。

【解決手段】 界面活性剤と加水分解触媒とを含む水溶液の水面に、テトラアルコキシシランからなる無希釈のシリカ原料を浮かべた状態で、該シリカ原料を加水分解せしめ、該水溶液中においてメソポーラスシリカナノ粒子を生成させることを特徴とするメソポーラスシリカナノ粒子の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

界面活性剤と加水分解触媒とを含む水溶液の水面に、テトラアルコキシシランからなる無希釈のシリカ原料を浮かべた状態で、該シリカ原料を加水分解せしめ、該水溶液中においてメソポーラスシリカナノ粒子を生成させることを特徴とするメソポーラスシリカナノ粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記テトラアルコキシシランの炭素数が 8 ～ 16 であることを特徴とする請求項 1 に記載のメソポーラスシリカナノ粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記メソポーラスシリカナノ粒子を生成する際の温度条件が 20 ～ 95℃であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のメソポーラスシリカナノ粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、メソポーラスシリカナノ粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

様々な物質を吸着、貯蔵等するための材料として、細孔直径が 2 ～ 50 nm 程度のメソサイズの細孔（メソ孔）を有するメソポーラスシリカナノ粒子が注目されており、従来より、様々な製造方法が検討されている。

【0003】

例えば、非特許文献 1（Dengke Shen et al., "Biphase Stratification Approach to Three-Dimensional Dendritic Biodegradable Mesoporous Silica Nanospheres", NANO LETTERS, American Chemical Society, 2014年1月27日発行, Volume 14, Issue 2, pp. 923-932）においては、1-オクタデセン、デカヒドロナフタレン、シクロヘキセン等の疎水性の有機溶媒を溶媒としたテトラエトキシシラン（TEOS）の溶液からなる上層と、テンプレートとしてのカチオン性のセチルトリメチルアンモニウムクロリドと触媒としてのトリエタノールアミンとを含む水溶液からなる下層の二層の界面を利用し、自己組織化（self-assembly）によりメソポーラスシリカナノ粒子を形成する方法が開示されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献 1】 Dengke Shen et al., "Biphase Stratification Approach to Three-Dimensional Dendritic Biodegradable Mesoporous Silica Nanospheres", NANO LETTERS, American Chemical Society, 2014年1月27日発行, Volume 14, Issue 2, pp. 923-932

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、このような非特許文献 1 に記載の方法においては、上層に、1-オクタデセン、デカヒドロナフタレン、シクロヘキセン等の疎水性の有機溶媒を利用したテトラエトキシシランの溶液（疎水性の有機溶媒により希釈されたシラン原料：なお、上記非特許文献 1 中の表 1 を参照すると 5 ～ 20 容量%に希釈されている。）を利用しており、有機溶媒を利用せずにメソポーラスシリカナノ粒子を形成することについては特に記載がない。なお、このような有機溶媒を利用する方法においては、メソポーラスシリカナノ粒子の製造後において、有機溶媒の除去工程（有機溶媒の分離、回収、廃棄等）が必要であり、経済性や効率性の点で必ずしも十分なものではなかった。

【0006】

10

20

30

40

50

本発明は、前記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、有機溶媒を利用せずにメソポーラスシリカナノ粒子を製造することができ、有機溶媒の除去工程を不要とすることが可能なメソポーラスシリカナノ粒子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】

【0007】

本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、界面活性剤と加水分解触媒とを含む水溶液の水面に、テトラアルコキシシランからなる無希釈のシリカ原料を浮かべた状態で、該シリカ原料を加水分解せしめ、該水溶液中においてメソポーラスシリカナノ粒子を生成させることにより、有機溶媒を利用せずにメソポーラスシリカナノ粒子を製造することができ、有機溶媒の除去工程を不要とすることが可能となることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0008】

すなわち、本発明のメソポーラスシリカナノ粒子の製造方法は、界面活性剤と加水分解触媒とを含む水溶液の水面に、テトラアルコキシシランからなる無希釈のシリカ原料を浮かべた状態で、該シリカ原料を加水分解せしめ、該水溶液中においてメソポーラスシリカナノ粒子を生成させることを特徴とする方法である。

【0009】

上記本発明のメソポーラスシリカナノ粒子の製造方法においては、前記テトラアルコキシシランの炭素数が8～16であることが好ましい。

【0010】

さらに、上記本発明のメソポーラスシリカナノ粒子の製造方法においては、前記メソポーラスシリカナノ粒子を生成する際の温度条件が20～95℃であることが好ましい。

20

【0011】

なお、上記本発明のメソポーラスシリカナノ粒子の製造方法によれば、有機溶媒を利用せずにメソポーラスシリカナノ粒子を製造することができ、有機溶媒の除去工程を不要とすることが可能となるばかりか、水面の面積に対する水溶液の量が一定である場合に、反応時間と、得られるナノ粒子の平均粒子径との関係を一義的な数式で求めることが可能であり、反応時間に対するナノ粒子の平均粒子径の拡張の程度を容易に予測でき、目的の大きさとなるように反応時間を制御することで、ナノ粒子の平均粒子径の拡張の程度（自己組織化による粒子の成長の程度）を制御することも可能となる。このような効果が達成される理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する（なお、この点、以下、図面（図1に示す模式図）を参照しながら簡単に説明する。）。

30

【0012】

図1は、反応容器1中にシリカ原料2が水溶液3の水面に浮かんでいる状態を模式的に示す図面である。なお、図1中の記号Iは上層（シリカ原料2からなる層）と下層（水溶液3からなる層）の界面を概念的に示すものであり、矢印Aは上層から下層に加水分解されたシリカ原料が導入（添加）される状態（浸透していく状態）を概念的に示すもの、すなわち、加水分解されたシリカ原料が導入される方向を概念的に示すものである。本発明においては、界面活性剤と加水分解触媒とを含む水溶液3の水面に、テトラアルコキシシランからなる無希釈のシリカ原料2を浮かべた状態で、シリカ原料を加水分解せしめる。なお、ここにいう「無希釈のシリカ原料」とは、実質的に有機溶媒により希釈されていないものであってテトラアルコキシシランを90質量%以上含有するもの（例えば、テトラアルコキシシランの原液等）をいう。このように有機溶媒を用いずにテトラアルコキシシランを利用することで、反応液の組成を単純化すると同時に水面と接触するシリカ原料の量の定量的な制御が可能となり、反応速度をより低く抑えることが可能となる。また、このようなテトラアルコキシシランは、加水分解される前の段階では水に不溶な液体である。本発明においては、このようなテトラアルコキシシランを無希釈の状態で水面に浮かべて、水溶液3の層と、シリカ原料2の層の界面Iにおいて、水に接触しているテトラアルコキシシランを加水分解する（相分離状態でシリカ原料を加水分解反応せしめる）。このようにして界面Iにおいてテトラアルコキシシランが加水分解されると、加水分解によりシ

40

50

ラノール基が生じ、水溶液 3 中に加水分解されたシリカ原料が浸透していき、加水分解されたシリカ原料が水溶液 3 中に供給されることとなる（図中の矢印 A 参照）。なお、本発明においては、上述のように、原料として、反応が比較的ゆっくりと進む無希釈の状態のテトラアルコキシシランを利用しているため、加水分解の反応速度をより低く抑えられ、水溶液 3 中へのシラン原料（加水分解後の原料）の浸透は、無希釈のシラン原料の層 2 と水溶液 3 との界面 I を通じて、ゆっくりと起こる。また、このような加水分解反応は、水との界面 I において生じる反応であるため、水面の面積に比例して一定速度で進行するものと推察され、シリカ原料の水溶液 3 中への供給はほぼ一定の速度で進行するものと考えられる。一方、水溶液 3 中では、加水分解されたシリカ原料と界面活性剤との複合化が生じて複合体が形成される（特に加水分解されたシリカ原料からシリカの核が形成された後、シリカ骨格が成長する段階で複合化するものと考えられる）。そして、そのような複合体において、加水分解により生じたシラノール基同士が逐次縮合していくことで自己組織化的にシリカ（ケイ素酸化物）の粒子が成長する。このように、シリカの粒子が成長する際（シリカが形成されていく際）に、前記界面活性剤が存在している部分では、シリカ（ケイ素酸化物）が生成されることがない。このようにして、水溶液 3 中の界面活性剤が細孔のテンプレートとして機能して、孔の部分に前記界面活性剤が導入されてなるシリカ粒子 4 が形成されることとなる。また、このような粒子 4 の成長は、水溶液 3 中のシリカ原料の量（濃度）に比例することは明らかであることから、水面の面積に対する水溶液の量が一定である場合には、反応時間と得られるナノ粒子 4 の粒子径の成長の程度（平均粒子径の大きさの程度）が比例し、反応時間と平均粒子径との関係を一義的な数式で求めることも可能である。このように、本発明においては、反応時間と得られるナノ粒子の平均粒子径との関係を一義的に求めることが可能である。そのため、本発明においては、反応時間に対するナノ粒子 4 の平均粒子径の拡張の程度を容易に予測でき、目的の大きさとなるように反応時間を制御することで、ナノ粒子 4 の平均粒子径の拡張の程度（自己組織化による粒子の成長の程度）を制御しながらナノ粒子を合成することも可能であるものと本発明者らは推察する。なお、本発明においては、上述のようにして反応が進行するため反応系に有機溶媒を利用する必要がないばかりか、目的の設計に応じて、使用する溶媒（水）の量も少量とすることが可能である。

【0013】

また、本発明においては、加水分解前のシリカ原料の大半が水層（水溶液 3 からなる層）とは分離した状態で存在するため（基本的に相分離状態で加水分解反応させるため）、水層中のシラン原料の濃度を比較的低く抑えられ、反応速度を低く抑えることができるものと本発明者らは推察する。そして、本発明においては、水に不溶なテトラアルコキシシランからなる無希釈のシリカ原料 2 を用いて、シリカ原料 2 の層と水溶液 3 の層の界面 I を介してシリカ原料を加水分解させるため、加水分解後のシリカ原料を基本的に一定の速度でゆっくりと水溶液 3 中に導入することができ、これにより水溶液 3 中で一定の速度でゆっくりとメソポーラスシリカナノ粒子 4 を生成させることから、比較的、均一な粒子の成長を促すことも可能である。また、本発明においては、水に不溶なテトラアルコキシシランからなる無希釈のシリカ原料を水に浮かべた状態とすることで、常にほぼ一定の濃度のシリカ原料が水溶液の界面に存在することとなり、水溶液 3 中への原料の供給速度を反応時間によらずほぼ一定に保つことができる（水中に加水分解された原料が導入されていても、上層のシリカ原料からなる層が無希釈のものであるため、水面に接している部分において、基本的に原料は同様の濃度が十分に維持されるものと考えられる。例えば、テトラアルコキシシラン 100 質量%からなるシリカ原料を用いた場合、反応が進行しても、常にテトラアルコキシシラン 100 質量%からなるシリカ原料の層が水面上に存在することとなり、水溶液 3 中への原料の供給速度は反応時間によらずほぼ一定に保つことができる。）。この点、非特許文献 1 に記載のように多量の有機溶剤で希釈したシリカ原料を用いた場合においては、一部のシリカ原料が加水分解されて反応が進行していくと、上層（有機溶媒を含む層）中のシリカ原料の濃度が変化が大きくなり、これに起因して反応速度が変化するものと考えられる。そのため、非特許文献 1 に記載のような手法では、一定

10

20

30

40

50

の反応速度で反応させるためには、例えば、有機層を入れ替える等、原料の濃度を管理することが必要となるものと考えられ、粒子径の成長の程度を反応時間等により効率よく管理することは困難であるものと本発明者らは推察する。

【0014】

このように、本発明においては、シリカ原料として、実質的に有機溶媒により希釈されていないものであってテトラアルコキシシランを90質量%以上含有するような、無希釈のシリカ原料を利用することによって、効率よく、一定の速度で反応を進行せしめることを可能とし、これにより反応時間と生成するメソポーラスシリカナノ粒子の粒子径の関係を単純な数式で表すことをも可能とする。なお、本発明においては、シリカ原料を水に浮かべて（相分離状態で）反応させることで、水層に浸透するシリカ原料の濃度を比較的低く抑えることも可能であり、これによりナノ粒子の生成に適した反応速度に制御しながら粒子を生成することも可能となるものと本発明者らは推察する。

10

【0015】

以上、説明したように、本発明によれば、反応時間によりナノ粒子の平均粒子径の拡張の程度（自己組織化による粒子の成長の程度）を効率よく制御することも可能であり、目的の設計（大きさ等）のナノ粒子を効率よく製造することが可能となるものと本発明者らは推察する。また、本発明のメソポーラスシリカナノ粒子の製造方法においては、有機溶媒を利用することなく、メソポーラスシリカナノ粒子を効率よく製造できるため、製造後の有機溶媒の除去工程まで不要とすることが可能である。そのため、本発明のメソポーラスシリカナノ粒子の製造方法は、有機溶媒の除去工程を削減でき、効率性及び経済性（コスト）の点においても優れた方法であると本発明者らは推察する。

20

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、有機溶媒を利用せずにメソポーラスシリカナノ粒子を製造することができ、有機溶媒の除去工程を不要とすることが可能なメソポーラスシリカナノ粒子の製造方法を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】反応容器中において水溶液の水面にシリカ原料が浮かんでいる状態を模式的に示す模式図である。

30

【図2】実施例1で得られたナノ粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図3】実施例1で得られたナノ粒子の窒素吸脱着等温線のグラフである。

【図4】実施例2で得られたナノ粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図5】実施例2で得られたナノ粒子の窒素吸脱着等温線のグラフである。

【図6】実施例3で得られたナノ粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図7】実施例3で得られたナノ粒子の窒素吸脱着等温線のグラフである。

【図8】実施例4で得られたナノ粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図9】実施例4で得られたナノ粒子の窒素吸脱着等温線のグラフである。

【図10】実施例5で得られたナノ粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図11】実施例5で得られたナノ粒子の窒素吸脱着等温線のグラフである。

40

【図12】実施例6で得られたナノ粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図13】実施例6で得られたナノ粒子の窒素吸脱着等温線のグラフである。

【図14】実施例7で得られたナノ粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図15】実施例7で得られたナノ粒子の窒素吸脱着等温線のグラフである。

【図16】実施例8で得られたナノ粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図17】実施例8で得られたナノ粒子の窒素吸脱着等温線のグラフである。

【図18】実施例9で得られたナノ粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図19】実施例9で得られたナノ粒子の窒素吸脱着等温線のグラフである。

【図20】実施例10で得られたナノ粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図21】実施例10で得られたナノ粒子の窒素吸脱着等温線のグラフである。

50

【図 2 2】 実施例 4～6 で得られたナノ粒子の粒子直径と反応時間との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。

【0019】

本発明のメソポーラスシリカナノ粒子の製造方法は、界面活性剤と加水分解触媒とを含む水溶液の水面に、テトラアルコキシシランからなる無希釈のシリカ原料を浮かべた状態で、該シリカ原料を加水分解せしめ、該水溶液中においてメソポーラスシリカナノ粒子を生成させることを特徴とする方法である。

10

【0020】

本発明にかかる界面活性剤は、ケイ素酸化物を形成する際に細孔を形成するために利用可能なものであればよく、特に制限されず、メソポーラスシリカナノ粒子の製造に利用することが可能な公知の界面活性剤を適宜利用することができる。このような界面活性剤の中でも、シリカ原料との親和性が高いといった観点から、カチオン性界面活性剤が好ましい。また、このようなカチオン性界面活性剤としては、例えば、炭素数 8～26 の長鎖アルキル基を有するアルキルアンモニウムハライドを好適に利用することができる。更に、このような界面活性剤の中でも、テトラデシルトリメチルアンモニウムハライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムハライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムハライド等の炭素数 9～26 の長鎖アルキル基を有するアルキルトリメチルアンモニウムハライドが好ましく、テトラデシルトリメチルアンモニウムハライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムハライドがより好ましく、テトラデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリドがより好ましい。

20

【0021】

なお、このような界面活性剤は、前述のように、シリカ原料中に導入されて孔形成のためのテンプレートとして機能する。一般に、前記界面活性剤は、反応の際に、水溶液中において、加水分解されたシリカ原料と共に複合体を形成するものと考えられる（シリカの核が形成された後、シリカ骨格が成長する段階で複合化するものと考えられる）。そして、そのような複合体中においてシリカ原料のシラノール基が縮合する反応が進行してケイ素酸化物（シリカ）が形成される。一方、前記複合体中において前記界面活性剤が存在している部分では、ケイ素酸化物が生成されることがない。そのため、前記界面活性剤はシリカ原料中に導入されて孔形成のためのテンプレートとして機能することとなる。なお、このような界面活性剤は、1 種類を単独でもしくは 2 種類以上を組み合わせる用いることが可能であるが、前述のように、シリカ原料の反応生成物に孔を形成させる際のテンプレートとして働くものと考えられ、その種類が多孔体の孔の形状に大きな影響を与えるものであるため、より均一なナノ粒子を得るという観点からは、1 種類を単独で用いることが好ましい。

30

【0022】

また、本発明にかかる加水分解触媒は、テトラアルコキシシランの加水分解を促進できるものであれば特に限定されず、公知の加水分解用の触媒を適宜利用することができる。このような加水分解触媒としては、テトラアルコキシシランと水の界面における加水分解反応や重縮合反応の急激な進行を抑制するといった観点から、弱塩基性を示すアミン類が好ましい。そして、このようなアミン類としては、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、アンモニアを例示することができる。また、このようなアミン類の中でも、低揮発性の観点からは、トリエタノールアミン、トリエチルアミンがより好ましく、トリエタノールアミンが特に好ましい。このような加水分解触媒は 1 種類を単独でもしくは 2 種類以上を組み合わせる用いてもよい。

40

【0023】

また、本発明にかかる水溶液は、界面活性剤と加水分解触媒とを含むものである。このような水溶液の溶媒として利用される水としては特に制限されず、例えば、イオン交換水

50

を利用してもよい。また、このような水溶液中における界面活性剤の濃度は、特に制限されないが、2～25質量%であることが好ましく、5～20質量%であることがより好ましい。このような界面活性剤の濃度が前記下限未満では界面活性剤のミセル形成が阻害され、メソ細孔形成のテンプレート機能が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると水溶液の粘度が上がることで、加水分解されたシリカ原料の拡散が不均一となる傾向にある。

【0024】

また、前記水溶液中における加水分解触媒の濃度は、特に制限されないが、0.01～5質量%であることが好ましく、0.1～1質量%であることが特に好ましい。このような加水分解触媒の濃度が前記下限未満では加水分解が進行しにくく、最終的に得られるシリカナノ粒子の収量が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると加水分解反応が加速されることで粒子直径の制御が困難となる傾向にある。

10

【0025】

また、本発明にかかる水溶液は、水と界面活性剤と加水分解触媒とからなるものであればよく、本発明の効果を損なわない範囲においては他の成分を含有してもよい。なお、より効率よく反応を進行せしめるとの観点からは、本発明にかかる水溶液は、実質的に水、界面活性剤及び加水分解触媒のみからなるものがより好ましく、水、界面活性剤及び加水分解触媒のみからなるものが特に好ましい。

【0026】

また、本発明においては、シリカ原料として、テトラアルコキシシランからなる無希釈のシリカ原料を用いる。ここにおいて、「テトラアルコキシシランからなる無希釈のシリカ原料」とは、実質的に有機溶媒により希釈されていないものであって、テトラアルコキシシランを90質量%（より好ましくは95～100質量%、更に好ましくは97～100質量%、特に好ましくは100質量%）以上含有するものをいう。このように、「テトラアルコキシシランからなる無希釈のシリカ原料」は、テトラアルコキシシランを90質量%（より好ましくは95～100質量%、更に好ましくは97～100質量%、特に好ましくは100質量%）以上の割合で含有するものである。また、ここにいう「実質的に有機溶媒により希釈されていない」とは、原料中に含有されていたとしても有機溶媒の量が好ましくは10質量%以下（より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは3質量%以下、特に好ましくは1質量%以下）となっていることをいう。このように、「無希釈のシリカ原料」は、実質的に有機溶媒により希釈されていないものであり（前述のように、原料中に含有されたとしても有機溶媒の量が10質量%以下となることが好ましい。）、かつ、テトラアルコキシシランを90質量%以上の割合で含有するものであればよいが、中でも、有機溶媒の含有量が0質量%のものが最も好ましい。なお、テトラアルコキシシランは、室温（25℃）において、基本的に液体であることから、前記シリカ原料は基本的に液状の材料となる。

20

30

【0027】

本発明においては、メソポーラスシリカナノ粒子の製造（合成）に、上述のようにテトラアルコキシシランからなる無希釈のシリカ原料を用いる。ここで、メソポーラスシリカナノ粒子の合成においては、核生成、シリカ骨格の成長、界面活性剤とシリカの複合化という3つのプロセスが複合的に作用するものと考えられる。そして、良質なナノ粒子を形成するには、核生成を反応の初期で起こし、その後、安定的にシリカ骨格を成長させる必要がある。ここにおいて、シリカ原料の反応性が高すぎると、界面活性剤との複合化が十分に進まず、十分な多孔構造が形成されなくなる。このように、良質な多孔質のナノ粒子を形成するには、核生成よりもシリカ骨格の成長反応のほうが十分速い必要がある一方で、シリカ原料と界面活性剤との複合化も速やかに進行する必要がある。そこで、本発明においては、上述の3つのプロセスがバランスよく生じるように、テトラアルコキシシランからなる無希釈のシリカ原料を利用してメソポーラスシリカナノ粒子を合成する。

40

【0028】

このようなテトラアルコキシシランとしては、特に制限されないが、炭素数が8以上（

50

より好ましくは8～16、更に好ましくは8～14、特に好ましくは10～14)であることが好ましい。このような炭素数が前記下限未満では加水分解反応が速く進行して粒子成長の制御が困難となったり、シリカ原料の層がすぐに水溶液の層と混和してしまう傾向にあり、他方、前記上限を超えると加水分解反応が穏やかな反応条件下では進行せず、ナノ粒子の収量が急激に低下する傾向にある。

【0029】

また、前記テトラアルコキシシランとしては、下記一般式(1)：



(式(1)中、複数のRはそれぞれ独立にアルキル基を示す。)

で表される化合物であることが好ましい。このようなRとして選択されるアルキル基は炭素数が2以上であることが好ましく、2～4であることがより好ましく、3であることが特に好ましい。このような炭素数が前記下限未満ではシリカ原料がすぐに水溶液の層(水層)中に混和して相分離状態を形成することが困難となる傾向にあり、他方、前記上限を超えると穏やかな反応条件下では加水分解反応を進行させることが困難となる傾向にある。なお、このようなアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

【0030】

このようなテトラアルコキシシランとしては、適度な加水分解反応性を有しつつ、大気中の水分とは容易に反応しない程度に活性を制御するといった観点から、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラエトキシシランが好ましく、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシランがより好ましく、テトラプロポキシシランが特に好ましい。なお、このようなテトラアルコキシシランは1種を単独であるいは2種以上を組み合わせ用いてもよいが、反応速度の制御の観点からは、1種を単独で用いることが好ましい。

【0031】

また、前記無希釈のシリカ原料は、前述のように、テトラアルコキシシランの濃度(純度)が90質量%以上であればよく、テトラアルコキシシラン以外のシリカの製造に利用可能な他の成分を適宜含有してもよい。このような他の成分としては、トリアルコキシシラン、ジアルコキシシラン、モノアルコキシシランが挙げられる。

【0032】

また、このような無希釈のシリカ原料はテトラアルコキシシランの濃度が90質量%以上のものであればよいが、反応速度をより均一なものとするといった観点から、実質的にテトラアルコキシシランのみからなるもの(テトラアルコキシシランの濃度が95質量%以上(より好ましくは97質量%以上、更に好ましくは98質量%以上、特に好ましくは99質量%以上)のもの)がより好ましく、テトラアルコキシシランのみからなるもの(テトラアルコキシシランの濃度(純度)が100質量%以上のもの)が最も好ましい。なお、このようなシリカ原料は無希釈のものであるため、実質的に有機溶媒を含有していない(原料中に含有されたとしても有機溶媒の量は10質量%以下であることが好ましい)。このようなテトラアルコキシシランからなる無希釈のシリカ原料としては、市販のテトラアルコキシシラン(例えば、東京化成工業社製の商品名「Tetrapropyl Orthosilicate」、テトラプロポキシシランの濃度98質量%等)を原液のまま利用することも可能である。

【0033】

本発明においては、前記水溶液の水面に、前記テトラアルコキシシランからなる無希釈のシリカ原料(以下、場合により単に「無希釈のシリカ原料」と称する。)を浮かべた状態で、該シリカ原料を加水分解せしめ、該水溶液中においてメソポーラスシリカナノ粒子を生成させる。

【0034】

ここにおいて、前記水溶液の水面に無希釈のシリカ原料を浮かべる方法としては、特に制限されないが、基本的に、テトラアルコキシシランが水に不溶であることから、水中にエマルジョンが形成されないように、前記水溶液の水面上にゆっくりとしずかに前記無希

釈のシリカ原料を添加する方法（ゆっくりとしずかに前記無希釈のシリカ原料を水面に展開させる方法）を採用することが好ましい。

【0035】

また、前記水溶液の水面に前記無希釈のシリカ原料を浮かべた状態とすると、前記無希釈のシリカ原料からなる層（上層）と、前記水溶液からなる層（下層）との界面において、前記シリカ原料の加水分解反応を進行せしめることが可能となり、加水分解されたシリカ原料を前記水溶液中に添加すること（浸透させていくこと）が可能となる。そして、このように加水分解されたシリカ原料が前記水溶液中に添加されると、水溶液中においては、シリカ原料同士によりシリカの核が形成され、その核に基づいてシリカ骨格を成長させながら界面活性剤との複合化が生じ、複合体が形成されるとともに、その複合体中においてシリカ原料のシラノール基の縮合が進んで、細孔の部分に界面活性剤が導入されてなるシリカナノ粒子が形成（合成）され、前記メソポーラスシリカナノ粒子を得ることが可能となる。このように、前記シリカ原料が加水分解される反応（前記加水分解反応）が起こり、これにより加水分解されたシリカ原料が供給されて水溶液中でメソポーラスシリカナノ粒子が生成されることから、本発明においては、前記加水分解反応と共に前記メソポーラスシリカナノ粒子の生成反応（粒子の合成反応）が進行していくこととなる。

10

【0036】

このようなメソポーラスシリカナノ粒子を生成する際（前記加水分解反応及び粒子の合成反応の一連の反応の際）の温度条件としては、20～95℃であることが好ましく、25～80℃であることがより好ましい。このような温度条件が前記下限未満では反応速度が遅くなり過ぎて、十分な量のシリカナノ粒子を効率よく回収することが困難となる傾向にあり、他方、前記上限を超えると水の蒸発あるいは沸騰により反応速度を一定に保つことができず、均質なナノ粒子を得ることが困難となる傾向にある。

20

【0037】

また、メソポーラスシリカナノ粒子を生成する際（前記加水分解反応及び粒子の合成反応の一連の反応の際）においては、水溶液中において粒子の成長等、シリカを生成する反応がより均一に進行するように、攪拌しながら反応を進行せしめることが好ましい。このような攪拌の条件は特に制限されないが、前記水溶液の水面に前記無希釈のシリカ原料を浮かべた状態を維持することが可能で、かつ、水溶液中に前記無希釈のシリカ原料のエマルジョンが形成されないように、ゆっくりと攪拌することが好ましく、例えば、水溶液の量が10～100mL程度である場合、直径3～10mm程度、長さ10～20mm程度の大きさの攪拌子を用いてマグネチックスターラーで100～250rpm（より好ましくは120～200rpm）程度の回転数で攪拌（低速で回転）することが好ましい。このような回転数が前記下限未満では水溶液の層（水層）中に浸透したシリカ原料を、該水層中に均一に拡散することが困難となる傾向にあり、他方、前記上限を超えるとシリカ原料の層と水溶液の層（水層）との界面が乱れて反応系を均質に保つことができなくなったり、エマルジョンが生成されてしまう傾向にある。なお、このような回転数等は設備に応じて、水溶液中に前記無希釈のシリカ原料のエマルジョンが形成されないようにゆっくりと攪拌するような条件に適宜変更すればよい。

30

【0038】

このように、本発明においては、前記加水分解反応、前記粒子の合成反応が進行する条件（温度等の条件下）において反応を進行せしめることで、前記メソポーラスシリカナノ粒子を得ることが可能である。なお、本発明においては、前記無希釈のシラン原料を前記水溶液の水面に浮かべた状態で反応を引き起こすため、前述のように、水面を介したシラン原料の供給速度は反応時間によらずほぼ一定に保たれると考えられる（水面に接しているシラン原料の濃度が基本的に変化しないためである。）。このように、前記無希釈のシラン原料を用いて、水中に供給されるシリカ原料の量が反応時間にほぼ比例する場合、その原料がナノ粒子の形成にすべて使われれば、生成するナノ粒子の体積も時間にほぼ比例することとなる。そのため、反応時間と得られるメソポーラスシリカナノ粒子の粒子径の関係を簡単な数式で予測することができる（ナノ粒子の体積も時間にほぼ比例するため、

40

50

ナノ粒子の直径は反応時間の1/3乗に比例するものとなると考えられる。) 。

【0039】

なお、このようにして水溶液中に形成されるメソポーラスシリカナノ粒子は細孔中に界面活性剤が導入されたものとなる。このような界面活性剤を除去するために、例えば、前記水溶液から形成されたメソポーラスシリカナノ粒子を回収した後、界面活性剤を除去する工程を適宜施してもよい。このような界面活性剤を除去する工程としては、例えば、有機溶媒で処理する方法、焼成による方法等を挙げることができる。このような有機溶媒で処理する方法としては、細孔中の有機成分に対する溶解度が高い良溶媒中にメソポーラスシリカナノ粒子を浸漬して界面活性剤を抽出して除去する方法を採用することができる。また、前記焼成による方法においては、前記メソポーラスシリカナノ粒子を300～1000℃、好ましくは400～700℃で加熱する方法が挙げられる。このような加熱時間は30分程度でもよいが、完全に界面活性剤を除去するという観点から、1時間以上加熱することがより好ましい。また、焼成は空気中で行うことが可能であるが、多量の燃焼ガスが発生するため、窒素等の不活性ガスを導入して行ってもよい。

10

【0040】

このようにして、本発明においては、メソポーラスシリカナノ粒子を得ることができる。なお、このようなメソポーラスシリカナノ粒子は、いわゆるメソサイズ(2～50nm)の細孔直径の細孔を有するものである。また、本発明にいう「ナノ粒子」とは、平均粒子径が20～500nmの範囲にある粒子であればよい。

【0041】

なお、本発明においては、前記界面活性剤を用いることにより、得られるメソポーラスシリカナノ粒子の細孔直径を2～10nm(より好ましくは3～7nm)とすることが可能である。このような細孔直径が前記下限未満ではメソポーラスシリカナノ粒子を吸着材等に利用した場合において細孔内に吸着可能なナノ粒子や化合物の種類が限定される傾向にあり、他方、前記上限を超えると細孔直径の均一性が低下し、粒子が脆弱になる傾向にある。なお、このような細孔直径は窒素吸脱着等温線に基づいて密度汎関数法により求めることができる。すなわち、窒素吸脱着等温線に基づいて、密度汎関数法により細孔径分布曲線を求めて、該細孔径分布曲線から最大ピークにおける細孔直径を測定し、かかる最大ピークにおける細孔直径をナノ粒子の細孔直径として測定することができる。ここにおいて、窒素吸脱着等温線は、メソポーラスシリカナノ粒子を液体窒素温度(−196℃)に冷却して窒素ガスを導入し、定容量法あるいは重量法により窒素ガスの吸着量を求め、次いで、導入する窒素ガスの圧力を徐々に増加させ、各平衡圧に対する窒素ガスの吸着量をプロットすることにより求めることができる(例えば、窒素吸脱着等温線は、測定装置としてQuantachrome社製の商品名「Autosorb-1」を用いて、液体窒素温度(−196℃)でガス吸着法(定容量法を採用)により窒素ガスの吸着量を求めることにより測定することができる。) 。

20

30

【0042】

また、このようにして得られるメソポーラスシリカナノ粒子としては、平均粒子径が25～300nm(より好ましくは30～200nm)のものが好ましい。このような平均粒子径が前記下限未満では過剰な遠心分離によるナノ粒子の回収が困難となる傾向にあり、他方、前記上限を超えると強い光散乱を生じたり、粒子内部の均一な化学修飾が困難となることで、用途が吸着材等に限定される傾向にある。このような平均粒子径は、走査型電子顕微鏡(例えば日立ハイテクノロジーズ社製の商品名「SU3500」)により任意の200個以上の粒子の粒子径(直径)を測定し、その平均値を計算することにより求めることができる。なお、粒子が真の球体ではない場合には、粒子の最小の外接円の直径と、粒子の最大の外接円の直径との平均値を、各粒子の「粒子径」として採用する。また、任意の200個以上の各粒子の粒子径は、走査型電子顕微鏡により得られる画像に基づいて各々の粒子の粒子径を測定することで算出できる。なお、このようなメソポーラスシリカナノ粒子の平均粒子径は、用いる原料の種類に応じて反応時間を適宜制御することで容易に前記範囲内のものとすることが可能である。

40

50

【0043】

また、本発明によって得られるメソポーラスシリカナノ粒子としては、粒子径の標準偏差が30nm以下のものが好ましく、15nm以下のものがより好ましい。このような粒子径の標準偏差が前記上限を超えると個々のメソポーラスシリカナノ粒子の構造特性（表面積、外表面積、メソ細孔長等）の差が大きくなり、物性の制御が困難となる傾向にある。なお、このような標準偏差は、上述の平均粒子径の測定と同様に、走査型電子顕微鏡（例えば日立ハイテクノロジーズ社製の商品名「SU3500」）により任意の200個以上の粒子の粒子径を測定したデータを利用して求めることができる。このような標準偏差は、用いる原料の種類に応じて水溶液の容積や反応時の攪拌の条件等を適宜変更することで容易に前記範囲内のものとするのが可能である。

10

【0044】

また、前記メソポーラスシリカナノ粒子の比表面積は特に制限されるものではないが、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $70\sim1500\text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。このような比表面積は、窒素吸脱着等温線から相対圧0.05～0.2の範囲の吸着等温線を利用して、BET（Brunauer－Emmett－Teller）の吸着等温式を用いてBET比表面積として算出することができる。

【0045】

さらに、前記メソポーラスシリカナノ粒子の細孔容量は特に制限されないが $0.2\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $0.3\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。このような細孔容量が前記下限未満では、細孔内に吸着可能なナノ粒子や化合物の量が不十分となる傾向にある。このような細孔容積は、窒素吸脱着等温線からt-プロット検定により算出することができる。

20

【0046】

また、このようなメソポーラスシリカナノ粒子としては、シリカ骨格の密度を $2\text{ g}/\text{cm}^3$ （シリカ骨格が占める体積を $0.5\text{ cm}^3/\text{g}$ ）と仮定した場合における空隙率が20～75%であることが好ましく、40～65%であることがより好ましい。このような空隙率が前記下限未満では細孔の内部や表面を物性制御に活用できなくなる傾向にあり、他方、前記上限を超えると粒子の力学的強度が低下することで用途が限定される傾向にある。

【実施例】

30

【0047】

以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0048】

まず、各実施例で得られた粒子の特性の評価方法について説明する。

【0049】

＜粒子の平均粒子径および標準偏差の測定＞

各実施例で得られた粒子の平均粒子径および標準偏差は、走査型電子顕微鏡（SEM）観察により測定した。なお、このような測定には、走査型電子顕微鏡（SEM）としてHITACHI社製の商品名「SU3500」を用いた。また、このような測定に際しては、各実施例で得られた粒子の走査型電子顕微鏡（SEM）像（観察像）から、任意（ランダム）に200個の粒子を選択し、該200個の粒子の粒子径（直径）を測定することで、ナノ粒子の平均粒子径および粒子径の標準偏差を求めた。なお、選択された粒子が真の球体ではない場合には、粒子の最小の外接円の直径と、粒子の最大の外接円の直径との平均値を、各粒子の「粒子径」として採用する。

40

【0050】

＜比表面積の測定＞

各実施例で得られた粒子の比表面積は、以下のようにして測定した。まず、カンタクローム（Quantachrome）社製のガス吸着量測定装置（商品名「Autosorb-1」）を用いて窒素吸脱着等温線を測定した。なお、このような窒素吸脱着等温線は

50

、液体窒素温度（ -196°C ）でガス吸着法（定容量法を採用）により窒素ガスの吸着量を求めることにより測定した（以下の平均細孔径等の各特性の測定時においても、窒素吸脱着等温線としては、かかる方法により測定された窒素吸脱着等温線を利用した。）。そして、得られた窒素吸脱着等温線から、相対圧 $0.05\sim 0.2$ の範囲の吸着等温線を利用して、BET（Brunauer-Emmett-Teller）法により比表面積を求めた。

【0051】

＜細孔直径の測定＞

各実施例で得られた粒子の細孔直径は、以下のようにして求めた。すなわち、上述のようにして測定された窒素吸脱着等温線から、窒素の吸着等温線を用いて密度汎関数法（平衡吸着モデルに基づく密度汎関数法）により細孔径分布曲線を求め、細孔径分布曲線の最大ピークにおける細孔径（細孔直径）を、各実施例で得られた粒子の細孔直径として測定することにより求めた。

【0052】

＜細孔容量および空隙率の測定＞

各実施例で得られた粒子の細孔容量は、以下のようにして求めた。すなわち、先ず、上述のようにして測定された窒素吸脱着等温線から、相対圧 $0.6\sim 0.8$ の範囲の吸着等温線を利用して、t-プロット法により算出することにより、各実施例で得られた粒子の細孔容量を求めた。また、上述のようにして求めた細孔容量の値から、シリカ骨格の密度を 2 g/cm^3 （すなわちシリカ骨格が占める体積を $0.5\text{ cm}^3/\text{g}$ ）とした場合の各粒子の空隙率（粒子間の空隙は含めない。なお、かかる空隙率はメソポーラス構造に由来した空隙率となる。）を算出して、空隙率を求めた。

【0053】

（実施例1）

100mLナスフラスコに、攪拌子（直径7mm、長さ20mm：なお、以下の各実施例においては同様のサイズの攪拌子を利用した。）、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド（界面活性剤）を10質量%の割合で含有する水溶液（60mL）および加水分解触媒としてのトリエタノールアミン（0.18g）を添加して、界面活性剤と加水分解触媒とを含む水溶液を得た。次いで、該水溶液を 50°C に加熱した後、水溶液の温度を 50°C に維持できるように加温しながら、該水溶液の水面上に、テトラプロポキシシラン（4mL：東京化成工業社製の商品名「Tetrapropyl Orthosilicate」、純度98質量%の原液（有機溶媒の含有量0質量%）を有機溶媒で希釈することなく、そのまま利用した。なお、後述の実施例3～6および8～10においても同様のテトラプロポキシシランを使用した。）を、エマルジョンが生成しないようにゆっくりと添加して浮かべた後（ゆっくりと展開した後）、 50°C の温度条件を維持しながらマグネチックスターラーを用いて150rpmの速さで10時間攪拌して、水溶液中にナノ粒子を形成せしめた。なお、このような攪拌中、前記水溶液の水面上にテトラプロポキシシランが浮かんだ状態は維持された。

【0054】

このようにして生成されたナノ粒子を遠心分離（4000rpm、1時間）により回収した。その後、エタノールと濃塩酸の混合液（[エタノール]／[濃塩酸]の体積比が200／1）60mL中に再分散させ、遠心分離で回収する操作を2回繰り返して施した（界面活性剤の除去処理）。次いで、遠心分離後のナノ粒子をエタノール10mLに分散させて、最終的に分散液（溶媒：エタノール）としてナノ粒子を回収した。なお、得られたナノ粒子の総量は0.44gであった。

【0055】

このようにして得られた分散液中のナノ粒子を走査型電子顕微鏡（SEM）により観測して、平均粒子径及び標準偏差を求めた。このようなナノ粒子の走査型電子顕微鏡写真を図2に示す。このような走査型電子顕微鏡（SEM）による測定の結果、得られたナノ粒子の平均粒子径は89nmであり、また、粒子径の標準偏差は9.9nmであることが確

認められた。また、図2に示す走査型電子顕微鏡写真からも明らかなように、走査型電子顕微鏡（SEM）による測定の結果、得られた粒子は球状のものであることも確認された。

【0056】

また、前記分散液中のナノ粒子を、エタノール分散媒を加熱留去することで回収し、乾燥させた後、窒素吸脱着等温線を求めた。得られた窒素吸脱着等温線を図3に示す。図3に示す結果からも明らかなように、窒素吸脱着等温線においてIV型のヒステリシスが確認された。また、前記窒素吸脱着等温線から、ナノ粒子のBET比表面積は $974\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔直径が 4.3 nm 、細孔容量が $0.63\text{ cm}^3/\text{g}$ 、空隙率が 56% であることが確認された。このような結果と用いた原料の種類等から、得られた粒子はメソポーラスシリカナノ粒子であることが確認された。

10

【0057】

（実施例2）

100mLナスフラスコに、攪拌子、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド（界面活性剤）を10質量%の割合で含有する水溶液（60mL）および加水分解触媒としてのトリエタノールアミン（ 0.18 g ）を添加して、界面活性剤と加水分解触媒とを含む水溶液を得た。次いで、該水溶液を 80°C に加熱した後、水溶液の温度を 80°C に維持できるように加温しながら、該水溶液の水面上に、テトライソプロポキシシラン（4mL：東京化成工業社製の商品名「Tetra isopropyl Orthosilicate」、純度99質量%の原液（有機溶媒の含有量0質量%）を有機溶媒で希釈することなく、そのまま利用した。）をエマルジョンが生成しないようにゆっくりと添加して浮かべた後（ゆっくりと展開した後）、 80°C の温度条件を維持しながらマグネチックスターラーを用いて150rpmの速さで10時間攪拌して、水溶液中にナノ粒子を形成せしめた。なお、このような攪拌中、前記水溶液の水面上にテトラプロポキシシランが浮かんた状態は維持された。

20

【0058】

このようにして生成されたナノ粒子を遠心分離（4000rpm、1時間）により回収した。その後、エタノールと濃塩酸の混合液（[エタノール]／[濃塩酸]の体積比が200／1）60mL中に再分散させ、遠心分離で回収する操作を2回繰り返して施した（界面活性剤の除去処理）。次いで、遠心分離後のナノ粒子をエタノール10mLに分散させて、最終的に分散液（溶媒：エタノール）としてナノ粒子を回収した。なお、得られたナノ粒子の総量は 0.11 g であった。

30

【0059】

このようにして得られた分散液中のナノ粒子を走査型電子顕微鏡（SEM）により観測して、平均粒子径及び標準偏差を求めた。このようなナノ粒子の走査型電子顕微鏡写真を図4に示す。このような走査型電子顕微鏡（SEM）による測定の結果、得られたナノ粒子の平均粒子径は 137 nm であり、かつ、粒子径の標準偏差は 28.3 nm であることが確認された。また、図4に示す走査型電子顕微鏡写真からも明らかなように、走査型電子顕微鏡（SEM）による測定の結果、得られた粒子は球状のものであることも確認された。

【0060】

また、前記分散液中のナノ粒子を、エタノール分散媒を加熱留去することで回収し、乾燥させた後、窒素吸脱着等温線を求めた。得られた窒素吸脱着等温線を図5に示す。図5に示す結果からも明らかなように、窒素吸脱着等温線においてIV型のヒステリシスが確認された。また、前記窒素吸脱着等温線から、ナノ粒子のBET比表面積が $1053\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔直径が 5.1 nm 、細孔容量が $0.97\text{ cm}^3/\text{g}$ 、空隙率が 66% であることが確認された。このような結果と用いた原料の種類等から、得られた粒子はメソポーラスシリカナノ粒子であることが確認された。

40

【0061】

（実施例3）

100mLナスフラスコに、攪拌子、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド（

50

界面活性剤)を10質量%の割合で含有する水溶液(60 mL)および加水分解触媒としてのトリエタノールアミン(0.18 g)を添加して、界面活性剤と加水分解触媒とを含む水溶液を得た。次いで、室温(25℃)条件下において、該水溶液の水面上に、テトラプロポキシシラン(4 mL)をエマルジョンが生成しないようにゆっくりと添加して浮かべた後(ゆっくりと展開した後)、室温(25℃)条件のままで、マグネチックスターラーを用いて150 rpmの速さで48時間攪拌して、水溶液中にナノ粒子を形成せしめた。なお、このような攪拌中、前記水溶液の水面上にテトラプロポキシシランが浮かんた状態は維持された。

【0062】

このようにして生成されたナノ粒子を遠心分離(4000 rpm、1時間)により回収した。その後、エタノールと濃塩酸の混合液([エタノール]/[濃塩酸]の体積比が200/1)60 mL中に再分散させ、遠心分離で回収する操作を2回繰り返して施した(界面活性剤の除去処理)。次いで、遠心分離後のナノ粒子をエタノール10 mLに分散させて、最終的に分散液(溶媒:エタノール)としてナノ粒子を回収した。なお、得られたナノ粒子の総量は0.11 gであった。

【0063】

このようにして得られた分散液中のナノ粒子を走査型電子顕微鏡(SEM)により観測して、平均粒子径及び標準偏差を求めた。このようなナノ粒子の走査型電子顕微鏡写真を図6に示す。このような走査型電子顕微鏡(SEM)による測定の結果、得られたナノ粒子の平均粒子径は52 nmであり、かつ、粒子径の標準偏差は8.2 nmであることが確認された。また、図6に示す走査型電子顕微鏡写真からも明らかなように、走査型電子顕微鏡(SEM)による測定の結果、得られた粒子は球状のものであることも確認された。

【0064】

また、前記分散液中のナノ粒子を、エタノール分散媒を加熱留去することで回収し、乾燥させた後、窒素吸脱着等温線を求めた。得られた窒素吸脱着等温線を図7に示す。図7に示す結果からも明らかなように、窒素吸脱着等温線においてIV型のヒステリシスが確認された。また、前記窒素吸脱着等温線から、ナノ粒子のBET比表面積が1482 m²/g、細孔直径が4.3 nm、細孔容量が0.82 cm³/g、空隙率が62%であることが確認された。このような結果と用いた原料の種類等から、得られた粒子はメソポーラスシリカナノ粒子であることが確認された。

【0065】

(実施例4)

100 mLナスフラスコに、攪拌子、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド(界面活性剤)を10質量%の割合で含有する水溶液(60 mL)および加水分解触媒としてのトリエタノールアミン(0.18 g)を添加して、界面活性剤と加水分解触媒とを含む水溶液を得た。次いで、該水溶液を50℃に加熱した後、水溶液の温度を50℃に維持できるように加温しながら、該水溶液の水面上に、テトラプロポキシシラン(8 mL)をエマルジョンが生成しないようにゆっくりと添加して浮かべた後(ゆっくりと展開した後)、50℃の温度条件を維持しながらマグネチックスターラーを用いて150 rpmの速さで5時間攪拌して、水溶液中にナノ粒子を形成せしめた。なお、このような攪拌中、前記水溶液の水面上にテトラプロポキシシランが浮かんた状態は維持された。

【0066】

このようにして生成されたナノ粒子を遠心分離(4000 rpm、1時間)により回収した。その後、エタノールと濃塩酸の混合液([エタノール]/[濃塩酸]の体積比が200/1)60 mL中に再分散させ、遠心分離で回収する操作を2回繰り返して施した(界面活性剤の除去処理)。次いで、遠心分離後のナノ粒子をエタノール10 mLに分散させて、最終的に、分散液(溶媒:エタノール)としてナノ粒子を回収した。なお、得られたナノ粒子の総量は0.14 gであった。

【0067】

このようにして得られた分散液中のナノ粒子を走査型電子顕微鏡(SEM)により観測

10

20

30

40

50

して、平均粒子径及び標準偏差を求めた。このようなナノ粒子の走査型電子顕微鏡写真を図8に示す。このような走査型電子顕微鏡（SEM）による測定の結果、得られたナノ粒子の平均粒子径は64 nmであり、また、粒子径の標準偏差は8.7 nmであることが確認された。また、図8に示す走査型電子顕微鏡写真からも明らかなように、走査型電子顕微鏡（SEM）による測定の結果、得られた粒子は球状のものであることも確認された。

【0068】

また、前記分散液中のナノ粒子を、エタノール分散媒を加熱留去することで回収し、乾燥させた後、窒素吸脱着等温線を求めた。得られた窒素吸脱着等温線を図9に示す。図9に示す結果からも明らかなように、窒素吸脱着等温線においてIV型のヒステリシスが確認された。また、前記窒素吸脱着等温線から、ナノ粒子のBET比表面積は $935\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔直径が4.3 nm、細孔容量が $0.57\text{ cm}^3/\text{g}$ 、空隙率が53%であることが確認された。このような結果と用いた原料の種類等から、得られた粒子はメソポーラスシリカナノ粒子であることが確認された。

【0069】

（実施例5）

水溶液を攪拌する時間を5時間から10時間に変更した以外は実施例4と同様にして、分散液（溶媒：エタノール）としてナノ粒子を回収し、ナノ粒子を得た。なお、得られたナノ粒子の総量は0.29 gであった。

【0070】

このようにして得られた分散液中のナノ粒子を走査型電子顕微鏡（SEM）により観測して、平均粒子径及び標準偏差を求めた。このようなナノ粒子の走査型電子顕微鏡写真を図10に示す。このような走査型電子顕微鏡（SEM）による測定の結果、得られたナノ粒子の平均粒子径は89 nmであり、また、粒子径の標準偏差は7.0 nmであることが確認された。また、図10に示す走査型電子顕微鏡写真からも明らかなように、走査型電子顕微鏡（SEM）による測定の結果、得られた粒子は球状のものであることも確認された。

【0071】

また、前記分散液中のナノ粒子を、エタノール分散媒を加熱留去することで回収し、乾燥させた後、窒素吸脱着等温線を求めた。得られた窒素吸脱着等温線を図11に示す。図11に示す結果からも明らかなように、窒素吸脱着等温線においてIV型のヒステリシスが確認された。また、前記窒素吸脱着等温線から、ナノ粒子のBET比表面積は $1023\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔直径が4.3 nm、細孔容量が $0.68\text{ cm}^3/\text{g}$ 、空隙率が58%であることが確認された。このような結果と用いた原料の種類等から、得られた粒子はメソポーラスシリカナノ粒子であることが確認された。

【0072】

（実施例6）

水溶液を攪拌する時間を5時間から24時間に変更した以外は実施例4と同様にして、分散液（溶媒：エタノール）としてナノ粒子を回収し、ナノ粒子を得た。なお、得られたナノ粒子の総量は0.78 gであった。

【0073】

このようにして得られた分散液中のナノ粒子を走査型電子顕微鏡（SEM）により観測して、平均粒子径及び標準偏差を求めた。このようなナノ粒子の走査型電子顕微鏡写真を図12に示す。このような走査型電子顕微鏡（SEM）による測定の結果、得られたナノ粒子の平均粒子径は115 nmであり、また、粒子径の標準偏差は10.4 nmであることが確認された。また、図12に示す走査型電子顕微鏡写真からも明らかなように、走査型電子顕微鏡（SEM）による測定の結果、得られた粒子は球状のものであることも確認された。

【0074】

また、前記分散液中のナノ粒子を、エタノール分散媒を加熱留去することで回収し、乾燥させた後、窒素吸脱着等温線を求めた。得られた窒素吸脱着等温線を図13に示す。図

10

20

30

40

50

13に示す結果からも明らかなように、窒素吸脱着等温線においてI V型のヒステリシスが確認された。また、前記窒素吸脱着等温線から、ナノ粒子のBET比表面積は $829\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔直径が 4.3 nm 、細孔容量が $0.52\text{ cm}^3/\text{g}$ 、空隙率が 51% であることが確認された。このような結果と用いた原料の種類等から、得られた粒子はメソポーラスシリカナノ粒子であることが確認された。

【0075】

(実施例7)

テトラプロポキシシラン(4 mL)を用いる代わりにテトラエトキシシラン(4 mL：東京化成工業社製の商品名「Tetraethyl Orthosilicate」、純度96質量%の原液(有機溶媒の含有量0質量%)を有機溶媒で希釈することなく、そのまま利用した。)を用いた以外は実施例1と同様にして、分散液(溶媒：エタノール)としてナノ粒子を回収し、ナノ粒子を得た。なお、得られたナノ粒子の総量は 0.99 g であった。

10

【0076】

このようにして得られた分散液中のナノ粒子を走査型電子顕微鏡(SEM)により観測して、平均粒子径及び標準偏差を求めた。このようなナノ粒子の走査型電子顕微鏡写真を図14に示す。このような走査型電子顕微鏡(SEM)による測定の結果、得られたナノ粒子の平均粒子径は 90 nm であり、また、粒子径の標準偏差は 10.7 nm であることが確認された。また、図14に示す走査型電子顕微鏡写真からも明らかなように、走査型電子顕微鏡(SEM)による測定の結果、得られた粒子は球状のものであることも確認された。

20

【0077】

また、前記分散液中のナノ粒子を、エタノール分散媒を加熱留去することで回収し、乾燥させた後、窒素吸脱着等温線を求めた。得られた窒素吸脱着等温線を図15に示す。図15に示す結果からも明らかなように、窒素吸脱着等温線においてI V型のヒステリシスが確認された。また、前記窒素吸脱着等温線から、ナノ粒子のBET比表面積は $449\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔直径が 3.5 nm 、細孔容量が $0.21\text{ cm}^3/\text{g}$ 、空隙率が 29% であることが確認された。このような結果と用いた原料の種類等から、得られた粒子はメソポーラスシリカナノ粒子であることが確認された。

【0078】

30

(実施例8)

ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド(界面活性剤)を10質量%の割合で含有する水溶液の使用量を 60 mL から 20 mL に変更した以外は実施例4と同様にして、分散液(溶媒：エタノール)としてナノ粒子を回収し、ナノ粒子を得た。なお、得られたナノ粒子の総量は 0.15 g であった。

【0079】

このようにして得られた分散液中のナノ粒子を走査型電子顕微鏡(SEM)により観測して、平均粒子径及び標準偏差を求めた。このようなナノ粒子の走査型電子顕微鏡写真を図16に示す。このような走査型電子顕微鏡(SEM)による測定の結果、得られたナノ粒子の平均粒子径は 91 nm であり、また、粒子径の標準偏差は 9.4 nm であることが確認された。また、図16に示す走査型電子顕微鏡写真からも明らかなように、走査型電子顕微鏡(SEM)による測定の結果、得られた粒子は球状のものであることも確認された。

40

【0080】

また、前記分散液中のナノ粒子を、エタノール分散媒を加熱留去することで回収し、乾燥させた後、窒素吸脱着等温線を求めた。得られた窒素吸脱着等温線を図17に示す。図17に示す結果からも明らかなように、窒素吸脱着等温線においてI V型のヒステリシスが確認された。また、前記窒素吸脱着等温線から、ナノ粒子のBET比表面積は $1322\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔直径が 4.3 nm 、細孔容量が $0.91\text{ cm}^3/\text{g}$ 、空隙率が 65% であることが確認された。このような結果と用いた原料の種類等から、得られた粒子はメソポー

50

ラスシリカナノ粒子であることが確認された。

【0081】

（実施例9）

ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド（界面活性剤）を10質量%の割合で含有する水溶液の使用量を60mLから20mLに変更した以外は実施例5と同様にして、分散液（溶媒：エタノール）としてナノ粒子を回収し、ナノ粒子を得た。なお、得られたナノ粒子の総量は0.39gであった。

【0082】

このようにして得られた分散液中のナノ粒子を走査型電子顕微鏡（SEM）により観測して、平均粒子径及び標準偏差を求めた。このようなナノ粒子の走査型電子顕微鏡写真を図18に示す。このような走査型電子顕微鏡（SEM）による測定の結果、得られたナノ粒子の平均粒子径は126nmであり、また、粒子径の標準偏差は10.2nmであることが確認された。また、図18に示す走査型電子顕微鏡写真からも明らかなように、走査型電子顕微鏡（SEM）による測定の結果、得られた粒子は球状のものであることも確認された。

10

【0083】

また、前記分散液中のナノ粒子を、エタノール分散媒を加熱留去することで回収し、乾燥させた後、窒素吸脱着等温線を求めた。得られた窒素吸脱着等温線を図19に示す。図19に示す結果からも明らかなように、窒素吸脱着等温線においてIV型のヒステリシスが確認された。また、前記窒素吸脱着等温線から、ナノ粒子のBET比表面積は $943\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔直径が4.3nm、細孔容量が $0.66\text{ cm}^3/\text{g}$ 、空隙率が57%であることが確認された。このような結果と用いた原料の種類等から、得られた粒子はメソポーラスシリカナノ粒子であることが確認された。

20

【0084】

（実施例10）

60mLの円筒型サンプル瓶（直径35mm）に、攪拌子、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド（界面活性剤）を20質量%の割合で含有する水溶液（10mL）および加水分解触媒としてのトリエタノールアミン（0.10g）を添加して、界面活性剤と加水分解触媒とを含む水溶液を得た。次いで、該水溶液を50℃に加熱した後、水溶液の温度を50℃に維持できるように加温しながら、水面上にテトラプロポキシシラン（8mL）をエマルジョンが生成しないようにゆっくりと添加して浮かべた後（ゆっくりと展開した後）、50℃の温度条件のまま、マグネチックスターラーを用いて150rpmの速さで10時間攪拌して、水溶液中にナノ粒子を形成せしめた。なお、このような攪拌中、前記水溶液の水面上にテトラプロポキシシランが浮かんだ状態は維持された。

30

【0085】

このようにして生成されたナノ粒子を遠心分離（4000rpm、1時間）により回収した。その後、エタノールと濃塩酸の混合液（[エタノール]／[濃塩酸]の体積比が200／1）60mL中に再分散させ、遠心分離で回収する操作を2回繰り返して施した（界面活性剤の除去処理）。次いで、遠心分離後のナノ粒子をエタノール10mLに分散させて、最終的に分散液（溶媒：エタノール）としてナノ粒子を回収した。なお、得られたナノ粒子の総量は0.17gであった。

40

【0086】

このようにして得られた分散液中のナノ粒子を走査型電子顕微鏡（SEM）により観測して、平均粒子径及び標準偏差を求めた。このようなナノ粒子の走査型電子顕微鏡写真を図20に示す。このような走査型電子顕微鏡（SEM）による測定の結果、得られたナノ粒子の平均粒子径は178nmであり、また、粒子径の標準偏差は15.0nmであることが確認された。また、図20に示す走査型電子顕微鏡写真からも明らかなように、走査型電子顕微鏡（SEM）による測定の結果、得られた粒子は球状のものであることも確認された。

【0087】

50

また、前記分散液中のナノ粒子を、エタノール分散媒を加熱留去することで回収し、乾燥させた後、窒素吸脱着等温線を求めた。得られた窒素吸脱着等温線を図 2 1 に示す。図 2 1 に示す結果からも明らかなように、窒素吸脱着等温線において I V 型のヒステリシスが確認された。また、前記窒素吸脱着等温線から、ナノ粒子の B E T 比表面積は $1145 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔直径が 4.0 nm 、細孔容量が $0.79 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、空隙率が 61% であることが確認された。このような結果と用いた原料の種類等から、得られた粒子はメソポーラスシリカナノ粒子であることが確認された。

【0088】

〔実施例 1 ～ 10 で得られた各ナノ粒子について〕

各実施例で得られたナノ粒子の特性等を表 1 に示す。なお、表 1 中、T P O S はテトラプロポキシシランを示し、T I P O S はテトライソプロポキシシランを示し、T E O S はテトラエトキシシランを示す。また、実施例 4 ～ 6 で得られたナノ粒子の粒子直径と反応時間との関係を示すグラフを図 2 2 に示す。

【0089】

【表 1】

	製造条件					ナノ粒子の特性					
	シリカ原料	触媒混合前 の水溶液 の使用量	触媒混合前 の水溶液中の 界面活性剤 の濃度	攪拌時の 温度条件	攪拌 時間	細孔直径 (nm)	比表面積 (m^2/g)	細孔容量 (cm^3/g)	空隙率 (%)	平均粒子径 (nm)	粒子径の 標準偏差 (nm)
実施例1	TPOS(4mL)	60mL	10質量%	50℃	10h	4.3	974	0.63	56	89	9.9
実施例2	TIPOS(4mL)	60mL	10質量%	80℃	10h	5.1	1053	0.97	66	137	28.3
実施例3	TPOS(4mL)	60mL	10質量%	25℃	48h	4.3	1482	0.82	62	52	8.2
実施例4	TPOS(8mL)	60mL	10質量%	50℃	5h	4.3	935	0.57	53	64	8.7
実施例5	TPOS(8mL)	60mL	10質量%	50℃	10h	4.3	1023	0.68	58	89	7.0
実施例6	TPOS(8mL)	60mL	10質量%	50℃	24h	4.3	829	0.52	51	115	10.4
実施例7	TEOS(4mL)	60mL	10質量%	50℃	10h	3.5	449	0.21	29	90	10.7
実施例8	TPOS(8mL)	20mL	10質量%	50℃	5h	4.3	1322	0.91	65	91	9.4
実施例9	TPOS(8mL)	20mL	10質量%	50℃	10h	4.3	943	0.66	57	126	10.2
実施例10	TPOS(8mL)	10mL	20質量%	50℃	10h	4.0	1145	0.79	61	178	15.0

表 1 に示す結果からも明らかなように、本発明のメソポーラスシリカナノ粒子の製造方法（実施例 1 ～ 10）においては、いずれも有機溶媒を利用することなくメソポーラスシリカナノ粒子を製造できることが確認された。

【0091】

また、表 1 の記載からも明らかなように、実施例 1 と実施例 3 とを比較すると、攪拌時の温度条件（反応温度）と攪拌時間（反応時間）が異なるが、反応温度を 50℃とした場合（実施例 1）には、室温で反応させた場合（実施例 3）と比較して、より効率よく粒子を成長させることが可能であることが確認された。さらに、表 1 の記載からも明らかなように、実施例 1 と実施例 5 とを比較すると用いたテトラプロポキシシランの量が異なっているが、実施例 1 と実施例 5 とにおいて得られたナノ粒子の構造特性を対比すると、ほぼ同等のものとなっていることが明らかであり、本発明のように、水面に無希釈のシラン原料（無希釈のテトラプロポキシシラン）を浮かべた状態で（展開した状態で）反応させる場合には、温度や水量等の条件が一定であれば、反応速度がシラン原料の添加量にほとんど依存しないことが分かった。このような結果は、水面に無希釈のシラン原料（無希釈のテトラプロポキシシラン）を浮かべた状態で（展開した状態で）反応させる場合には、水面の面積が同じ場合、水層へのシラン原料の供給がシリカ原料の使用量によらず、ほぼ一定となるためと考えられる。このように、温度等が一定の場合に水層へのシラン原料の供給がほぼ一定となるのは、加水分解の反応速度が水面の面積に依存するためであると推察される。

【0092】

さらに、表 1 及び図 2 2 に示す結果からも明らかなように、反応液の組成を同じにして反応時間のみを変えた実施例 4 ～ 6 について、反応時間と粒径（粒子直径）の関係を調べてプロットした結果、得られたグラフ（図 2 2）から、粒子直径を d とし、反応時間を t とすると、下記関係式：

$$d = 39.9 \times (t)^{1/3}$$

で近似できること（反応時間の $1/3$ 乗に比例する関係式でほぼ近似できること）が分かった。このような結果は、水面に無希釈のシラン原料（無希釈のテトラプロポキシシラン）を浮かべた状態で（展開した状態で）反応させる場合には、水層へのシラン原料の供給が反応時間によらず、ほぼ一定となるためと考えられる。なお、水溶液中へのシラン原料の供給がほぼ一定となるのは、加水分解の反応速度が水面の面積に依存するためであると推察される。また、このような結果から、水溶液の水面上にテトラアルコキシシランからなる無希釈のシリカ原料を浮かべて反応を進行せしめることで、反応時間を管理するのみで、メソポーラスシリカナノ粒子の粒径を精密に制御（又は予測）することが可能となることは明らかである。なお、このような結果から、水溶液の水面上にテトラアルコキシシランからなる無希釈のシリカ原料を浮かべて反応せしめることで、反応時間を管理するのみで、水溶液中において所望のメソポーラスシリカナノ粒子を合成することが可能であることから、かかる方法によれば、例えば、水溶液中のシリカ原料の濃度を管理して粒径を制御したり、pH の管理等をする必要もなく、効率よく所望の粒径のナノ粒子を製造できるものと本発明者らは推察する。

【0093】

また、表 1 に示す結果からも明らかなように、実施例 4 と実施例 8 の結果から、水溶液（水層）の量によって、同じ反応条件、反応時間であっても、形成される粒子の平均粒子径が異なり、実施例 4 で得られたナノ粒子の平均粒子径に対して、実施例 8 で得られたナノ粒子の平均粒子径は、多孔性といった特性は維持したまま、約 1.4 倍に拡張されていることが分かった。同様に、実施例 5 と実施例 9 の結果から、水溶液（水層）の量によって、同じ反応条件、反応時間であっても、形成される粒子の平均粒子径が異なり、実施例 5 で得られたナノ粒子の平均粒子径に対して、実施例 9 で得られたナノ粒子の平均粒子径は、多孔性といった特性は維持したまま、約 1.4 倍に拡張されていることが分かった。なお、実施例 8 及び 9 においては、実施例 4 及び 5 と比較すると、基本的に、水溶液中に導入されたシリカ原料（加水分解されたシリカ原料）の濃度がより高くなる条件で反応が

進行するものと考えられる。このような実施例 8 及び 9 の結果等から、本発明によれば、水溶液中に導入されるシリカ原料（加水分解されたシリカ原料）の濃度をより高い濃度として、ナノ粒子をより効率よく成長させることも可能であることが明らかとなった。

【産業上の利用可能性】

【0094】

以上説明したように、本発明によれば、有機溶媒を利用せずにメソポーラスシリカナノ粒子を製造することができ、有機溶媒の除去工程を不要とすることが可能なメソポーラスシリカナノ粒子の製造方法を提供することが可能となる。

【0095】

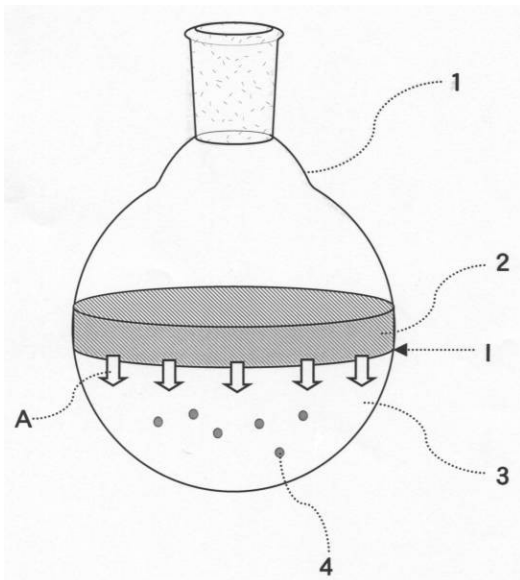
このように、本発明のメソポーラスシリカナノ粒子の製造方法は、有機溶剤を利用することなく、メソポーラスシリカナノ粒子を製造することが可能であるため、例えば、吸着剤や触媒担体などに利用するメソポーラスシリカナノ粒子を製造するための方法等として特に有用である。

【符号の説明】

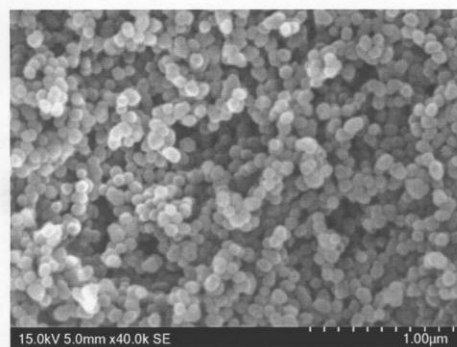
【0096】

1…反応容器、2…シリカ原料、3…水溶液、4…シリカ粒子、I…上層と下層の界面、A…上層から下層に加水分解されたシリカ原料が導入される方向。

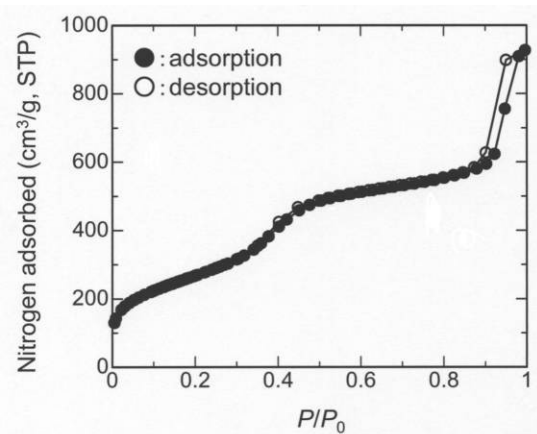
【図 1】



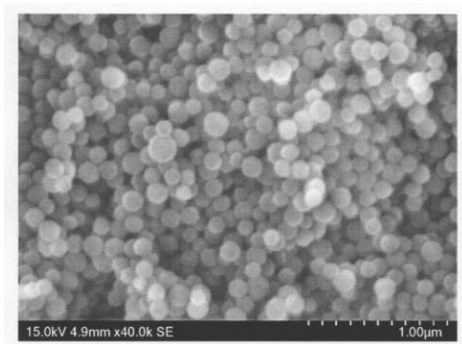
【図 2】



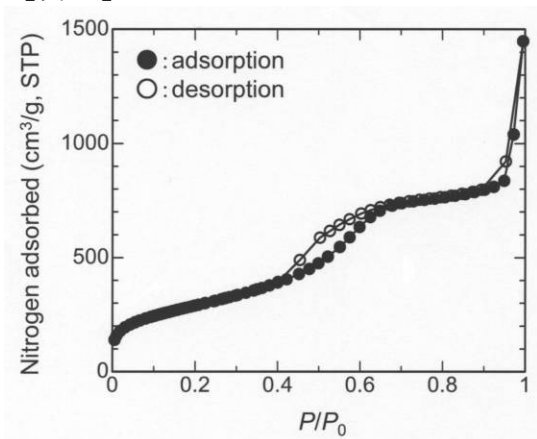
【図 3】



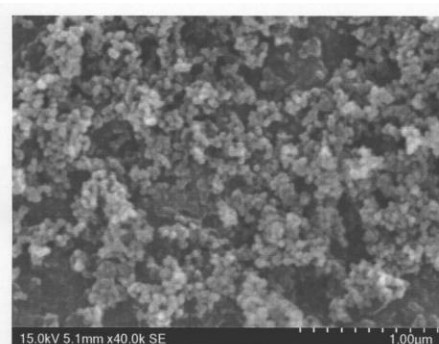
【図 4】



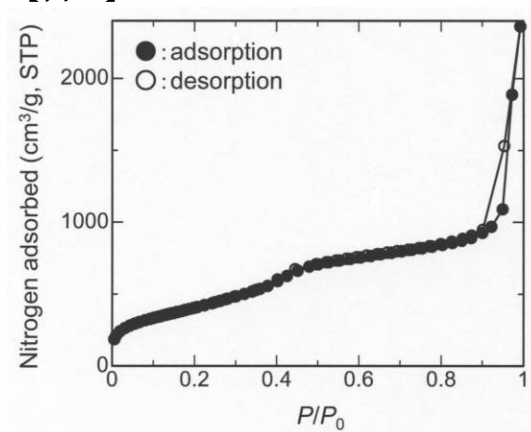
【図 5】



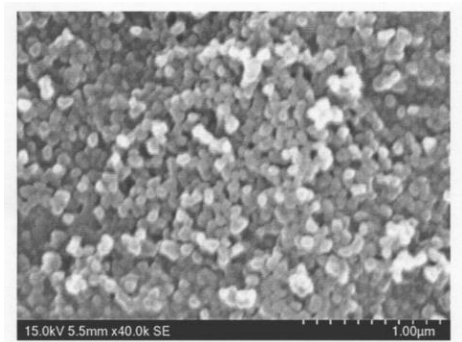
【図 6】



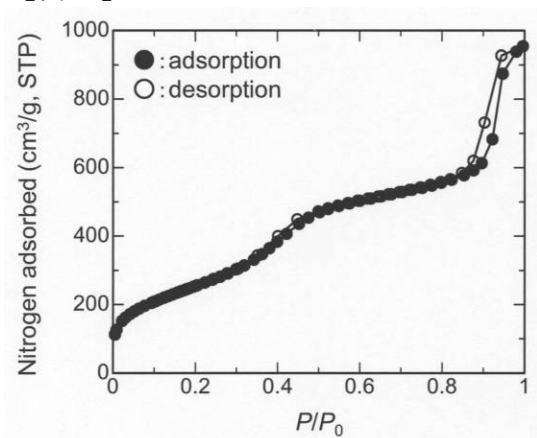
【図 7】



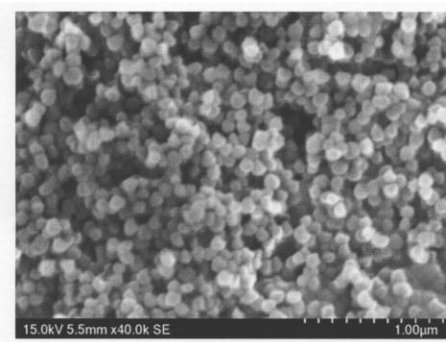
【図 8】



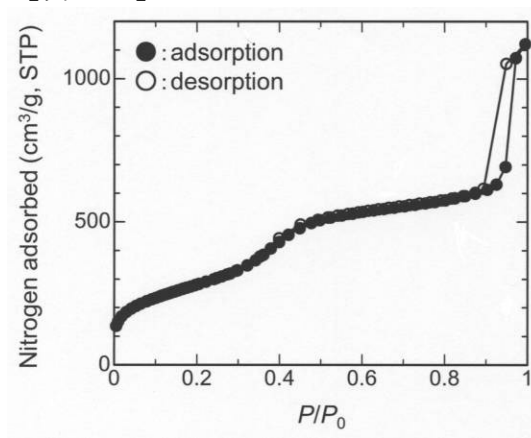
【図 9】



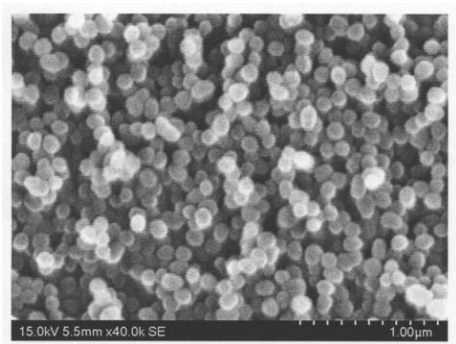
【図 10】



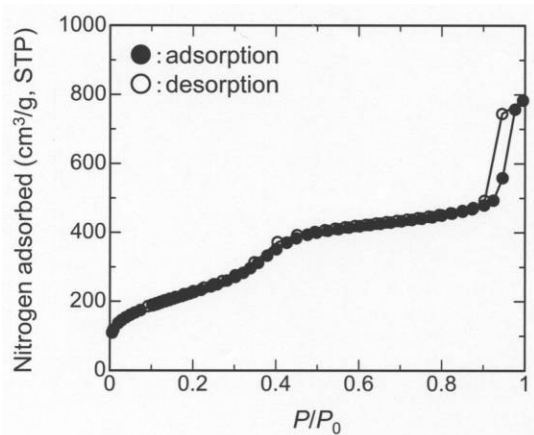
【図 11】



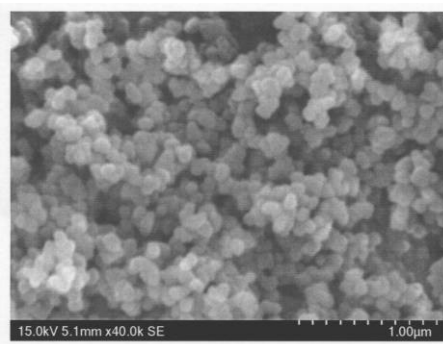
【図 1 2】



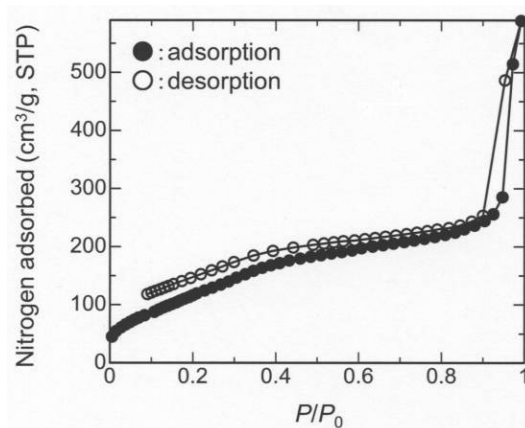
【図 1 3】



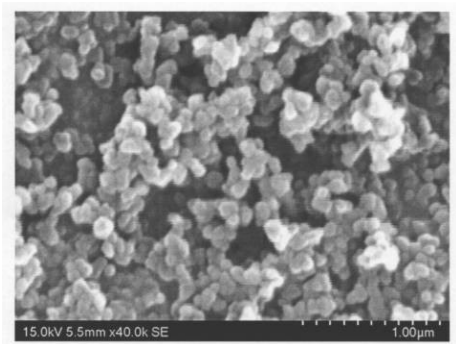
【図 1 4】



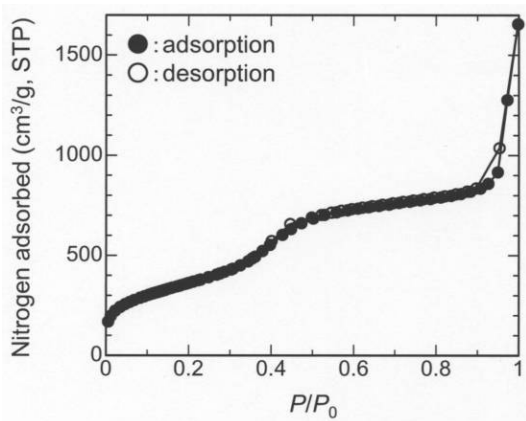
【図 1 5】



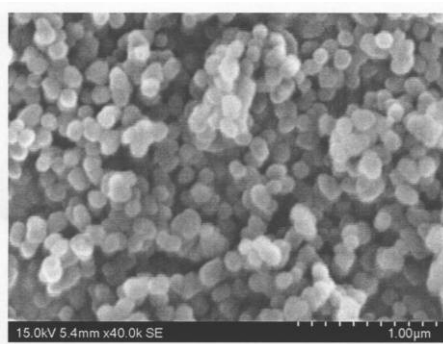
【図 1 6】



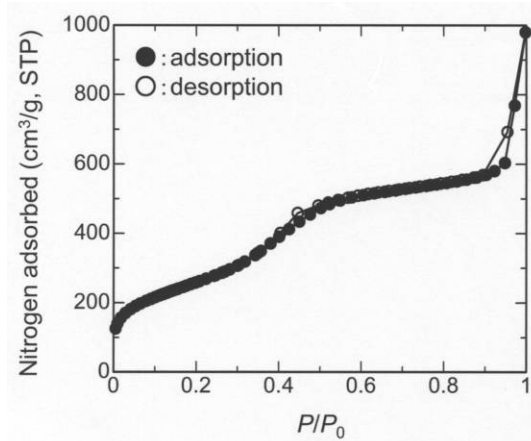
【図 1 7】



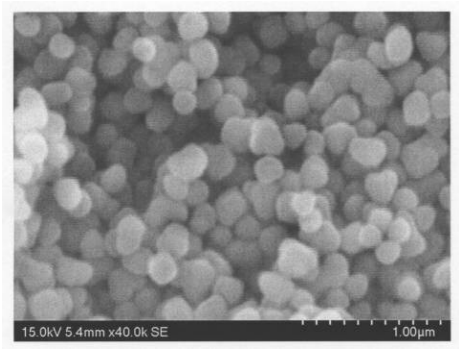
【図 1 8】



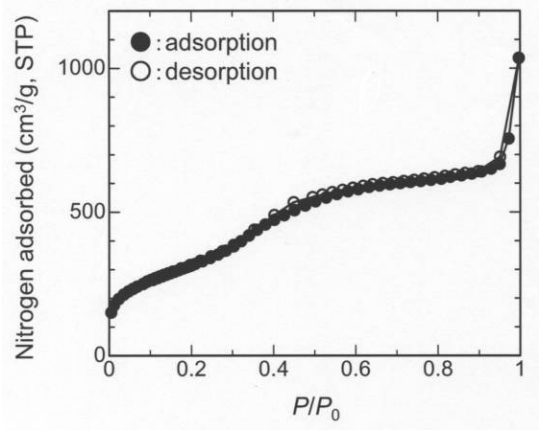
【図 1 9】



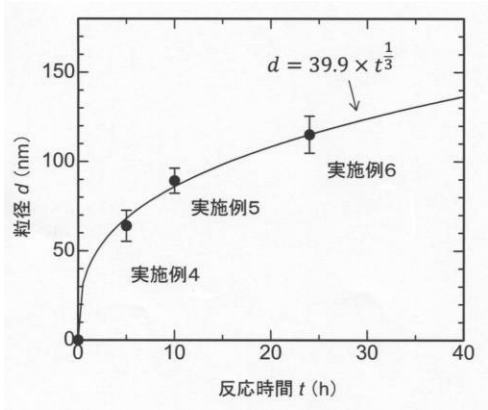
【図 2 0】



【図 2 1】



【図 2 2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G169 AA01 AA08 AA09 BA21C BD05A BD05B BE06C EA04Y EB18Y EC03Y
EC04Y EC05Y EC06Y EC07Y EC14Y FA01 FB80 FC07 ZA43A ZA43B