

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 1)

(11)特許番号

特許第3060017号  
(P3060017)

(45)発行日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(24)登録日 平成12年4月28日(2000.4.28)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

C 0 4 B 38/06

C 0 4 B 38/06

J

B 0 1 J 13/02

B 0 1 J 13/02

G

請求項の数7(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-255280

(22)出願日 平成11年9月9日(1999.9.9)

審査請求日 平成11年9月9日(1999.9.9)

(73)特許権者 391012224

名古屋大学長

愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし)

(72)発明者 高井 治

愛知県名古屋市千種区鹿子殿16-4-35

(72)発明者 杉村 博之

愛知県名古屋市北区名城3-1 名城住宅9-609

(72)発明者 穂積 篤

愛知県小牧市安田町123番地

(74)代理人 100059258

弁理士 杉村 暁秀 (外2名)

審査官 米田 健志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 中空構造を有するセラミックス多孔体の低温製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 界面活性剤の分子集合体、界面活性剤分子と所定の有機分子を共存させた集合体及び異種の界面活性剤の分子集合体から選択した集合体を鋳型として用い、該集合体とセラミック材料あるいは該セラミック材料の前駆体とを混合して無機-有機構造を有するセラミックス多孔体の前駆体を形成し、該セラミック多孔体の前駆体中の界面活性剤を光酸化により除去することで、ナノメートルスケールの細孔構造を有するセラミックス多孔体を低温で形成することを特徴とするセラミックス多孔体の製造方法。

【請求項2】 該無機-有機構造を有するセラミックス多孔体の前駆体のセラミック材料あるいは該セラミック材料の前駆体が、真空紫外光を透過する材料から選ばれたものである請求項第1項に記載の製造方法。

【請求項3】 該無機-有機構造を有するセラミックス多孔体の前駆体のセラミック材料あるいは該セラミック材料前駆体が、真空紫外光を吸収し、光触媒作用により電子を放出する材料から成る群から選ばれたものである請求項第1項に記載の製造方法。

【請求項4】 真空紫外光を照射することによって該無機-有機構造を有するセラミックス多孔体の前駆体中の界面活性剤を除去する請求項第1項に記載の製造方法。

【請求項5】 該無機-有機構造を有するセラミックス多孔体の前駆体を200 以下の雰囲気下で真空紫外光を照射することによってセラミックス多孔体の前駆体中の界面活性剤を除去する請求項第1項に記載の製造方法。

【請求項6】 該無機-有機構造を有するセラミックス多孔体の前駆体を薄膜形状に形成する請求項第1項乃至第5項のいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】 該無機-有機構造を有するセラミックス多孔体の前駆体を微粒状形状に形成する請求項第1項乃至第5項のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、界面活性剤の分子集合体、界面活性剤分子と所定の有機分子を共存させた集合体及び異種の界面活性剤の分子集合体から選択した集合体を鋳型に用い、該集合体とセラミック材料あるいは該セラミック材料の前駆体とを混合して無機-有機構造を有するセラミックス多孔体の前駆体を形成し、該セラミック多孔体の前駆体中の界面活性剤を光酸化により除去することで、ナノメートルスケールの細孔構造を有するセラミックス多孔体を低温で形成することを特徴とするセラミックス多孔体を低温で製造する技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】セラミック多孔体は、吸着や分離などの様々な分野での応用が期待されている。IUPACの分類によれば、多孔体は、細孔径が2nm以下のマイクロポラス固体、2-50 nmのメソポラスポラス固体、50nm以上のマクロポラス体に分類される。細孔径を任意にそして精巧に制御することが可能となれば、選択的な吸着・触媒材料、ハイセパレーション材料などへの応用が期待できる。

【0003】メソポラスあるいはマクロポラス材料の作製方法としては、界面活性剤の分子集合体や、界面活性剤分子と所定有機分子を共存させた集合体、あるいは異種の界面活性剤の分子集合体を鋳型として用い、該集合体とセラミック材料あるいは該セラミック材料の前駆体とを混合して無機-有機構造を有するセラミックス多孔体の前駆体を形成した後、熱や酸処理により、該前駆体中の界面活性剤を取り除く方法が提案されている。このような方法は、一般に「超分子鋳型法」と呼ばれる。例えば、小川誠「超分子鋳型法」色材、71(10)、646-655頁、1998年参照。しかしながら、加熱によって界面活性剤である有機分子を除去することは、材料内部に応力が発生する原因となるため、クラックや剥離などの不具合の原因になる。また、プラスチックなどの耐熱性に劣る材料表面にセラミックス多孔体をコーティング・形成することは困難であった。

【0004】

【本発明が解決しようとする課題】上述したように、超分子鋳型法を用いて、メソポラスあるいはマクロポラス材料を作製する場合には、熱や酸処理により、該前駆体中の有機物を取り除く工程が必須である。しかしながら、加熱による有機分子除去は、材料内部に応力を発生させ、クラックや剥離などの不具合の原因になる。また、従来技術では、プラスチックなどの耐熱性に劣る基体材料にコーティングすることは困難であった。

【0005】このような状況に鑑みて、本発明者らは鋭意研究を進めた結果、界面活性剤の分子集合体、界面活性剤分子と所定の有機分子を共存させた集合体、あるいは異種の界面活性剤の分子集合体から選択した集合体を鋳型として用い、該集合体とセラミック材料あるいは該セラミック材料の前駆体とを混合して無機-有機構造を有するセラミックス多孔体の前駆体を形成した後、真空紫外光をそれらに照射することにより、該前駆体中の界面活性剤が光酸化により除去され、無機骨格だけが残り、ナノメートルスケールの細孔構造を有するセラミックス多孔体が低温で形成することを見いだし、この知見に基づいて本発明を完成させるに至った。

【0006】すなわち、本発明は、鋳型となる界面活性剤を、真空紫外光照射による光酸化により、二酸化炭素や水などの形で鋳型となる界面活性剤を除去し、無機骨格からなるナノメートルスケールの細孔構造を有するセラミックス多孔体の製造方法をとって、特に有効な低温製造方法を提供するものである。

【0007】

【問題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明に係るセラミックス多孔体の製造方法は、界面活性剤の分子集合体、界面活性剤分子と所定の有機分子を共存させた集合体及び異種の界面活性剤の分子集合体から選択した集合体を鋳型として用い、該集合体とセラミック材料あるいは該セラミック材料の前駆体とを混合して無機-有機構造を有するセラミックス多孔体の前駆体を形成し、該セラミック多孔体の前駆体中の界面活性剤を光酸化により除去することで、ナノメートルスケールの細孔構造を有するセラミックス多孔体を低温で形成することを特徴とする。

【0008】本発明に係るセラミックス多孔体の製造方法の好ましい実施態様としては、以下の方法がある。

(1) 該無機-有機構造を有するセラミックス多孔体の前駆体のセラミック材料あるいは該セラミック材料の前駆体が、真空紫外光を透過する材料から選ばれる。

(2) 該無機-有機構造を有するセラミックス多孔体の前駆体のセラミック材料あるいは該セラミック材料前駆体が、真空紫外光を吸収し、光触媒作用により電子を放出する材料から成る群から選ばれる。

(3) 真空紫外光を照射することによって該無機-有機構造を有するセラミックス多孔体の前駆体中の界面活性剤を除去する。

(4) 該無機-有機構造を有するセラミックス多孔体の前駆体を200 以下の雰囲気下で真空紫外光を照射することによってセラミックス多孔体の前駆体中の界面活性剤を除去する。300 以上となると、熱分解により、界面活性剤の分解が起こり、微細孔構造に乱れが生じてしまう。そこで、安全を見越して200 以下とする。

(5) 該無機-有機構造を有するセラミックス多孔体の前駆体を薄膜形状に形成する。

(6) 該無機-有機構造を有するセラミックス多孔体の前駆体を微粒状形状に形成する。

【0009】

【発明の実施の形態】次に、本発明についてさらに詳細に説明する。図1は、本発明のセラミックス多孔体の製造方法を模式的に示す。まず、界面活性剤の分子集合体、界面活性剤分子と所定の有機分子を共存させた集合体及び異種の界面活性剤の分子集合体から選択した集合体を鋳型として形成する(図1(a)の上方の多形状体参照)。集合体としては、界面活性剤のミセル等を挙げることができる。該集合体とセラミック材料あるいは該セラミック材料の前駆体(図1(a)の下方の星形状体参照)とを混合すると界面活性剤等の分子集合体の回りにセラミック材料あるいは該セラミック材料の前駆体が付着し、当該前駆体にまた界面活性剤等の分子集合体が付着し、さらにそれらの界面活性剤等の分子集合体の回りにセラミック材料あるいは該セラミック材料の前駆体が付着するという工程を繰り返して、無機-有機構造を有するセラミックス多孔体の前駆体が形成される。図1(c)参照。無機-有機構造を有するセラミックス多孔体の前駆体中の界面活性剤を光酸化により除去することで、ナノメートルスケールの細孔構造を有するセラミックス多孔体を形成する(図1(d)参照)。

【0010】本発明の無機-有機構造体有するセラミックス多孔体の前駆体において、鋳型となっている界面活性剤等の有機分子を光酸化により除去することによりナノメートルスケールの細孔構造を有するセラミックス多孔体を製造するので、本発明のセラミックス多孔体の製造方法は低温で行うことができるという点に最大の特徴を有する。

【0011】(1) 界面活性剤

本発明で使用する界面活性剤としては、例えば、アルキルトリメチルアンモニウム( $C_nH_{2n+1}N+(CH_3)_3$ ,  $n=8-18$ )、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムイオン、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジドデシルジメチルアンモニウムプロマイドなどの界面活性剤を任意に使用することができる。

【0012】(2) セラミック材料あるいは該セラミック材料の前駆体

また、無機骨格を形成するために使用するセラミック材料あるいは該セラミック材料の前駆体によって、(2-1) シリカ骨格、(2-2) チタニア骨格、(2-3) アルミナ骨格等の無機骨格が形成される。

【0013】(2-1) シリカ骨格

シリカ骨格を形成する場合は、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、テトラクロロシラン、メチルトリクロロシランなどのシリコンを含む有機試薬を任意に使用することができる。

【0014】(2-2) チタニア骨格

チタニア骨格を形成する場合は、テトライソプロポキシド、チタン $n$ -ブトキサイド、チタンクロライドトリイソプロポキシド、チタンクロライドトリイソプロポキシド、チタンジクロライドジエトキシド、チタンエトキシド、チタンイソブトキシドなどのチタンを含む有機試薬を任意に使用することができる。

【0015】(2-3) アルミナ骨格

アルミナ骨格を形成する場合には、アルミニウム(III) $n$ -ブトキサイド、アルミニウム(III) $s$ -ブトキサイド、アルミニウム(III) $t$ -ブトキサイド、アルミニウム(III)エトキシド、アルミニウム(III)イソプロポキシドなどのアルミニウムを含む有機試薬を任意に使用することができる。また、これらの無機試料を任意に混合して使用することもできる。

【0016】(3) 無機-有機構造体有するセラミックス多孔体の前駆体の製造

無機-有機構造体有するセラミックス多孔体の前駆体は、例えば薄膜形状あるいは微粒形状として製造する。

【0017】(3-2) 薄膜状セラミックス多孔体の前駆体の製造

水に塩酸を加え、次に界面活性剤等を加えることによって界面活性剤の分子集合体、界面活性剤分子と所定の有機分子を共存させた集合体あるいは異種の界面活性剤の分子集合体界面活性の集合体を形成し、次に無機原料(無機骨格を形成するために使用するセラミック材料あるいは該セラミック材料の前駆体)を加え、水溶液を得る。塩酸はこの場合、例えばSiアルコキシドをゲル化させるために用いている。次に基板を液面に浮かせて、有機-無機構造体有するセラミックス前駆体を所定の厚さで堆積させる。混合モル比は特に限定するものではないが、界面活性剤：無機原料：塩酸：水=0.05-0.16：0.05-0.15：5-9：80-120とすることができ、例えば好ましくは0.11：0.1：7：100とすることができる。特に、界面活性剤と無機原料の比は0.5~2が望ましい。

【0018】基板としては、シリコン、アルミナ、チタニア、マイカ、などの酸化物やグラファイトが望ましい。その場合、シリコン、アルミナ、チタニアの単結晶やマイカ、グラファイトのへき開面は平滑であるのでより好ましい。これらの酸化物基板は表面に活性なOH基が存在するため、基板を後述するシランカップリング剤で被覆する場合該シランカップリング剤と反応しやすいため好ましい。基板は、有機物で被覆した基板を用いるのが望ましい。被覆する有機物としては、アルキル基、パーフルオロアルキル基などを有するシランカップリング剤などが好適なものとしてあげることができる。被覆方法としては、化学蒸着法(CVD)、化学吸着法、ラングミュアプロジェクト(LB)法などを任意に使用する

ることができる。

【0019】(3-2) 微粒子状セラミックス多孔体の前駆体の製造

界面活性剤、無機原料(無機骨格を形成するために使用するセラミック材料あるいは該セラミック材料の前駆体)と塩酸、水を任意の割合で混合して上と同様に水溶液を得て、得られた水溶液を蒸発乾固してセラミックス多孔体の前駆体としての微粉末を得る。

【0020】(4) 界面活性剤の除去

次に、上記の通り、基板に堆積した、有機-無機構造体を有するセラミックス多孔体の前駆体中の界面活性剤を光酸化によって除去する。界面活性剤は、紫外線、オゾン、プラズマ等に曝して除去する。この場合、好ましくは、波長の短い真空紫外光(波長=172nmのエキシマランプ)を使用する。この場合、照射時間は1時間以上であることが望ましい。さらに、有機分子の除去をより効果的に行うために、200以下の雰囲気温度で、真空紫外光を照射することがさらに望ましい。これにより、鑄型となっている界面活性剤中のC-C、C-H等の結合が切断され、活性化された酸素とこれらが化学反応し、二酸化炭酸や水などの形となって、多孔体の前駆体中から飛散して、消失し、無機骨格のみからなる細孔構造を有するセラミックス多孔体が形成する。

【0021】図2は、本発明で用いた光照射装置の概略図である。このように、本発明によれば、簡易、クリーン、省エネルギー、低温処理が可能な光プロセスで、ナノメートルスケールの中空構造を有するセラミックス多孔体を製造することができる。

【0022】上記の光酸化処理により、鑄型となる界面活性剤分子を低温で除去できる理由は、該エキシマランプから発生する波長172nmの真空紫外光は、光子のエネルギーが強く、有機物の結合を容易に切断するという効果と、該真空紫外光が大気中で直接酸素に吸収され、励起酸素原子が有効に形成するという効果と、波長185nmの紫外線と同様にオゾンを形成し、原子状酸素を効率よく形成するという相乗効果により、切断された有機分子と非常に酸化力の強い励起酸素原子とが結合し、二酸化炭素や水のような気体が発生し、飛散除去されるために発現するものと推定される。

【0023】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、以下の実施例は本発明の好適な例を示すものであり、本発明は該実施例により何ら限定されるものではない。

【0024】(実施例1) 水、塩酸、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラエトキシシランをモル比で100:7:0.11:0.1で混合し、混合水溶液を調整し、オクタデシルトリメトキシシランを用いて、シリコン基板を150で3時間CVD処理した。次に、CVD処理したシリコン基板を該混合水溶液の液面に浮かべて、室

温で1時間放置した。このサンプルをエキシマランプ(波長:172nm)に3時間曝し、IRを測定したところ、2900cm<sup>-1</sup>付近の界面活性剤中のアルキル基に由来するC-H伸縮振動は完全に消失していることを確認した。すなわち界面活性剤としてセチルトリメチルアンモニウムクロライドは分解除去され、シラン骨格が形成されたものと考えられる。また、X線回折(XRD)により得られた細孔径は約2.98nmであった。図3に実施例1に関わるサンプルの透過IRの測定結果及び以下に述べる比較例1のサンプルの透過IRの測定結果を示す。以下に述べる比較例1の未処理の堆積基板は2900cm<sup>-1</sup>付近に、界面活性剤中のアルキル基に由来するC-H伸縮振動が確認されたが、光処理後の試料にはこの吸収は見あたらず、界面活性剤分子が消失したことが明らかとなった。

【0025】(実施例2) 実施例1で作製したサンプルを、200の雰囲気下で、エキシマランプ(波長:172nm)に2時間曝し、IRを測定したところ、2900cm<sup>-1</sup>付近の界面活性剤中のアルキル基に由来するC-H伸縮振動は完全に消失した。また、XRDにより得られた細孔径は約2.80nmであった。実施例1と実施例2から、光と熱を同時に用いると、それらの相乗効果によって、界面活性剤の分解消失するまでの時間が短くなったことが分かる。

【0026】(比較例1) 実施例1で形成した無機-界面活性剤のシリカ多孔体の前駆体を、室温で1週間放したサンプルのIRを測定したところ、2900cm<sup>-1</sup>付近に、界面活性剤中のアルキル基に由来するC-H伸縮振動が確認された。また、XRDにより得られた細孔径は約3.58nmであった。

【0027】(比較例2) 実施例1で形成した無機-界面活性剤のシリカ多孔体の前駆体を、約200に維持した電気炉中で、約1時間保持した。IRを測定したところ、2900cm<sup>-1</sup>付近に、界面活性剤中のアルキル基に由来するC-H伸縮振動が確認され、熱処理によっても界面活性剤分子が残存していることがわかった。また、XRDにより得られた細孔径は約3.35nmであった。比較例2から、200に加熱するのみでは界面活性剤の分解は進まないことがわかる。

【0028】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明は、界面活性剤の分子集合体、界面活性剤分子と所定の有機分子を共存させた集合体及び異種の界面活性剤の分子集合体から選択した集合体を細孔構造形成の鑄型として用い、該集合体とセラミック材料あるいはセラミック材料の前駆体とを混合して無機-有機構造を有するセラミックス多孔体の前駆体を形成し、該セラミックス多孔体の前駆体中の界面活性剤分子を光酸化により除去することにより、ナノメートルスケールの細孔構造を有するセラミックス多孔体を低温で形成することを特徴とする中空構造を有

するセラミックス多孔体の製造方法に係わるものであり、本発明により、1) 熱エネルギーを必要としない省エネルギープロセスが提供でき、また2) 材料内部に収縮による応力が発生しないため、得られた細孔構造を有するセラミックス多孔体にはクラックや剥離などの不具合が生じない。さらに、3) プラスチックなどの耐熱性に劣る基材材料表面に細孔構造を有するセラミックス多孔体を形成することもできる等の効果が奏される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のセラミックス多孔体の製造方法を模式的に示す。

【図2】 実施例に係わる光照射装置の概略図を示すものである。

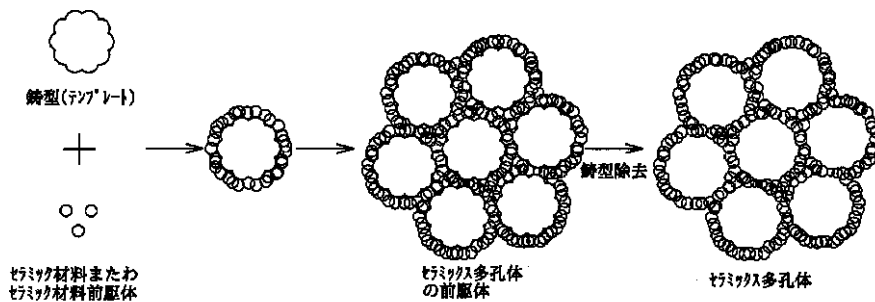
【図3】 実施例1、比較例1に係わるサンプルの透過IRを測定結果を示す。

【要約】

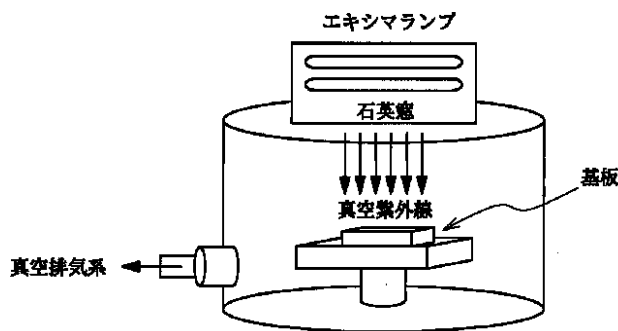
【課題】 無機骨格からなるナノメートルスケールの細孔構造を有するセラミックス多孔体を低温で製造する方法を提供する。

【解決手段】 界面活性剤の分子集合体、界面活性剤分子と所定の有機分子を共存させた集合体及び異種の界面活性剤の分子集合体から選択した集合体を鋳型として用い、該集合体とセラミック材料あるいは該セラミック材料の前駆体とを混合して無機-有機構造を有するセラミックス多孔体の前駆体を形成し、該セラミック多孔体の前駆体中の界面活性剤を光酸化により除去することで、ナノメートルスケールの細孔構造を有するセラミックス多孔体を低温で形成することを特徴とするセラミックス多孔体の製造方法。

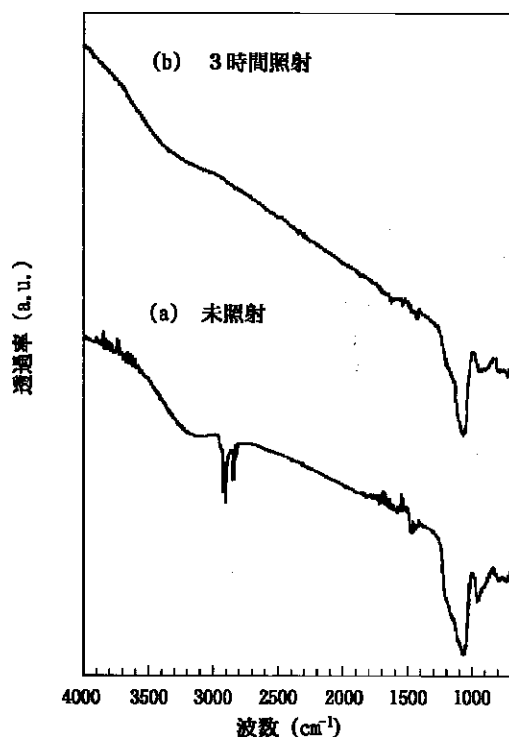
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.7, DB名)

C04B 38/00 - 38/10

C01B 37/00 - 39/54

B01J 13/02 - 13/22