

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5834066号  
(P5834066)

(45) 発行日 平成27年12月16日 (2015.12.16)

(24) 登録日 平成27年11月6日 (2015.11.6)

(51) Int. Cl.	F I
<b>CO 1 B 33/12 (2006.01)</b>	CO 1 B 33/12 C
<b>CO 1 B 37/02 (2006.01)</b>	CO 1 B 37/02

請求項の数 28 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2013-502963 (P2013-502963)	(73) 特許権者	507171683
(86) (22) 出願日	平成23年3月30日 (2011.3.30)		エフビーイノベーションズ
(65) 公表番号	特表2013-533836 (P2013-533836A)		カナダ国 エイチ9アール 3ジェイ9
(43) 公表日	平成25年8月29日 (2013.8.29)		ケベック、ボワント - クレール、ブル
(86) 国際出願番号	PCT/CA2011/000346		パール サン - ジャン、570
(87) 国際公開番号	W02011/123929	(74) 代理人	110000855
(87) 国際公開日	平成23年10月13日 (2011.10.13)		特許業務法人浅村特許事務所
審査請求日	平成26年3月25日 (2014.3.25)	(72) 発明者	マクラ克蘭、マーク、ジョン
(31) 優先権主張番号	61/322,508		カナダ国、ブリティッシュ コロンビア、
(32) 優先日	平成22年4月9日 (2010.4.9)		ヴァンクーヴァー、ウエスト テンス ア
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ヴェニュー 304-1696
		(72) 発明者	ショプソウィッツ、ケヴィン、エリック
			カナダ国、ブリティッシュ コロンビア、
			ヴァンクーヴァー、ウエスト フィフティ
			ーンズ アヴェニュー 1455-12
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キラルネマチック構造を有する無機メソ多孔質材料及びその調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

キラルネマチック秩序を有するメソ多孔質シリカ質材料を調製するプロセスであって、

a) ナノ結晶性セルロース (NCC) の水性懸濁液中で 2 超 7 以下の範囲の pH においてシリカ質前駆体を反応させてシリカ質材料と NCC の水性混合物を形成するステップ、

b) 前記混合物をキャストリングするステップ、

c) 前記キャスト混合物から水を除去して、シリカ質材料マトリックス中に、キラルネマチック組織化を有する NCC の複合体を生成させるステップ、及び

d) 前記シリカ質材料マトリックスの完全性を維持しながら前記複合体から前記 NCC を焼成により除去するステップ

を含む上記プロセス。

【請求項 2】

前記シリカ質前駆体が、加水分解可能なシリコン前駆体であり、a) における前記反応させるステップが前記 pH において前記懸濁液中で加水分解可能なシリコン前駆体を加水分解してシリカと NCC の水性混合物を形成することを含み、c) 及び d) における前記マトリックスがシリカマトリックスである、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記加水分解可能なシリコン前駆体が、テトラエチルオルトシリケート (TEOS) 又はテトラメチルオルトシリケート (TMOS) である、請求項 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

10

20

前記シリカ質前駆体が、ビス(トリエトキシシリル)メタンであり、a)における前記反応させるステップが、前記ビス(トリエトキシシリル)メタンを重合させることを含む、請求項1に記載のプロセス。

【請求項5】

b)における前記混合物の前記キャストイングするステップが、前記混合物のキャスト膜を形成することを含む、請求項1から4までのいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項6】

c)における前記除去するステップが、前記キャスト混合物から水を蒸発させて前記複合体中のキラルネマチック組織化を確立することを含む、請求項1から5までのいずれか一項に記載のプロセス。

10

【請求項7】

前記水性懸濁液が、1～10重量%のナノ結晶性セルロース(NCC)の濃度を有する、請求項1から6までのいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項8】

前記pHが、2.4～4である、請求項1から7までのいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項9】

キラルネマチック秩序を有するメソ多孔質シリカ質材料。

【請求項10】

シリカである請求項9に記載のメソ多孔質シリカ質材料。

20

【請求項11】

750～3000m<sup>2</sup>/gの範囲の表面積を有する請求項10に記載のメソ多孔質シリカ。

【請求項12】

シリカが、可逆的に水を吸収して透明且つ無色になることを特徴とする請求項10又は11に記載のメソ多孔質シリカ。

【請求項13】

キラルネマチック秩序を有するシリカ質複合体を調製するプロセスであって、

a)ナノ結晶性セルロース(NCC)の水性懸濁液中で2超7以下の範囲のpHにおいてシリカ質前駆体を反応させてシリカ質材料とNCCの水性混合物を形成するステップ、

30

b)前記混合物をキャストイングするステップ、及び

c)前記キャスト混合物から水を除去して、シリカ質材料マトリックス中に、キラルネマチック秩序を有するNCCの複合体を生成させるステップ、を含む上記プロセス。

【請求項14】

ステップa)が、前記pHにおいて加水分解可能なシリコン前駆体をナノ結晶性セルロース(NCC)の水性懸濁液中で加水分解してシリカとNCCの水性混合物を形成することを含み、ステップc)が、前記キャスト混合物から水を除去して、シリカマトリックス中に、キラルネマチック秩序を有するNCCの複合体を生成させることを含む、請求項13に記載のプロセス。

40

【請求項15】

前記加水分解可能なシリコン前駆体が、テトラエチルオルトシリケート(TEOS)又はテトラメチルオルトシリケート(TMOS)である、請求項14に記載のプロセス。

【請求項16】

前記シリカ質前駆体が、ビス(トリエトキシシリル)メタンであり、a)における前記反応させるステップが、前記ビス(トリエトキシシリル)メタンを重合させることを含む、請求項13に記載のプロセス。

【請求項17】

b)における前記混合物の前記キャストイングするステップが、前記混合物のキャスト膜を形成することを含む、請求項13から16までのいずれか一項に記載のプロセス。

50

## 【請求項 18】

c)における前記除去するステップが、前記キャスト混合物から水を蒸発させて前記複合体中のキラルネマチック秩序を確立することを含む、請求項13から17までのいずれか一項に記載のプロセス。

## 【請求項 19】

前記水性懸濁液が、1～10重量%のナノ結晶性セルロース(NCC)の濃度を有する、請求項13から18までのいずれか一項に記載のプロセス。

## 【請求項 20】

前記pHが、2.4～4である、請求項13から19までのいずれか一項に記載のプロセス。

10

## 【請求項 21】

キラルネマチック秩序でナノ結晶性セルロース(NCC)が埋め込まれているシリカ質材料のマトリックスを含むシリカ質複合体。

## 【請求項 22】

前記シリカ質材料が、シリカである、請求項21に記載のキラルネマチックシリカ質複合体。

## 【請求項 23】

キラルネマチック秩序を有するメソ多孔質無機材料を調製するプロセスであって、

a) ナノ結晶性セルロース(NCC)の水性懸濁液中で2超7以下の範囲のpHにおいて無機前駆体を反応させて無機材料とNCCの水性混合物を形成するステップ、

20

b) 前記混合物をキャストリングするステップ、

c) 前記キャスト混合物から水を除去して、無機材料マトリックス中に、キラルネマチック秩序を有するNCCの複合体を生成させるステップ、及び

d) 前記無機材料マトリックスの完全性を維持しながら前記複合体から前記NCCを焼成により除去するステップ

を含み、

前記無機材料が、ケイ素、スズ又はゲルマニウムの酸化物である、上記プロセス。

## 【請求項 24】

ケイ素、スズ又はゲルマニウムの酸化物である、キラルネマチック秩序を有するメソ多孔質無機材料。

30

## 【請求項 25】

キラルネマチック秩序を有する無機/有機複合体を調製するプロセスであって、

a) 無機前駆体を、ナノ結晶性セルロース(NCC)の水性懸濁液中で2超7以下の範囲のpHにおいて反応させて無機材料とNCCの水性混合物を形成するステップ、

b) 前記混合物をキャストリングするステップ、及び

c) 前記キャスト混合物から水を除去して無機材料マトリックス中にNCCの複合体を生成させるステップであって、前記複合体はキラルネマチック秩序を有するステップ

を含み、

前記無機材料が、ケイ素、スズ又はゲルマニウムの酸化物である、上記プロセス。

## 【請求項 26】

40

キラルネマチック秩序でナノ結晶性セルロース(NCC)が埋め込まれている無機材料のマトリックスを含み、

前記無機材料が、ケイ素、スズ又はゲルマニウムの酸化物である、無機/有機複合体。

## 【請求項 27】

自己支持膜又は自立膜の形態の請求項9から12までのいずれか一項に記載のメソ多孔質材料。

## 【請求項 28】

請求項9から12までのいずれか一項に記載のメソ多孔質材料のコーティングをその上に有する基材を含む物品。

## 【発明の詳細な説明】

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、新規なメソ多孔質材料、好ましくは、例えば、メソ多孔質構造及びテンプレート、特にセルローステンプレートのキラルネマチック秩序化から生じるキラリティーの両方を有するシリカ等の無機メソ多孔質材料に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

リオトロピック液晶のセルフアセンブリによる無機固体のテンプレート合成は、明確な多孔質構造を有する材料へのアクセスを可能にする<sup>1-10</sup>。1992年にBeckら<sup>2, 9, 10</sup>により最初に記載された液晶のテンプレート化は、2~50nmの範囲内の組織(organization)を有する組織化された周期的材料を作製する重要なアプローチとなった。一般的にはメソ多孔質固体は、液晶性のテンプレートの存在下でのシリカ前駆体(例えば、テトラエトキシシラン)の加水分解及び縮合から形成される。最初の発明ではイオン性界面活性剤が使用されたが、その後は種々の分子(例えば、非イオン性界面活性剤)及びポリマー物質がテンプレートとして使用されている。得られた材料は、直径が2~50nmの範囲の周期的な細孔を有しており(即ちメソ多孔質)、六方晶系、立方晶系、又は他の周期的構造に組織化されている。メソ多孔質シリカを利用している商品の例は、Merck製の、科学品供給会社によって販売されているChromalith(商標)である。

## 【0003】

キラリティーは、分子又は物体がその鏡像と重ね合わせることができない特性である。例えば、手は、左手は右手の鏡像であるが、それらは重ね合わせることができないのでキラルである。分子レベルにおけるキラリティーは、生物学及び薬学において基本的に重要な特有の性質を有する大きなキラル構造のアセンブリを可能にする。例えばDNA二重らせんは、キラル構造である。多孔質無機固体中にキラリティーを組み込むことは、キラル物質、立体特異的触媒、キラル認識(検出)、及びフォトニック材料を分離するために有用であり得る新たなタイプの材料を開発するための重要な試みである<sup>11-14</sup>。ごく最近になって、キラリティーは、キラル界面活性剤の使用によって六角形メソ構造中に導入された<sup>15-17</sup>。より大きい長さスケールで又はキラルネマチック秩序化によりキラリティーを与える努力は、応用の機会を有する新たな材料を開発する可能性がある。

## 【0004】

メソゲンがらせん状アセンブリに組織化しているキラルネマチック(又はコレステリック)液晶相は、コレステリル誘導体について最初に観察されたが、さまざまな分子及びポリマーについて存在することが今や知られている。キラルネマチック液晶(LC)のらせん形の組織は、らせんピッチが円偏光した光の角度に依存した選択反射のために可視光の波長近くであるとき虹色をもたらす。このため、キラルネマチックLCは、それらのフォトニック特性について幅広く研究され、偏光ミラー、反射ディスプレイ、及びレーザー等の用途に使用されている<sup>18-20</sup>。キラルネマチックはまた、らせん状ポリマーの合成等の他の応用にも有効に使われている<sup>21</sup>。自然界では、キチンの固体状態のキラルネマチックの組織が、カブトムシの外骨格の光沢のある玉虫色をもたらしている<sup>22</sup>。

## 【0005】

セルロースの安定なナノ結晶は、多量のセルロースの硫酸加水分解によって得ることができる<sup>23</sup>。水中で、ナノ結晶性セルロース(NCC)の懸濁液は、乾燥時に保存され得るキラルネマチック相に組織化し、虹色の膜をもたらす<sup>24, 25</sup>。研究者らは、そのNCCのキラルネマチック相を用いて無機材料をテンプレート化することを試みた。Mannは、NCCがテンプレートに複屈折性シリカをアルカリ性条件下で使用するができることを示したが、著者らは、その複屈折性は長距離秩序からよりも(透過電子顕微鏡(TEM)画像はネマチック秩序化の可能性を示唆したが)ストレス誘導性の欠陥から起こり得ると結論付けた<sup>26</sup>。小さいサンプルサイズのために長距離らせん秩序は観察されず、多孔性は測定されなかった。テンプレートとしてヒドロキシプロピルセルロースのキラ

ルネマチック相を使用して、Antoniettiは、大きな表面積の多孔質シリカを得た<sup>27</sup>。キラルネマチックな組織はその複合材料中に存在したが、長距離キラル秩序化のはっきりとした証拠は純粋なシリカレプリカ中には存在しなかった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、多孔性の固体状態のキラルネマチック構造を提供することを目的とする。

【0007】

本発明はまた、キラリティーを決める除去可能なテンプレート有し、それによってそのテンプレートを除去してキラル構造を残すことによって多孔性が導入される、中間体構造物を提供することを目的とする。

10

【0008】

更に、本発明は、多孔性の固体状態のキラルネマチック構造を製造するためのプロセスを提供することを目的とする。

【0009】

その上更に、本発明は、キラリティーを決める除去可能なテンプレート有し、それによって、多孔性の固体状態のキラルネマチック構造がそのような中間体構造から容易に形成され得る、中間体構造を製造するためのプロセス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】

【0010】

20

本発明の一態様において、キラルネマチック秩序を有するメソ多孔質シリカ質材料が提供される。

【0011】

本発明の別の態様において、キラリティーを有するメソ多孔質シリカ質材料を調製するプロセスであって、  
ナノ結晶性セルロース(NCC)の水性懸濁液中でシリカ質前駆体を反応させてシリカ質材料とNCCの水性混合物を形成するステップ、  
前記混合物をキャストするステップ、  
キャスト混合物から水を除去して、シリカ質材料マトリックス中に、キラリティーを有するNCCの複合体を生成するステップ、及び  
シリカ質材料マトリックスの完全性を維持しながら前記複合体から前記NCCを除去するステップ  
を含む上記プロセスが提供される。

30

【0012】

本発明の更に別の態様において、その中にキラルネマチック秩序でNCCが埋め込まれているシリカ質材料のマトリックスを含むキラルシリカ質複合体が提供される。

【0013】

本発明の更に別の態様において、キラルシリカ質複合体を調製するプロセスであって、  
ナノ結晶性セルロース(NCC)の水性懸濁液中でシリカ質前駆体を反応させてシリカ質材料とNCCの水性混合物を形成するステップ、  
前記混合物をキャストするステップ、及び  
キャスト混合物から水を除去して、シリカ質材料マトリックス中に、キラリティーを有するNCCの複合体を生成させるステップ  
を含む上記プロセスが提供される。

40

【0014】

本発明の他の態様において、シリカ質材料は他の無機材料、特に、無機のスズ又はゲルマニウム化合物、特に、スズ又はゲルマニウムの酸化物によって置き換えられる。そのような場合、化合物又は酸化物の前駆体は、加水分解又は縮合される。

【図面の簡単な説明】

【0015】

50

【図 1】蒸発の間のキラルネマチックテクスチャの確立を示す NCC 及び加水分解された TEOS の POM 画像である。

【図 2】自立型虹色 NCC - シリカ複合膜の写真である。

【図 3】NCC - シリカ複合膜の POM 画像である。

【図 4】3つの異なる色の NCC - シリカ複合膜の CD スペクトルの図である。

【図 5】焼成したシリカ膜の POM 画像である。

【図 6】3つの異なる色の純粋なシリカ膜の CD スペクトルの図である。

【図 7】シリカ膜の上面図を示す SEM 画像である。

【図 8】シリカ膜の断面中のキラルネマチック組織を示す SEM 画像である。

【図 9】ねじれている棒状の形態を示している高倍率での SEM 画像である。

【図 10】シリカ膜中のフィンガープリント構造を示している SEM 画像である。

【図 11】NCC - シリカ複合膜の SEM 画像である。

【図 12】純粋な NCC 膜の SEM 画像である。

【図 13】調製 1 からのメソ多孔質シリカの  $N_2$  吸着等温線の図である。

【図 14】NCC から調製されたメソ多孔質シリカの典型的な BJH 細孔径分布の図である。

【図 15】メソ多孔質シリカの TEM 画像である。

【図 16】メソ多孔質シリカ膜を水に浸す前（上の曲線）と後（下の曲線）の CD スペクトルの図である。

【図 17】調製 1 からの NCC - シリカ複合体の TGA の図である。

【図 18】調製 1 からの NCC - シリカ複合体の IR スペクトルの図である。

【図 19】調製 1 からの焼成した試料の IR スペクトルの図である。

【図 20】調製 5 からの有機シリカ - NCC 複合体の TGA の図である。

【図 21】調製 5 からの焼成した試料の SEM 画像である。

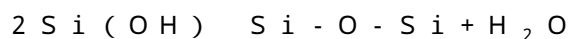
【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明において、1つ又は複数の無機モノマー又は金属有機モノマーが、ナノ結晶性セルロースの存在下で重合され、無機マトリックス中に組織化されたセルロースナノ微結晶を含む材料を生成し、そのセルロースを除去した後に、多孔性の材料が得られる。この発明の重要な利点は、多孔性の材料が、セルロースの除去後に残存する細孔構造中に、ナノ結晶性セルロースの特徴であるキラルネマチック秩序を保持することである。

【0017】

このシリカ質材料は、例えば、加水分解できるシリコン前駆体、重合可能な有機ケイ素モノマー又は無機及び金属有機構造物（例えば有機シランに基づく）であり得る。シリカ前駆体は、最初に加水分解され、その後縮合する。このプロセスは、複雑であるが、加水分解により  $Si(OH)_3$  基の形成を伴い、その後これらの 2 つが縮合段階で結合して水を排出する：



【0018】

本発明は、キラルネマチック構造を有する多孔性の固体状態の材料を製造する新たな方法を提供する。適切なシリカの前駆体（例えば、テトラエトキシシラン又はテトラメトキシシラン）がナノ結晶性セルロース（NCC）の存在下で加水分解されると、シリカマトリックス中に埋め込まれたセルロースナノ結晶の複合体構造物である膜が乾燥後に得られる。NCC テンプレートを除去するための焼成をすると（典型的には大気下 540 °C で）、多孔性のシリカ材料が、出発複合体の形態に応じて粉末又は膜として得られる。窒素吸着測定は、その材料が、多孔性であり大きな表面積を有することを示す。これらの新規な多孔性材料は、キラルであり、それらは 1 つの円偏光の光を優先的に反射する。キラル細孔及び大きな表面積を有する多孔性の固体状態の材料は、クロマトグラフィーの担体（キラル又はアキラル成分の分離用）、他のナノ材料のテンプレート化、重金属の吸着剤、化学物質及びガスの吸着剤、軽量補強材、低誘電体材料、膜、及び触媒用の担体など、多

10

20

30

40

50

くの実応用にとって魅力的である。

【0019】

針葉樹クラフトパルプ繊維、他の木質又は非木質バイオマスの硫酸加水分解によって調製されたナノ結晶性セルロース(NCC)は、本発明において、メソ多孔質シリカの製造のためのキラルネマチックテンプレートとして使用される。約1~10重量%(好ましくは1~6重量%)の範囲のNCC懸濁液を適切に使用することができ、約2.4のpHで、テトラエチルオルトシリケート(TEOS)、テトラメチルオルトシリケート(TMOS)、又はビス(トリエトキシシリル)メタンを懸濁液中NCCの存在下で加水分解し、均一な混合物を生じさせる。偏光顕微鏡(POM)は、蒸発の間にフィンガープリント構造の形成を示し、キラルネマチック相が乾燥中にシリカ前駆体の存在下であっても確立されることを表している(図1)。試料は、ポリプロピレン表面に置き、室温の周囲条件下でそのままにして自立膜が得られるまで乾燥させた(一般的には1~2日)(図2)。加水分解は、2超7以下、好ましくは2.4~4の範囲のpHで適切に行われる。

10

【0020】

2超、好ましくは少なくとも2.4のpHを使用することが重要であると考えられ、約pH2以下では、調製されたときにキラルネマチック秩序が膜中に観察されず、7より高いpHでは、膜は、典型的な虹色を、又はPOMによりキラルネマチックテクスチャを示さなかった。pH3.5で調製した材料も虹色を示した。pH約2~7の範囲がこの材料を調製するための最大範囲で、好ましくは約2.4~4であると考えられる。目視で、並びにPOM(図3)及びSEMにより、自立複合膜は純粋なNCCから成るものと同じように見え、しかしながら、純粋なNCC膜とは対照的に、複合膜は、縮合したシリカマトリックスのために水に再懸濁させることができない。円偏光二色性(CD)は、膜における虹色の起源がキラルであることを裏付ける(図4)。複合膜は、CD信号中に強いプラスの楕円率を与え、それはそれらが約数百ナノメートルの左巻きのらせん構造を有することを示している。

20

【0021】

キラルネマチック構造により反射されるピーク波長は、らせんピッチを変えることによって調整することができる。複合膜の色は、TEOS対NCCの比率を増すことによって青から近赤外まで変化させることができる。

【0022】

これらの複合材料は、TEOS又はTMOSのNCCの存在下での加水分解及び縮合によるシリカでできている。他の重合可能な前駆体を使用することによって、NCCがキラルネマチック秩序化で埋め込まれている他の無機構造物を生み出すことができる。一例として、ビス(トリエトキシシリル)メタンは、重合可能なモノマーとして働き、キラルネマチックNCCが組み込まれている有機ケイ素マトリックスを与える。

30

【0023】

膜の焼成は、空気下、540で6時間にわたって行われる。複合膜の焼成は、出発時の複合体膜の組成に応じて虹色又は無色のメソ多孔質シリカ膜をもたらす。焼成した膜は全て、POMによる強い複屈折及びテクスチャ(texture)(図5)を示し、それは、純粋なNCC膜について観察されるものとよく似ている。焼成した膜のCDスペクトルにおけるピークの反射率は、出発時のNCC-シリカ複合体と比較して青側に変移している。例えば、赤の複合体膜のキラル反射は、焼成後は225nm移動して緑のシリカ膜を生じた。同じように、青の複合体膜は、光学的に透明なシリカ膜を生じた。CD実験は、メソ多孔質シリカ膜が円偏光した光を反射し(図6)、それ故、NCCの左巻きのらせん秩序化を保つことを裏付けている。UVから赤までの波長の円偏光を反射する膜が、このように、青から近赤外までの波長の光を反射したさまざまな複合体膜の焼成によって得ることができる。

40

【0024】

走査電子顕微鏡(SEM)は、メソ多孔質シリカ膜におけるキラルネマチック組織の複製の更なる立証を提供する。NCCのキラルネマチック構造はシリカ中にさまざまな位置

50

でインプリントされる。分域構造は、膜の比較的滑らかな表面で明らかである（図7）。層状構造が、膜の表面に垂直にキラルネマチック相のらせんピッチから現れており、可視光の反射と調和した数百ナノメートルの繰り返しの間隔と共に観察される（図8）。より高い倍率において、ねじれている棒状の形態（図9）を解像することができる。全体の試料を通して、このねじれは、観察者から離れて移動するとき、反時計方向で起こるようであり、それは左巻きのらせん組織に相当する。いくつかの場所でフィンガープリント欠陥が見られ、これはLC相においてPOMによって観察されるもの（図10）の縮約版に相当する。全般的には、この材料の構造は、CD及びPOMの特性化と一致しており、複合体膜（図11）及び純粋なNCC膜（図12）について得られるSEM画像と著しく似て見える。これは、NCCのキラルネマチック組織がシリカ膜中で複製されたことの直接的証拠である。

10

#### 【0025】

キラルシリカ膜は、窒素吸着の検討により決定するとメソ多孔質である。大きいヒステリシスループを有するIV型吸着等温線が全ての焼成した試料において、NCC/シリカ比によって約 $750\text{ m}^2/\text{g}$ から $300\text{ m}^2/\text{g}$ まで変動するBET（Brunauer-Emmett-Tellerモデル）表面積により観察される（図13）。BJH（Barrett-Joyner-Halendaモデル）細孔径分布は、約4nmの平均細孔直径を与え、従って、個々のナノ結晶は、塊とはならず、細孔構造の状態で首尾よく複製されたことを示している（図14）。TEM画像化は、ガス吸着によって測定したものと一致する直径を有する長く、整列した細孔を示している（図15）。測定された細孔容積は、予測された値より小さく、ある程度の細孔の収縮が焼成中に起きたことを示している。その相違はより低いシリカ/NCC比を有する試料でより大きく、これもまた、これらの試料についてのより小さい平均の細孔の大きさによって反映される。

20

#### 【0026】

キラルネマチックメソ多孔質膜の独特の性質を明らかにするために、それらの液体の吸着を調べた。これらの膜は、水（及び多くの他の通常の溶媒）を急速に吸着し、透明で無色となり、それは視覚的に検出され得る。その膜の複屈折もまた、溶媒が吸着されたとき急激に低減される（この場合、細孔と壁の間の屈折率の差が、通路が空気の代わりに水で満たされるとき複屈折性の程度を変化させて減じられる）。これらの変化は完全に可逆的であり、その膜は乾燥するとそれらの虹色及び複屈折性をとり戻す。円偏光二色性により、CD信号は液浸後大幅に減少することを見ることができる（図16）。対照として、水（又は他の溶媒）がNCC/シリカ複合体膜に焼成前に添加されたときは、変化が見られなかった。これはCD信号の変化に基づく湿度センサーを可能にするメソ多孔質シリカの独特の性質である。

30

#### 【0027】

上記の色変化は、本発明のメソ多孔質材料の独特の特徴である。他のメソ多孔質材料は、水を容易に吸収するが、その材料は液体添加の前後に無色であるために通常はこれを見ることができない。これらの材料がキラルネマチック組織によってフォトリソ特性（この場合は可視スペクトル領域中の偏光の選択反射）を有するという事実が、これらの材料中に色をもたらしている。

40

#### 【0028】

本発明の材料の特に独特の態様は、大きな表面積、約1~50nmの細孔の大きさと関連し、キラル構造、偏光の選択反射、及び虹色をもたらすキラルネマチック秩序化を有するメソ多孔性の組合せである。

#### 【0029】

さまざまな有機シリカ試薬又は有機シランの組合せ（例えば、 $\text{Si}(\text{OEt})_4 + \text{RSi}(\text{OEt})_3$ 、式中、Rは、アルキル、枝分かれしたアルキル、フェニル、又は他の有機成分である）を用いてこれらの材料を製造することは本発明の範囲内である。その材料の可能な成分は、タイプ $\text{R}_3\text{Si}(\text{OR}')$ 、 $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$ 、 $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ 、及び $\text{Si}(\text{OR})_4$ の任意の分子である。ケイ素テトライソプロポキシド、テトラブ

50



ロピルオキシシラン、及びテトラブチルオキシシランは特定の例である。他の置換パターンが可能であるが、網目を支えるためのいくつかの追加の  $\text{Si}(\text{OR})_4$  を必要とする可能性がある。

#### 【0030】

その上、タイプ  $(\text{R}'\text{O})_3\text{Si}-\text{R}-\text{Si}(\text{OR}')_3$  の架橋化合物が可能な前駆体である。例としては、既に述べた  $\text{R}=\text{CH}_2$  (ビス(トリエトキシシリル)メタン)、 $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4$  (フェニル) 及び  $\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n}$  (例えば、エチレン、プロピレンなど) であり、 $\text{R}'$  が、有機基、好ましくは直鎖状又は枝分かれたアルキル又は他の有機の例えば不飽和炭化水素又はベンジル基であるものが挙げられる。

#### 【0031】

シリカと同様に、類似の  $\text{GeO}_2$  (ゲルマニア) 及び  $\text{SnO}_2$  (二酸化スズ) の材料を同様の前駆体を使用することによって製造することができる。

#### 【0032】

本発明に従って調製された材料は、CDによるプラスの楕円率を示す組織(左巻きの組織)を有する。他の組織(右巻き)は知られていないが、それを発見できれば、この方法はエナンチオマー構造を作るために応用されるはずである。

#### 【0033】

本発明のメソ多孔質材料は、自立膜又は自己支持膜として、又は物品の輪郭を示す基材上の膜コーティングとして得ることができる。

#### 【実施例】

#### 【0034】

実施例においてはNCC粒子が分散されることを確実にするために超音波処理を適用した。その超音波処理器は、VWRから入手できる標準的実験室モデル(2A、120V)(Aquasonicモデル50T)である。10~15分の超音波処理時間をケイ素含有化合物の添加前に一般的には適用した。

#### 【0035】

##### 調製1

シリカ/NCC複合体の合成:

0.600mLのテトラエトキシシラン(TEOS)を、10mLの新たに超音波処理した3%の水性NCC懸濁液に加える。その混合物を、均一な混合物が得られ、TEOSの完全な加水分解を示すまで60で撹拌する(約3時間)。これをそのまま室温まで冷却し、ポリプロピレンのペトリ皿にドロップキャストリングする。室温でのゆっくりした蒸発の後、青い虹色の自立膜が得られる(490mg)。TGA及びIRデータのグラフがそれぞれ図17及び図18に示されている。

#### 【0036】

焼成:

300mgの複合体膜を、120/時間の速度で540まで加熱し、空気を流しながら540で6時間保つ。室温までゆっくり冷却した後、100mgの無色の自立膜を回収することができる。試料のIRスペクトルによりNCCの完全な除去を確認する(図19)。窒素吸着測定は720m<sup>2</sup>/gのBET表面積を示し(図13)、一方、SEMの画像はキラルネマチック組織と一致する構造を明らかにする。TEM画像化は、ガス吸着によって測定されたものと一致する寸法を有する長い通路を示す(図14)。

#### 【0037】

##### 調製2

シリカ/NCC複合体の合成:

1.950mLのTEOSを、10mLの新たに超音波処理した3%の水性NCC懸濁液に加え、その混合物を、均一な混合物が得られ、TEOSの完全な加水分解を示すまで60で撹拌する(約3時間)。これをそのまま室温まで冷却し、ポリプロピレンのペトリ皿にドロップキャストリングする。室温でのゆっくりした蒸発の後、赤い虹色の自立膜が得られる。

## 【 0 0 3 8 】

焼成：

3 0 0 m g の複合体膜を、1 2 0 / 時間の速度で 5 4 0 まで加熱し、空気を流しながら 5 4 0 で 6 時間保つ。室温までゆっくり冷却した後、1 8 0 m g の青緑色の自立膜を回収する。I R により N C C の完全な除去を確認し、窒素吸着測定は  $4 0 8 \text{ m}^2 / \text{g}$  の B E T 表面積を示す。

## 【 0 0 3 9 】

調製 3

シリカ / N C C 複合体の合成：

0 . 7 5 0 m L の T E O S を、6 m L の新たに超音波処理した 2 % の水性 N C C 分散液に加える。その混合物を、均一な混合物が得られ、T E O S の完全な加水分解を示すまで 6 0 で攪拌する（約 3 時間）。これをそのまま室温まで冷却し、ポリプロピレンのペトリ皿にドロップキャストリングする。室温でのゆっくりした蒸発の後、無色の膜が得られる。

10

## 【 0 0 4 0 】

焼成：

3 0 0 m g の複合体膜を、1 2 0 / 時間の速度で 5 4 0 まで加熱し、空気を流しながら 5 4 0 で 6 時間保つ。室温までゆっくり冷却した後、1 9 5 m g の赤色の自立膜を回収する。試料の I R スペクトルにより N C C の完全な除去を確認する。

## 【 0 0 4 1 】

窒素吸着測定は  $2 4 0 \text{ m}^2 / \text{g}$  の B E T 表面積を示し、S E M の画像はキラルネマチック組織と一致する構造を明らかにする（図 9 ）。

20

## 【 0 0 4 2 】

調製 4

シリカ / N C C 複合体の合成：

0 . 4 0 0 m L のテトラメトキシシラン（T M O S ）を、5 m L の新たに超音波処理した 6 % の水性 N C C 懸濁液に滴下添加する。激しい泡立ちが T M O S の急速な加水分解を示す。その混合物を室温で更に 3 0 分攪拌し、その後、ポリプロピレンのペトリ皿にドロップキャストリングする。室温でのゆっくりした蒸発の後、虹色の青い膜が得られる。

## 【 0 0 4 3 】

焼成：

3 0 0 m g の複合体膜を、1 2 0 / 時間の速度で 5 4 0 まで加熱し、空気を流しながら 5 4 0 で 6 時間保つ。室温までゆっくり冷却した後、9 7 m g の無色の自立膜を回収する。試料の I R スペクトルにより N C C の完全な除去を確認する。窒素吸着測定は  $6 7 3 \text{ m}^2 / \text{g}$  の B E T 表面積を示す。

30

## 【 0 0 4 4 】

調製 5

有機シリカ / N C C 複合体の合成：

0 . 6 0 0 m L のビス（トリエトキシシリル）メタンを、5 m L の新たに超音波処理した 6 % の水性 N C C 懸濁液に加える。その混合物を、均一な混合物が得られ、有機シリカ前駆体の完全な加水分解を示すまで 6 0 で攪拌する（約 6 時間）。これをそのまま室温まで冷却し、ポリプロピレンのペトリ皿にドロップキャストリングする。室温でのゆっくりした蒸発の後、青い膜が得られる。T G A のグラフが比較のために提供されている（図 2 0 ）。

40

## 【 0 0 4 5 】

焼成：

3 0 0 m g の複合体膜を、1 2 0 / 時間の速度で 5 4 0 まで加熱し、空気を流しながら 5 4 0 で 6 時間保つ。室温までゆっくり冷却した後、1 9 5 m g の無色の自立膜を回収する。試料の I R スペクトルにより N C C の完全な除去を確認する。S E M 画像化により焼成した試料中のキラルネマチック組織を確認する（図 2 1 ）。窒素吸着測定は 4 1

50

4 m<sup>2</sup> / g の B E T 表面積を示す。

【 0 0 4 6 】

( 参考文献 )

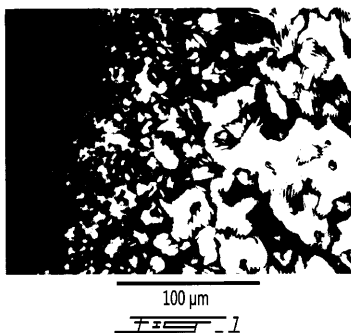
1. Kanatzidis, M. G. Beyond silica: nonoxidic mesostructured materials. *Adv. Mater.* 19, 1165-1181 (2007).
2. Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C. & Beck, J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* 359, 710-712 (1992).
3. Yang, P., Zhao, D., Margolese, D.I., Chmelka, B.F. & Stucky, G.D. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with nanocrystalline walls. *Nature* 396, 152-154 (1998). 10
4. Armatas, G.A. & Kanatzidis, M.G. Hexagonal mesoporous germanium. *Science* 313, 817-820 (2006).
5. MacLachlan, M.J., Coombs, N. & Ozin, G.A. Non-aqueous supramolecular assembly of metal germanium sulfide mesostructures from [Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub>]<sup>4-</sup> clusters. *Nature* 397, 681-684 (1999).
6. Inagaki, S., Guan, S., Ohsuna, T., Terasaki, O. An ordered mesoporous organo silica hybrid material with a crystal-like wall structure. *Nature* 416, 304-307 (2002).
7. Sun, D., Riley, A.E., Cadby, A.J., Richman, E.K., Korlann, S.D. & Tolbert, S.H. Hexagonal nanoporous germanium through surfactant-driven self-assembly of Zintl clusters. *Nature* 441, 1126-1130 (2006). 20
8. Attard, G.S., Glyde, J.C. & Goltner, C.G. Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. *Nature* 378, 366-368 (1995).
9. Beck, J. S. et al. U.S. Patent No. 5,108,725 (1992).
10. Beck, J. S. et al. WO Patent 91/11390 (1991).
11. Gabashvili, A., Medina, D. D., Gedanken, A. & Mastai, Y. Templating mesoporous silica with chiral block copolymers and its application for enantioselective separation. *J. Phys. Chem. B* 111, 11105-11110 (2007).
12. Johnson, B. F. G. et al. Superior performance of a chiral catalyst confined within mesoporous silica. *Chem. Commun.* 1167-1168 (1999). 30
13. Fireman-Shoresh, S., Popov, I., Avnir, D. & Marx, S. Enantioselective, chirally templated sol-gel thin films. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 2650-2655 (2005).
14. Hodgkinson, I. & Wu, Q. H. Inorganic chiral optical materials. *Adv. Mater.* 13, 889-897 (2001).
15. Che, S. et al. Synthesis and characterization of chiral mesoporous silica. *Nature* 429, 281-284 (2004).
16. Qiu, H.B., Inoue, Y. & Che, S.N. Supramolecular chiral transcription and recognition by mesoporous silica prepared by chiral imprinting of a helical micelle. *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 3069-3072 (2009). 40
17. Tatsumi, T., Che, S. & Sakamoto, K. USPTO Patent Application 20090043003 (2009).
18. Broer, D. J., Lub, J. & Mol, G. N. Wide-band reflective polarizers from cholesteric polymer networks with a pitch gradient. *Nature* 378, 467-469 (1995).
19. Yang, D. -K., West, J. L., Chien, L. -C. & Doane, J. W. Control of reflectivity and bistability in displays using cholesteric liquid crystals. *J. Appl. Phys.* 76, 1331-1333 (1994).
20. Kopp, V. I., Fan, B., Vithana, H. K. M. & Genack, A. Z. Low-threshold lasing at the edge of a photonic stop band in cholesteric liquid crystals. *Opt. Lett.* 23, 1707-1709 (1998). 50

21. Akagi, K. et al. Helical polyacetylene synthesized with a chiral nematic reaction field. *Science* 282, 1683-1686 (1998).
22. Sharma, V., Cme, M., Park, J. O. & Srinivasarao, M. Structural origin of circularly polarized iridescence in jeweled beetles. *Science* 325, 449-451 (2009).
23. Mukherjee, S. M. & Woods, H. J. X-ray and electron microscope studies of the degradation of cellulose by sulphuric acid. *Biochim. Biophys. Acta* 10, 499-511 (1953).
24. Revol, J. F., Bradford, H., Giasson, J., Marchessault, R. H. & Gray, D. G. Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. *Int. J. Biol. Macromol.* 14, 170-172 (1992).
25. Revol, J.F., Godbout, L. & Gray, D.G. Solid self-assembled films of cellulose with chiral nematic order and optically variable properties. *J. Pulp Pap. Sci.* 24, 146-149 (1998).
26. Dujardin, E., Blaseby, M. & Mann, S. Synthesis of mesoporous silica by sol-gel mineralisation of cellulose nanorod nematic suspensions. *J. Mater. Chem.* 13, 696-699 (2003).
27. Thomas, A. & Antonietti, M. Silica nanocasting of simple cellulose derivatives: Towards chiral pore systems with long-range order and chiral optical coatings. *Adv. Funct. Mater.* 13, 763-766 (2003).

10

20

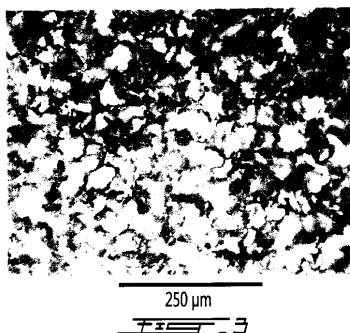
【図 1】



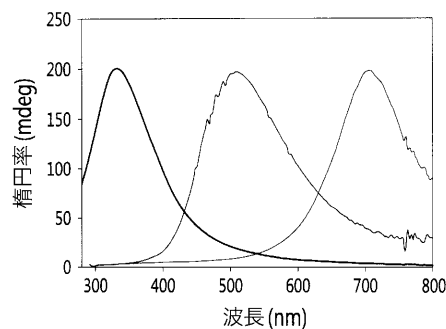
【図 2】



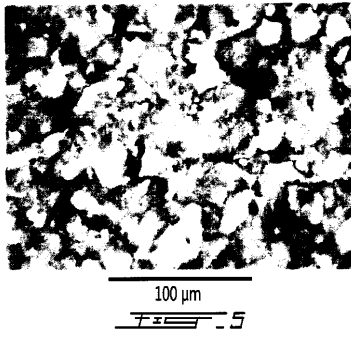
【図 3】



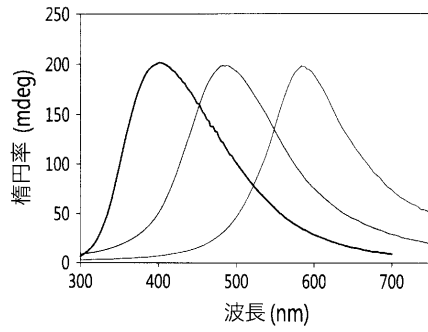
【図 4】



【図 5】



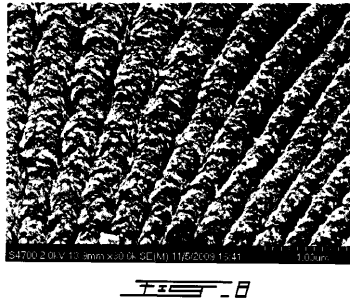
【図 6】



【図 7】



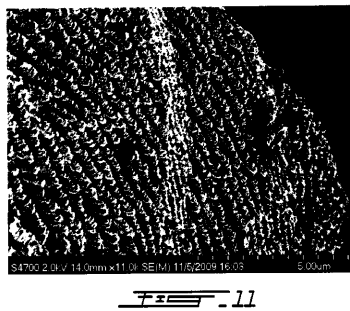
【図 8】



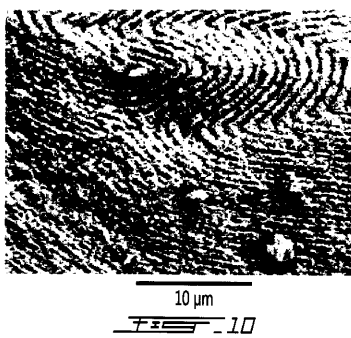
【図 9】



【図 11】



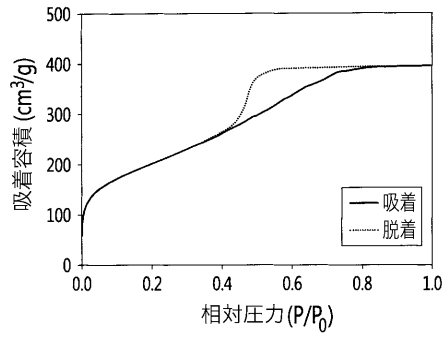
【図 10】



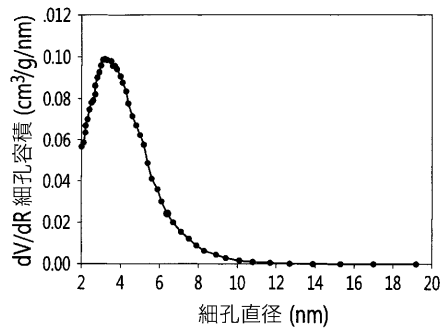
【図 12】



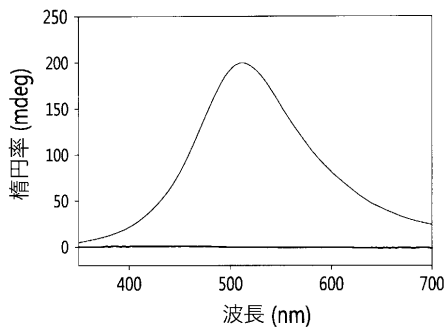
【図 1 3】



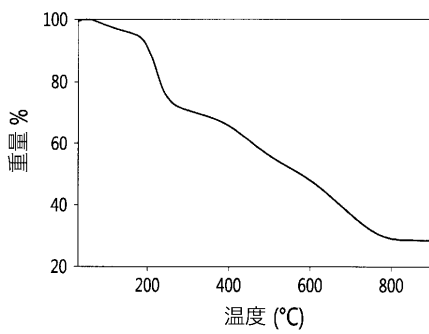
【図 1 4】



【図 1 6】



【図 1 7】



【図 1 5】



ksanccTEM-10-08-09-b6.tif

TEM-10-08-09-b

Cal: 0.001 micron/pix

12:55 10/08/09

TEM モード：画像化

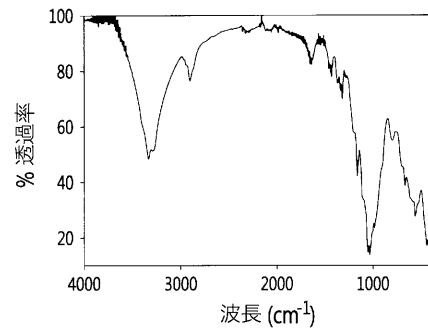
100 nm

HV=60.0kV

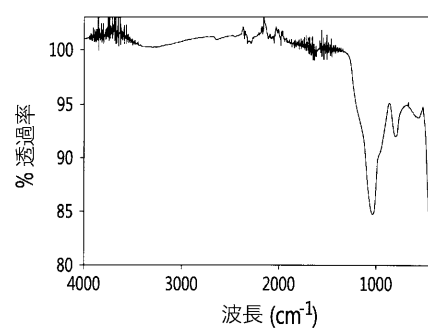
直接の大きさ：200000倍

UBC パイオイメージング施設

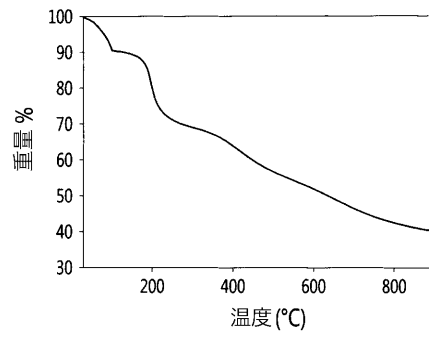
【図 1 8】



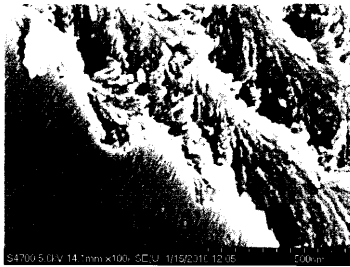
【図 1 9】



【図 20】



【図 21】



— 21 —

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ハマド、ウオドゥード、ヤッサー  
カナダ国、ブリティッシュ コロンビア、ヴァンクーヴァー、ウエスト トウェルプス アヴェニ  
ュー 2040
- (72)発明者 キ、ハオ  
カナダ国、ブリティッシュ コロンビア、ヴァンクーヴァー、アケイディア ロード 325 - 2  
730

審査官 田澤 俊樹

- (56)参考文献 国際公開第2005/105672(WO, A1)  
特開2006-192374(JP, A)  
特表平09-508658(JP, A)  
Arne Thomas et al., "Silica Nanocasting of Simple Cellulose Derivatives: Towards Chira  
l Pore Systems with Long-Range Order and Chiral Optical Coatings", Advanced Functional  
Materials, 2003年, Vol.13, No.10, p.763-766  
Erik Dujardin et al., "Synthesis of mesoporous silica by sol-gel mineralisation of cel  
lulose nanorod nematic suspensions", Journal of Materials Chemistry, 2003年, Vol.1  
3, p.696-699

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/00 - 33/46  
37/00 - 39/54  
JSTPlus(JDreamIII)  
JST7580(JDreamIII)  
JSTChina(JDreamIII)