

(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2009-184839

(P2009-184839A)

(43) 公開日 平成21年8月20日 (2009. 8. 20)

(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
B 8 2 B 1/00 (2006. 01)	B 8 2 B 1/00	
B 8 2 B 3/00 (2006. 01)	B 8 2 B 3/00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2008-23126 (P2008-23126)
(22) 出願日 平成20年2月1日 (2008. 2. 1)

(71) 出願人 000003609
株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1
番地の1
(74) 代理人 100107191
弁理士 長濱 範明
(72) 発明者 森 寛爾
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1
番地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72) 発明者 館 和幸
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1
番地の1 株式会社豊田中央研究所内
F ターム (参考) 4G072 AA25 BB09 EE07 GG02 GG03
HH33 JJ14 KK01 LL15 MM01
MM04 MM21 MM22 MM23 MM26
RR05 UU07 UU23

(54) 【発明の名称】 シリカナノシート、その製造方法、およびシリカナノシートの有機溶媒分散物

(57) 【要約】

【課題】 有機溶媒中に分散させることが可能なシリカナノシートを得ることができるシリカナノシートの製造方法を提供すること。

【解決手段】 二ケイ化一カルシウムと濃塩酸とを混合して層状のシロキセンを形成する工程と、前記層状シロキセンと有機溶媒とを混合して攪拌し、前記有機溶媒中でシリカナノシートを形成する工程と、を含むことを特徴とするシリカナノシートの製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

二ケイ化一カルシウムと濃塩酸とを反応させて層状のシロキセンを形成する工程と、
前記層状シロキセンと有機溶媒とを混合して攪拌し、前記有機溶媒中でシリカナノシートを形成する工程と、
を含むことを特徴とするシリカナノシートの製造方法。

【請求項2】

前記有機溶媒がジメチルスルホキシドおよび／またはN，N-ジメチルホルムアミドを含むものであることを特徴とする請求項1に記載のシリカナノシートの製造方法。

【請求項3】

請求項1または2に記載の製造方法により得られるものであることを特徴とするシリカナノシート。

【請求項4】

二ケイ化一カルシウムと濃塩酸とを反応させて形成した層状のシロキセンと、有機溶媒とを混合して攪拌し、前記有機溶媒中でシリカナノシートを形成させることにより得られるものであることを特徴とするシリカナノシートの有機溶媒分散物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリカナノシートおよびその製造方法に関し、さらにはシリカナノシートの有機溶媒分散物に関する。

【背景技術】

【0002】

シリカナノシートは、狭義には単層のシロキセンが酸化されてSi-O-Si結合が2次元的に広がったものであり、各Si原子には水酸基または水素原子が結合していると考えられている。理論上、シリカナノシートの厚さは約0.6nmであり、面方向の広がりには制約はないが、通常長さが厚さの100倍以上の広がりを有するものである。

【0003】

このようなシリカナノシートの調製方法として、特開2006-49729号公報（特許文献1）には、層状シリコン化合物（例えば、CaSi₂、YbSi₂）に濃塩酸を加えて反応させ、副生成物（例えば、CaCl₂、YbCl₂）を洗浄により除去して水素型層状化合物（例えば、ワイズ型シロキセン：Si₆H₃(OH)₃・HCl）を取り出し、この水素型層状化合物を、界面活性剤（例えば、ドデシル硫酸ナトリウム、テトラブチルアンモニウム）を含み且つpHを5以下に調整した水溶液に加え、水溶液を所定時間（例えば、10日間）振とうする方法が開示されている。この方法により得られるシリカナノシートは水に分散されたものであり、特許文献1においては、このシリカナノシートの水分散物をそのままシリカを含むコーティング液として使用している。

【0004】

一方、従来から無機フィラーなどとして用いられているシリカ微粒子は、有機ポリマーと混合する場合には有機溶媒に分散させることが多く、また、親水性ポリマーと混合する場合など水性溶液中に添加する場合においてもシリカ微粒子の表面を有機ポリマーで被覆することがあり、この場合にも有機溶媒に分散させることが多い。このため、シリカナノシートについても有機溶媒に分散されたものが求められていた。

【0005】

しかしながら、シリカナノシートの水分散物から有機溶媒分散物を調製する際に乾燥などによりシリカナノシートの水分散物から水を除去すると、シリカナノシートが凝集し、さらにこの凝集物が有機溶媒中に再分散しにくいいため、シリカナノシートの水分散物を有機溶媒分散物に変換することは実用上困難であった。

【特許文献1】特開2006-49729号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、有機溶媒中に分散させることが可能なシリカナノシートを得ることができるシリカナノシート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、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、二ケイ化一カルシウムと濃塩酸とを反応させて得た層状シロキセンと、有機溶媒とを混合して攪拌することにより、有機溶媒中に分散可能なシリカナノシートを形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明のシリカナノシートの製造方法は、二ケイ化一カルシウムと濃塩酸とを反応させて層状のシロキセンを形成する工程と、前記層状シロキセンと有機溶媒とを混合して攪拌し、前記有機溶媒中でシリカナノシートを形成する工程と、を含むことを特徴とする方法である。また、本発明のシリカナノシートは、このような製造方法により得られるものであり、有機溶媒中に分散可能なものである。

【0009】

前記有機溶媒としては、ジメチルスルホキシドおよび／またはN，N-ジメチルホルムアミドを含むものが好ましく、ジメチルスルホキシドおよび／またはN，N-ジメチルホルムアミドを主成分とするものがより好ましく、ジメチルスルホキシドおよび／またはN，N-ジメチルホルムアミドが特に好ましい。

【0010】

また、本発明のシリカナノシートの有機溶媒分散物は、二ケイ化一カルシウムと濃塩酸とを反応させて形成した層状のシロキセンと、有機溶媒とを混合して攪拌し、前記有機溶媒中でシリカナノシートを形成させることにより得られることを特徴とするものである。

【0011】

なお、本発明のシリカナノシートの製造方法によって有機溶媒中にシリカナノシートを分散させることが可能とな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。すなわち、有機溶媒は水よりシロキセンとの親和性が高いため、層状シロキセンの層間に入り込みやすく、層間剥離に有利に作用すると推察される。そして、このようにして剥離された単層のシロキセンが空気中の酸素や有機溶媒分子、水分によって酸化されてシリカナノシートが形成するものと推察される。さらに、図1に示すように、有機溶媒中のシリカナノシートは主として有機溶媒分子で覆われており、有機溶媒分子が水分子よりシラノール基との親和性が低いため、容易に分散媒を置換したり、所望の物質を作用させたりすることが可能となるものと推察される。

【0012】

一方、水を用いてシリカナノシートを形成する場合、サイズの大きなイオンを層状シロキセンの層間に挿入し、これを膨潤させた後、機械的な振動を加えて層間剥離させる。このとき同時にシロキセンが酸化されることによりシリカナノシートが形成する。ところが、図4に示すように、水溶液中のシリカナノシートは主として水分子に覆われており、この水分子はシラノール基に配位しているものと推察される。このようなシリカナノシートの水分散物を有機溶媒分散物に変換する場合には乾燥などにより水分散物から水を除去する工程が必要となるが、このとき、配位した水分子を介してシラノール基間で脱水縮合反応が起こり、シリカゲルが形成するため、シリカナノシートの水分散物を有機溶媒分散物に変換することが困難になるものと推察される。また、このような脱水縮合反応はシリカナノシートの製造時にも起こると考えられ、シリカナノシートの製造時にもシリカゲルが形成してシリカナノシートの収率が低くなるものと推察される。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、有機溶媒中に分散させることが可能なシリカナノシートを得ることができる。また、水溶液中で調製する場合よりも極めて高い収率でシリカナノシートを製造することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

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。本発明のシリカナノシートの製造方法は、二ケイ化一カルシウムと濃塩酸とを反応させて層状のシロキセンを形成する工程と、前記層状シロキセンと有機溶媒とを混合して攪拌し、前記有機溶媒中でシリカナノシートを形成する工程と、を含むことを特徴とする方法である。なお、本発明においては、濃塩酸とは、濃度が30質量%以上のものを意味し、濃度が高いものほど好ましい。

【0015】

本発明の製造方法により得られるシリカナノシートは単層のものであることが好ましいが、単層のシリカナノシートが2層または数層（好ましくは2～5層）重なったもの、およびこれらの混合物も本発明のシリカナノシートに含まれるものとする。単層のシリカナノシートが2層または数層重なったもの、およびその混合物も透明な有機溶媒分散物を形成することが可能であり、実質的に単層のシリカナノシートと同様に扱うことが可能である。

【0016】

（層状シロキセン形成工程）

本発明のシリカナノシートの製造方法においては、先ず、二ケイ化一カルシウムと濃塩酸とを混合して攪拌し、層状のシロキセン（ワイズ型シロキセン）を形成する。得られた層状シロキセンは必要に応じてアセトンなどの有機溶媒を用いて数回洗浄して副生成物（ CaCl_2 ）などを除去することが好ましい。また、必要に応じて、この洗浄後に残存した層状シロキセンの粒子間の有機溶媒を乾燥などにより除去してもよい。

【0017】

前記二ケイ化一カルシウム（以下、「 CaSi_2 」と記載する）は必要に応じて粉碎することが好ましい。粉碎された CaSi_2 の粒径は特に限定されないが、反応時間が短くなるという観点で2mm以下であることが好ましい。

【0018】

CaSi_2 と濃塩酸との混合割合は、濃塩酸の質量が CaSi_2 の質量の20倍以上となる割合であることが好ましい。混合割合が上記下限未満になると層状シロキセンの収率が低下する傾向にある。また、この工程における混合・攪拌時の温度は0～50℃であることが好ましく、10～30℃であることがより好ましい。混合・攪拌時の温度が上記下限未満になると反応速度が低下する傾向にあり、他方、上記上限を超えると層状シロキセンの層間 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合が多く形成して層間剥離が困難となり、シリカナノシートの収率が低下する傾向にある。なお、上記温度範囲においては反応速度が増大する傾向にあるため、混合・攪拌時の温度は高い方が好ましい。また、攪拌速度および攪拌時間は特に限定されず、 CaSi_2 および濃塩酸の量などに応じて適宜設定することができる。

【0019】

（シリカナノシート形成工程）

前記層状シロキセン形成工程で得られた層状シロキセンを有機溶媒と混合して攪拌し、層状シロキセンを層間剥離させる。その後、剥離したシロキセンは空気中の酸素や有機溶媒分子、有機溶媒中に含まれる水分によって酸化されてシリカナノシートが形成すると考えられる。

【0020】

この工程で用いられる有機溶媒としては、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N，N-ジエチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド、アセトニトリル、メチルイソブチルケトン（MIBK）、トルエン、クロロホルム、および1，3-ジメチル-2-イミダゾリジ

ノンなどが好ましい。これらの有機溶媒は1種単独で使用しても2種以上を併用してもよい。これらの有機溶媒のうち、シリカナノシートの収率がより高くなるという観点からDMSOおよび／またはDMFを含むものがより好ましく、DMSOおよび／またはDMFを主成分とするものがさらに好ましく、DMSOおよび／またはDMFが特に好ましい。また、本発明のシリカナノシートの製造方法においては、前記有機溶媒には水が含まれていてもよいが、その場合の含水率は、シリカナノシートの収率が高くなるという観点から40質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましい。

【0021】

層状シロキセンと有機溶媒との混合割合は、有機溶媒の質量が層状シロキセンの質量の5倍以上となる割合であることが好ましい。混合割合が上記下限未満になるとシリカナノシートの収率が低下する傾向にある。

【0022】

攪拌方法としては、層状シロキセンと有機溶媒との混合物中のいずれの位置においても剪断速度が 1秒^{-1} 以上となるような一般的な攪拌方法を用いることができるが、前記混合物にジルコニア製やアルミナ製の無機ビーズ（径2mm程度のものが好ましい）を添加してローラー式ポットミルやフッ素樹脂製の攪拌羽根を用いて攪拌する方法などが好ましい。径2mmの無機ビーズを使用した場合の無機ビーズの添加量は、例えばジルコニア製ビーズの場合には層状シロキセンの質量の5～100倍となる量であることが好ましく、15～20倍となる量であることがより好ましい。また、攪拌速度は3～150rpmの範囲にあることが好ましく、80～120rpmの範囲にあることがより好ましい。本発明のシリカナノシートの製造方法においては攪拌によりシリカナノシートの収率が向上するが、攪拌速度が上記下限未満になると攪拌によるシリカナノシートの収率向上の効果が減少する傾向にあり、他方、上記上限を超えると摩擦熱により反応温度の制御が困難となる傾向にある。また、本発明の製造方法においては剪断速度が 1秒^{-1} 以上となる連続式混合装置も使用できる。

【0023】

この工程における混合・攪拌時の温度は10～70℃であることが好ましく、10～25℃であることがより好ましい。ただし、前記温度は、使用する有機溶媒の融点以上（例えば、DMSOの場合には19℃以上）である必要がある。混合・攪拌時の温度が上記下限未満になると層間剥離速度が低下する傾向にあり、他方、上記上限を超えると生成したシリカナノシートの縮合反応が起こるため、シリカゲルなどの沈殿物が生成し、シリカナノシートの実質的な収率が低下する傾向にある。

【0024】

また、この工程における攪拌時間は4～100時間が好ましく、8～20時間がより好ましい。攪拌時間が上記下限より短くなるとシリカナノシートの生成量が少なく、シリカナノシートの収率が低下する傾向にあり、他方、上記上限より長くなるとシリカナノシートの生産効率（単位時間当たりの生産量）が低下するとともに生成したシリカナノシートの縮合反応が起こるため、シリカゲルなどの沈殿物が生成し、シリカナノシートの実質的な収率が低下する傾向にある。

【0025】

（精製工程）

前記シリカナノシート形成工程で得られたシリカナノシートを含む溶液（シリカナノシートの有機溶媒分散物）には、未反応の層状シロキセンや副生成物などの固体状不純物が含まれている場合がある。この工程では、必要に応じてこれらの固体状不純物を遠心分離や吸引ろ過などの公知の分離精製方法により除去することが好ましい。例えば、前記シリカナノシート形成工程で得られたシリカナノシートを含む溶液に遠心分離（3500rpm×20分間）を施して上澄み液を回収したり、吸引ろ過（5μmのメンブレンフィルタを使用）を施してろ液を回収することにより、透明なシリカナノシート有機溶媒分散物を得ることができる。なお、遠心分離条件や吸引ろ過条件は前記条件に限定されるものではなく適宜設定することができる。

【0026】

(カップリング処理工程)

本発明のシリカナノシートの製造方法においては、得られたシリカナノシートの有機溶媒分散物（好ましくは精製したもの）にカップリング剤を添加して加熱処理を施し、シリカナノシートとカップリング剤とを反応させることが好ましい。これにより、シリカナノシートを凝集させることなく、より長期間にわたって有機溶媒中に安定して分散させることが可能となる。前記カップリング剤は特に限定されないが、分子内にアルコキシシリル基を有するシランカップリング剤が好ましい。

【0027】

本発明の製造方法により得られたシリカナノシートは、ケイ素と酸素を主成分とするものであり、面方向に長さ100nm以上の広がりを持ち、厚さが1nm以下の薄片である。前記シリカナノシートは、通常有機溶媒に分散した状態で得ることができ、このシリカナノシートの有機溶媒分散物は、目的や用途に応じて容易に溶媒置換が可能である。溶媒置換に用いられる有機溶媒としては前記シリカナノシート形成工程において例示したものが挙げられる。また、溶媒置換は有機溶媒同士に限らず、水に置換することも可能である。

【実施例】

【0028】

以下、実施例および比較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。

【0029】

(実施例1)

CaSi₂（添川理化学（株）製試薬）24.4gを、目開き1.4mmのふるいを通して粉砕した。このCaSi₂粉砕物の半量（12.2g）と濃塩酸（和光純薬工業（株）製試薬）500mlとを容量1000mlのコニカルビーカに入れ、10～15℃に保持した水浴中でマグネチックスターラを用いて40分間攪拌した。その結果、黄緑色の嵩高い固形物（ワイス型シロキセン）を含む溶液を得た。この溶液を直ちに孔径5μmのメンブレンフィルタを用いて吸引ろ過した後、ろ過ケーキ（ワイス型シロキセン）をアセトンと混合してろ過することにより洗浄した。このアセトン洗浄を3回繰り返した。残りのCaSi₂粉砕物（12.2g）についても同様に濃塩酸処理を施し、アセトンで3回洗浄した後、先のろ過ケーキと混合した。

【0030】

このアセトンを含んだろ過ケーキ（ワイス型シロキセン）85.4gを容量1000mlのセパラブルフラスコに入れ、さらにジメチルスルホキシド（和光純薬工業（株）製試薬、以下「DMSO」と略す）365gと径2mmのジルコニアビーズ500gとを加え、この混合物をフッ素樹脂製の攪拌羽根を用いて室温（20～23℃）で15時間攪拌した（回転速度120rpm）。攪拌終了後の混合物は濁った褐色の液体であった。この混合物に遠心分離（3500rpm×20分間）を施して泥状物を除去し、上澄み液を孔径5μmのメンブレンフィルタを用いて吸引ろ過してろ液を回収し、シリカナノシートを含む淡黄色透明な溶液（シリカナノシートのDMSO分散物）163gを得た。

【0031】

この淡黄色透明な溶液について熱重量分析（空气中、10℃/分の昇温速度で25℃から1000℃まで加熱）を実施した結果、その灰分から計算されたシリカナノシートの含有率は0.50質量%であった（表1）。また、原料の量から計算されるシリカナノシートの生成量の理論値に対する収率（以下、「シリカナノシートの収率」という）は12%であった（表1）。

【0032】

次に、酢酸（和光純薬工業（株）製試薬）0.2質量%と水20質量%を含むエタノール溶液20gに、シランカップリング剤（チッソ（株）製、商品名「サイラエースS510」）3.2gを混合して5分間静置した。この溶液に前記シリカナノシートのDMS

〇分散物163gを混合して容量500mlのビーカーに入れ、蓋をせずに110℃の熱風炉で1.5時間加熱処理を施した。加熱処理後の混合溶液は淡黄色透明であり、その質量は132gであった。この混合溶液を1ヶ月間静置したところ、沈殿は生成せず、シリカナノシートは長期間にわたって安定して有機溶媒中に分散されていることが確認された。

【0033】

この混合溶液の一部を採取し、真空乾燥して透過型電子顕微鏡(TEM)による観察と蛍光X線元素分析(EDX)を実施した。図2Aおよび図2Bには得られたシリカナノシートのTEM写真を示す。また、図3には得られたシリカナノシートの蛍光X線スペクトルを示す。図2Aに示したTEM写真から明らかなように、得られたシリカナノシートは面方向に長さ100nm以上の広がりを持つ薄片であった。また、図2B中のシリカナノシート部分のうちの色の薄い部分は単層(理論値0.65nm)であると推察された。また、図3に示したEDXの結果から明らかなように、得られたシリカナノシートの主成分はケイ素と酸素であることが確認された。

【0034】

(実施例2)

実施例1と同様にして得た CaSi_2 粉砕物(12.0g)に実施例1と同様にして500mlの濃塩酸による処理を施し、アセトンで3回洗浄してろ過ケーキを回収した。このろ過ケーキを真空乾燥機を用いて室温で乾燥させてワイス型シロキセンを得た。容量500mlのガラス容器に、前記ワイス型シロキセン0.5gと有機溶媒(N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、アセトニトリル、メチルイソブチルケトン(MIBK)、トルエン、クロロホルム、または1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン)10gと径2mmのジルコニアビーズ60gとを入れて密封した。この混合物をローラーミルを用いて室温(20~23℃)で20時間攪拌した(回転速度15rpm)。攪拌終了後の混合物を孔径5 μm のメンブレンフィルタを用いて吸引ろ過してろ液を回収したところ、いずれもシリカナノシートを含む淡黄色透明な溶液(シリカナノシートの各種有機溶媒分散物)を得た。この淡黄色透明な溶液について実施例1と同様にして熱重量分析を実施し、シリカナノシートの含有率および収率を求めた。その結果を表1に示す。

【0035】

(実施例3)

実施例1と同様にして得た CaSi_2 粉砕物(4.0g)に実施例1と同様にして400mlの濃塩酸による処理を施し、アセトンで3回洗浄してろ過ケーキ(ワイス型シロキセン)を回収した。容量500mlのガラス容器に、アセトンを含んだ前記ワイス型シロキセン1.0gとDMSO(含水率が0質量%、10質量%、20質量%または40質量%のもの)10gと径2mmのジルコニアビーズ60gとを入れ、この混合物を実施例1と同様にして16時間攪拌した。攪拌終了後の混合物を孔径5 μm のメンブレンフィルタを用いて吸引ろ過してろ液を回収したところ、いずれもシリカナノシートを含む淡黄色透明な溶液(シリカナノシートのDMSO分散物)を得た。この淡黄色透明な溶液について実施例1と同様にして熱重量分析を実施し、シリカナノシートの含有率を求めた。その結果を表2に示す。

【0036】

(比較例1)

実施例1と同様にして得た CaSi_2 粉砕物(2.0g)に実施例1と同様にして200mlの濃塩酸による処理を施し、アセトンで3回洗浄してろ過ケーキを回収した。このろ過ケーキを真空乾燥機を用いて室温で乾燥させてワイス型シロキセンを得た。

【0037】

このワイス型シロキセンを、ドデシル硫酸ナトリウム(和光純薬工業(株)製試薬)2.71gを水800mlに溶解した水溶液(pH3.2)に混合してマグネチックスターを用いて攪拌した。攪拌開始時の懸濁液の色は橙色であったが、約6日間攪拌したとこ

ろ淡黄色に変化した。さらに攪拌を続け、攪拌開始から10日後には淡灰色になった。

【0038】

10日間攪拌した前記懸濁液に遠心分離(3500rpm×20分間)を施し、上澄み液を回収したところ、上澄み液には濁りが見られた。この上澄み液を孔径5μmのメンブレンフィルタを用いて吸引ろ過してろ液を回収し、シリカナノシートを含む無色透明な水溶液(シリカナノシートの水分散物)を得た。この無色透明な水溶液をロータリーエバポレータを用いて水溶性成分を除去し、10倍に濃縮した。灰分の質量から計算された前記濃縮液中のシリカナノシートの含有率は0.02質量%であり、収率は0.6%であった(表1)。

【0039】

(比較例2)

容量50mlのガラス容器に、比較例1で得たシリカナノシートを含む濃縮液20mlと有機溶媒(ヘキサン、トルエンまたはクロロホルム)5mlとを入れて激しく振とうした後、水相と油相とが分離するまで静置した。得られた油相を乾涸させたが、いずれの有機溶媒を使用した場合にも何も析出しなかった。

【0040】

(比較例3)

容量50mlのガラス容器に、比較例1で得たシリカナノシートを含む濃縮液20mlとシランカップリング剤(サイラエースS310、S320、S330またはS510(商品名、チッソ(株)製))のエタノール溶液(濃度1質量%)0.2gとを入れて攪拌したところ、いずれのシランカップリング剤においても綿状沈殿が生じた。この綿状沈殿を遠心分離により回収し、エタノールと混合して再度遠心分離を施し、綿状沈殿を乾涸させた。この綿状沈殿にメチルイソブチルケトン(MIBK)20mlを加えて攪拌と超音波処理とを施したが、いずれのシランカップリング剤を使用した場合にも綿状沈殿は溶解しなかった。

【0041】

【表1】

	溶媒	シリカナノシート含有率(質量%)	収率(%)
実施例1	ジメチルスルホキシド	0.50	12
	N,N-ジメチルホルムアミド	1.2	15
	N,N-ジエチルホルムアミド	0.38	4.7
	N,N-ジメチルアセトアミド	0.31	3.8
	N,N-ジエチルアセトアミド	0.26	3.2
実施例2	アセトニトリル	0.17	2.0
	メチルイソブチルケトン	0.23	2.8
	トルエン	0.44	5.4
	クロロホルム	0.17	2.0
	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	0.59	7.3
比較例1	水	0.02	0.6

【0042】

【表2】

DMSO中の含水率(質量%)	シリカナノシート含有率(質量%)
0	1.5
10	1.6
20	1.3
40	0.5

【0043】

図2 A、2 Bおよび図3に示した結果から明らかなように、ワイズ型シロキセンを有機溶媒を用いて処理した場合（実施例1）にもケイ素と酸素とを主成分とするシリカナノシートが形成することが確認された。また、表1～2に示した結果から明らかなように、有機溶媒を用いる本発明のシリカナノシートの製造方法（実施例1～3）においては、水溶液中で製造する場合（比較例1）に比べてシリカナノシートの収率が著しく向上することが確認された。さらに、表2に示した結果から明らかなように、含水率の低い有機溶媒ほど、シリカナノシートの含有率が高くなること、すなわちシリカナノシートの収率が高くなることが確認された。

【0044】

また、比較例2に示した結果から明らかなように、水溶液中のシリカナノシートを有機溶媒によって抽出することは困難であった。さらに、比較例3に示した結果から明らかなように、水溶液中のシリカナノシートをシランカップリング剤を用いて処理しても凝集して沈殿し、これを有機溶媒に分散させることは困難であった。すなわち、水溶液中で調製されたシリカナノシートを有機溶媒中に分散させることは困難であることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0045】

以上説明したように、本発明によれば、有機溶媒中に分散したシリカナノシートを製造することが可能となる。また、水溶液中で調製する場合よりも極めて高い収率でシリカナノシートを製造することが可能となる。

【0046】

したがって、本発明のシリカナノシートの製造方法は、有機溶媒中に分散したシリカナノシートを高収率で得ることが可能となるため、塗料、接着剤、ゴム、プラスチック製品といった有機ポリマーを連続相とする材料などに使用されるシリカ微粒子として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】DMSO中に分散したシリカナノシートの状態を示す模式図である

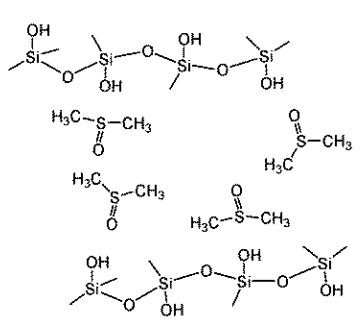
【図2A】実施例1で得たシリカナノシートを示す電子顕微鏡写真である。

【図2B】実施例1で得たシリカナノシートを示す電子顕微鏡写真である。

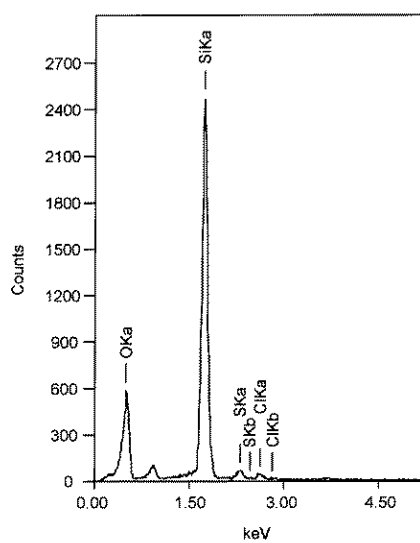
【図3】実施例1で得たシリカナノシートの蛍光X線スペクトルを示すグラフである。

【図4】水中に分散したシリカナノシートに乾燥処理を施した場合におけるシリカナノシート水分散物からシリカゲルへの状態変化を示す模式図である。

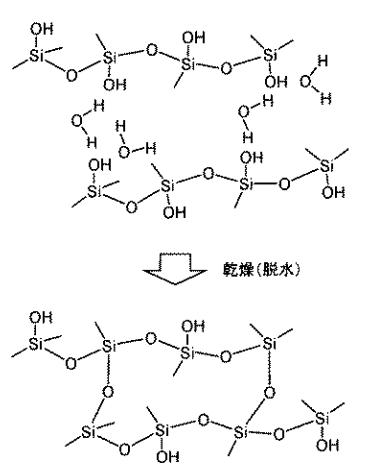
【図1】



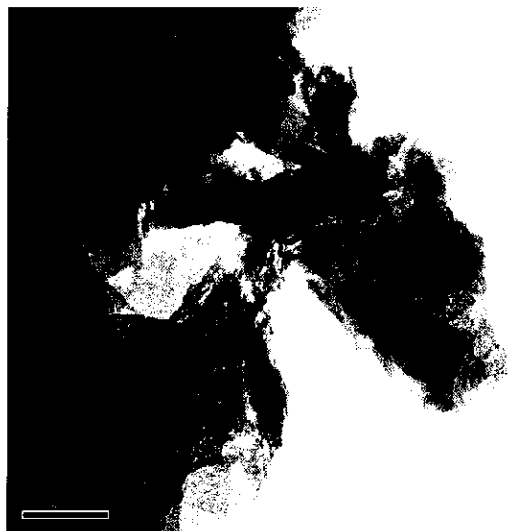
【図3】



【図4】

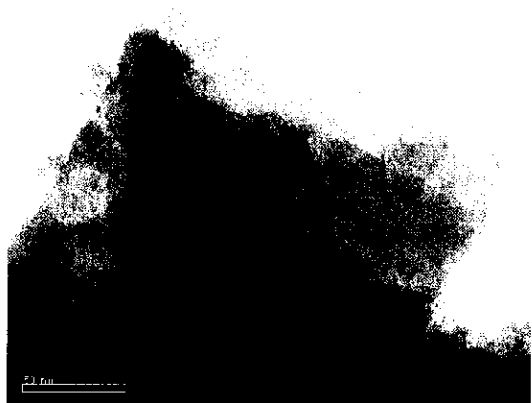


【図2A】



100nm

【図2B】



50nm

