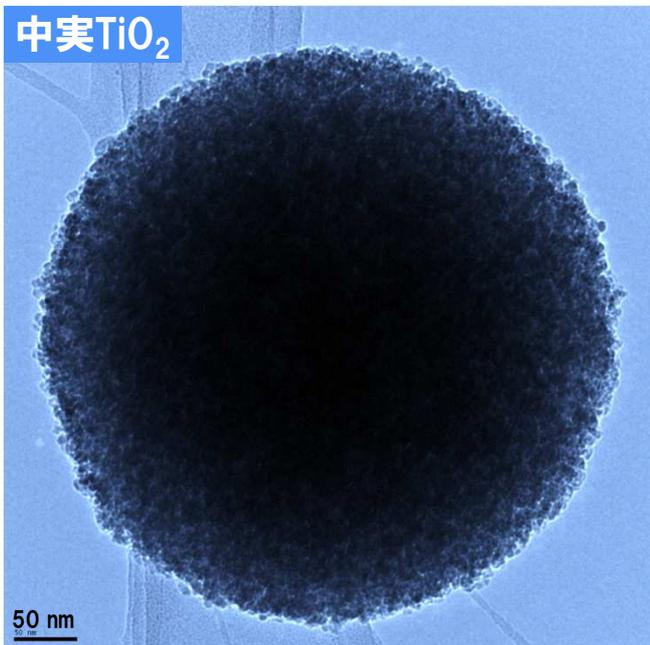


金属酸化物からなるサブミクロンサイズ 球状多孔体粒子「MARIMO」の大量合成と応用

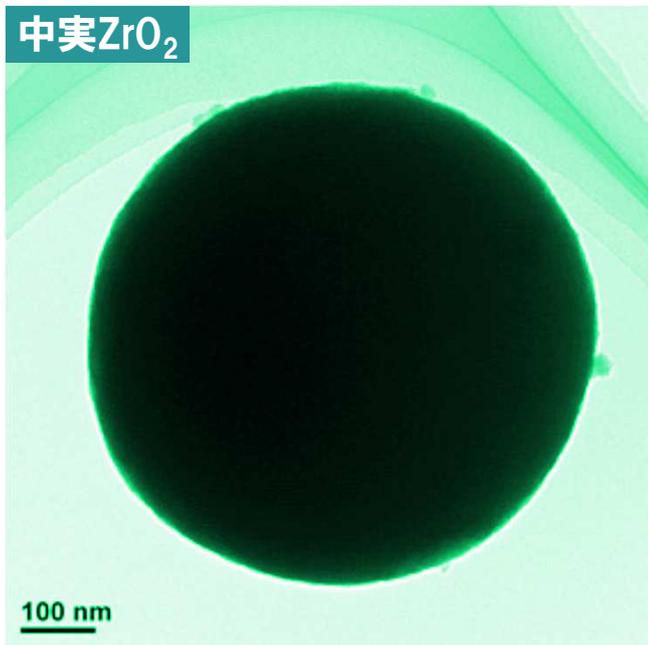
宇治電化学工業株式会社・高知工科大学



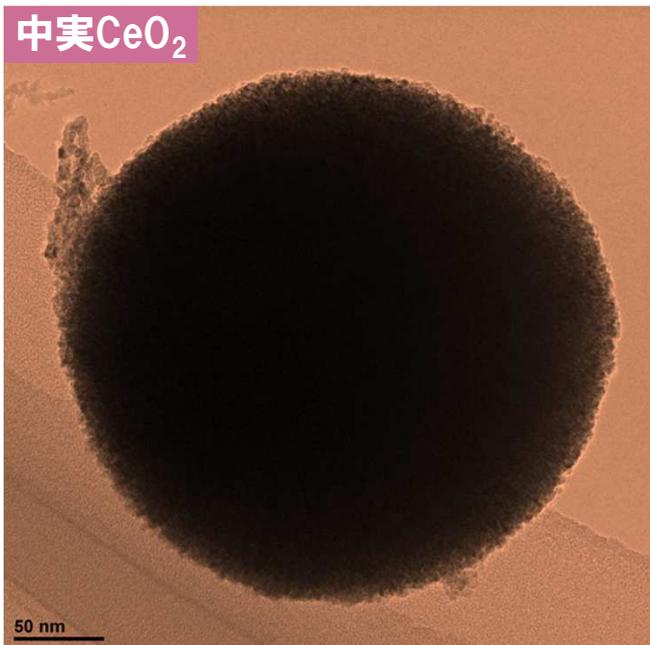
中実TiO₂



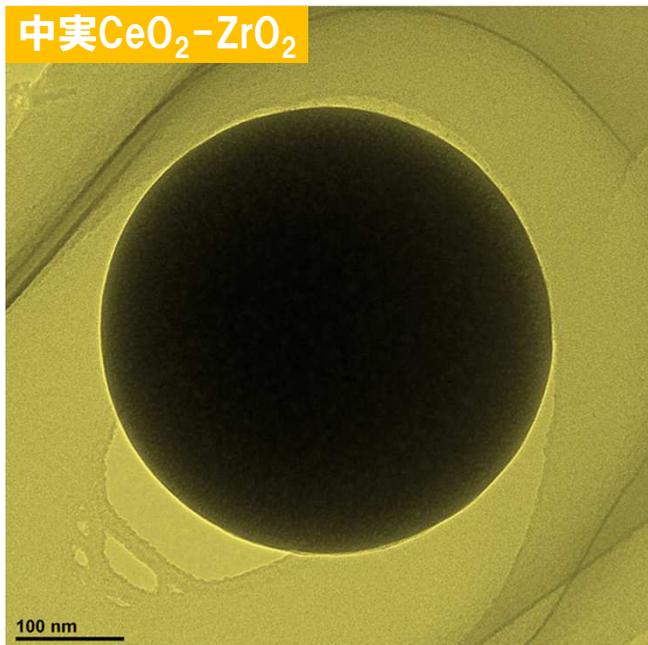
中実ZrO₂



中実CeO₂



中実CeO₂-ZrO₂



各種複合粒子も合成可能

TiO₂-ZnO, CeO₂-ZrO₂
TiO₂-Fe₂O₃-ZnO
CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃

応用範囲

- 触媒あるいは触媒担体
- 研磨材
- 白色顔料、化粧品
- 高分子架橋剤
- リチウムイオン電池負極材
- 吸着剤

UJIDEN

宇治電化学工業株式会社

高知工科大学

KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

〒781-8010 高知県高知市棧橋通5-7-34
宇治電化学工業株式会社 開発部 久武由典・岡添智宏
<http://www.ujiden-net.co.jp/>
E-mail: okazoe@ujiden-net.co.jp TEL: 088-832-6162

〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185
高知工科大学 研究連携部 研究連携課
E-mail: renkei@ml.kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2025



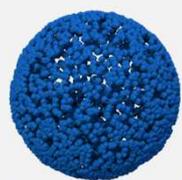
研究概要 / 宇治電化学工業・高知工科大学

研究背景

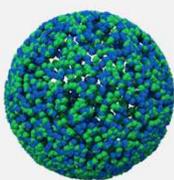
金属酸化物球状多孔体粒子は、化粧品、顔料、インク、薬物/遺伝子送達、物質貯蔵/徐放、物質分離、断熱材料、太陽電池、電池電極材、反応触媒、触媒担体 など、多岐に亘る研究分野、産業分野、医療分野等で極めて重要な粒子です。しかし、これを合成するには、これまで長時間反応や多段階に亘る複雑な反応操作が必要でした。本プロジェクトでは、粒径の揃った各種金属酸化物球状多孔体粒子の極めて単純なワンポット単工程の大量合成法開発に成功しました。

本研究では

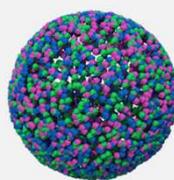
- 1) 数百ナノメートルの一様な粒径分布を持つアナターゼ型チタニア(TiO_2)球状多孔体粒子の、極めて単純な一段階合成法開発に成功しました。得られたナノ粒子の形状がマリモによく似ていることから、これら一連の金属酸化物球状多孔体粒子を**MARIMO** (Mesoporouslly Architected Roundly Integrated Metal Oxide) と名付けました。
- 2) パイロットプラント大量合成において $TiO_2 \cdot ZrO_2$ **MARIMO**粒子は、500g/日を生産します。
- 3) 本研究合成法により、中実粒子粒径制御も可能にしました。
- 4) 中実 $TiO_2 \cdot ZrO_2 \cdot CeO_2$ 粒子を数種類の酸化物を複合化した複合酸化物**MARIMO**粒子を開発しました。
※2種複合および3種複合の様々な割合の合成も可能です。
- 5) **MARIMO**粒子の無破碎スラリー化に成功しました。



中実粒子
 TiO_2
 ZrO_2
 CeO_2



中実2種複合粒子
 $TiO_2 \cdot ZnO/Al_2O_3$
 $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$
 $CeO_2 \cdot ZrO_2$

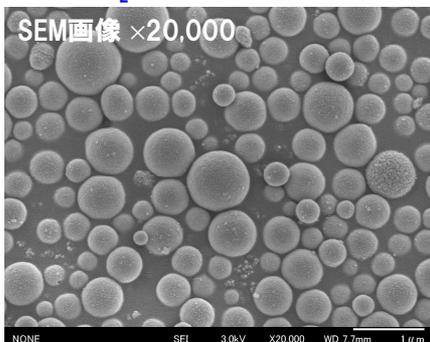


中実3種複合粒子
 $TiO_2 \cdot ZnO \cdot Fe_2O_3$
 $CeO_2 \cdot ZrO_2 \cdot La_2O_3$
 $CeO_2 \cdot ZrO_2 \cdot Al_2O_3$
etc.

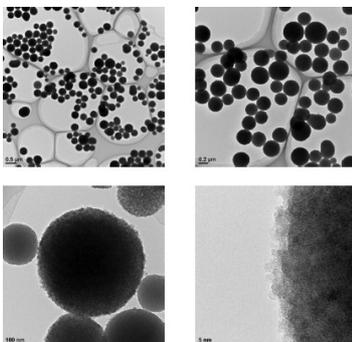
直径約500~700 nm

宇治電化学工業 金属酸化物球状多孔体粒子「MARIMO」合成品一覧

■中実 TiO_2 MARIMO多孔体



TEM画像



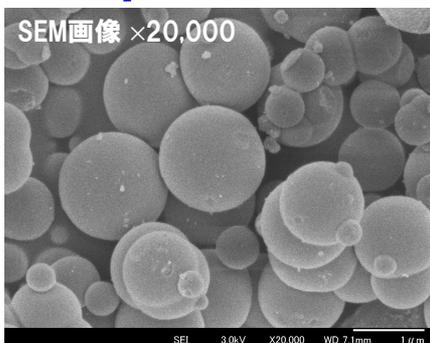
■窒素吸脱着法により求めた比表面積

サンプル	合成品		市販品
	中実 TiO_2	中実 ZrO_2	Degusa社 P25
一次粒子径 (nm)	5~20	5~20	21
二次粒子径 (nm)	500~700	600~900	—
比表面積 (m^2/g)	400~600	250~350	45

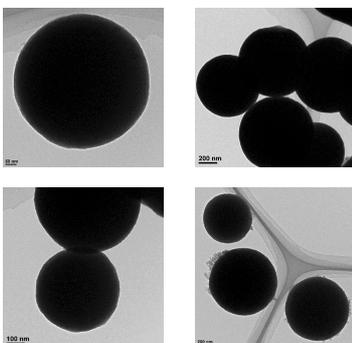
特許

- 1) 特許第5875163号、小廣和哉、王鵬宇、大濱武、球状多孔質酸化チタンナノ粒子の合成方法、登録日2016年1月29日。
- 2) 特許第6044756号、小廣和哉、王鵬宇、多孔質無機酸化物ナノ粒子の合成方法、並びに該合成方法により製造される多孔質無機酸化物ナノ粒子および及び球状多孔質無機酸化物ナノ粒子、登録日2016年11月25日。
- 3) 特許第6308497号、小廣和哉、王鵬宇、ドーピング型、コアシェル型及び分散型球状他多孔質アナターゼ型酸化チタンナノ粒子の合成方法、登録日2018年3月23日。
- 4) 特許第6376560号、小廣和哉、大谷政孝、エラワラ カンカナンヘ チャンディマ プラディープ、メソポーラスナノ球状粒子製造方法、登録日2018年8月3日。
- 5) 特許第6440165号、小廣和哉、大谷政孝、複合遷移金属触媒およびその製造方法、登録日2018年11月30日。
- 6) 特許第6461663号、小廣和哉、大谷政孝、森脇圭一郎、林 幸美、酸化チタン触媒及びその製造方法、登録日2019年1月11日。
- 7) 特許第6593689号、小廣和哉、大谷政孝、MALDI質量分析用マトリックス及びその製法並びにこれを用いた質量分析法、登録日2019年10月4日。
- 8) 中国特許 特許第1814655号、小廣和哉、王鵬宇、大濱武、登録日2015年10月14日。
- 9) 特許第6533332号、溝淵真吾、加藤喬大、竹川知宏、中野貴文、小廣和哉、大谷政孝、カン凱、歯科用接着性組成物、登録日2019年5月31日。
- 10) 特許第7141618号、坂口裕樹、薄井洋行、小廣和哉、大谷政孝、久武由典、岡添智宏、非水電解液系二次電池用負極および非水電解液系二次電池、登録日2022年9月14日。

■中実 ZrO_2 MARIMO多孔体



TEM画像



UJIDEN

宇治電化学工業株式会社

高知工科大学

KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

〒781-8010 高知県高知市棧橋通5-7-34
宇治電化学工業株式会社 開発部 久武由典・岡添智宏
<http://www.ujiden-net.co.jp/>
E-mail: okazoe@ujiden-net.co.jp TEL: 088-832-6162

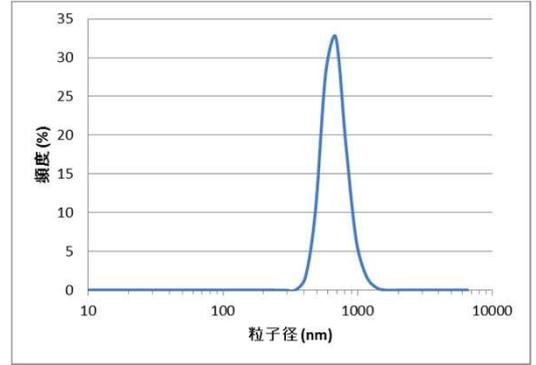
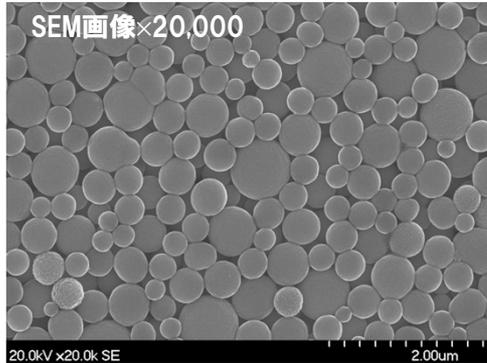
〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185
高知工科大学 研究連携部 研究連携課
E-mail: renkei@ml.kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2025



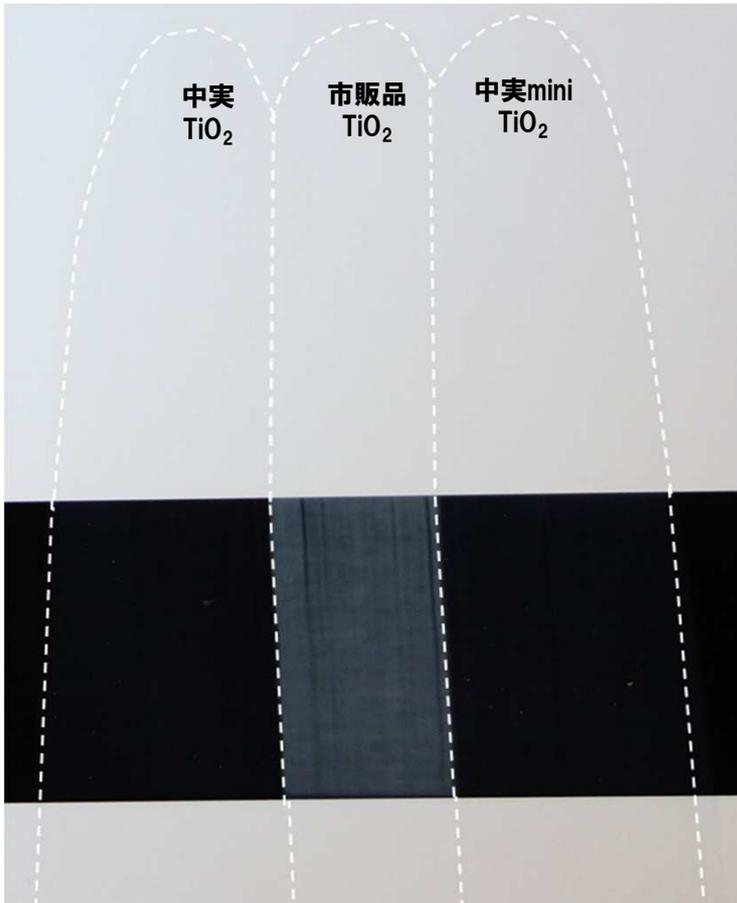
宇治電化学工業 球状多孔体スラリー品解説

中実TiO₂球状多孔体スラリー品による可視光透過率測定結果

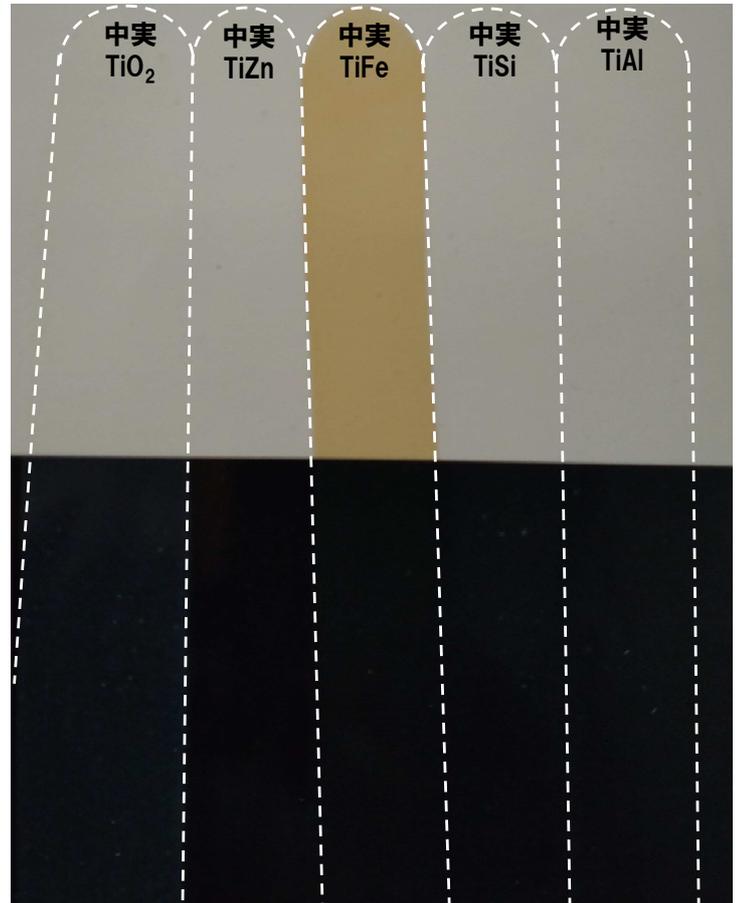
■ 中実TiO₂ MARIMO水系スラリー状態SEM画像 粒度分布:534nm(dv:50)



■ 中実TiO₂ MARIMO 5wt%水系スラリー 隠ぺい率測定



■ 各種MARIMO多孔体 5wt%水系スラリー 隠ぺい率測定



中実TiO₂MARIMO多孔体では塗ってあることがほとんど判別できない

UJIDEN
宇治電化学工業株式会社

高知工科大学
KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

〒781-8010 高知県高知市棧橋通5-7-34
宇治電化学工業株式会社 開発部 久武由典・岡添智宏
<http://www.ujiden-net.co.jp/>
E-mail: okazoe@ujiden-net.co.jp TEL: 088-832-6162

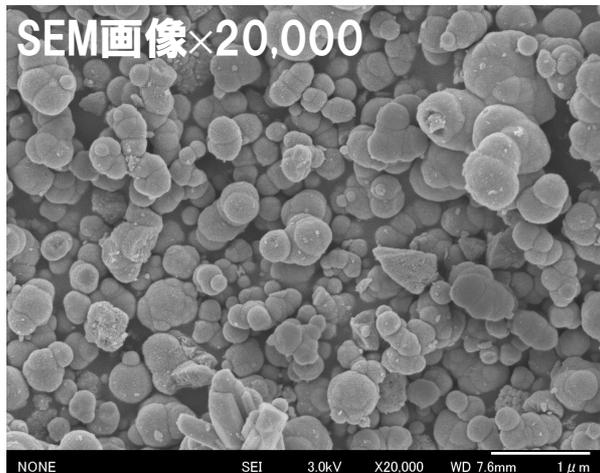
〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185
高知工科大学 研究連携部 研究連携課
E-mail: renkei@ml.kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2025



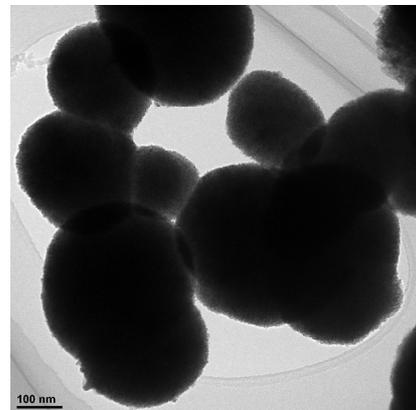
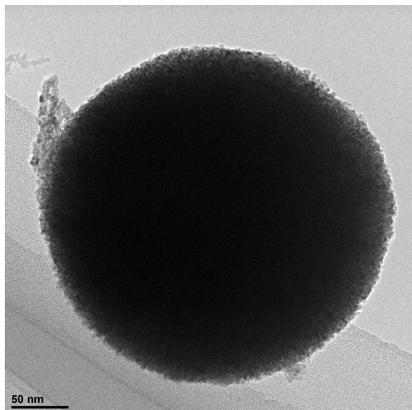
宇治電化学工業 球状多孔体合成品解説

メタノールを溶媒とするソルボサーマル法により、酸化セリウム球状多孔体粒子を合成しました。
(日生産量 200~300g/日)

■中実CeO₂ MARIMO多孔体 BET:20~50m²/g

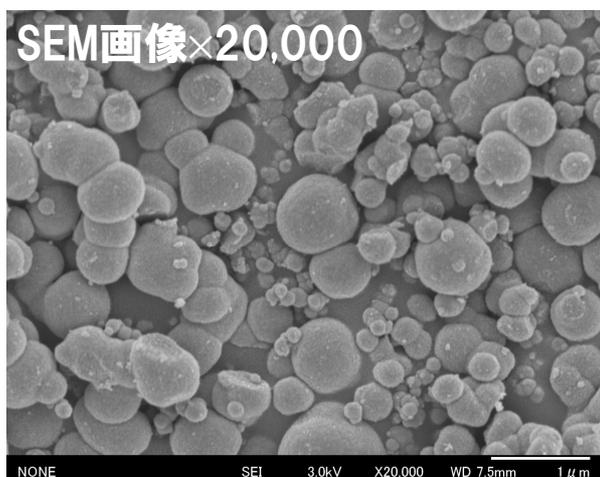


TEM画像

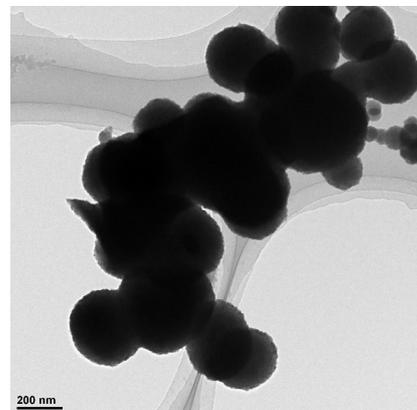
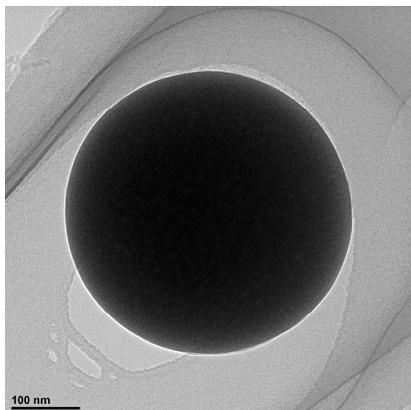


メタノールを溶媒とするソルボサーマル法により、酸化セリウムを基礎とした2種複合酸化物球状多孔体粒子の合成に成功しました。

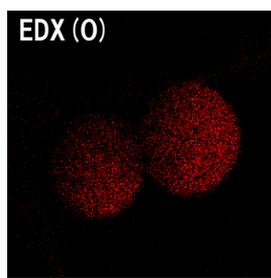
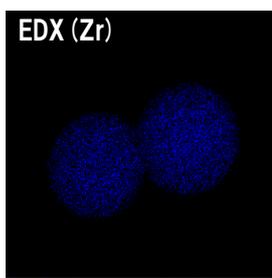
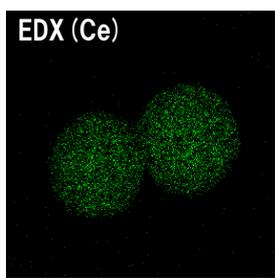
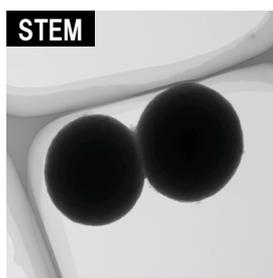
■中実CeO₂-ZrO₂ MARIMO複合多孔体 (1:1) BET:100~200m²/g



TEM画像



STEM/EDXマッピング画像



Element	Atomic %
Ce	18.0
Zr	17.5
O	64.5

UJIDEN

宇治電化学工業株式会社

高知工科大学

KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

〒781-8010 高知県高知市棧橋通5-7-34
宇治電化学工業株式会社 開発部 久武由典・岡添智宏
<http://www.ujiden-net.co.jp/>
E-mail: okazoe@ujiden-net.co.jp TEL: 088-832-6162

〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185
高知工科大学 研究連携部 研究連携課
E-mail: renkei@ml.kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2025



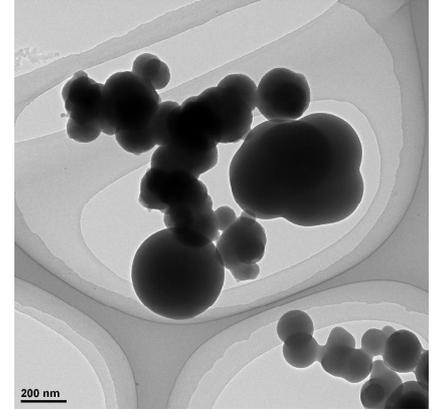
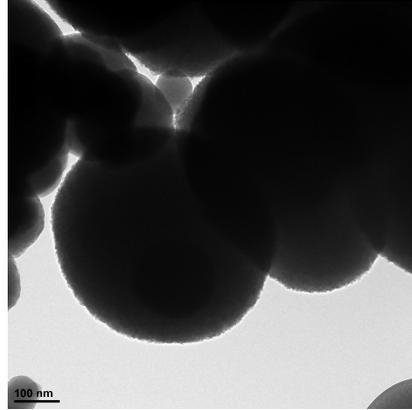
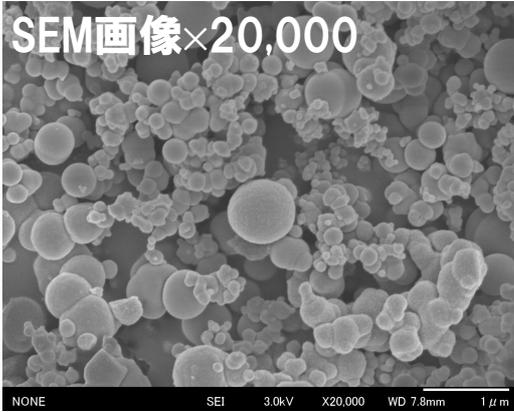
宇治電化学工業 球状多孔体複合品紹介

メタノールを溶媒とするソルボサーマル法により、酸化セリウムを基礎とした3種複合酸化物球状多孔体粒子の合成に成功しました。(日生産量 200~300g/日)

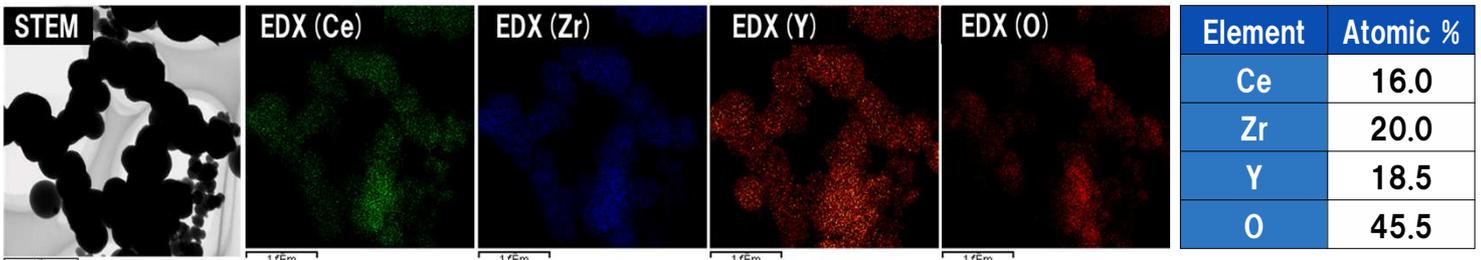
■中実 $CeO_2-ZrO_2-Y_2O_3$ MARIMO複合多孔体 (1:1:1)

BET: 100~200m²/g

TEM画像



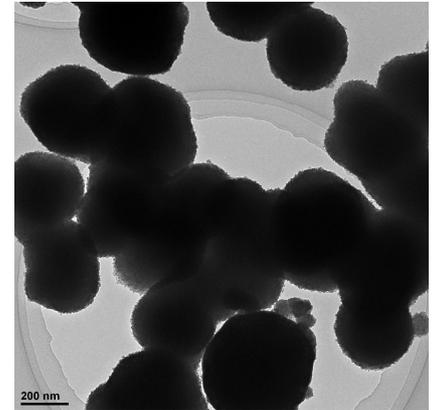
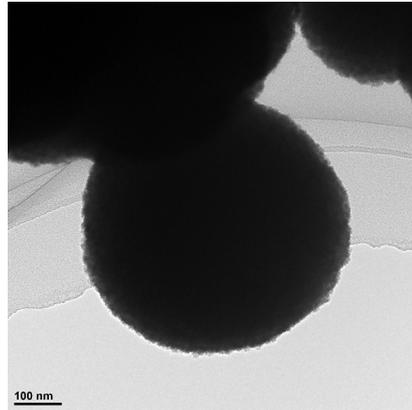
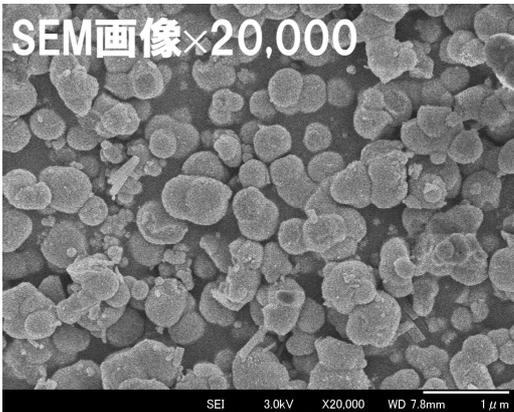
STEM/EDXマッピング画像



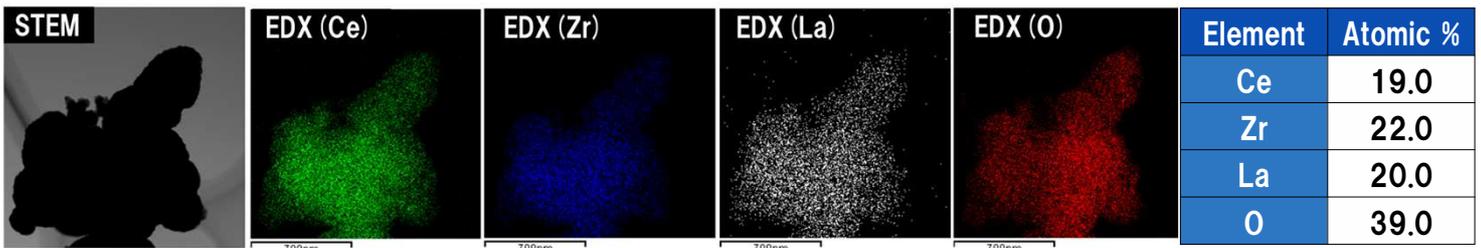
■中実 $CeO_2-ZrO_2-La_2O_3$ MARIMO複合多孔体 (1:1:1)

BET: 100~200m²/g

TEM画像



STEM/EDXマッピング画像



UJIDEN

宇治電化学工業株式会社

高知工科大学

KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

〒781-8010 高知県高知市棧橋通5-7-34
 宇治電化学工業株式会社 開発部 久武由典・岡添智宏
<http://www.ujiden-net.co.jp/>
 E-mail: okazoe@ujiden-net.co.jp TEL: 088-832-6162

〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185
 高知工科大学 研究連携部 研究連携課
 E-mail: renkei@ml.kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2025

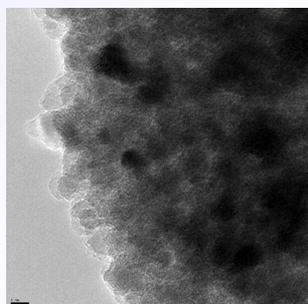


高知工科大学 研究成果

TiO₂ MARIMOの超耐熱触媒担体応用

研究概要 TiO₂多孔体のユニークな表面ナノ凹凸構造を触媒担体に応用しました。TiO₂ MARIMO多孔体は金属ナノ粒子触媒に高温耐性を持たせる触媒担体とし顕著な機能を発揮します。

■ 高温耐性を示すTiO₂ MARIMO多孔体担持貴金属ナノ粒子触媒



模式図 一次粒子の大きさ < 5 nm



- 従来品にはない、細かな表面ナノ凹凸
- 巨大な表面積
- 一時粒子が一定サイズの球状に集合しているため、扱いやすい

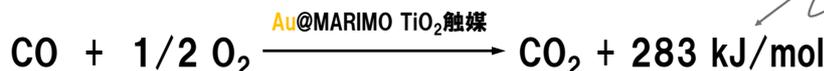
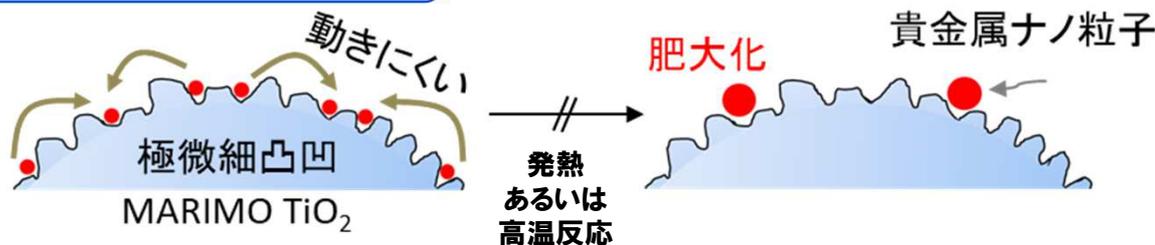
表面ナノ凹凸の利点

- 物質を挟み込む
- しっかり保持される
- 均一に分散する
- 回収しやすい

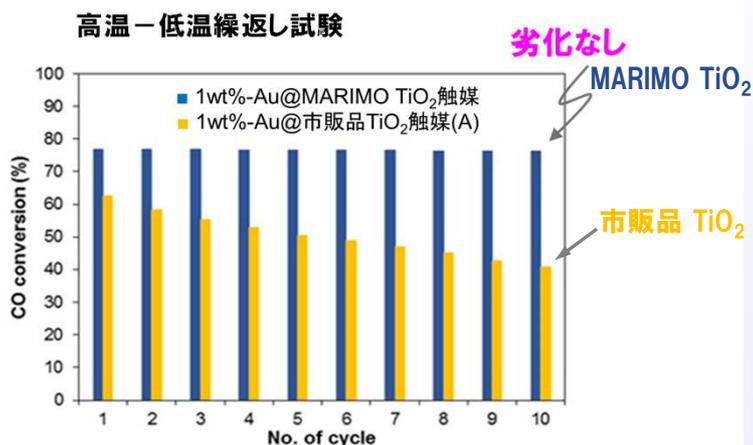
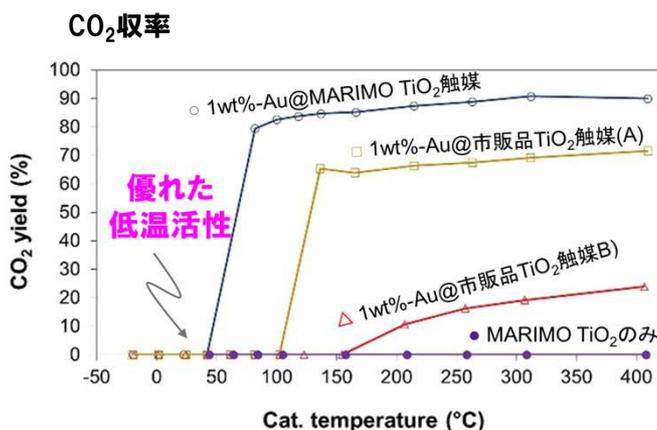


MARIMO多孔体の表面凹凸に貴金属ナノ粒子触媒を埋め込むことで、熱によるナノ粒子の移動・肥大化(シンタリング)の遅延が期待できる

ナノ凹凸表面による耐シンタリング触媒の開発



大きな発熱反応を伴い Auナノ粒子は通常容易にシンタリングする



論文特許 F. Duriyasart, A. Irizawa, K. Hayashi, M. Ohtani, K. Kobiro, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 3392-3396.
 「酸化チタン触媒およびその製造方法」特願2015-58058号

UJIDEN
 宇治電化学工業株式会社

高知工科大学
 KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

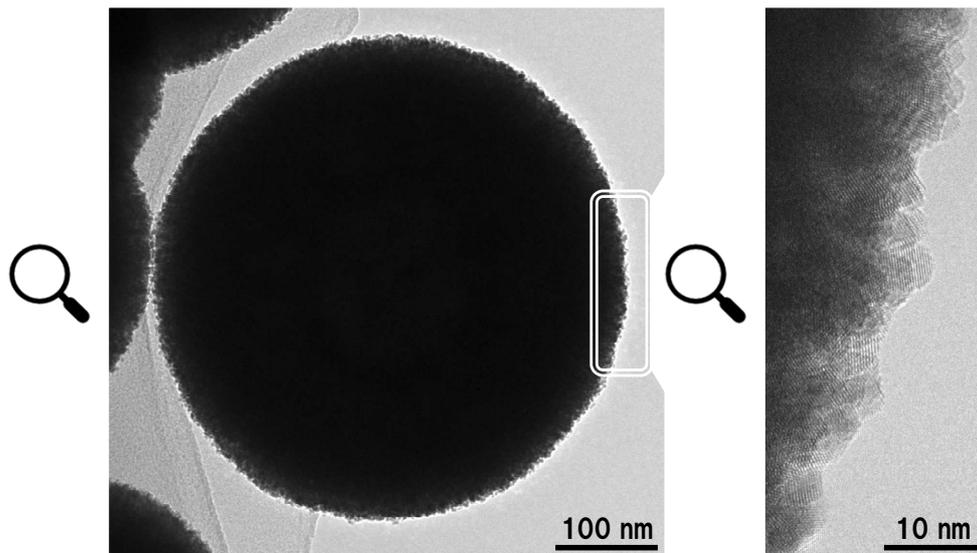
〒781-8010 高知県高知市棧橋通5-7-34
 宇治電化学工業株式会社 開発部 久武由典・岡添智宏
<http://www.ujiden-net.co.jp/>
 E-mail: okazoe@ujiden-net.co.jp TEL: 088-832-6162

〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185
 高知工科大学 研究連携部 研究連携課
 E-mail: renkei@ml.kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2025



高知工科大学 研究成果

Ce³⁺種を多量に含むCeO₂ MARIMOの合成

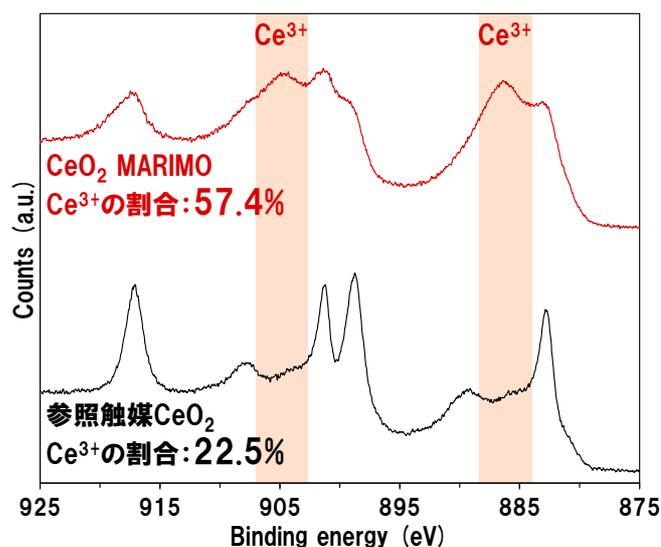


二次粒子径: **440 ± 40 nm**

結晶子サイズ: **5 nm以下**
(参照触媒CeO₂: 10 nm)

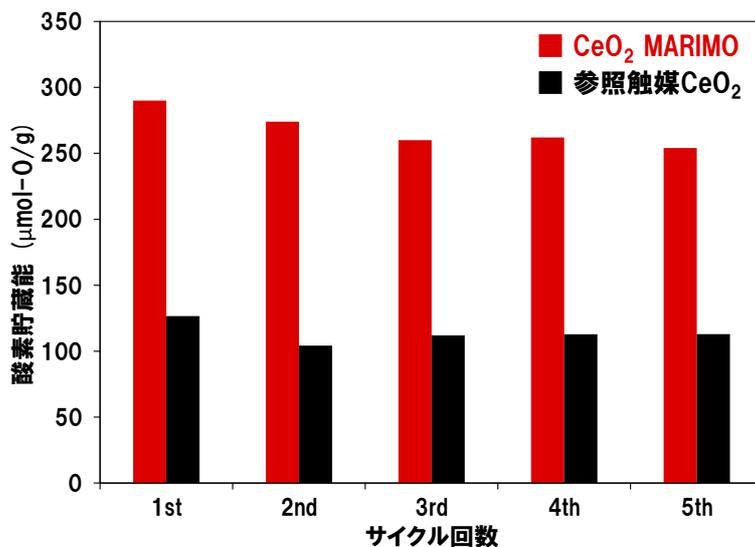
比表面積: **150 m²/g**
(参照触媒CeO₂: 90 m²/g)

■ Ce 3d軌道のHAXPESスペクトル



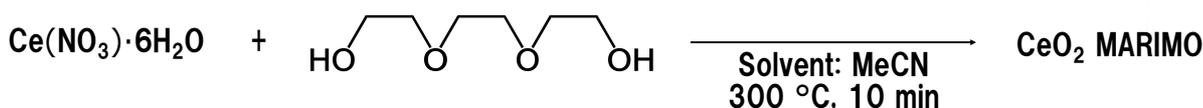
空気中で不安定なCe³⁺種 (酸素欠陥) を高い割合で安定に有する。

■ 酸素パルス吸着測定



参照触媒の2倍以上の高い酸素貯蔵能を有する。

■ CeO₂ MARIMOの合成条件



論文: A. Taniguchi, Y. Kumabe, K. Kan, M. Ohtani and K. Kobi, *RSC Adv.* 2021, *11*, 5609–5617.

UJIDEN

宇治電化学工業株式会社

高知工科大学

KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

〒781-8010 高知県高知市棧橋通5-7-34
宇治電化学工業株式会社 開発部 久武由典・岡添智宏
<http://www.ujiden-net.co.jp/>
E-mail: okazoe@ujiden-net.co.jp TEL: 088-832-6162

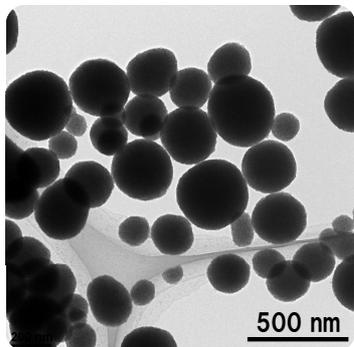
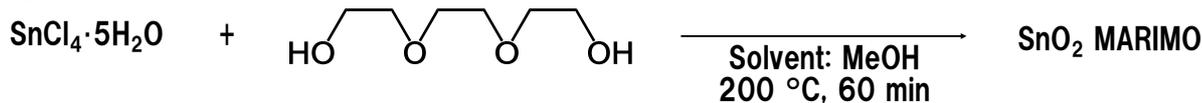
〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185
高知工科大学 研究連携部 研究連携課
E-mail: renkei@ml.kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2025



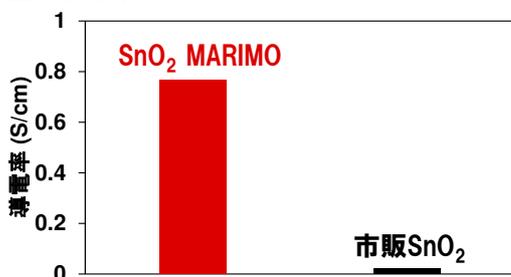
高知工科大学 研究成果

SnO₂系複合MARIMOの合成

■ SnO₂ MARIMOの合成条件



■ 導電率



結晶子サイズ: **5 nm以下**

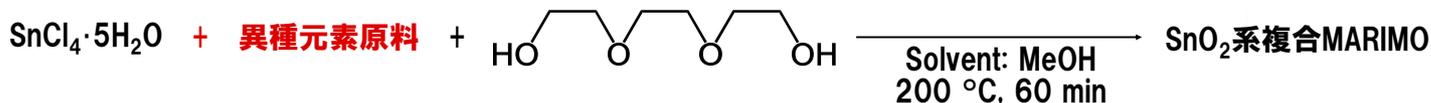
比表面積:

220 m²/g (合成後)

110 m²/g (400 °C, 1 h焼成後)

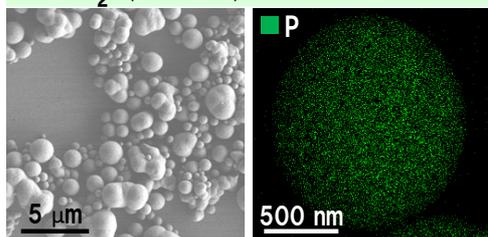
市販品と同等以上の導電率を示す。

■ SnO₂系複合MARIMOの合成条件

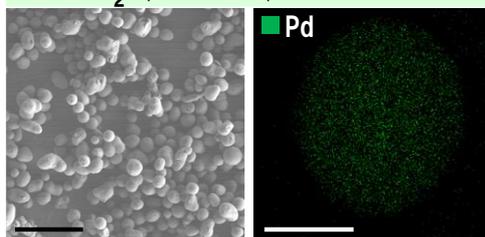


二元素複合MARIMO

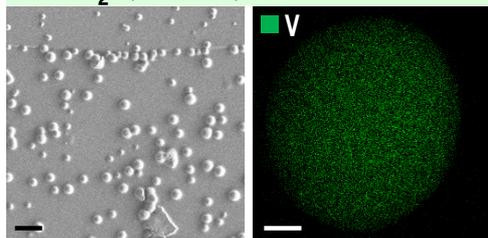
P-SnO₂ (P: 4at%)



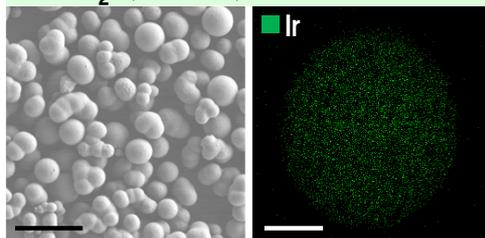
Pd-SnO₂ (Pd: 1at%)



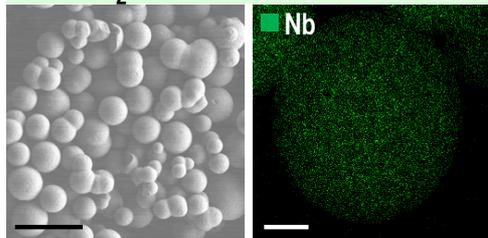
V-SnO₂ (V: 4at%)



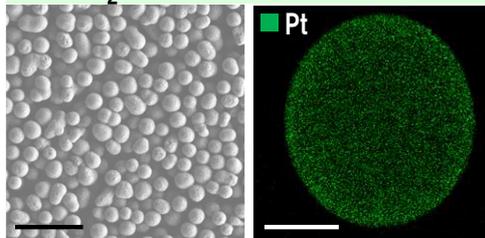
Ir-SnO₂ (Ir: 1at%)



Nb-SnO₂ (Nb: 4at%)

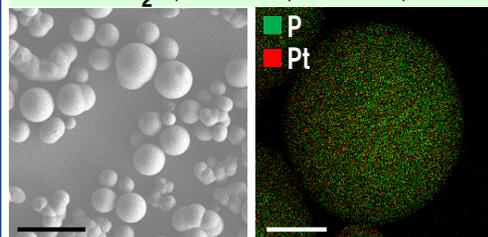


Pt-SnO₂ (Pt: 1at%)

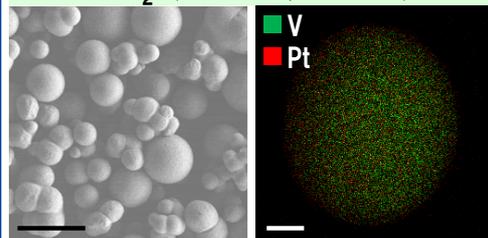


三元素複合MARIMO

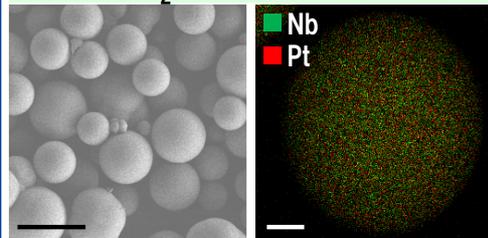
Pt-P-SnO₂ (Pt: 1at%, P: 4at%)



Pt-V-SnO₂ (Pt: 1at%, V: 4at%)



Pt-Nb-SnO₂ (Pt: 1at%, Nb: 4at%)



論文: A. Taniguchi, R. Miyata, M. Ohtani and K. Kobiro, *RSC Adv.* 2022, 12, 22902-22910.

UJIDEN

宇治電化学工業株式会社

高知工科大学

KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

〒781-8010 高知県高知市棧橋通5-7-34

宇治電化学工業株式会社 開発部 久武由典・岡添智宏

<http://www.ujiden-net.co.jp/>

E-mail: okazoe@ujiden-net.co.jp TEL: 088-832-6162

〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185

高知工科大学 研究連携部 研究連携課

E-mail: renkei@ml.kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2025

