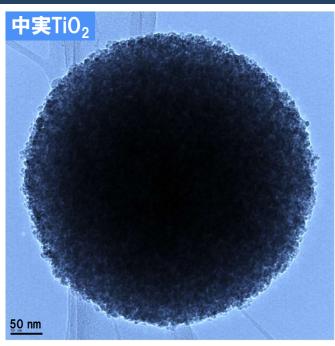
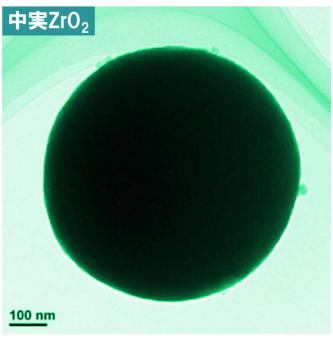
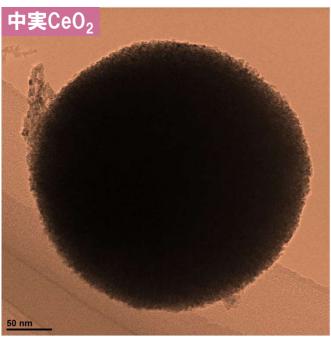
金属酸化物からなるサブミクロンサイズ 球状多孔体粒子「MARIMO」の大量合成と応用

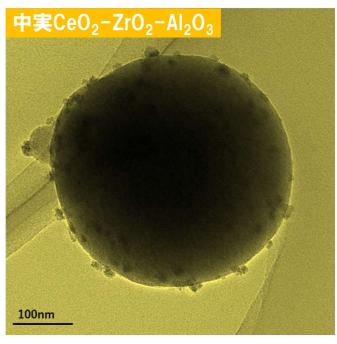
宇治電化学工業株式会社・高知工科大学











各種複合粒子も合成可能

TiO₂-ZnO, CeO₂-ZrO₂ $TiO_2 - Fe_2O_3 - ZnO$ $CeO_2 - ZrO_2 - Y_2O_3$

応用範囲

触媒あるいは触媒担体

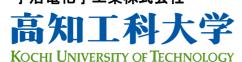
研磨材

一白色顔料、化粧品

高分子架橋剤

リチウムイオン電池負極材

吸着剤



〒781-8010 高知県高知市桟橋通5-7-34 宇治電化学工業株式会社 事業開発部 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 研究支援課



研究概要/宇治電化学工業·高知工科大学

研究背景

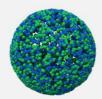
金属酸化物球状多孔体粒子は、化粧品、顔料、インク、薬物/遺伝子送達、物質貯蔵/徐放、物質分離、 断熱材料、太陽電池、電池電極材、反応触媒、触媒担体 など、多岐に亘る研究分野、産業分野、医療分野 等で極めて重要な粒子です。しかし、これを合成するには、これまで長時間反応や多段階に亘る複雑な反応 操作が必要でした。本プロジェクトでは、粒径の揃った各種金属酸化物球状多孔体粒子の極めて単純なワン ポットー単工程の大量合成法開発に成功しました。

本研究では

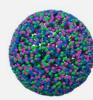
- 1) 数百ナノメートルの一様な粒径分布を持つアナターゼ型チタニア(TiO2)球状多孔体粒子の、極めて単純 な一段階合成法開発に成功しました。得られたナノ粒子の形状がマリモによく似ていることから、これら 一連の金属酸化物球状多孔体粒子をMARIMO (Mesoporously Architected Roundly Integrated Metal Oxide) と名付けました。
- 2) パイロットプラント大量合成においてTiO2・ZrO2MARIMO粒子は、500g/日を生産します。
- 3) 本研究合成法により、中実粒子粒径制御も可能にしました。
- 4) 中実TiO2・ZrO2・CeO2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粒子の無破砕スラリー化に成功しました。



中実粒子 TiO, ZrO, CeO,



中実2種複合粒子 TiO₂-ZnO/Al₂O₃ ZrO,-Y,O, CeO,-ZrO,



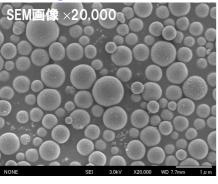
■ 窒素吸脱着法により求めた比表面積

中実3種複合粒子 CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ CeO,-ZrO,-Y,O, CeO₂-ZrO₂-La₂O₃ etc.

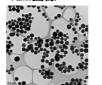
直径約500~700 nm

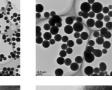
宇治電化学工業 金属酸化物球状多孔体粒子「MARIMO」合成品一覧

■中実TiO₂ MARIMO多孔体



TEM画像







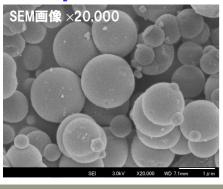




- . 特許第5875163号、小廣和哉、王鵬宇、大濱武、球状多孔質酸化チタン
- サノ粒子の合成方法、登録日2016年1月29日 特許第6044756号、小廣和哉、王鵬宇、多孔質無機酸化物ナノ粒子の合成方法、並びに該合成方法により製造される多孔質無機酸化物ナノ粒子 および及び球状多孔質無機酸化物ナノ粒子、登録日2016年11月25日、特許第6308497号、小廣和哉、王鵬宇、ドービング型、コアーシェル型及
- び分散型球状他多孔質アナターゼ型酸化チタンナノ粒子の合成方法、登録 日2018年3月23
- 特許第6376560号、小廣和哉、大谷政孝, エラワラ カンカナンへ チャン ディマ プラディープ、メソポーラスナノ球状粒子製造方法、登録日2018年8
- 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
- お教徒の124、基本によりにサースののは、 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.
- 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それを用いた質量分析法、登録日2019年10月4日
- 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6533333号、溝渕真吾、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.

TEL: 0887-57-2025

■中実ZrO₂ MARIMO多孔体

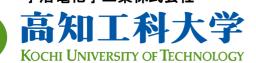


TEM画像









〒781-8010 高知県高知市桟橋通5-7-34

宇治電化学工業株式会社 事業開発部 久武由典‧岡添智宏

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

E-mail: renkei@ml.kochi-tech.ac.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 研究支援課

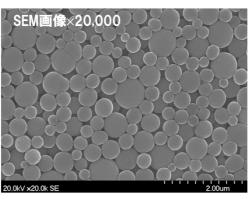


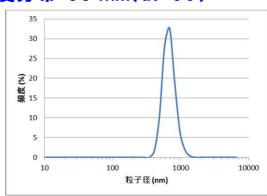
宇治電化学工業 球状多孔体スラリー品解説

中実TiO。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)



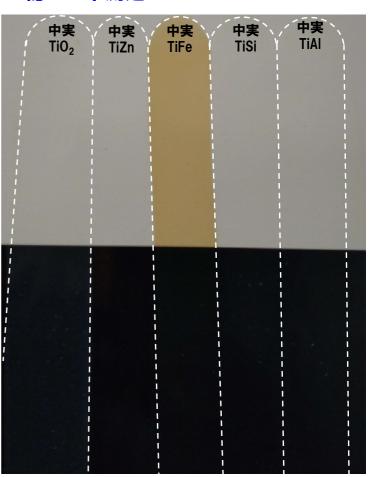




■中実TiO₂ MARIMO 5wt%水系スラリー 隠ぺい率測定

中実 TiO₂ 市販品 TiO₂ 中実mini TiO₂

■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







〒781-8010 高知県高知市桟橋通5-7-34

宇治電化学工業株式会社 事業開発部 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

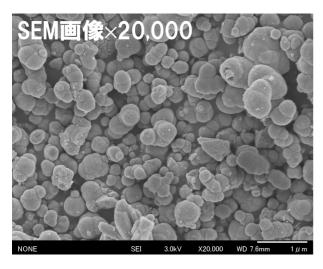
〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185 高知工科大学 研究連携部 研究支援課

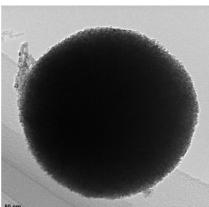


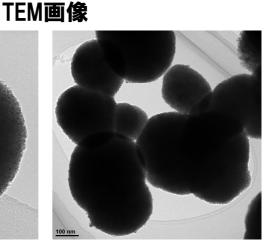
宇治電化学工業 球状多孔体合成品解説

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

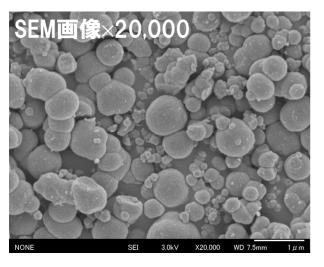




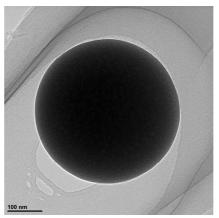


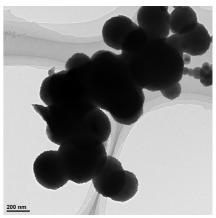
メタノールを溶媒とするソルボサーマル法により、酸化セリウムを基礎とした2種複合酸化物球状多孔体粒子の合成に成功しました。

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



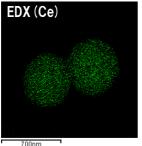
TEM画像

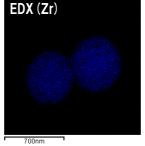




STEM/EDXマッピング画像







EDX (O		
700nm	_	

Element	Atomic %
Ce	18.0
Zr	17.5
0	64.5

UJIDEN 宇治電化学工業株式会社



〒781-8010 高知県高知市桟橋通5-7-34 宇治電化学工業株式会社 事業開発部 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 研究支援課

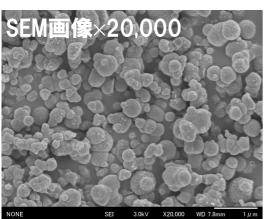


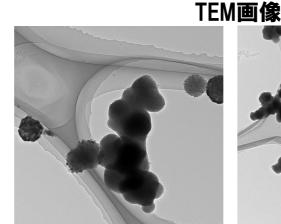
宇治電化学工業 球状多孔体複合品紹介

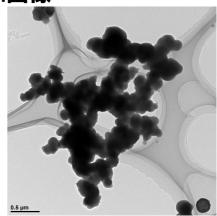
メタノールを溶媒とするソルボサーマル法により、酸化セリウムを基礎とした3種複合酸化物球状多孔体粒子の合成に成功しました。(日生産量 200~300g/日)

■中実CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ MARIMO複合多孔体(1:1:1)

BET:300~350m²/g

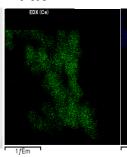




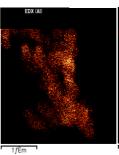


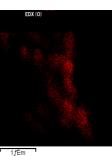
STEM/EDXマッピング画像





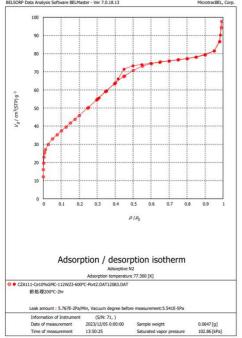


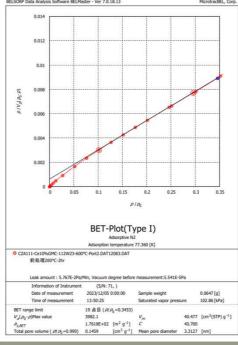




Element	Atomic %
Ce	19.5
Zr	21.2
Al	16.3
0	43.0

・600℃耐熱試験 プロット図 吸着等温線-BET





・耐熱試験 結晶子サイズ-BET

耐熱試験	結晶子サイズ
(°C)	(nm)
0	3.3
600	3.8
1000	6.5

耐熱試験	BET
(°C)	(m^2/g)
0	337
600	176
1000	12

UJIDEN

宇治電化学工業株式会社



〒781-8010 高知県高知市桟橋通5-7-34 宇治電化学工業株式会社 事業開発部 久武日

宇治電化学工業株式会社 事業開発部 久武由典 岡添智宏

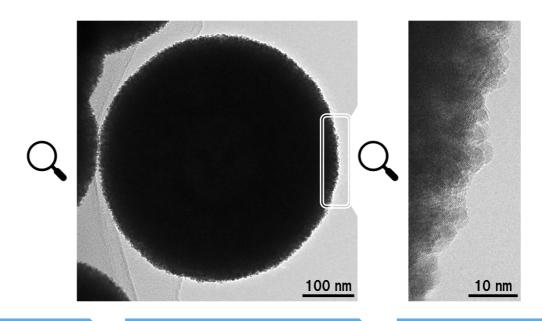
http://www.ujiden-net.co.jp/

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 研究支援課



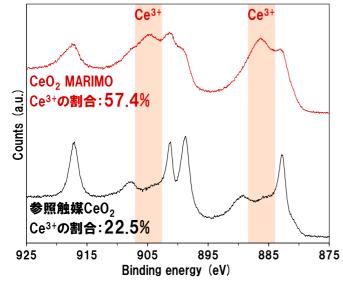
高知工科大学 研究成果 Ce3+種を多量に含むCeO2 MARIMOの合成



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)

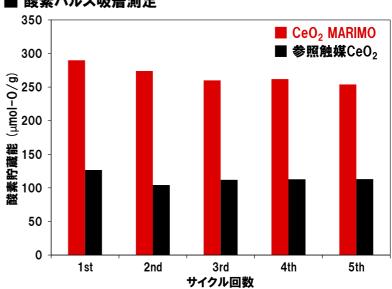
【Ce 3d軌道のHAXPESスペクトル



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

 $Ce(NO_3) \cdot 6H_2O$ CeO₂ MARIMO Solvent: MeCN 300 °C, 10 min

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



〒781-8010 高知県高知市桟橋通5-7-34

宇治電化学工業株式会社 事業開発部 久武由典・岡添智宏

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

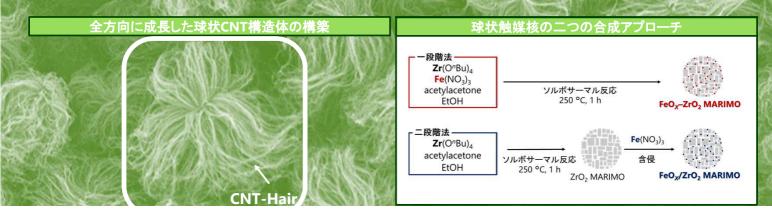
E-mail: okazoe@ujiden-net.co.jp TEL: 088-832-6162

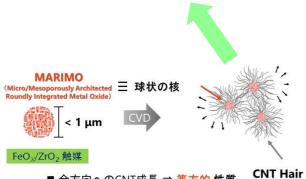
〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185 高知工科大学 研究連携部 研究支援課 E-mail: renkei@ml.kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2025



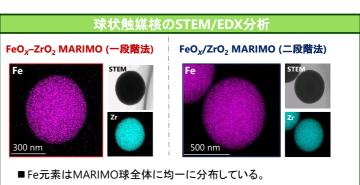


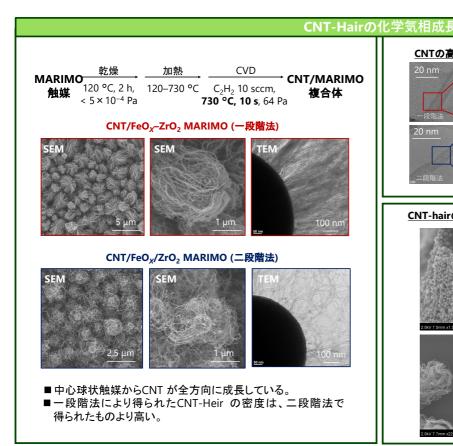
高知工科大学 研究成果 Carbon Nanotube Hair (CNT-Hair)の合成

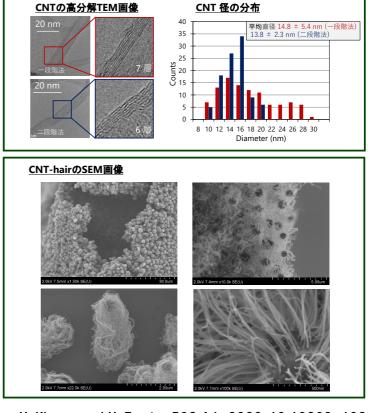




■ 全方向へのCNT成長 ⇒ 等方的 性質







論文: K. Kobiro, H. Kimura, and H. Furuta, *RSC Adv.* **2023**, *13*, 13809–13818.





〒781-8010 高知県高知市桟橋通5-7-34

宇治電化学工業株式会社 事業開発部 久武由典‧岡添智宏

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

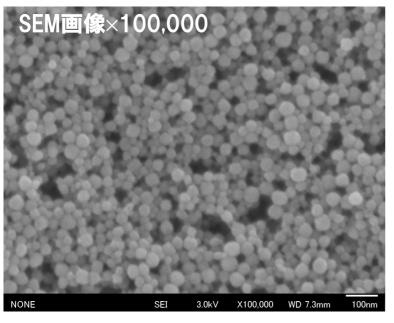
E-mail: okazoe@ujiden-net.co.jp TEL: 088-832-6162

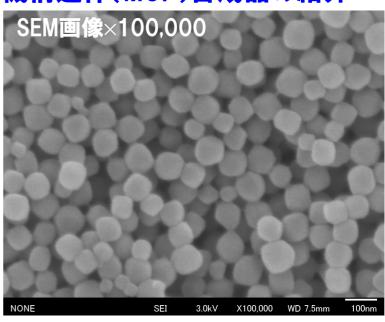
〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185 高知工科大学 研究連携部 研究支援課



宇治電化学工業/高知工科大学 機能性粒子紹介

■Zrクラスターと酸からなる金属有機構造体(MOF)合成品の紹介

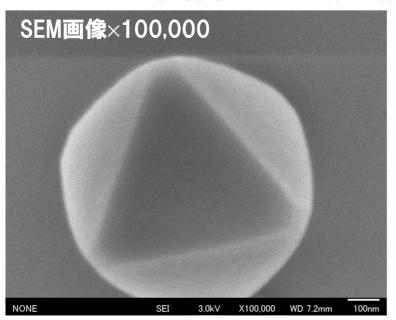


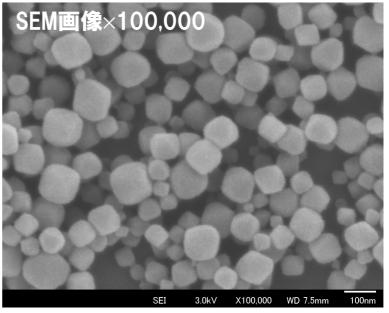


平均粒径:30~50nm

平均粒径:50~110nm

■Zr-MOF八面体粒子の合成に成功しました。





期待される効果

- ■MOF形状維持による高比表面積
- ■粒径・形状のコントロールが可能
- ■吸着剤への応用展開

<u>平均粒径:50~500nm</u>

※サンプル提供:要相談 (実験室レベル開発品)

UJIDEN

宇治電化学工業株式会社



〒781-8010 高知県高知市桟橋通5-7-34 宇治電化学工業株式会社 事業開発部 久武由典・岡添智宏 http://www.ujiden-net.co.jp/

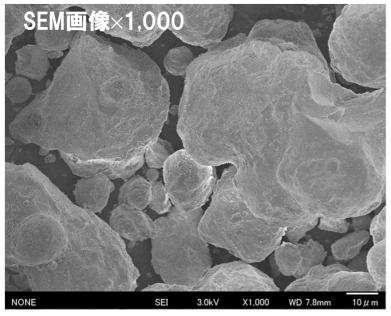
E-mail: okazoe@ujiden-net.co.jp TEL: 088-832-6162

〒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 研究支援課



宇治電化学工業 機能性粒子紹介

■触媒担体用 γ-アルミナ粒子

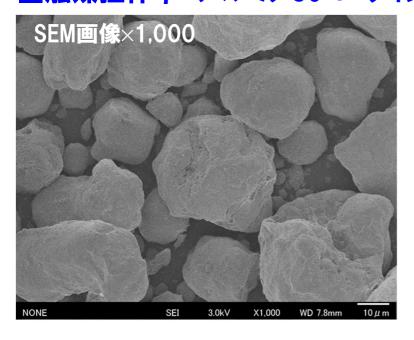


XRF金属計算 (%)	γ-アルミナ
Al	99.9
Si	0.04

BET (m^2/g)	γ-アルミナ
199	

平均粒径:10~200 µm

■触媒担体 γ -アルミナCeコーティング粒子



XRF金属計算	γ-アルミナCe10%
(%)	コーティング
Al	88.20
Si	0.04
Се	11.67

焼成温度℃	BET (m ² /g)
0	199
600	165
1000	103

■高温耐熱試験においても高比表面積を保持

※コーティング組成:要相談



宇治電化学工業株式会社



〒781-8010 高知県高知市桟橋通5-7-34

宇治電化学工業株式会社 事業開発部 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 研究支援課

