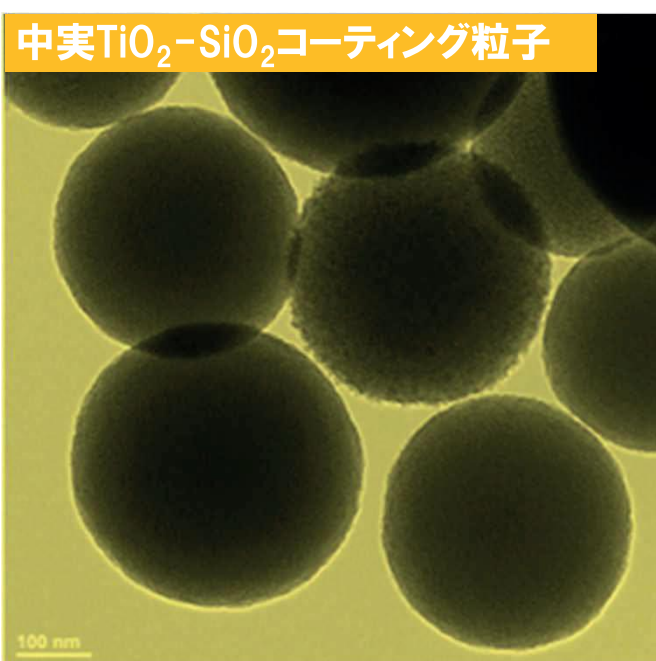
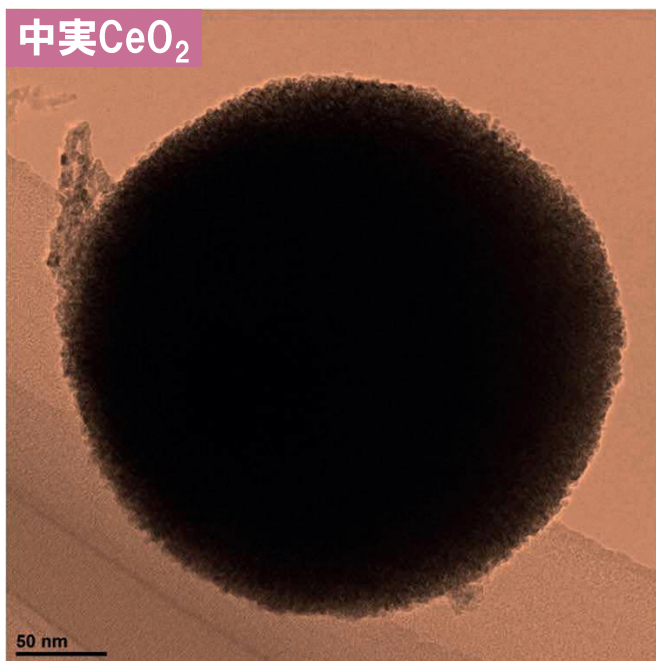
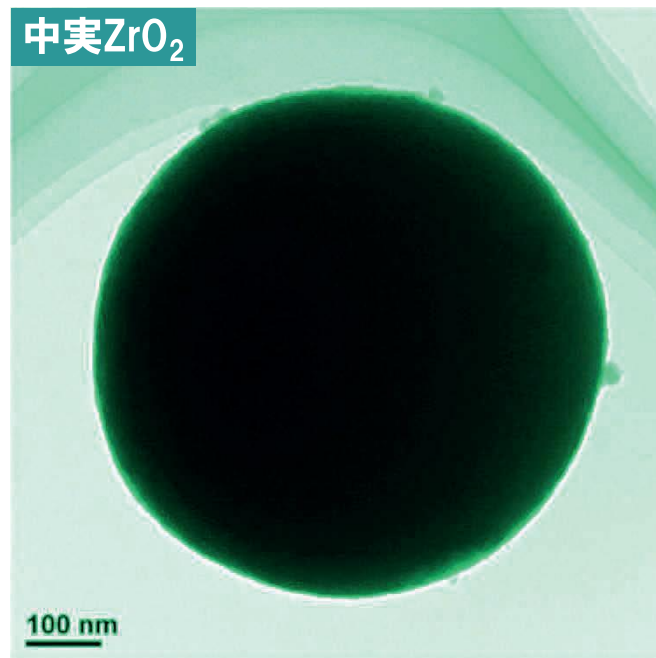
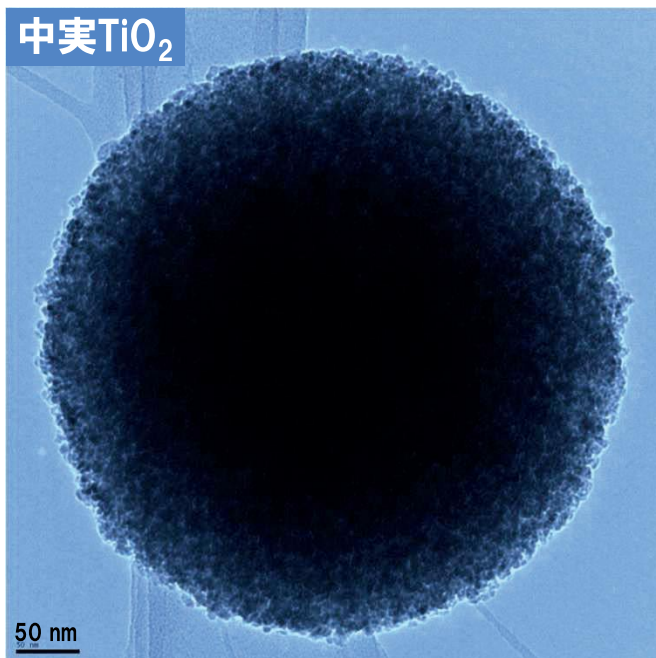


金属酸化物からなるサブミクロンサイズ 球状多孔体粒子「MARIMO」の大量合成と応用

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
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 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



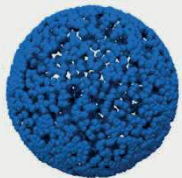
研究概要 / 宇治電化学工業・高知工科大学

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一単工程の大量合成法開発に成功しました。

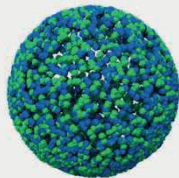
本研究では

- 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 $\text{TiO}_2\cdot\text{ZrO}_2$ **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 $\text{TiO}_2\cdot\text{ZrO}_2\cdot\text{CeO}_2$ 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。

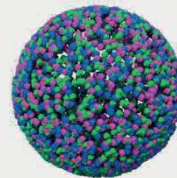


中実粒子
 TiO_2
 ZrO_2
 CeO_2

直径約500~700 nm



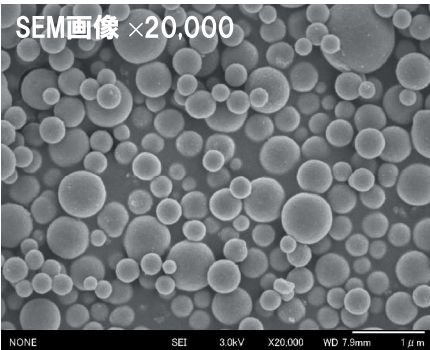
中実2種複合粒子
 $\text{TiO}_2\text{-ZnO/Al}_2\text{O}_3$
 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$
 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$



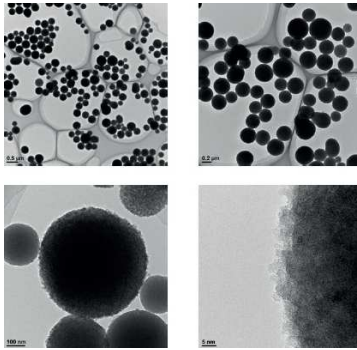
中実3種複合粒子
 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$
 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$
etc.

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



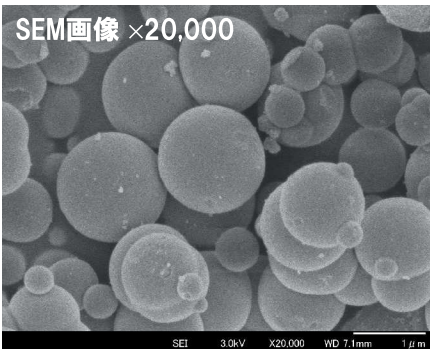
■ 窒素吸脱着法により求めた比表面積

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

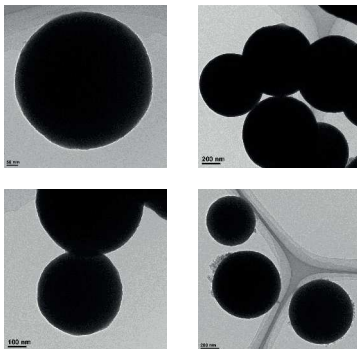
特許

- 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 カンカンヘ チャンディマ プラディーブ、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そ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、加藤喬夫、竹川知宏、中野貴文、小廣和哉、大谷政孝、カン凱、齒科用接着性組成物、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 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



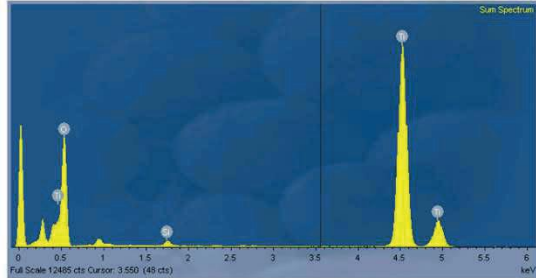
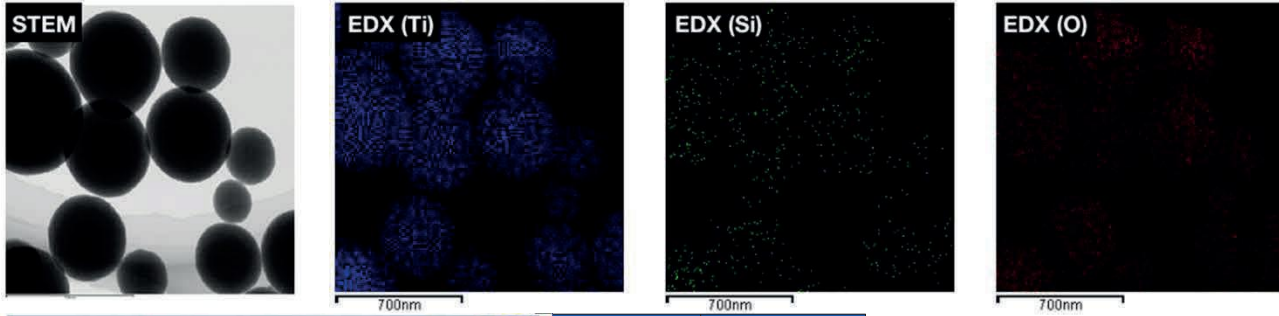
宇治電化学工業 球状多孔体粒子紹介

TiO₂-SiO₂コーティングMARIMO粒子

■TiO₂-SiO₂3%コーティングMARIMO粒子

BET:400~600m²/g

STEM/EDXマッピング画像



Element	Ratio
Ti	97.6
Si	2.4

XRF分析結果 (%)	
Ti	97.3
Si	2.7

Si3%コーティングに成功

■耐熱性試験による比較検証

■TiO₂MARIMO・TiO₂-SiO₂MARIMO粒子 600℃~1000℃耐熱試験による変化

SEM画像×50,000		SEM画像×100,000		SEM画像×50,000	
TiO ₂ MARIMO粒子		TiO ₂ MARIMO粒子 600℃		TiO ₂ MARIMO粒子 1000℃	
結晶子サイズ(nm)	2.6	結晶子サイズ(nm)	35	結晶子サイズ(nm)	-
BET (m ² /g)	493	BET (m ² /g)	6.9	BET (m ² /g)	1以下
SEM画像×50,000		SEM画像×100,000		SEM画像×50,000	
TiO ₂ -SiO ₂ MARIMO粒子		TiO ₂ -SiO ₂ MARIMO粒子 600℃焼成		TiO ₂ -SiO ₂ MARIMO粒子 1000℃焼成	
結晶子サイズ(nm)	2.7	結晶子サイズ(nm)	8.5	結晶子サイズ(nm)	46.8
BET (m ² /g)	476	BET (m ² /g)	85.4	BET (m ² /g)	8.5

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 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

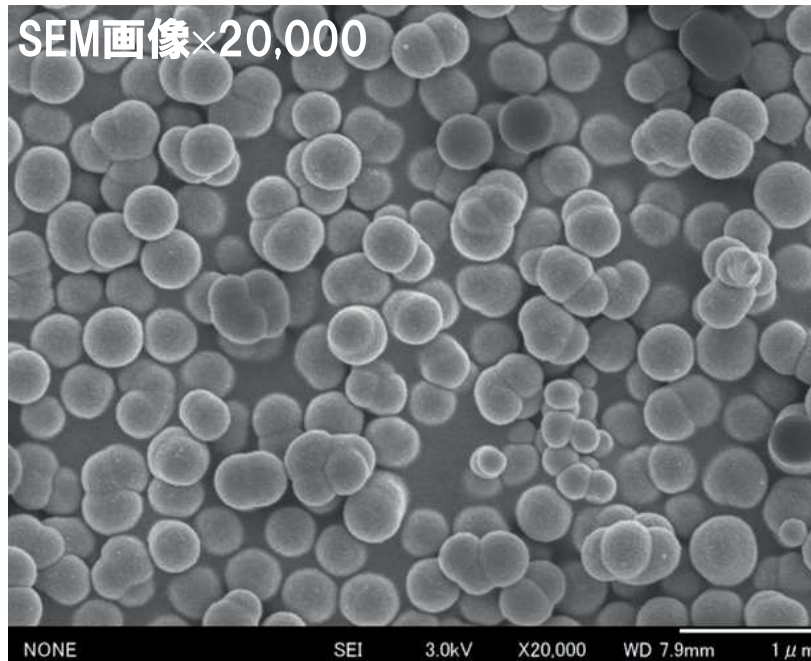


宇治電化学工業 球状多孔体粒子紹介

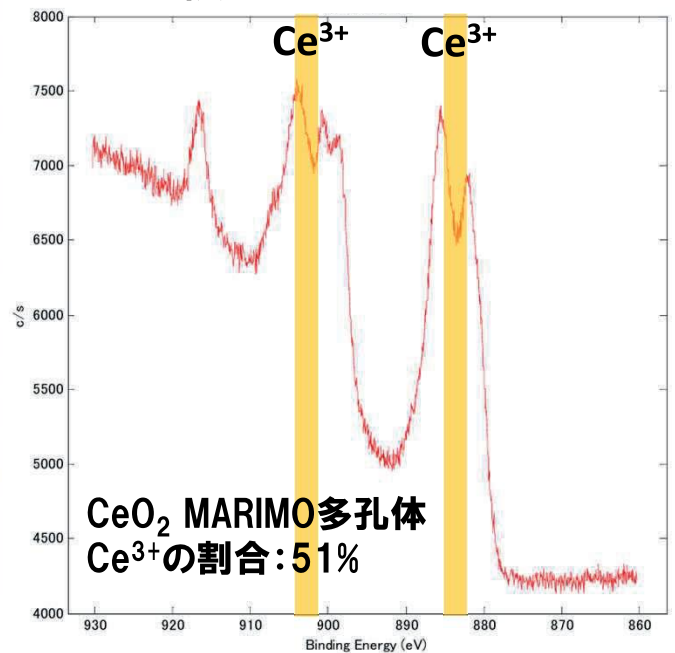
Ce³⁺種を多量に含むCeO₂ MARIMO粒子

■中実CeO₂ MARIMO多孔体(Ce³⁺種増品)

BET:10~30m²/g

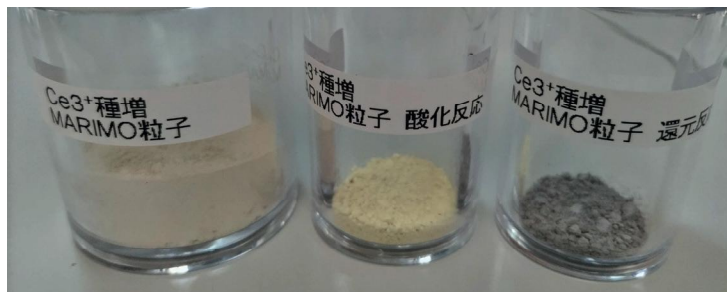


■ Ce 3d軌道のHAXPESスペクトル



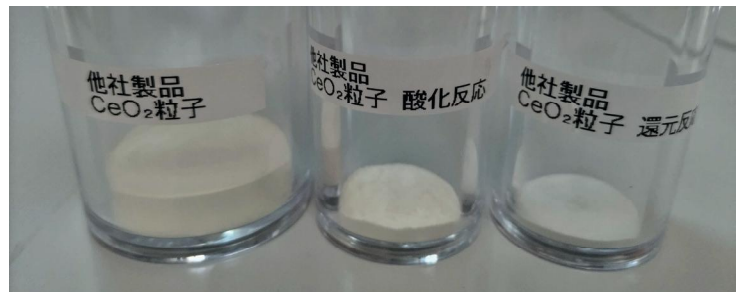
■酸化還元反応による色調変化

■ Ce³⁺種増品 酸化⇔還元の結果



酸化/還元反応を繰り返してもCe³⁺種の存在を示す灰色のまま。Ce³⁺種が多量に存在するため、酸素の吸蔵/放出能力が他製品より優れている。

■ 他社製品 酸化⇔還元反応の結果



酸化/還元反応を繰り返したのち大気開放すると、黒色から白色に変化した。Ce³⁺種がCe⁴⁺種に変化した。

■Ce³⁺種を多量に含む粒子合成の量産に成功

※サンプル提供可能

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 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

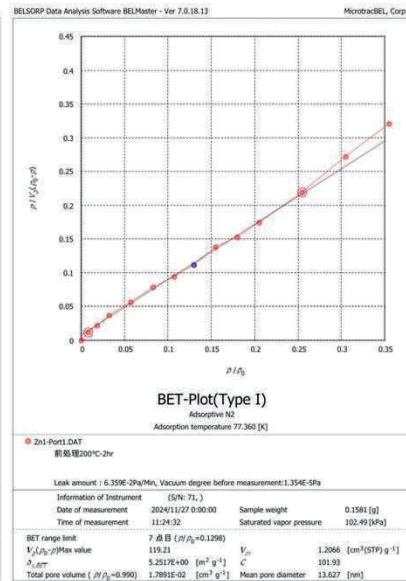
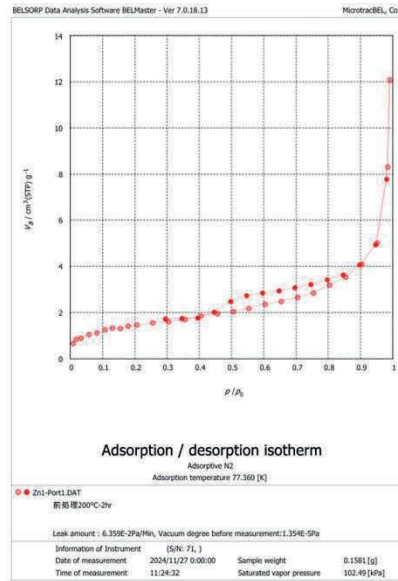
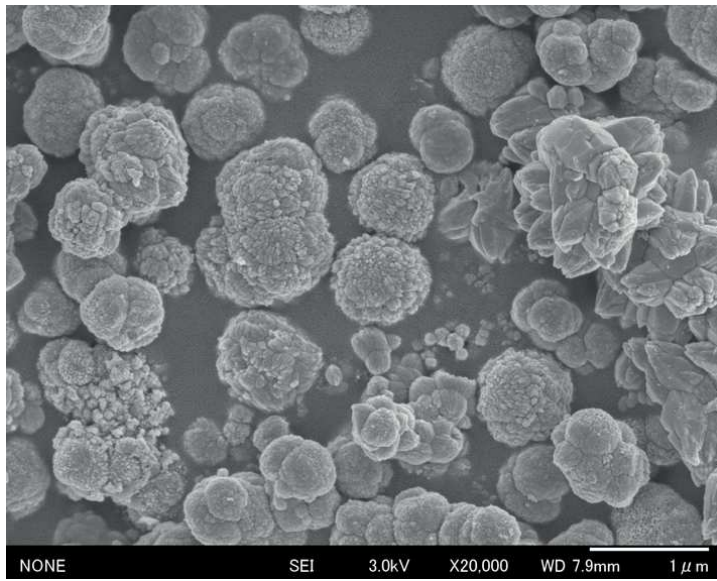
〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185
高知工科大学 研究連携部 研究支援課
E-mail: renkei@ml.kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2025



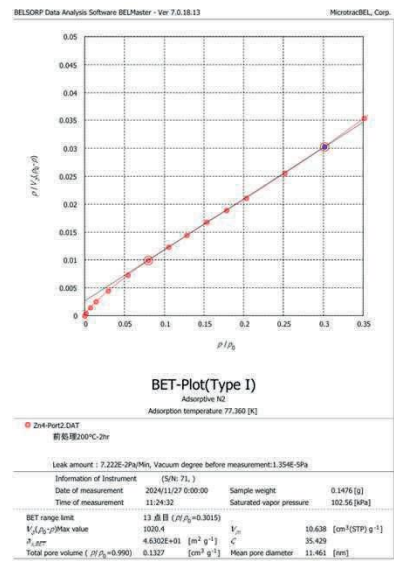
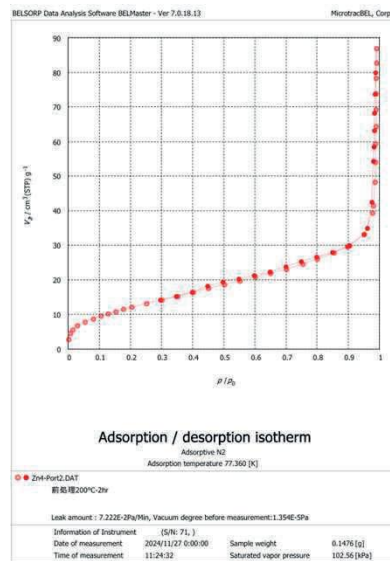
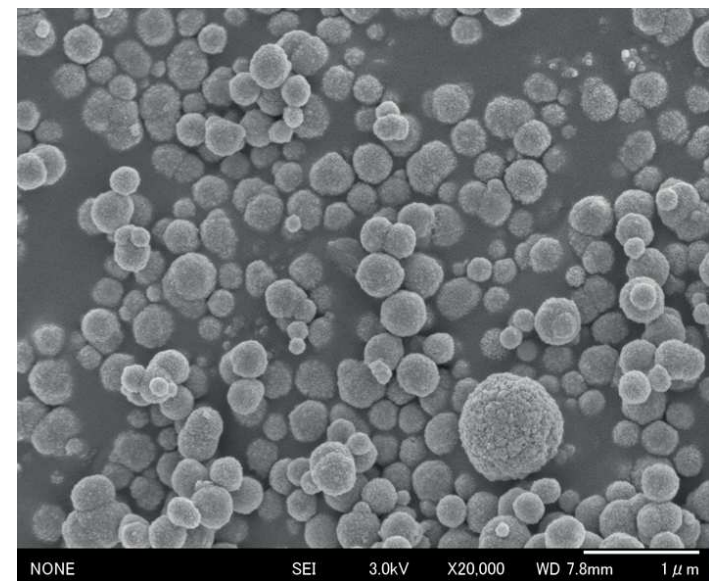
宇治電化学工業 球状多孔体粒子紹介

酸化亜鉛(ZnO)多孔体MARIMO粒子

■中実ZnO MARIMO花卉状粒子 BET:5~10m²/g



■中実ZnO MARIMO多孔体 BET:20~60m²/g



■サブミクロンサイズ酸化亜鉛(ZnO)多孔体粒子の合成に成功

※サンプル提供:要相談

UJIDEN

宇治電化学工業株式会社

高知工科大学

KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

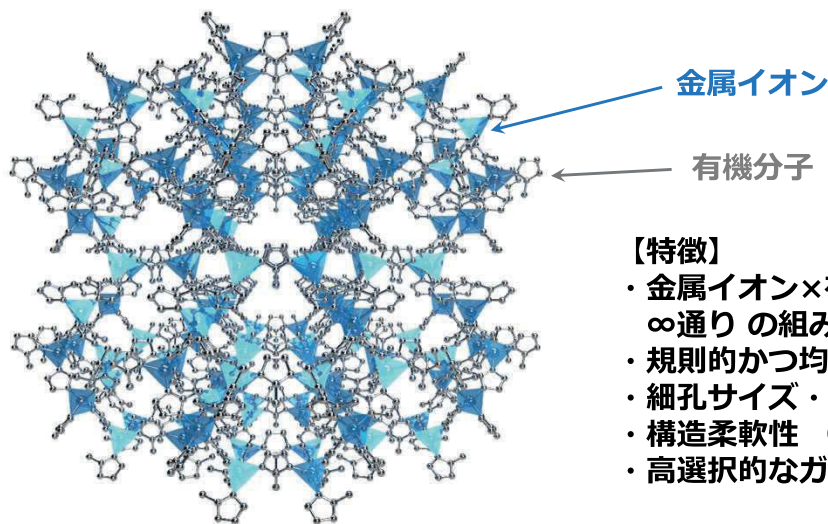
〒781-8010 高知県高知市棧橋通5-7-34
 宇治電化学工業株式会社 事業開発部 久武由典・岡添智宏
<http://www.ujiden-net.co.jp/>
 E-mail: okazoe@ujiden-net.co.jp TEL: 088-832-6162

〒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



多孔性配位高分子/金属有機構造体 (PCP/MOF)

材料の内部に分子やイオンが自由に出入りできるほどの大きさの細孔を有する材料のことを「多孔性材料」と呼びます。沸石や土壌改良剤として知られるゼオライトや家庭用の脱臭剤などに利用される活性炭は、その代表的な例です。近年、この多孔性材料の新しいものの一つとして**多孔性配位高分子/金属有機構造体 (Porous Coordination Polymer/Metal-Organic Framework: PCP/MOF)**が注目を集めています。この材料は、金属イオンと有機分子(有機配位子)が交互に繋がり、分子でできた「ジャングルジム」のような構造を持っています。結晶内部の空間の「広さ」と「性質」は、金属イオンと分子構造の組み合わせ次第で様々に変化することから、従来の多孔性材料にない新たな機能が期待されています。我々の研究室では、MOF結晶の新規合成法の開発とその機能発現メカニズムの解明により、カーボンニュートラル(炭素循環社会)に貢献する新しい多孔性材料の創出を目指しています。



PCP/MOFの結晶構造の例

【特徴】

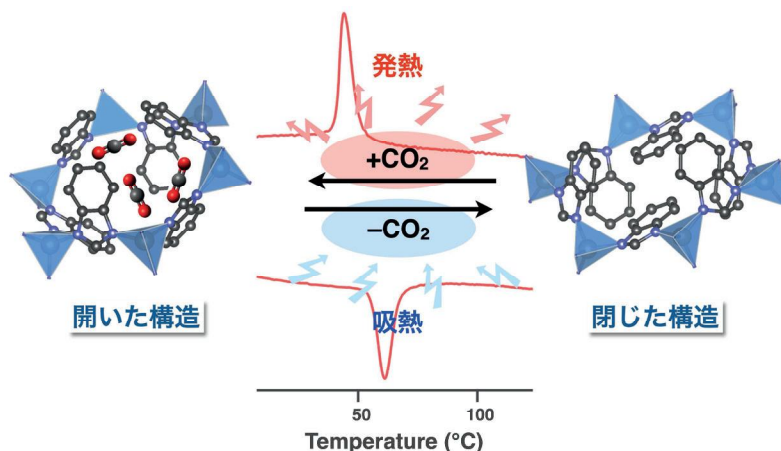
- ・ 金属イオン×有機分子の組み合わせ次第で∞通りの組み合わせ
- ・ 規則的かつ均一な細孔構造
- ・ 細孔サイズ・特性の制御が可能
- ・ 構造柔軟性 (細孔形状・サイズ可変)
- ・ 高選択的なガス吸着特性

論文: I. Akiyama, T. Kato, S. Kannaka, A. Ito, M. Ohtani *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2024, 16, 24816–24822.

熱分析で迫る選択的ガス吸着・分離プロセスのメカニズム

ガス吸着現象は、材料に吸着されるガス分子の自由度が失われる過程のため、吸着とともに熱を放出する「発熱過程」です。また、材料から吸着ガスが離れていく際には同等の熱を吸収する「吸熱」も観測されます。我々はこれらの「熱量」の正確な測定と解析により、PCP/MOF結晶の示す特異な「選択的ガス吸着・分離」の秘密に迫れると考えました。

実際に示差走査熱量測定 (DSC) という分析手法を用いてCO₂を吸着・脱着する過程を調べたところ、吸着に伴う「発熱」と脱着に伴う「吸熱」を実測可能であることを見出しました(右図)。本手法は、PCP/MOF結晶の示す特異なガス吸着・脱着プロセスを熱量変化により追跡し、その動作機構・機能発現の起源を詳細に分析する新しい手法として、今後のさらなる発展が期待されます。



論文: S. Kannaka, A. Ohmiya C. Ozaki, M. Ohtani *Chem. Commun.* 2024, 60, 4170–4173.

UJIDEN

宇治電化学工業株式会社



高知工科大学

KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

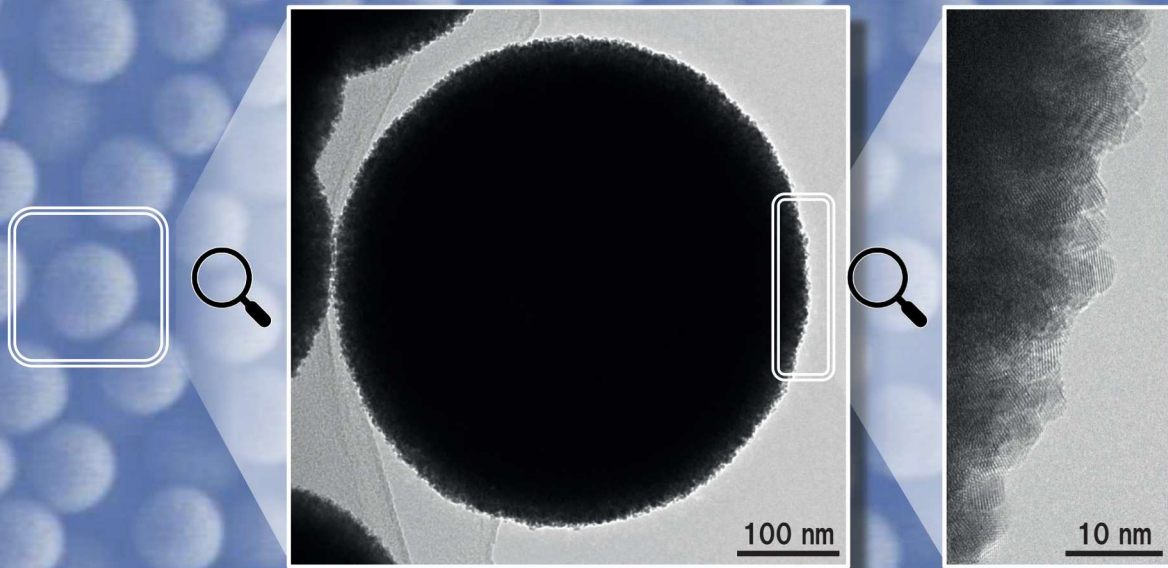
〒781-8010 高知県高知市棧橋通5-7-34
宇治電化学工業株式会社 事業開発部 久武由典・岡添智宏
<http://www.ujiden-net.co.jp/>
E-mail: okazoe@ujiden-net.co.jp TEL: 088-832-6162

〒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

Ce³⁺種を多量に含むCeO₂ MARIMOの合成

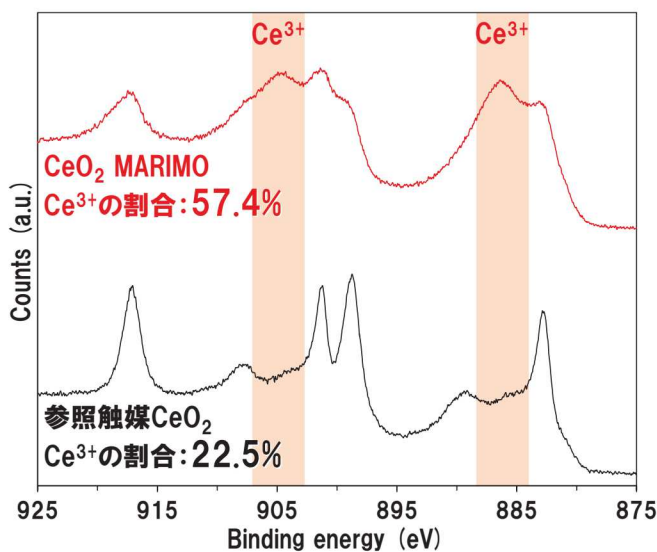


二次粒子径: **440 ± 40 nm**

結晶子サイズ: **5 nm以下**
(参照触媒CeO₂: 10 nm)

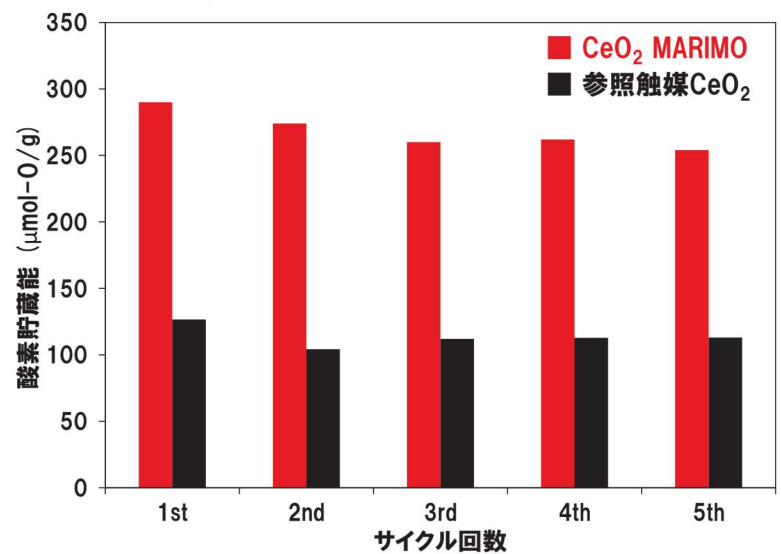
比表面積: **150 m²/g**
(参照触媒CeO₂: 90 m²/g)

■ Ce 3d軌道のHAXPESスペクトル



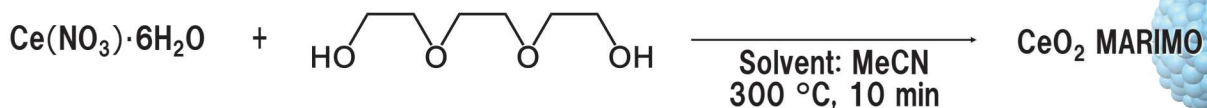
空気中で不安定なCe³⁺種（酸素欠陥）を高い割合で安定に有する。

■ 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. Kobiro, *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 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



