

# 金属酸化物ナノ粒子からなるサブミクロンサイズ 球状多孔質構造体の大量合成と応用

このパネルの  
pdfファイルは



こちらから  
ダウンロード  
できます

宇治電化学工業株式会社 / 高知工科大学

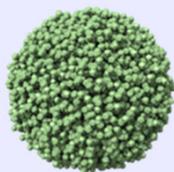
## 研究概要

### 研究背景

金属酸化物ナノ粒子球状多孔質構造体は、化粧品、顔料、ナノインク、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ナノ粒子です。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。今回、粒径の揃った各種金属酸化物ナノ粒子球状多孔質構造体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。

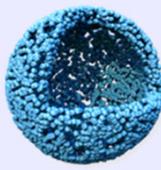
### 本研究では

- 1) サブミクロンサイズの一様な粒径分布を持つアナターゼ型二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ ) ナノ粒子球状多孔質構造体の、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ナノ粒子球状多孔質構造体を**MARIMO** (Mesoporous Architected Roundly Integrated Metal Oxide) 構造体と名付けました。
- 2) パイロットプラントを開発し大量合成を可能にしました。 $\text{TiO}_2$  **MARIMO**では、生産量500 g/日を達成しました。
- 3) 新規合成法により、**中実構造**と**中空構造**の作り分けや、粒径制御も可能にしました。
- 4)  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ - $\text{TiO}_2$ 、および数種類の酸化物を複合化した**複合酸化物MARIMO**を開発しました。
- 5) 中空および中実の**複合遷移金属酸化物MARIMO**の開発に成功しました。
- 6) アナターゼ型 $\text{TiO}_2$  **MARIMO**の**無破碎スラリー化**に成功しました。

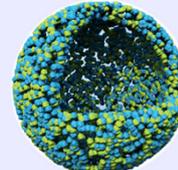


中実粒子  
 $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$   
 $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  
 $\text{Co}(\text{OH})_2$

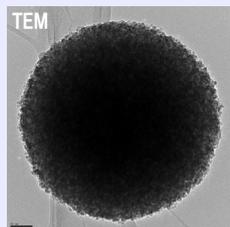
直径約500 nm



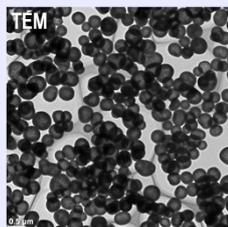
中空粒子  
 $\text{TiO}_2$



複合粒子  
 $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ - $\text{TiO}_2$   
 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ - $\text{CeO}_2$   
 $\text{Fe}/\text{MnO}_x$ ,  $\text{Ni}/\text{MnO}_x$   
 $\text{Co}/\text{MnO}_x$ ,  $\text{Cu}/\text{NiO}_x$



中実 $\text{TiO}_2$ 構造体



中空 $\text{TiO}_2$ 構造体

## 特許

- 1) 「MALDI質量分析用マトリックス及びその製造並びにそれを用いた質量分析法」特願2015-168349号
- 2) 「複合遷移金属触媒およびその製造方法」特願2015-47644号
- 3) 「酸化チタン触媒およびその製造方法」特願2015-58058号、米国出願15/072,673
- 4) 「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」特願2014-32237号
- 5) 「メソポーラスナノ球状粒子製造方法」特願2014-214856号
- 6) 「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及び球状多孔質無機酸化物ナノ粒子」特許第6044756号
- 7) 「球状多孔質酸化チタンナノ粒子の合成方法、該合成方法により製造される球状多孔質酸化チタンナノ粒子、及び該球状多孔質酸化チタンナノ粒子からなる遺伝子銃用担体」特許第5875163号、米国特許9334174、中国特許ZL2012 8 0051715.9、香港出願14113064.8

## 応用範囲

- 白色顔料、化粧品、ナノインク、透明断熱塗料
- 遺伝子送達剤、薬物送達剤
- リチウムイオン電池電極材
- 触媒あるいは触媒担体
- 高分子架橋剤
- 研磨剤
- 吸着剤
- 無反射塗料

**UJIDEN**  
宇治電化学工業株式会社



**高知工科大学**  
KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

〒780-8010 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

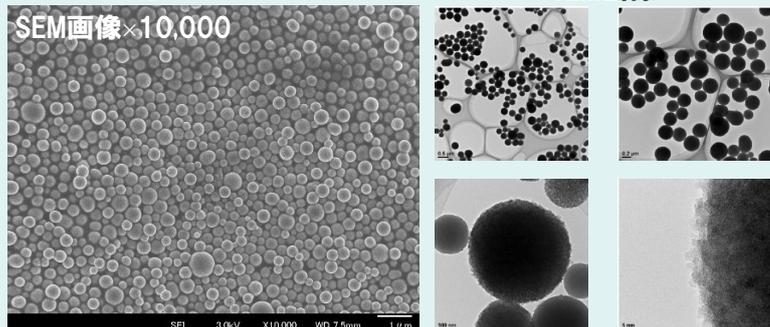
〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185  
高知県立大学法人 高知工科大学環境理工学群・総合研究所 教授 小廣和哉・講師 大谷政孝  
<http://www.kochi-tech.ac.jp/>  
E-mail: kobiro.kazuya@kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2503



# 宇治電化学工業 球状酸化物合成品解説

メタノールを溶媒とするソルボサーマル法により、巨大表面積を有するアナターゼ型二酸化チタンナノ粒子球状多孔質構造体を大量合成しました。(日生産量 500 g/日)

## ■ 中実TiO<sub>2</sub> MARIMOナノ粒子構造体

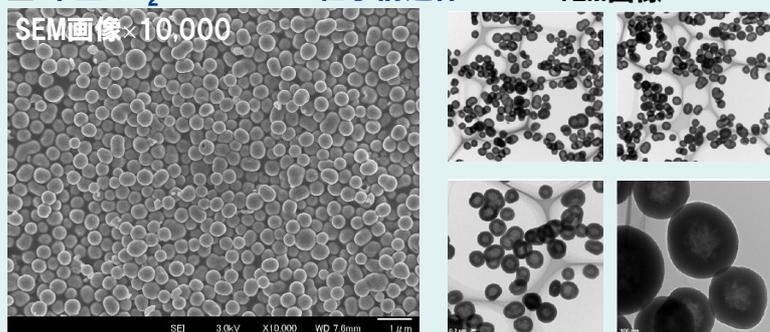


TEM画像

窒素吸脱着法により求めた比表面積

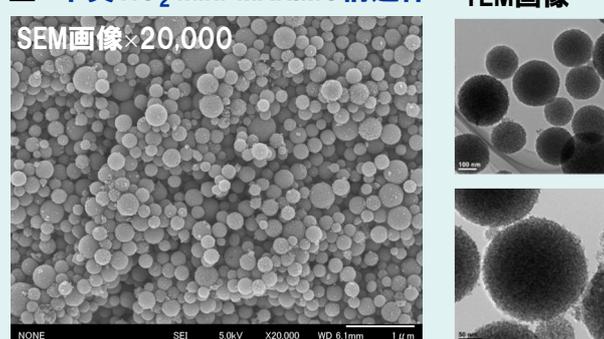
サンプル	合成品		市販品
	中実粒子	中空粒子	Degusa社 P25
粒子径 (nm)	300	500	21
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	398	340	45

## ■ 中空TiO<sub>2</sub> MARIMOナノ粒子構造体



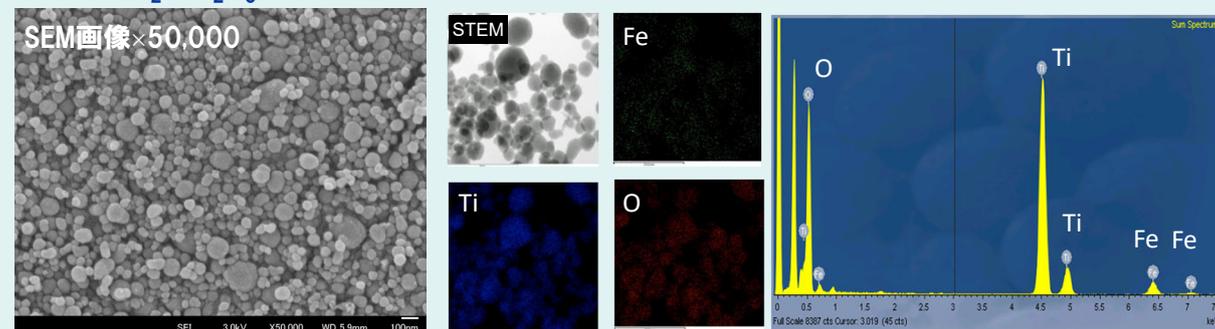
TEM画像

## ■ 中実TiO<sub>2</sub> mini MARIMO構造体



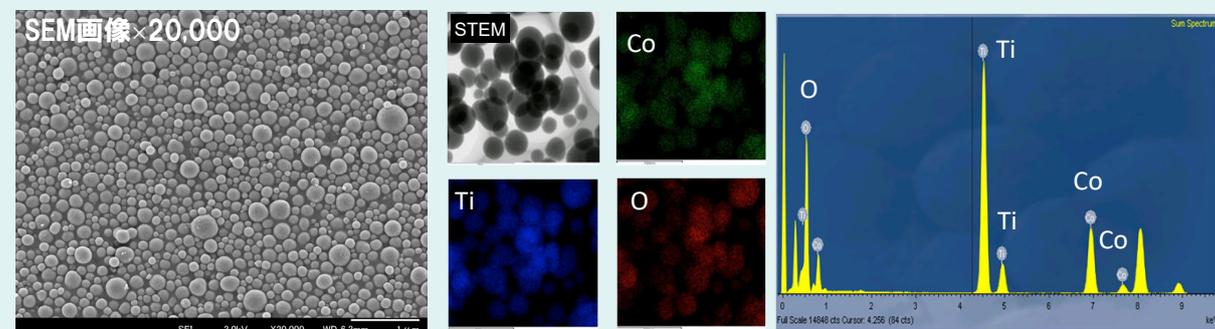
TEM画像

## ■ 中実TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MARIMOナノ粒子複合構造体 (95%:5%)



	Atomic %
Ti	26.3
Fe	1.6
O	72.1

## ■ 中実TiO<sub>2</sub>-Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MARIMOナノ粒子複合構造体 (70%:30%)



	Atomic %
Ti	29.3
Co	9.8
O	60.9

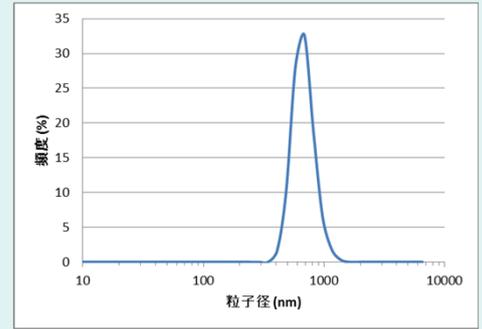
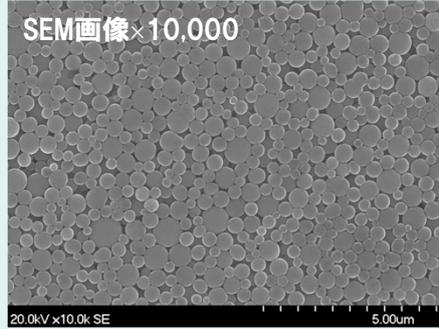
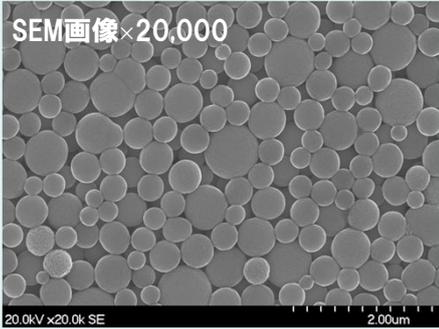
様々な割合での複合酸化物合成が可能です。



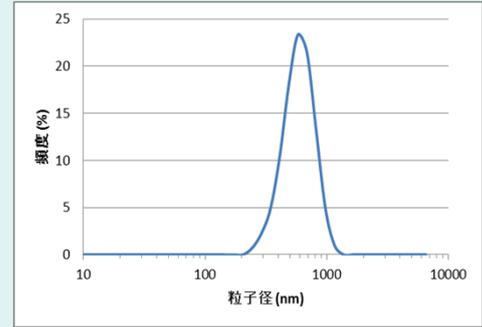
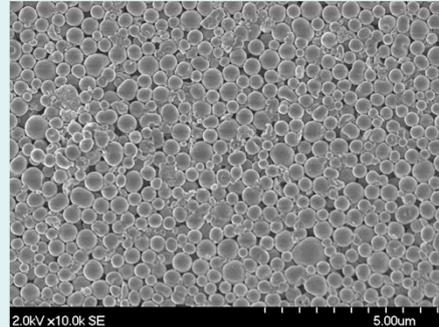
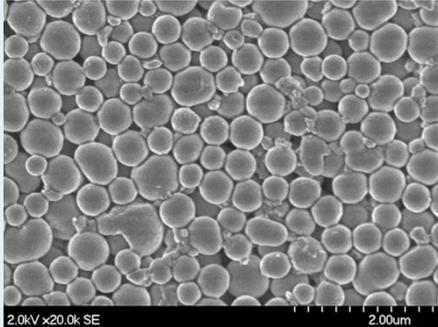
# 宇治電化学工業 球状酸化物合成品解説

中実・中空TiO<sub>2</sub>ナノ粒子球状多孔質構造体を**破碎することなく**均一に分散しスラリー化に成功しました。(濃度3~30wt%)

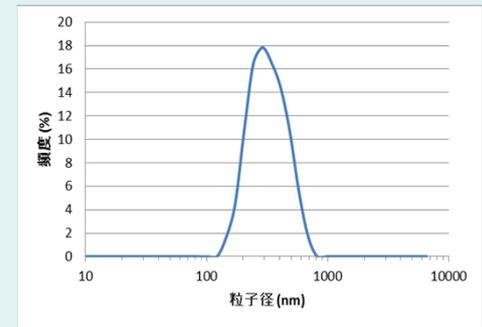
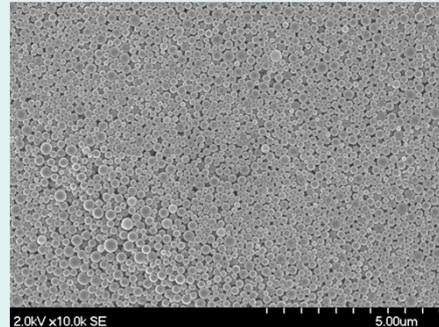
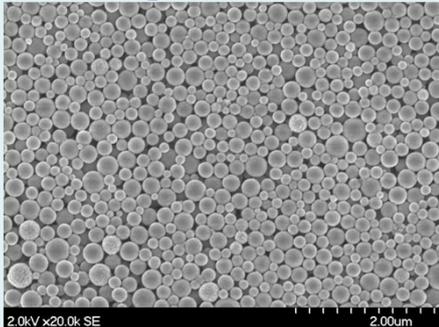
## ■ 中実TiO<sub>2</sub> MARIMO水系分散状態SEM画像 粒度分布:534nm(dv:50)



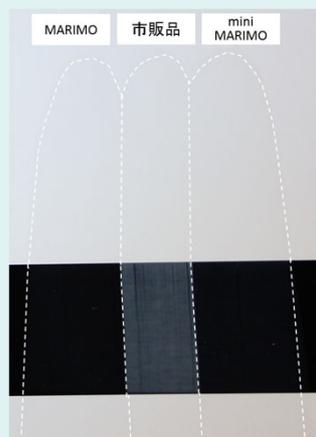
## ■ 中空TiO<sub>2</sub> MARIMO水系分散状態SEM画像 粒度分布:540nm(dv:50)



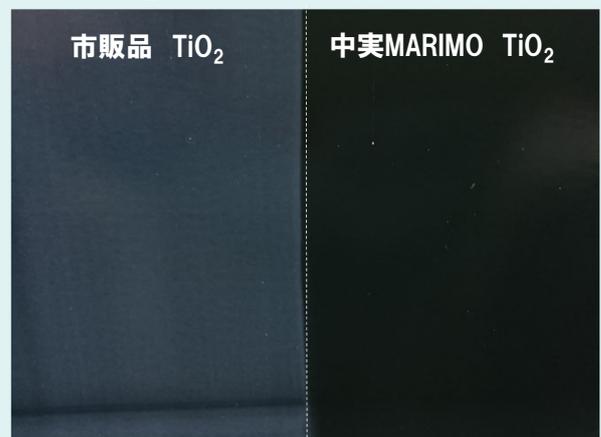
## ■ 中実TiO<sub>2</sub> mini MARIMO水系分散状態SEM画像 粒度分布:285nm(dv:50)



## ■ 中実TiO<sub>2</sub> MARIMO 30wt%水系スラリー隠ぺい率測定



## ■ 中実TiO<sub>2</sub> MARIMO 5wt%MEKスラリー隠ぺい率測定



中実MARIMO TiO<sub>2</sub>、mini MARIMO TiO<sub>2</sub>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

**KU** 高知工科大学  
KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

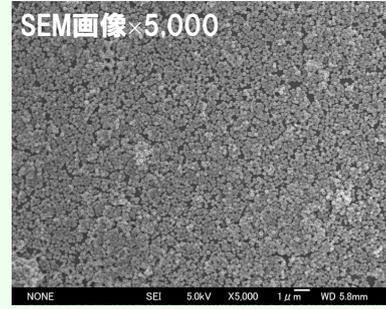
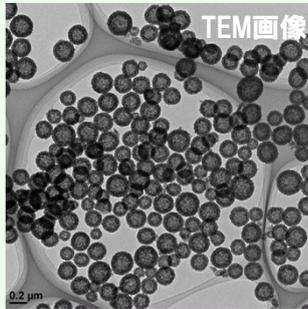
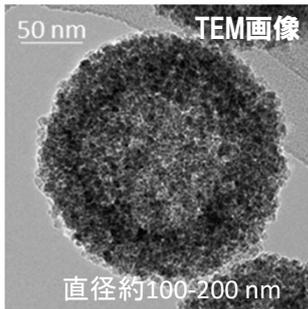
〒780-8010 高知県高知市棧橋通5-7-34  
宇治電化学工業株式会社 開発部 久武由典・岡添智宏  
<http://www.ujiden-net.co.jp/>  
E-mail: okazoe@ujiden-net.co.jp TEL: 088-832-6162

〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185  
高知県立大学法人 高知工科大学環境理工学群・総合研究所 教授 小廣和哉・講師 大谷政孝  
<http://www.kochi-tech.ac.jp/>  
E-mail: kobiro.kazuya@kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2503

**研究概要** 合成条件を変えることにより、中空mini MARIMO TiO<sub>2</sub>集合体、および極微細均一TiO<sub>2</sub>ナノロッドなどの形状の異なるナノ粒子構造体も一段階合成が可能です。

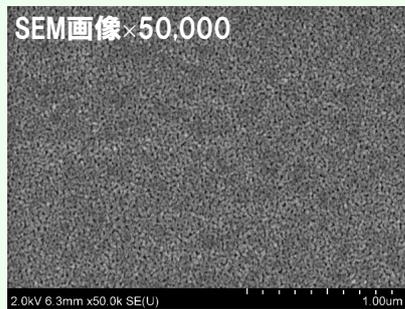
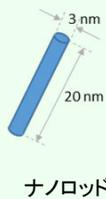
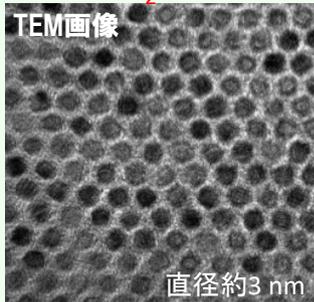
## ■ TiO<sub>2</sub> MARIMO構造体の形態制御

中空TiO<sub>2</sub> mini MARIMO集合体 (実験室レベル合成品)



シリコン基板に  
ほぼ一層で  
分散している

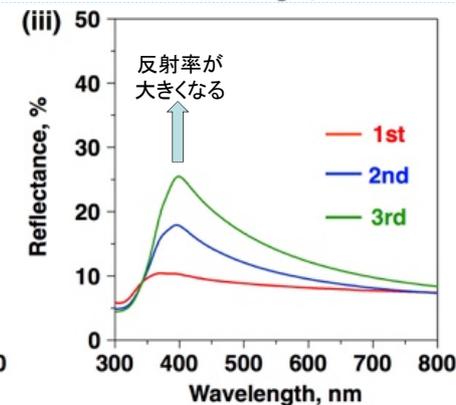
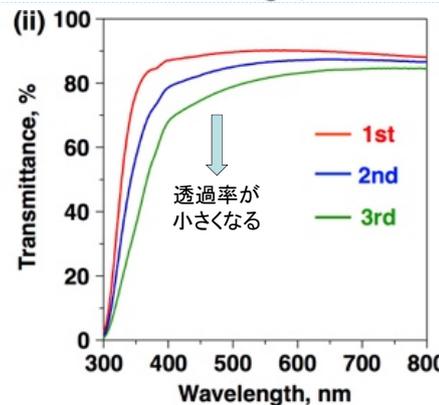
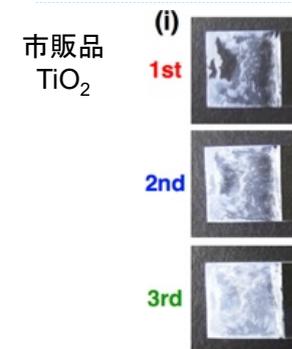
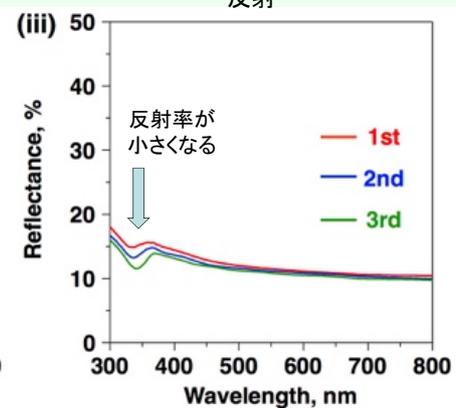
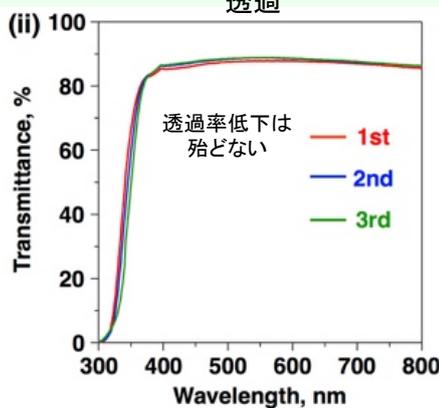
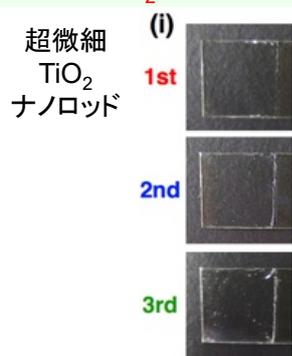
超微細均一TiO<sub>2</sub>ナノロッド (実験室レベル合成品)



透明導電性薄膜



超微細均一TiO<sub>2</sub>ナノロッド薄膜の透明性



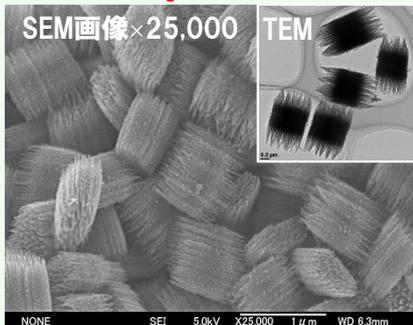
**論文** Y. Kumabe, M. Ohtani, K. Kobiro, *Microporous Mesoporous Mater.* 2017, 261, 207-203.



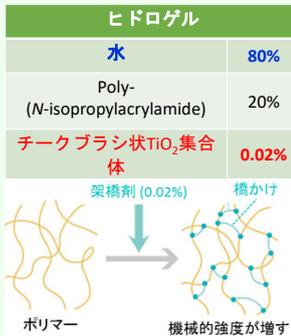
**研究概要** TiO<sub>2</sub>構造体のユニークな表面ナノ凹凸構造を、ポリマーの架橋剤、および触媒担体に応用しました。TiO<sub>2</sub>チークブラシ状構造体はヒドロゲルの高分子架橋剤として、TiO<sub>2</sub>MARIMO構造体は金属ナノ粒子触媒担体に高温耐性を持たせる触媒担体とし顕著な機能を発揮します。

## ■ TiO<sub>2</sub>チークブラシ状構造体のポリマー架橋剤への応用

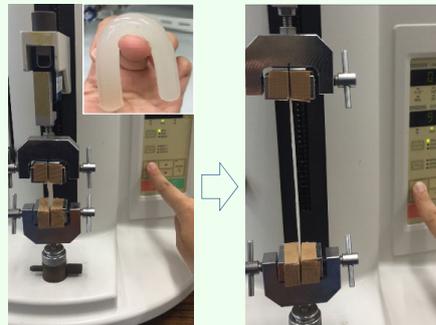
チークブラシ状TiO<sub>2</sub>構造体(実験室レベル合成品)



ヒドロゲルの架橋剤に応用

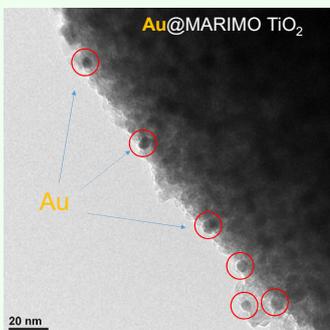


引っ張り試験



## ■ 高温耐性を示すTiO<sub>2</sub>MARIMO構造体担持貴金属ナノ粒子触媒

高分解能TEM画像



Co, Ni, Cu, Ru, Pd, Ag, Pt も可能

表面ナノ凹凸の利点

一次粒子の大きさ < 5 nm

模式図



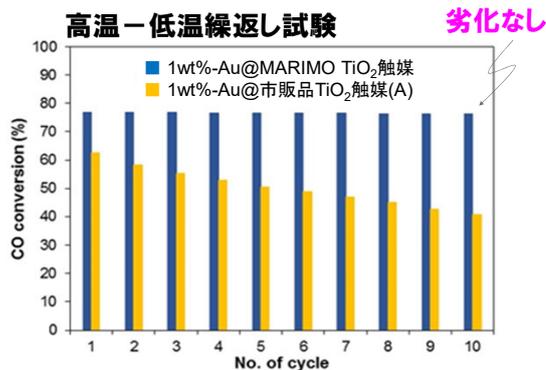
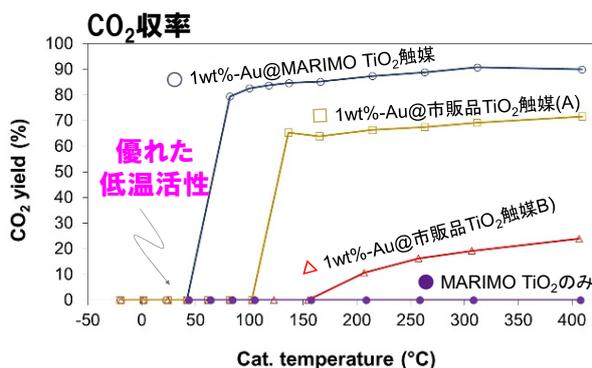
- ・ 従来品にはない、細かな表面ナノ凹凸
- ・ 巨大な表面積
- ・ 一次粒子が一定サイズの球状に集合しているため、扱いやすい

- ・ 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

## ナノ凹凸表面による耐シンタリング触媒の開発



大きな発熱反応であるため  
Auナノ粒子が容易にシンタリングする



論文  
特許

F. Duriyasart, H. Hamazu, M. Ohtani, K. Kobiro, *ChemistrySelect* 2016, 1, 5121-5128.

「MALDI質量分析用マトリックス及びその製造並びにそれを用いた質量分析法」特願2015-168349号  
「複合遷移金属触媒およびその製造方法」特願2015-47644号

**UJIDEN**  
宇治電化学工業株式会社



**高知工科大学**  
KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

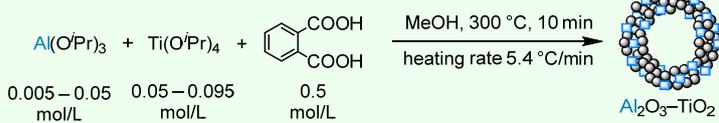
〒780-8010 高知県高知市棧橋通5-7-34  
宇治電化学工業株式会社 開発部 久武由典・岡添智宏  
http://www.ujiden-net.co.jp/  
E-mail: okazoe@ujiden-net.co.jp TEL: 088-832-6162

〒782-8502 高知県高知市土佐山田町宮ノ口185  
高知県立大学法人 高知工科大学環境理工学群・総合研究所 教授 小廣和哉・講師 大谷政孝  
http://www.kochi-tech.ac.jp/  
E-mail: kobiro.kazuya@kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2503



## ■ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>複合酸化物（実験室レベル合成品）

### 中空Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> MARIMO構造体の合成



0.005–0.05 mol/L

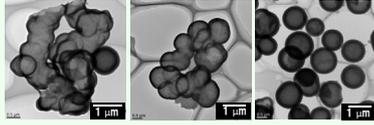
0.05–0.095 mol/L

0.5 mol/L

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>

前駆体溶液中の Al/Ti 原子比 0.50/0.50 0.25/0.75 0.05/0.95

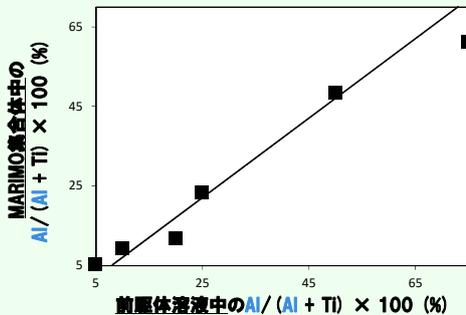
TEM



BET 比表面積 (m<sup>2</sup>/g) 618 431 240

前駆体溶液中のAl量により、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> MARIMOの形状を制御できます。

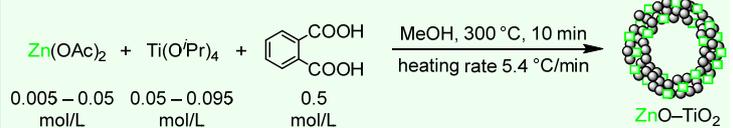
### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> MARIMO構造体中のAl/Ti比



MARIMO構造体中のAl/Ti比は前駆体溶液中のAl/Ti比と直線関係にあります。

## ■ ZnO-TiO<sub>2</sub>複合酸化物（実験室レベル合成品）

### 中空ZnO-TiO<sub>2</sub> MARIMO構造体の合成



0.005–0.05 mol/L

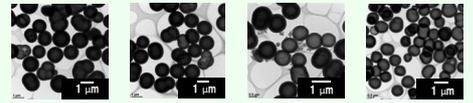
0.05–0.095 mol/L

0.5 mol/L

ZnO-TiO<sub>2</sub>

前駆体溶液中の Zn/Ti 原子比 0.25/0.75 0.20/0.80 0.10/0.90 0.05/0.95

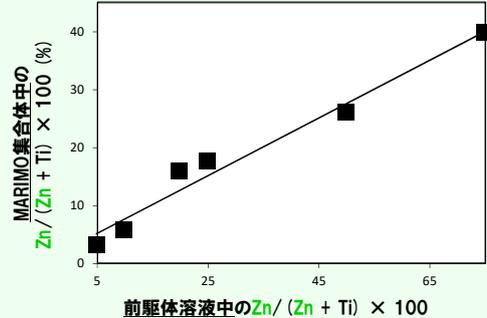
TEM



BET 比表面積 (m<sup>2</sup>/g) 286 316 224 251

ZnO-TiO<sub>2</sub> MARIMO中のZn/Ti原子比を変えて中空MARIMO集合体を合成できます。

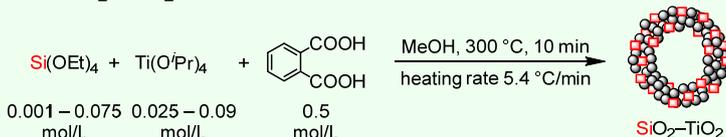
### ZnO-TiO<sub>2</sub> MARIMO構造体中のZn/Ti比



MARIMO構造体中のZn/Ti比は前駆体溶液中のZn/Ti比と直線関係にあります。

## ■ SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>複合酸化物（実験室レベル合成品）

### SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> MARIMO構造体の合成



0.001–0.075 mol/L

0.025–0.09 mol/L

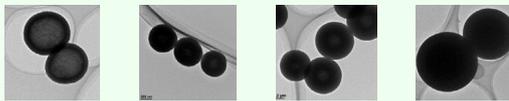
0.5 mol/L



SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

前駆体溶液中の Si/Ti 原子比 0.01/0.09 0.025/0.075 0.05/0.05 0.075/0.025

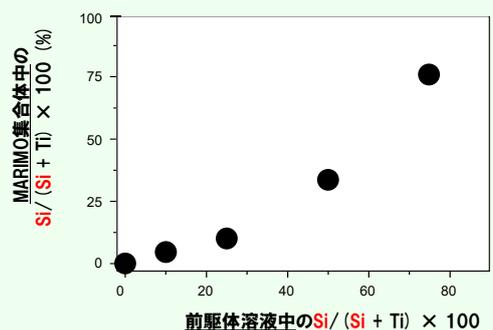
TEM



BET 比表面積 (m<sup>2</sup>/g) 276 334 353 667

SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> MARIMO構造体中のSi/Ti原子比を変えて中空MARIMO集合体を合成できます。

### SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> MARIMO構造体中のSi/Ti比



MARIMO構造体中のSi/Ti比は前駆体溶液中のSi/Ti比とほぼ直線関係にあります。

**応用範囲** 触媒・触媒担体、光散乱材 など

**論文**

E. K. C. Pradeep, M. Ohtani, K. Kobiro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 5621–5627.

H. T. T. Nguyen, T. Habu, M. Ohtani, K. Kobiro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3017–3023.

**UJIDEN**  
宇治電化学工業株式会社



**高知工科大学**  
KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

〒780-8010 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  
高知県立大学法人 高知工科大学環境理工学群・総合研究所 教授 小廣和哉・講師 大谷政孝  
<http://www.kochi-tech.ac.jp/>  
E-mail: kobiro.kazuya@kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2503

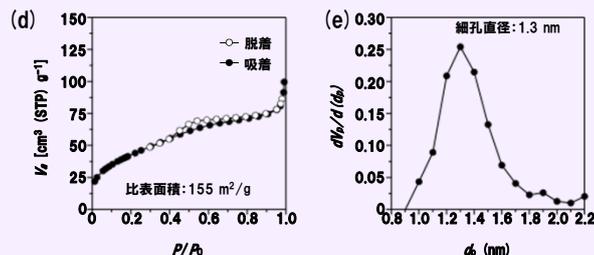
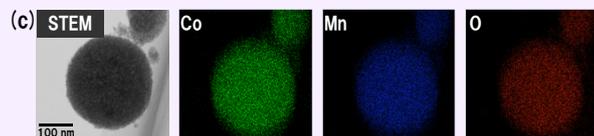
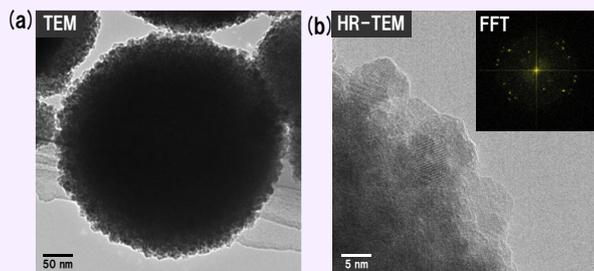


## 触媒材料への応用に向けたナノ凹凸粒子の迅速合成法を開発

### 研究概要

遷移金属から成る酸化物触媒では、一般に、粒子を構成する元素組成と表面構造が化学反応の選択性および触媒活性を左右します。しかし、3d族遷移金属(Mn、Fe、Co、Ni、Cu)のように、性質の異なる複数種の金属元素を1つの粒子として複合化しようとする、粒子の核生成・結晶成長速度が元素ごとに極端に異なることが通常であり、得られる粒子の表面凹凸構造をナノレベルで精密に制御することが難しいです。本研究では、「高温・高圧での反応」と「急激な加熱」を組み合わせた新しい粒子合成法を開発しました。この新しい手法では、密閉容器内に封入した金属塩溶液を従来法よりはるかに大きな加熱速度、すなわち「1分間に500°C」を超える昇温速度で加熱します。急激に加熱することで、金属元素の組み合わせによらず、数ナノメートル以下の微細ナノ結晶の生成と複合化が瞬時に進行します。これにより、触媒材料として有用な極微細なナノ凹凸構造を有する遷移金属ナノ粒子集合体を短時間・単工程で得ることに成功しました。

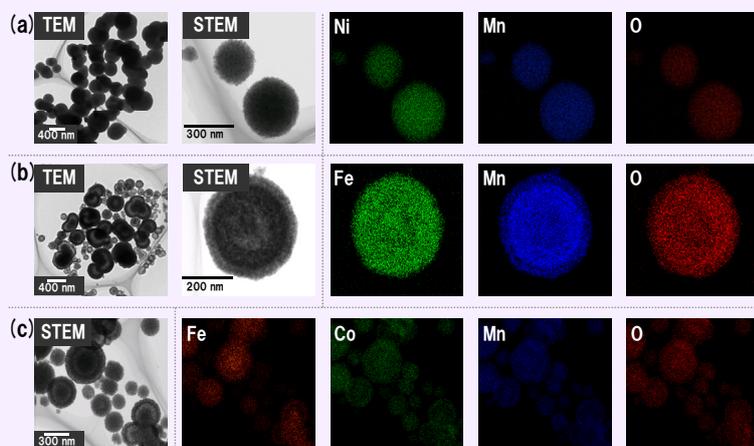
#### ■ 遷移金属複合酸化物の迅速ワンポット合成



超急速加熱ソルボサーマル法により得られたCo/Mn複合酸化物:

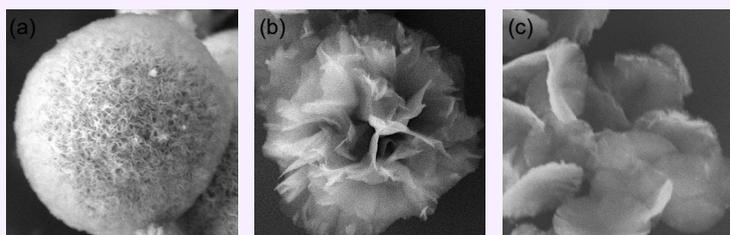
- (a) TEM像、(b) HR-TEM像 (Inset: FFT像)、(c) STEM/EDXマッピング、  
(d) 窒素吸脱着等温線、(e) 細孔直径分布図 (MP法)

#### ■ 様々な遷移金属を組み合わせた複合酸化物の合成



TEM、STEM/EDXマッピング像: (a) Ni/Mn、(b) Fe/Mn、  
(c) Fe/Co/Mn複合酸化物

#### ■ 遷移金属ナノシート集合体の形状制御合成



超急速加熱ソルボサーマル法で得られた多孔質ナノシート集合体:  
(a) 樹木状集合体、(b) 花卉状集合体、(c) 単層状ナノシート

**応用範囲** 触媒・触媒担体・電極材料など

**論文  
特許**

M. Ohtani, T. Muraoka, Y. Okimoto, K. Kobiro, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11546-11551.

「複合遷移金属触媒およびその製造方法」特願2015-47644号

「酸化チタン触媒およびその製造方法」特願2015-58058号

