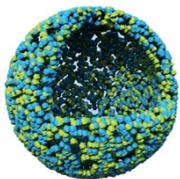
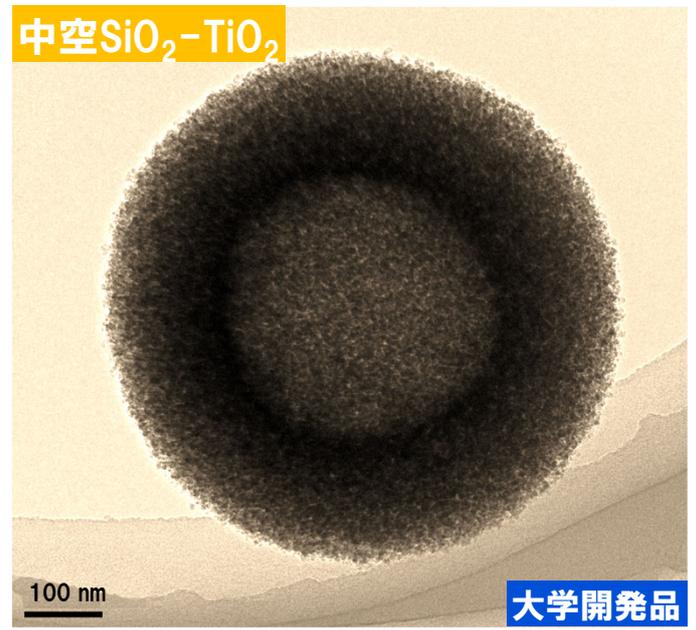
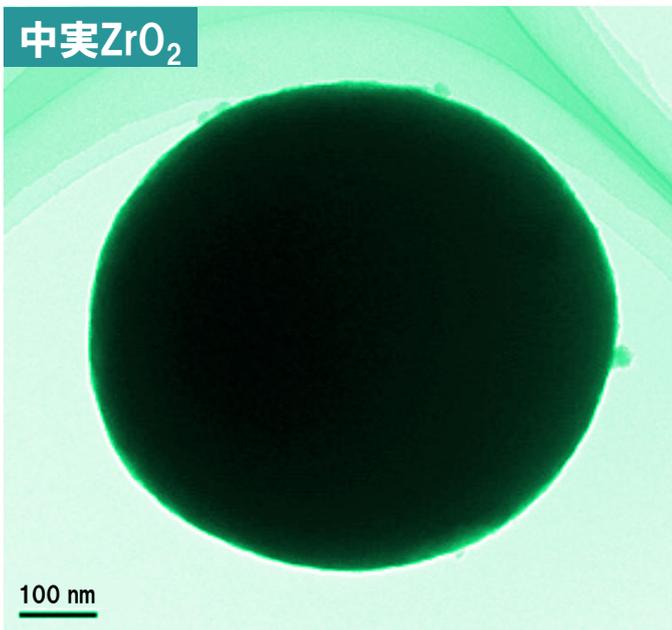
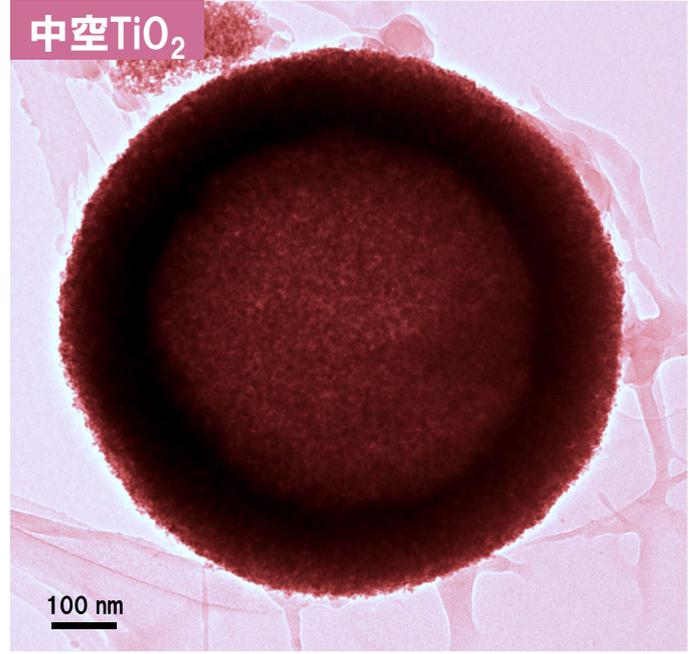
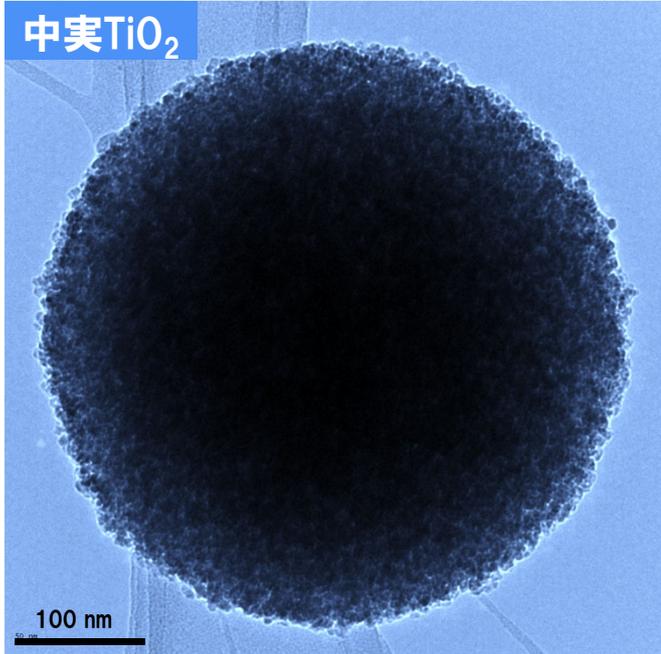


革新的ナノ凹凸多孔質球状粒子 大量合成技術

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

ZnO-TiO₂, ZrO₂-CeO₂
Fe/MnO_x, Ni/MnO_x
Co/MnO_x, Cu/NiO_x

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
- 高分子架橋剤
- リチウムイオン電池負極材
- 吸着剤 ■ 研磨剤
- 触媒あるいは触媒担体
- 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

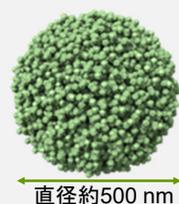


研究背景

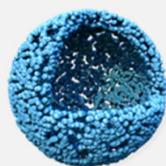
金属酸化物ナノ粒子球状多孔体は、化粧品、顔料、ナノインク、薬物/遺伝子送達、物質貯蔵/徐放、物質分離、断熱材料、太陽電池、電池電極材、反応触媒、触媒担体 など、多岐に亘る研究分野、産業分野、医療分野等で極めて重要なナノ粒子です。しかし、これを合成するには、これまで長時間反応や多段階に亘る複雑な反応操作が必要でした。本プロジェクトでは、粒径の揃った各種金属酸化物ナノ粒子球状多孔体の極めて単純なワンポット一単工程の大量合成法開発に成功しました。

本研究では

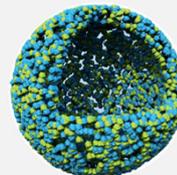
- 1) 数百ナノメートルの様な粒径分布を持つアナターゼ型チタニア(TiO_2) ナノ粒子球状多孔体の、極めて単純な一段階合成法開発に成功しました。得られたナノ粒子の形状がマリモによく似ていることから、これら一連の金属酸化物ナノ粒子球状多孔体を**MARIMO (Mesoporous Architected Roundly Integrated Metal Oxide)** 多孔体と名付けました。
- 2) パイロットプラントを開発し大量合成を可能にしました。 TiO_2 **MARIMO**では、生産量**500 g/日**を達成しました。
- 3) 新規合成法により、**中実構造と中空構造**の作り分けや、粒径制御も可能にしました。
- 4) SiO_2 - TiO_2 、 ZnO - 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 TiO_2 **MARIMO**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
 ZnO , SiO_2 ,
 $\text{Co}(\text{OH})_2$



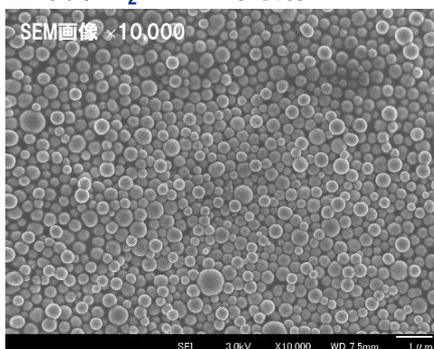
中空粒子
 TiO_2



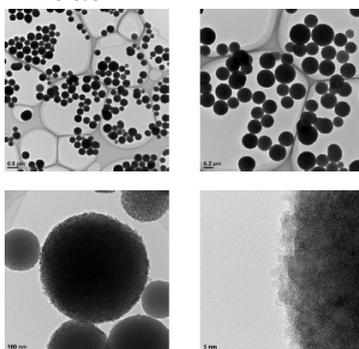
複合粒子
 SiO_2 - TiO_2 , ZnO - TiO_2
 Al_2O_3 - TiO_2 , ZrO_2 - CeO_2
 Fe/MnO_x , Ni/MnO_x
 Co/MnO_x , Cu/NiO_x

宇治電化学工業 球状酸化物合成品一覧

■ 中実 TiO_2 MARIMO多孔体



TEM画像



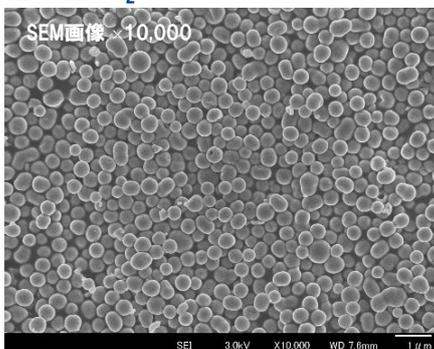
■ 窒素吸脱着法により求めた比表面積

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

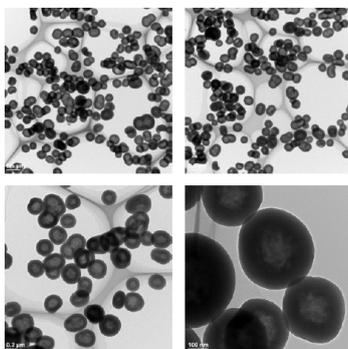
特許

- 1) 「ドーピング型、コア-シェル型及び分散型球状多孔質アナターゼ型酸化チタンナノ粒子の合成方法」特許6308497号
- 2) 「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」特願2018-159322号
- 3) 「複合遷移金属触媒およびその製造方法」特許6440165号
- 4) 「歯科用接着性組成物」特願2018-228600号
- 5) 「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
- 6) 「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
- 7) 「メソポーラスナノ球状粒子製造方法」特願2014-214856号
- 8) 「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
- 9) 「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送達担体」特許第5875163号、米国特許9334174、中国特許ZL2012 8 0051715.9、香港出願14113064.8

■ 中空 TiO_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

〒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

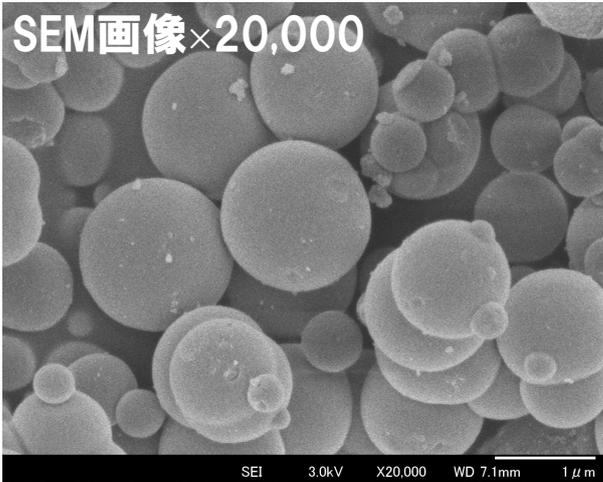
〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185
 高知工科大学 研究連携部 研究支援課
 E-mail: renkei@ml.kochi-tech.ac.jp TEL:0887-57-2025



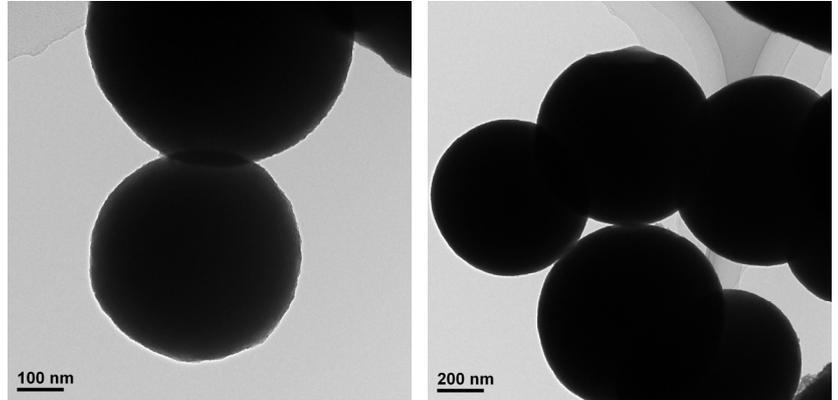
宇治電化学工業 球状酸化物合成品解説

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酸化ジルコニウムナノ粒子球状多孔体を大量合成しました。(日生産量 600 g/日)

■ 中実 ZrO_2 MARIMOナノ粒子多孔体

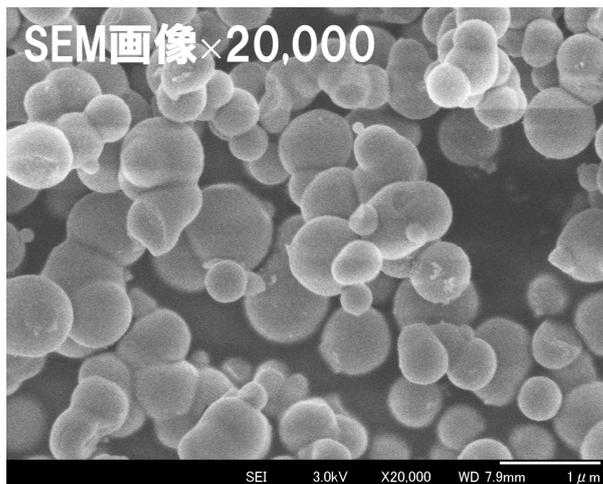


TEM画像

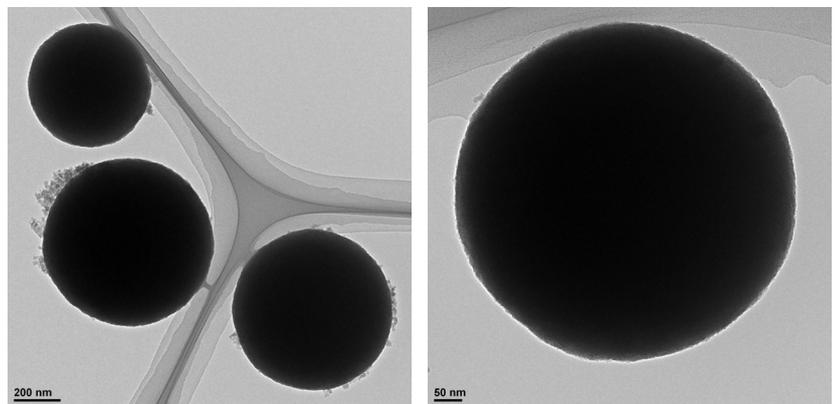


メタノールを溶媒とするソルボサーマル法により、酸化ジルコニウムを基礎とした複合酸化物ナノ粒子球状多孔体の合成に成功しました。

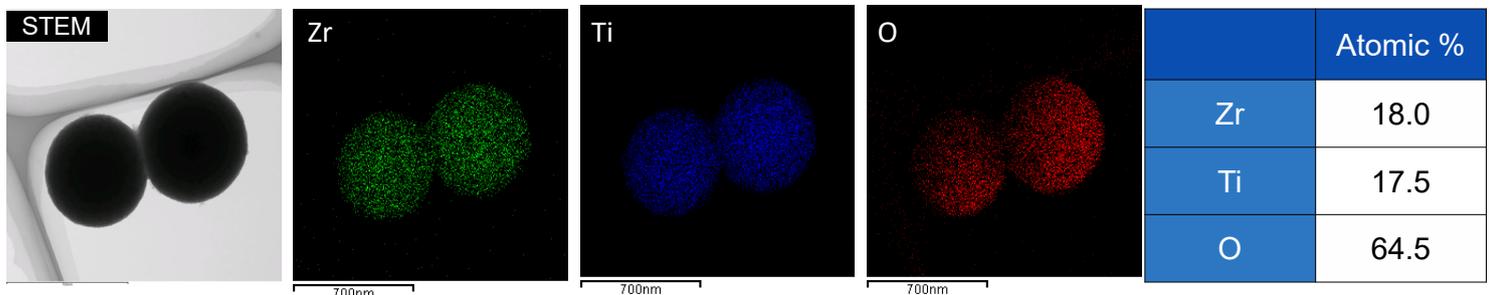
■ 中実 ZrO_2-TiO_2 MARIMOナノ粒子複合多孔体 (1:1)



TEM画像



STEM/EDXマッピング像



様々な複合酸化物多孔体合成が可能です。

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

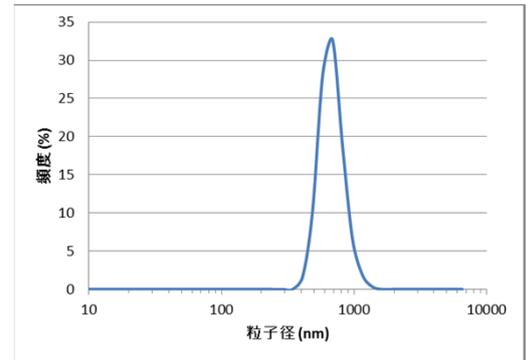
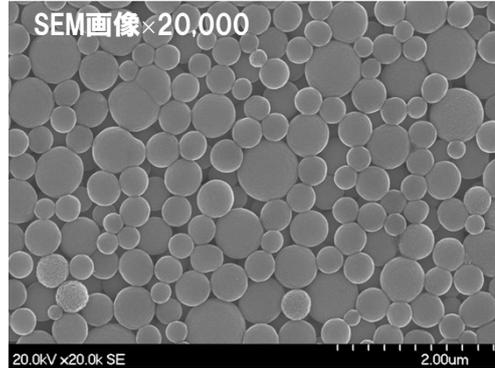


宇治電化学工業 球状酸化物合成品解説

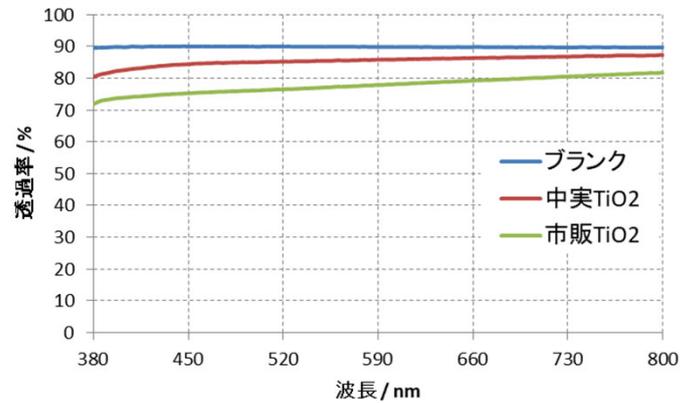
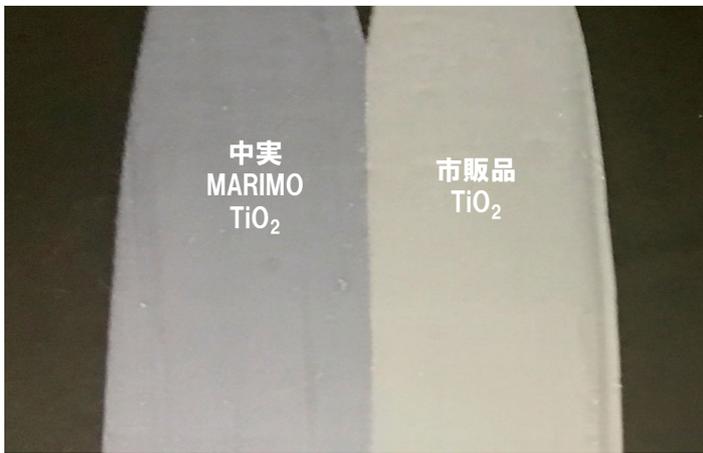
中実TiO₂ナノ粒子球状多孔質構造体スラリー品による可視光透過率測定結果

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

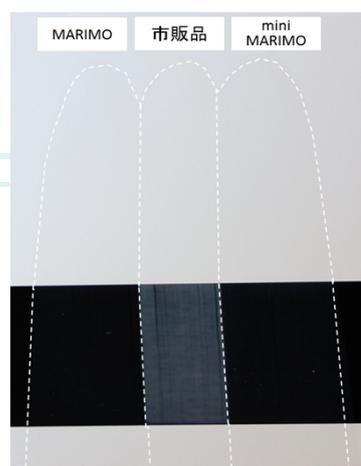
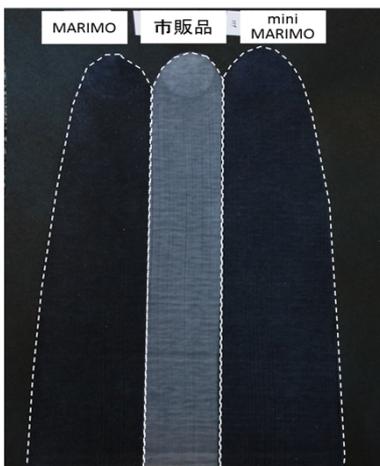
MARIMO TiO₂ スラリー



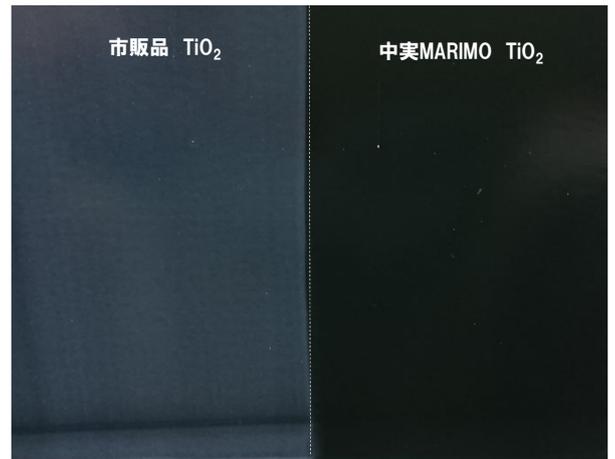
■ 中実TiO₂ MARIMO 10wt%スラリー塗工フィルム



■ 中実TiO₂ MARIMO 30wt%水系スラリー隠ぺい率測定



■ 中実TiO₂ MARIMO 5wt%水系スラリー隠ぺい率測定



中実TiO₂、MARIMO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

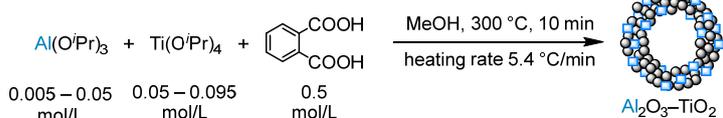
〒780-8010 高知県高知市棧橋通5-7-34
 宇治電化学工業株式会社 開発部 久武由典・岡添智宏
<http://www.ujiden-net.co.jp/>
 E-mail: okazoe@ujiden-net.co.jp TEL: 088-832-6162

〒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



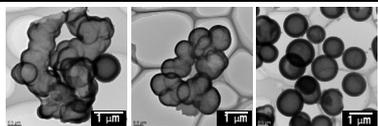
■ Al₂O₃-TiO₂複合酸化物（実験室レベル合成品）

中空Al₂O₃-TiO₂ MARIMO多孔体の合成



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

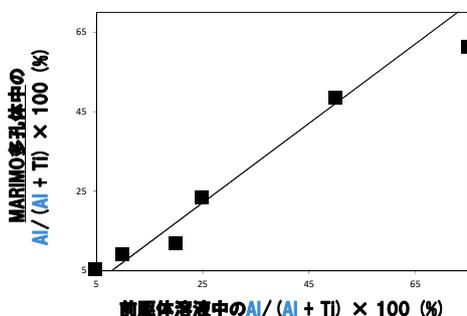
TEM



BET 比表面積 (m²/g) 618 431 240

前駆体溶液中の Al 量により、Al₂O₃-TiO₂ MARIMO多孔体の形状を制御できます。

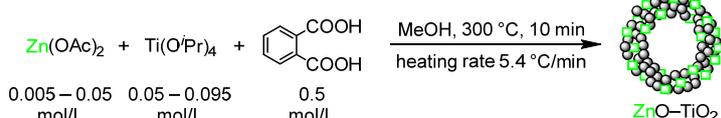
Al₂O₃-TiO₂ MARIMO多孔体中の Al/Ti 比



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

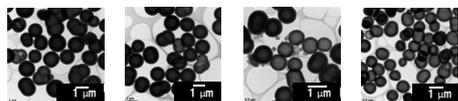
■ ZnO-TiO₂複合酸化物（実験室レベル合成品）

中空ZnO-TiO₂ MARIMO多孔体の合成



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

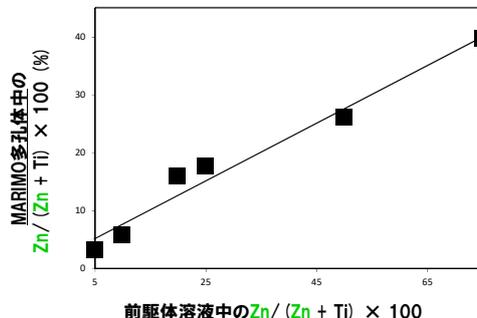
TEM



BET 比表面積 (m²/g) 286 316 224 251

ZnO-TiO₂ MARIMO中の Zn/Ti 原子比を変えて中空MARIMO多孔体を合成できます。

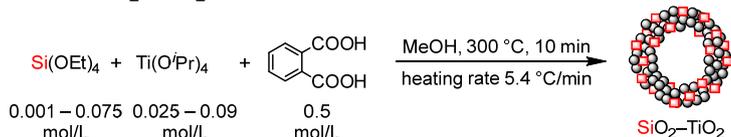
ZnO-TiO₂ MARIMO多孔体中の Zn/Ti 比



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

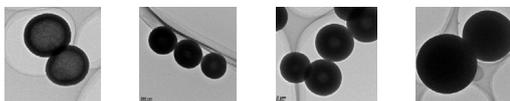
■ SiO₂-TiO₂複合酸化物（実験室レベル合成品）

SiO₂-TiO₂ MARIMO多孔体の合成



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

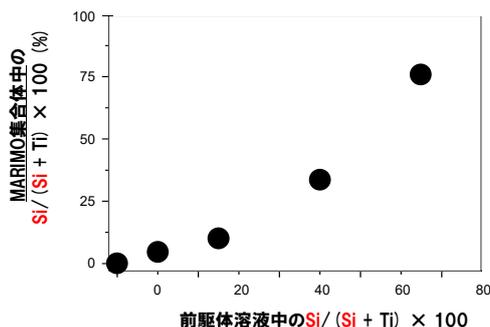
TEM



BET 比表面積 (m²/g) 276 334 353 667

SiO₂-TiO₂ MARIMO多孔体中の Si/Ti 原子比を変えて中空MARIMO多孔体を合成できます。

SiO₂-TiO₂ MARIMO多孔体中の Si/Ti 比



MARIMO多孔体中の 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

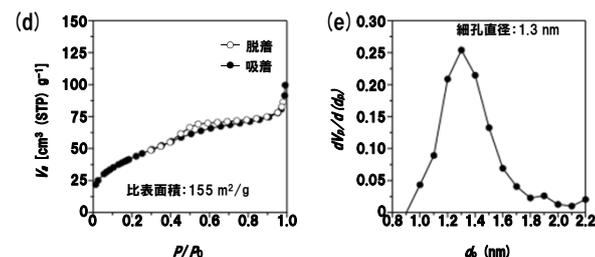
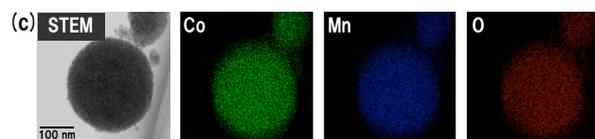
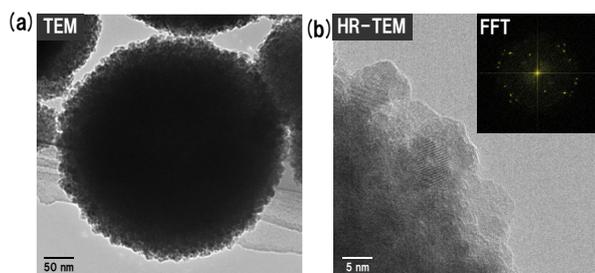
〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185
高知工科大学 研究連携部 研究支援課
E-mail: renkei@ml.kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2025



研究概要

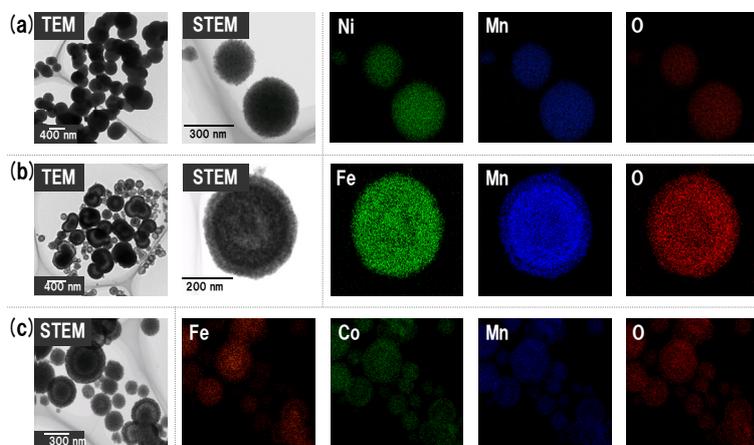
遷移金属から成る酸化物触媒では、一般に、粒子を構成する元素組成と表面構造が化学反応の選択性および触媒活性を左右します。しかし、3d族遷移金属(Mn、Fe、Co、Ni、Cu)のように、性質の異なる複数種の金属元素を一つの粒子として複合化しようとする、粒子の核生成・結晶成長速度が元素ごとに極端に異なることが通常であり、得られる粒子の表面凹凸構造をナノレベルで精密に制御することが難しいです。本研究では、「高温・高圧での反応」と「急激な加熱」を組み合わせた新しい粒子合成法を開発しました。この新しい手法では、密閉容器内に封入した金属塩溶液を従来法よりはるかに大きな加熱速度、すなわち「1分間に500°C」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



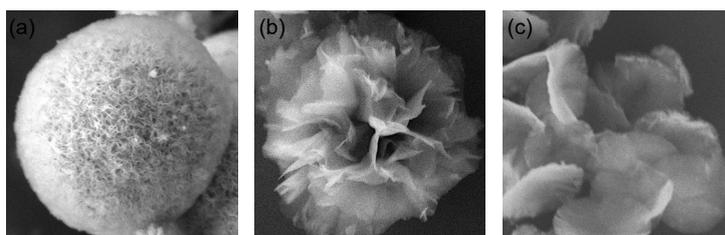
超急速加熱ソルボサーマル法により得られたCo/Mn複合酸化物:
(a) TEM像、(b) HR-TEM像 (Inset: FFT像)、(c) STEM/EDXマッピング、
(d) 窒素吸脱着等温線、(e) 細孔直径分布図 (MP法)

■ 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) 花弁状集合体、(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 M. Ohtani, T. Muraoka, Y. Okimoto, K. Kobiro, *Inorg. Chem.* 2017, 56, 11546–11551.

特許 「複合遷移金属触媒およびその製造方法」特許6440165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

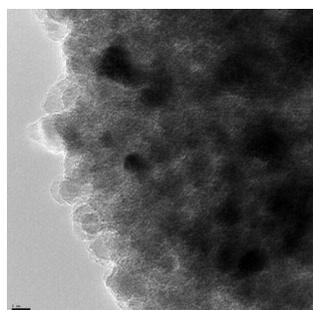


高知工科大学 研究成果

MARIMO TiO₂多孔体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



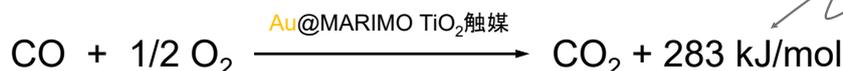
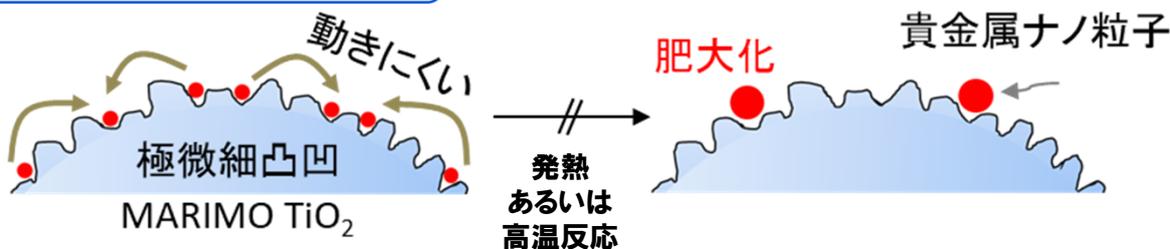
表面ナノ凹凸の利点

- 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

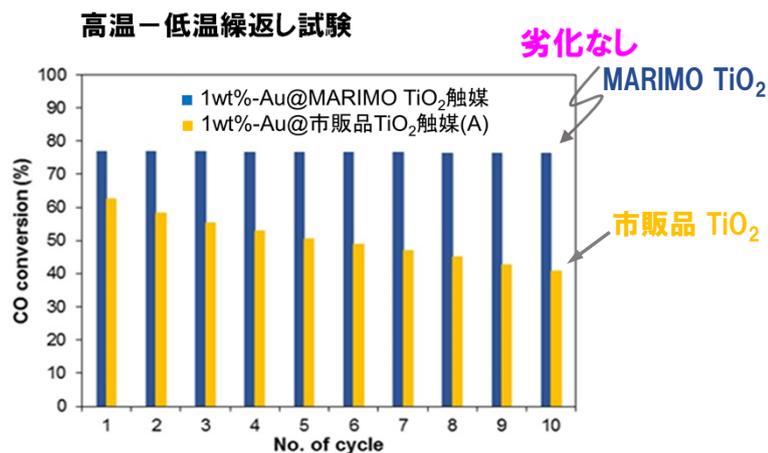
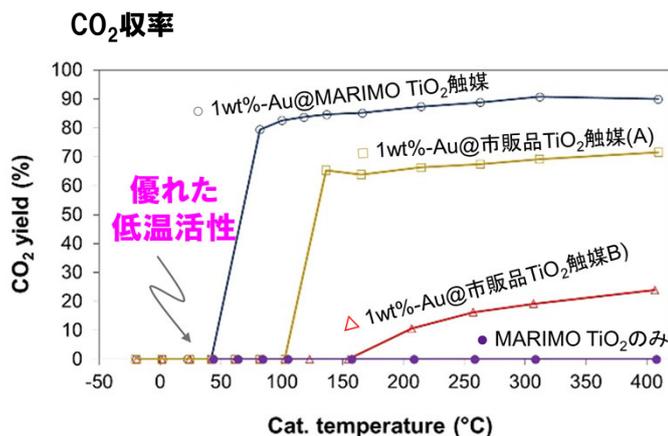


MARIMO多孔体の表面凹凸に貴金属ナノ粒子触媒を埋め込むことで、熱によるナノ粒子の移動・肥大化(シンタリング)の遅延が期待できる

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 F. Duriyasart, A. Irizawa, K. Hayashi, M. Ohtani, K. Kobiro, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 3392-3396.
特許 「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

〒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

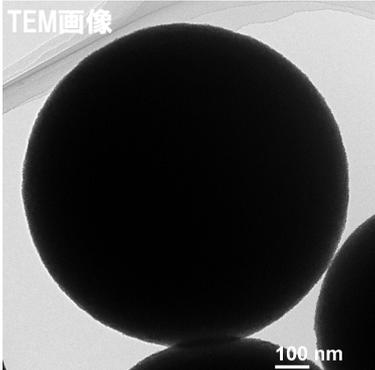


研究概要

ZrO₂ MARIMO多孔体を高分子ハイドロゲルのフィラーに応用しました。ZrO₂ MARIMO多孔体は従来品にない数ナノメートルの大きさの一次粒子が無数に集まった球状多孔体であり、高比表面積、表面に細かなナノ凹凸構造を有する特徴があります。このため、表面ナノ凹凸構造を簡単にファインチューニングできる利点があります。具体的には、①焼結、②従来のシランカップリング処理なしで簡単に高分子を含浸法より有機修飾可能など、表面構造を系統的に変化することができます。本研究では、フィラーであるZrO₂ MARIMO多孔体の表面構造のナノスケール変化が及ぼす影響を引張試験により評価することに成功しました。

■ ZrO₂ MARIMO多孔体フィラーを用いた高分子ハイドロゲルへの開発

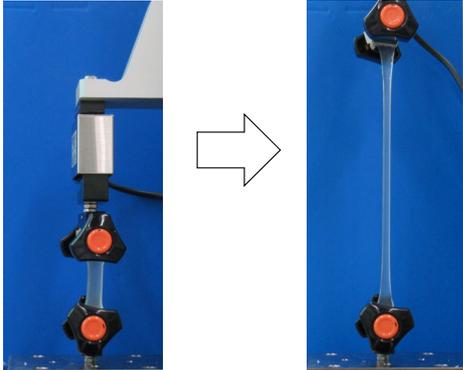
ZrO₂ MARIMO多孔体



ハイドロゲルの架橋剤に応用

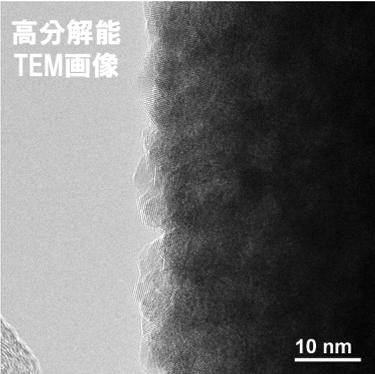
高分子ハイドロゲル	
水	70%
N-isopropyl acrylamide	30%
ZrO ₂ MARIMO 多孔体	0.02%

引張試験

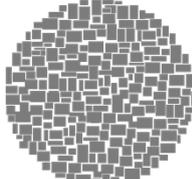


■ ZrO₂ MARIMO多孔体の表面改質

高分解能 TEM画像



ZrO₂ MARIMO多孔体
模式図



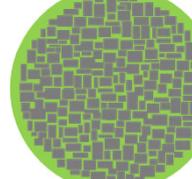
- ▶ 従来品にはない細かな表面ナノ凹凸
- ▶ 巨大な比表面積 (>280 m²/g)
- ▶ 物質を挟み込む(含浸)ことが可能

焼成ZrO₂ MARIMO多孔体



- ▶ 焼結により表面ナノ凹凸が減少し、滑らかな表面に変化
- ▶ 比表面積が大幅に減少 (>6 m²/g)

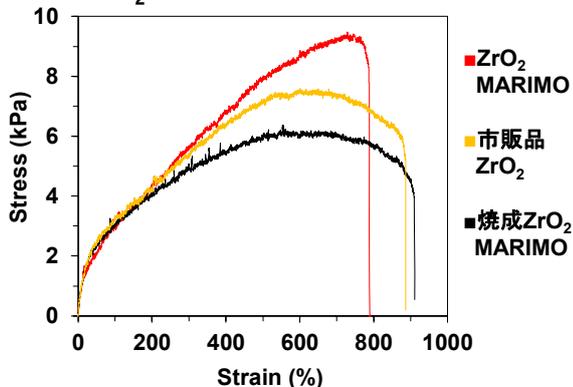
高分子含浸
ZrO₂ MARIMO多孔体



- ▶ 表面にポリマーの含浸が可能 (簡便な表面の有機修飾)
- ▶ 表面ナノ凹凸構造が減少し、滑らかな表面形態をとる

■ 表面改質されたZrO₂ MARIMO多孔体フィラーが与える高分子ハイドロゲルの力学物性

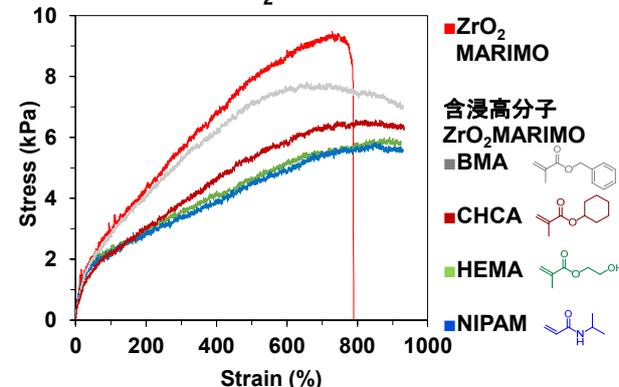
異なるZrO₂ 粒子の表面構造が与える影響



Strain (%)	ZrO ₂ MARIMO (kPa)	市販品 ZrO ₂ (kPa)	焼成ZrO ₂ MARIMO (kPa)
0	0	0	0
200	~4	~3.5	~3
400	~6	~5	~4
600	~8	~6	~5
800	~9.5	~7	~6
1000	~5	~4	~3

表面ナノ凹凸構造を有するZrO₂ MARIMOが高分子との絡み合いに起因して、強い応力特性を有する

異なる含浸高分子ZrO₂ MARIMOが与える影響



Strain (%)	ZrO ₂ MARIMO (kPa)	含浸高分子 ZrO ₂ MARIMO (kPa)
0	0	0
200	~3	~2.5
400	~5	~4
600	~7	~5.5
800	~9	~6.5
1000	~5	~5

表面ナノ凹凸構造が高分子被膜により弱まるため、ゲルの応力特性が低下する一方で、伸長特性が向上した

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

蓄電池の大型化に向け、構成材料のコストと資源に関する問題が深刻さを増えています。リチウムイオン電池(LIB)やナトリウムイオン電池(NIB)において、黒鉛やハードカーボンなどの炭素系材料に替わる負極材料の開発が求められています。現在、主に用いられているチタン酸リチウム(Li₄Ti₅O₁₂)は長期耐久性と安全性の面で非常に優れた負極材料ですが、コストが高い課題を抱えています。これに対し、1/10以下の低いコストで入手できる酸化チタン(TiO₂)に着目し、ナノ粒子化とNbドーピングにより、負極性能が大幅に改善することを見出しています。さらに、TiO₂のナノ粒子化およびその集合体の形態の制御は、性能を改善するうえで極めて有用な手段です。そこで、鳥取大学・坂口裕樹研究室との共同研究で、数nm程度の一次粒子が集まり約500 nmの球形二次粒子を形成し一次粒子の間隙に数nm程度の細孔(メソ孔)を有する、新規形態「MARIMO TiO₂」を負極材に用いました。このTiO₂多孔体は巨大な比表面積 (>500m²/g) を有するため、Li⁺との反応場が増大し、負極性能の向上が期待できます。

実際に電極に用いたところ、市販TiO₂電極よりも高い放電容量を示しました。また、MARIMO TiO₂にNbをドープすることで、電極の集電性が大きく向上し、LIB負極特性がさらに改善されました。さらに、この電極は1000サイクルにわたりLi₄Ti₅O₁₂電極に匹敵する高い性能を発揮しました。

電池作製

合剤電極の作製

重量比: 活物質 / AB / CMC / SBR
70% / 15% / 10% / 5%

溶媒: 水(100°C) 5 mL
集電体: Cu箔(厚さ 18 μm)
塗工量: 約1.0 mg cm⁻²
膜厚: 20 μm

活物質: 7 at.% Nb-doped MARIMO TiO₂, MARIMO TiO₂, Commercial TiO₂
導電助剤: アセチレンブラック(AB)
増粘剤: カルボキシメチルセルロース(CMC)
結着剤: スチレンブタジエンゴム(SBR)

攪拌条件: 380 rpm, 30 min

メノ容器

自転 → 公転

塗布・乾燥

Cu箔集電体

合剤

定電流充放電試験

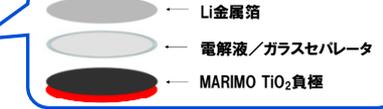
試験極: MARIMO TiO₂電極
対極: Li金属
電解液: 1 M LiTFSA/PC*
電位幅: 1.000-3.000 V vs. Li⁺/Li
電流密度: 335 mA g⁻¹ (1 C)
温度: 30°C

* Bis(trifluoromethanesulfonyl) amide / Propylene carbonate

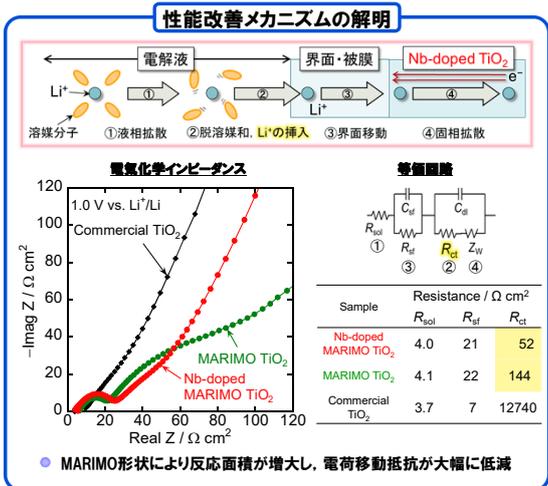
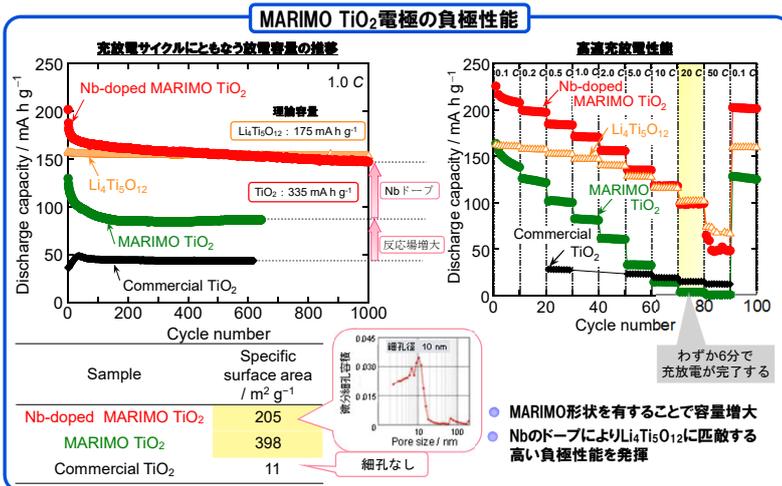
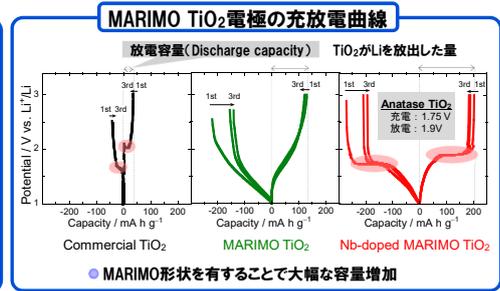
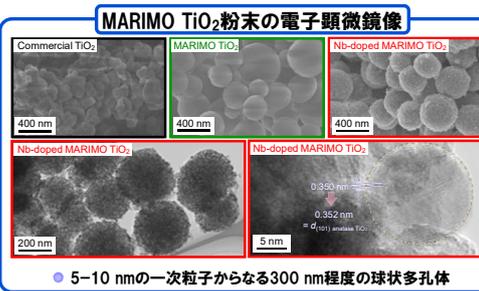
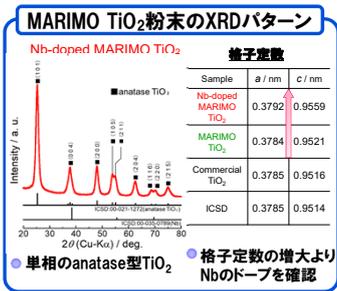
キャラクタリゼーション

粉末X線回折(XRD)
走査型電子顕微鏡(SEM)
透過型電子顕微鏡(TEM)
比表面積測定(BET)
電気化学インピーダンス

2032型
コインセル



電池特性



論文 特許

Mesoporous Spherical Aggregates Consisted of Nb-Doped Anatase TiO₂ Nanoparticles for Li and Na Storage Materials, Y. Tanaka, H. Usui, Y. Domi, M. Ohtani, K. Kobiro, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Energy Mater.* December 10, 2018. DOI: 10.1021/acsaem.8b01656.
「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」特願2018-159322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

