

金属酸化物ナノ粒子中空および中実球状多孔質集合体の大量合成法

宇治電化学工業株式会社 / 高知工科大学

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

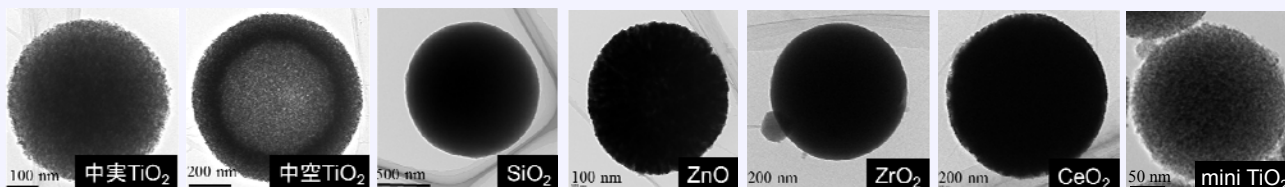
研究概要

研究背景

金属酸化物ナノ粒子球状多孔質集合体は、物質分離、有害物除去、物質貯蔵/徐放、光触媒、光半導体、太陽電池、電池電極材、反応触媒、触媒担体、薬物/遺伝子送達 など、多岐にわたる研究分野、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、これを得るには、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、各種金属酸化物ナノ粒子球状多孔質集合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。

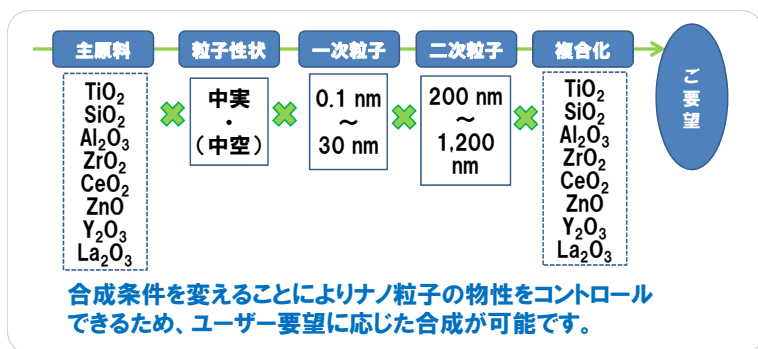
本研究では

- 1) 一様な粒径分布を持つアナターゼ型二酸化チタンナノ粒子多孔質球状集合体の、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、これら一連の多孔質金属酸化物ナノ粒子をMARIMO (Mesoporous Architected Roundly Integrated Metal Oxide) 粒子と名付けました。
- 2) 合成装置を開発し大量合成を可能にしました。チタニアナノ粒子球状多孔質集合体の場合、**生産量 400 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) コバルトのナノ粒子多孔質集合体を合成しました。
- 5) チタニア-シリカ、チタニア-酸化亜鉛、および数種類の酸化物を複合化した**複合酸化物ナノ粒子多孔質球状集合体**の開発に成功しました。
- 6) 中空および中実の**遷移金属酸化物**複合ナノ粒子多孔質球状集合体の開発に成功しました。



金属酸化物ナノ粒子球状多孔質集合体のTEM画像

P. Wang, K. Kobiro, *Pure Appl. Chem.* 2014, 86, 785-800.



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

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: marimo@ujiden-net.co.jp TEL: 088-832-6162

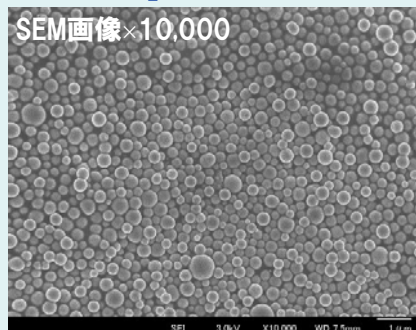
〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185
高知県立大学法人 高知工科大学環境理工学群・総合研究所 教授 小廣和哉・講師 大谷政孝
<http://www.kochi-tech.ac.jp/>
E-mail: kobiro.kazuya@kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2503



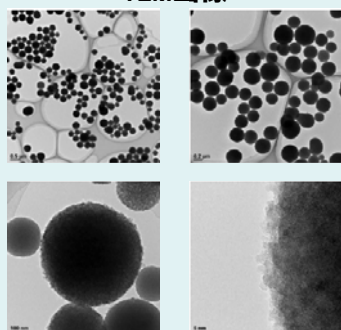
宇治電化学工業 製品解説

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集合体を大量合成しました。(日生産量 **400 g/日**)

■ 中実TiO₂マリモノ粒子集合体



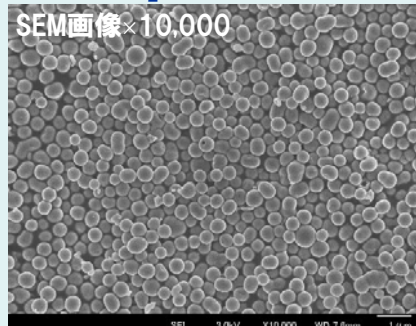
TEM画像



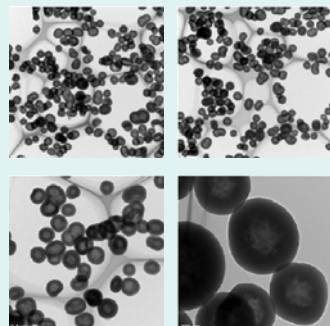
窒素吸脱着法により求めた比表面積

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

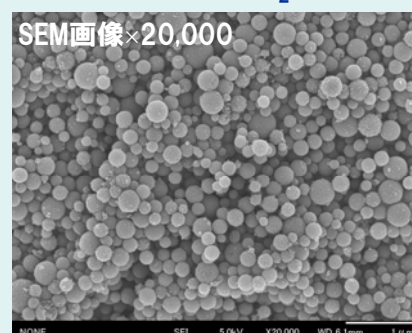
■ 中空TiO₂マリモノ粒子集合体



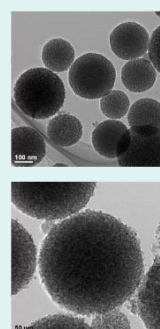
TEM画像



■ 中実ミニマリモTiO₂集合体

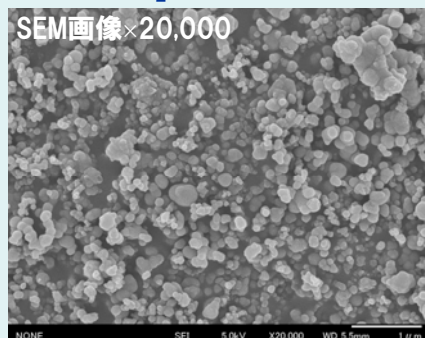


TEM画像

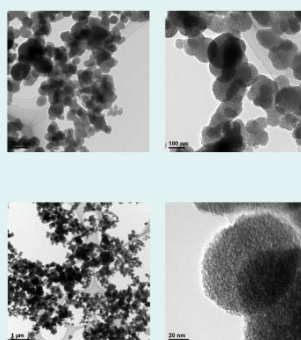


同様のソルボサーマル法により、ZnO-TiO₂およびCo₃O₄の大量合成にも成功しました。

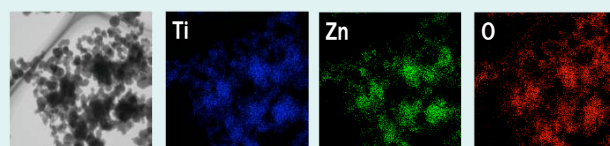
■ ZnO-TiO₂ MARIMO粒子集合体



TEM画像

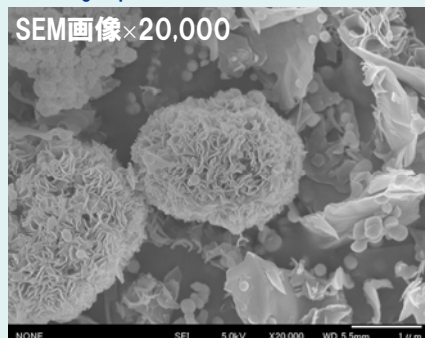


STEM画像

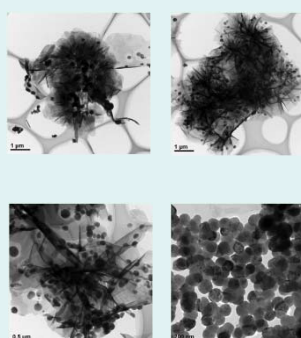


ZnとTiが均一に混じっています。

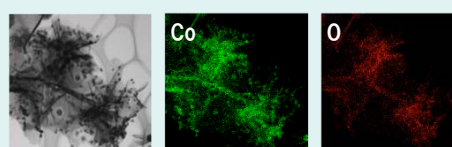
■ Co₃O₄ MARIMO粒子集合体



TEM画像



STEM画像



花弁状集合体です。

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: marimo@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

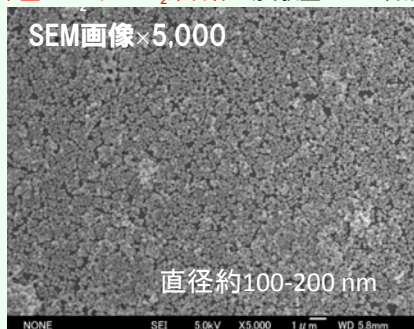


研究概要

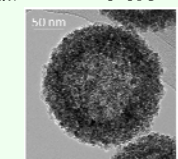
合成条件を変えることにより、中空ミニマリモTiO₂集合体、TiO₂ナノロッド、チークブラシ状TiO₂集合体、貴金ナノ粒子担持TiO₂集合体等、高次形態の異なるナノ粒子集合体を容易に調製可能です。

■ TiO₂集合体の形態制御

中空ミニマリモTiO₂集合体 (実験室レベル合成品)

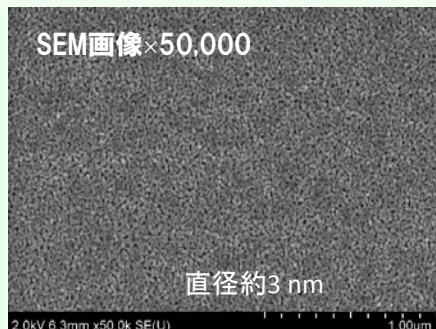


TEM画像

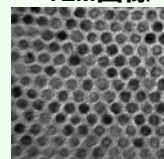


シリコン基板上に
ほぼ一層で
分散している

TiO₂ナノロッド (実験室レベル合成品)



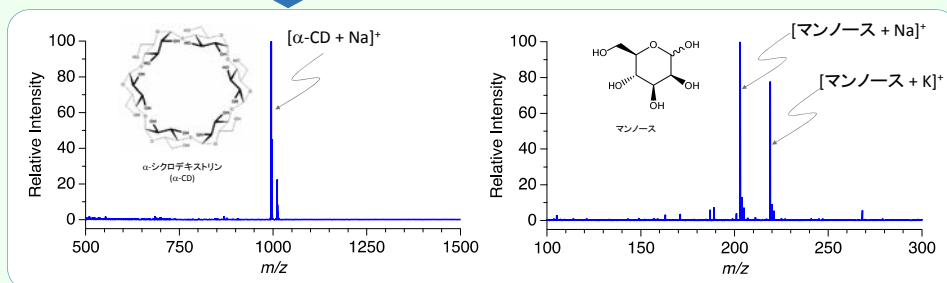
TEM画像



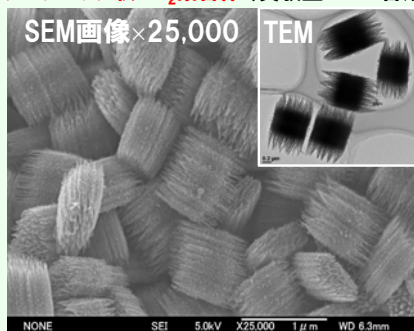
六角形に
規則正しく
配列している

MALDI TOF MS マトリックスへの応用

透明薄膜電極への応用



チークブラシ状TiO₂集合体 (実験室レベル合成品)



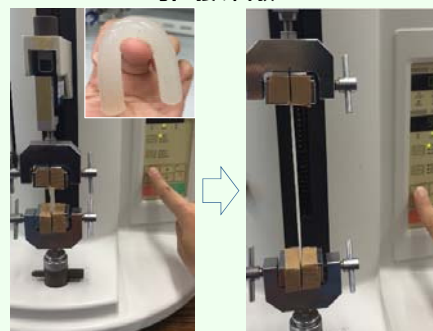
ヒドロゲルのクロスリンカーに応用

ヒドロゲル	
水	80%
Poly-(N-isopropylacrylamide)	20%
チークブラシ状TiO ₂ 集合体	0.02%

架橋剤 (0.02%) 橋かけ

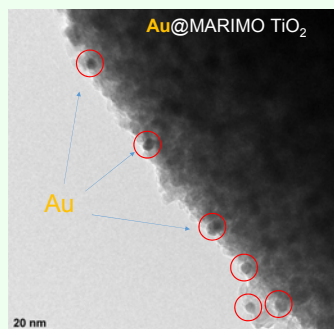
ポリマー 機械的強度が増す

引っ張り試験



■ 貴金属ナノ粒子担持TiO₂集合体

高分解能
TEM画像

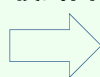


Co, Ni, Cu, Ru, Pd, Ag, Pt も可能

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

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

論文 特許

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

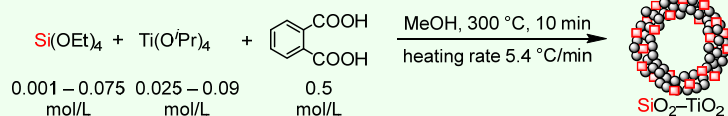
「MALDI質量分析用マトリックス及びその製造並びにそれを用いた質量分析法」特願2015-168349号



複数の金属酸化物からなる複合金属酸化物ナノ粒子多孔質球状集合体を開発

■ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 複合酸化物（実験室レベル合成品）

$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ MARIMO集合体の合成

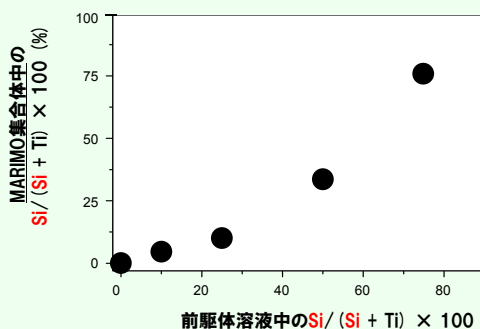


前駆体溶液中の Si/Ti 原子比 0.01/0.09 0.025/0.075 0.05/0.05 0.075/0.025

TEM				
BET 比表面積 (m ² /g)	276	334	353	667

$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ MARIMO中の Si/Ti 原子比を変えて中空MARIMO集合体を合成できます。

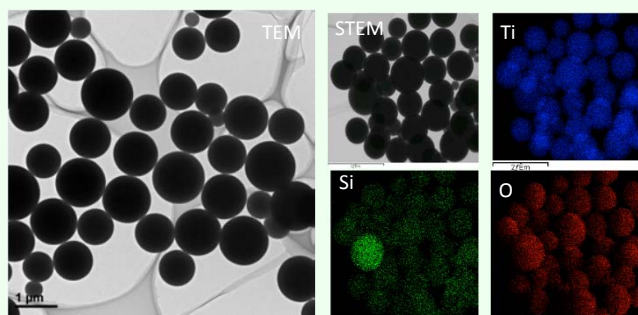
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ MARIMO集合体中の Si/Ti 比



MARIMO集合体中の 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。

■ 大量合成品

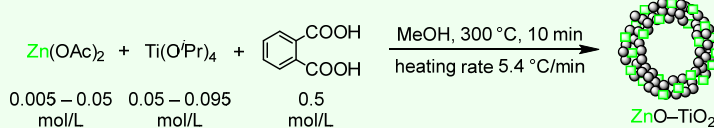
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ MARIMO集合体のTEM, STEM/EDX分析



SiとTiが均一に混じっています。

■ ZnO-TiO_2 複合酸化物（実験室レベル合成品）

中空 ZnO-TiO_2 MARIMO集合体の合成

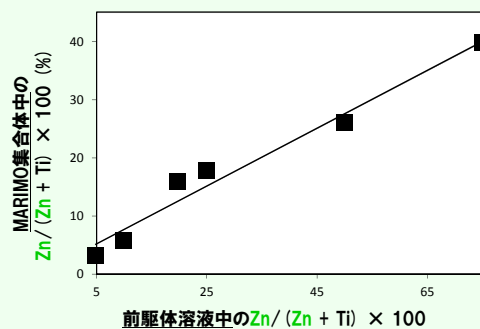


前駆体溶液中の Zn/Ti 原子比 0.25/0.75 0.20/0.80 0.10/0.90 0.05/0.95

TEM				
BET 比表面積 (m ² /g)	286	316	224	251

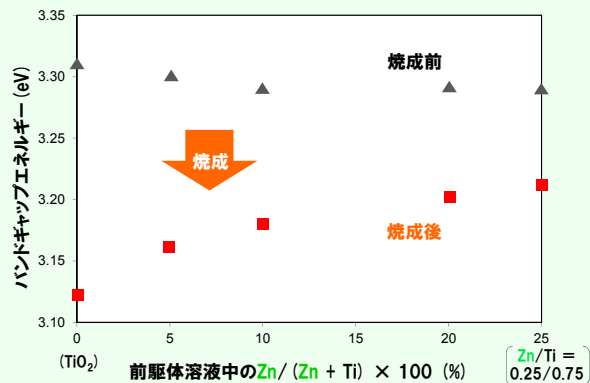
ZnO-TiO_2 MARIMO中の Zn/Ti 原子比を変えて中空MARIMO集合体を合成できます。

ZnO-TiO_2 MARIMO集合体中の Zn/Ti 比



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

ZnO 濃度による TiO_2 のバンドギャップエネルギーの制御



ZnO-TiO_2 MARIMO集合体中の TiO_2 バンドギャップエネルギーを Zn 量で調整可能です。

応用範囲

触媒・触媒担体 など

論文

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

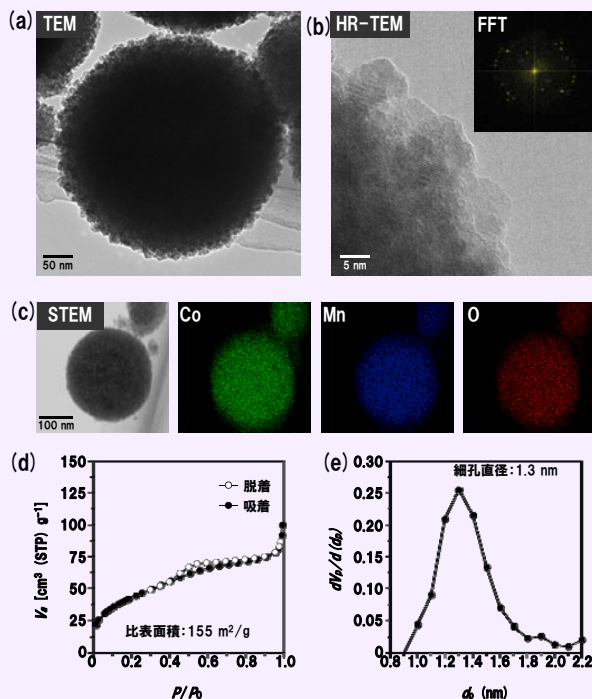
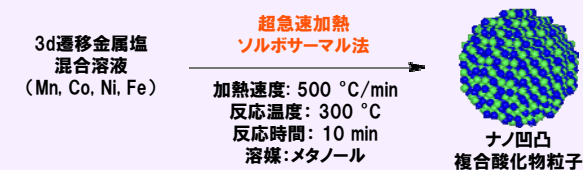


触媒材料への応用に向けたナノ凹凸粒子の迅速合成法を開発

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。

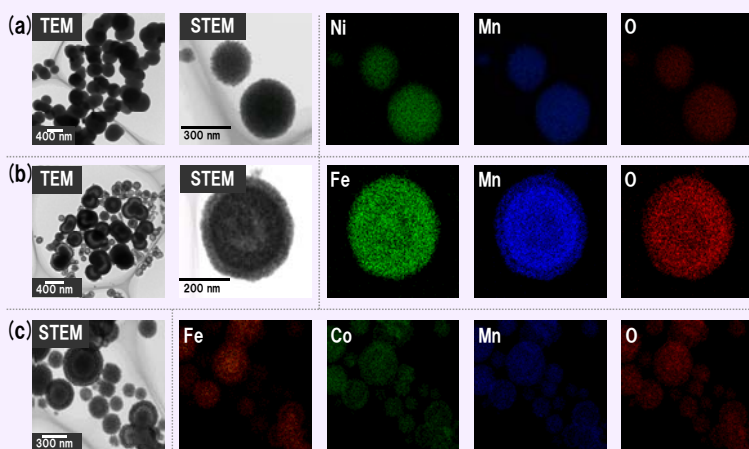
■ 遷移金属複合酸化物の迅速ワンポット合成



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:

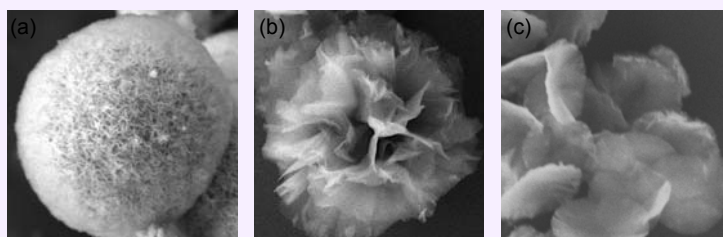
(a) TEM像、(b) HR-TEM像 (Inset: FFT像)、(c) STEM/EDXマッピング、(d) 窒素吸脱着等温線、(e) 細孔直径分布図 (MP法)

■ 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

特許

- 1) 「複合遷移金属触媒およびその製造方法」特願2015-47644号
- 2) 「酸化チタン触媒およびその製造方法」特願2015-58058号

