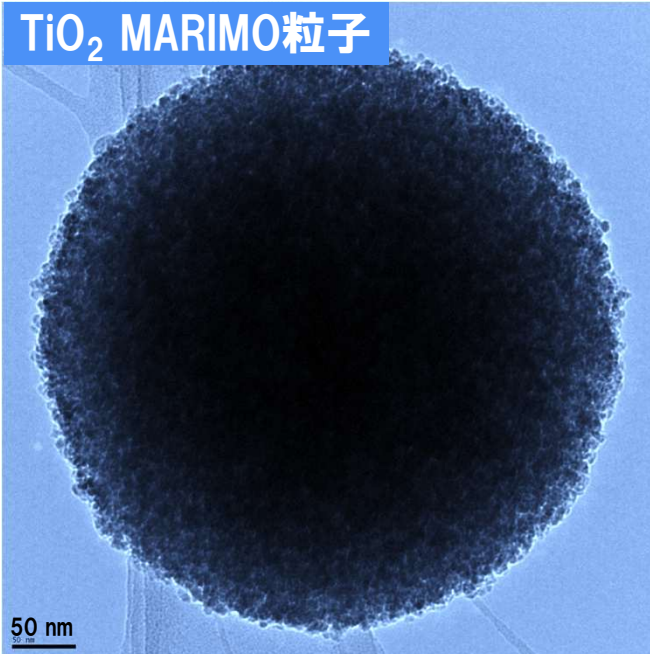


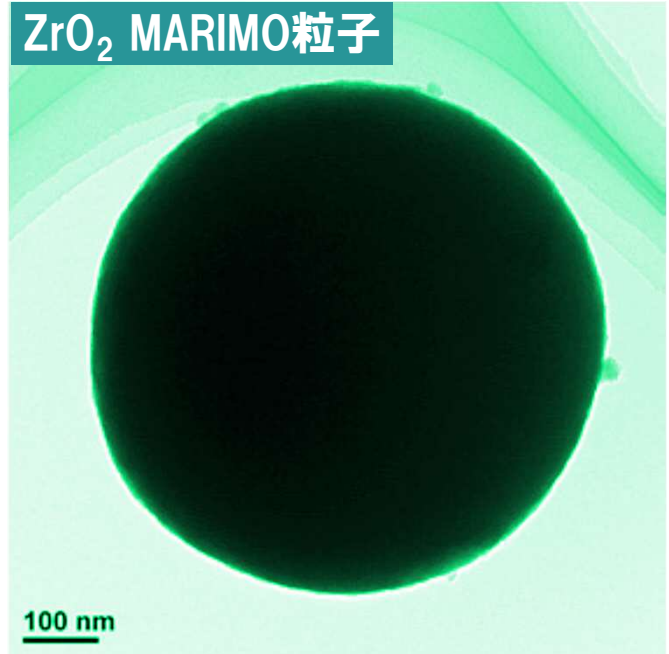
金属酸化物からなるサブミクロンサイズ 球状多孔体粒子「MARIMO」の大量合成と応用

宇治電化学工業株式会社・高知工科大学

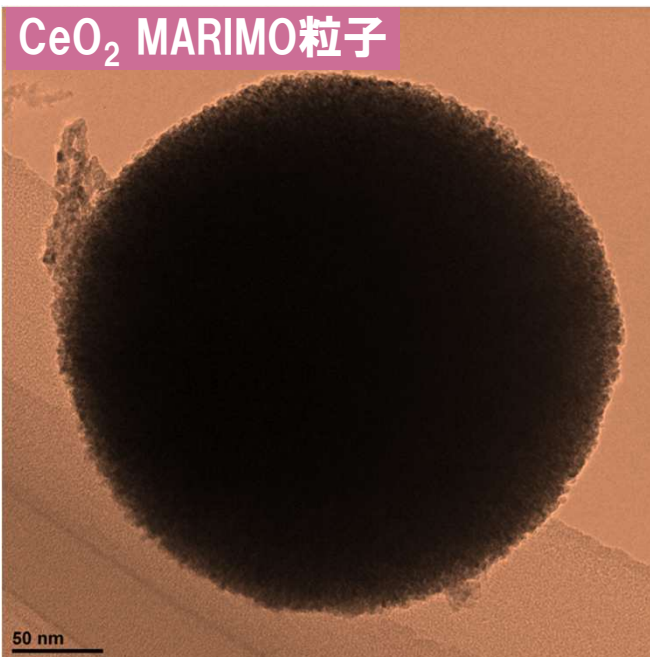
TiO₂ MARIMO粒子



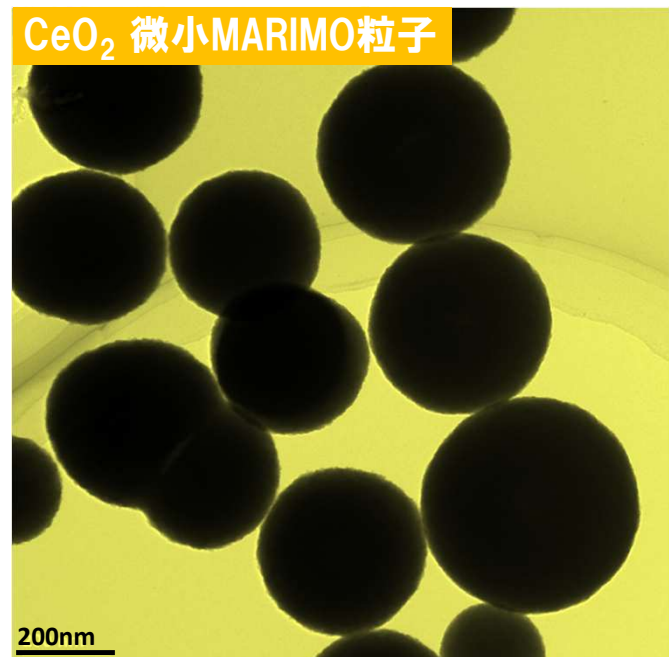
ZrO₂ MARIMO粒子



CeO₂ MARIMO粒子



CeO₂ 微小MARIMO粒子



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 | ■吸着剤 |
| ■化粧品 | ■高分子架橋剤 |
| ■リチウムイオン電池負極材 | ■研磨材 |

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 地域イノベーション共創推進課
E-mail: org@ml.kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2743



研究背景

金属酸化物球状多孔体粒子は、触媒担体、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

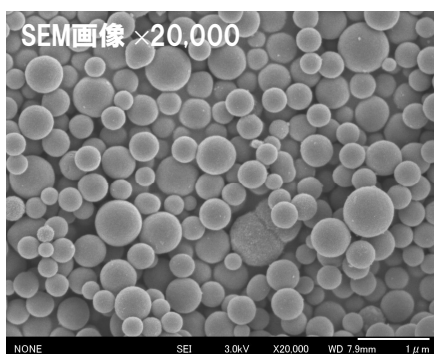
- 1) 数百ナノメートルの様な粒径分布を持つアナターゼ型チタニア(TiO_2) 球状多孔体粒子の、極めて単純な一段階合成法開発に成功しました。得られたナノ粒子の形状がマリモによく似ていることから、これら一連の金属酸化物球状多孔体粒子を**MARIMO** (Mesoporous Architected Roundly Integrated Metal Oxide) 粒子と名付けました。
- 2) パイロットプラント合成において TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 の**MARIMO**粒子を500g/日スケールで生産しています。
- 3) 本研究合成法では TiO_2 、 CeO_2 **MARIMO**粒子の200 nm～400 nm粒径制御も可能です。
- 4) TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 粒子を数種類の酸化物と複合化した**MARIMO**粒子の生産もできます。

※2種複合および3種複合の様々な割合の合成も可能。

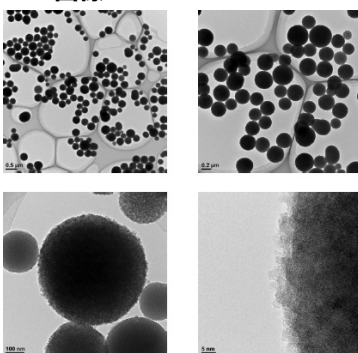


宇治電化学工業 金属酸化物球状多孔体粒子「MARIMO」合成品一覧

■ TiO_2 MARIMO粒子



TEM画像



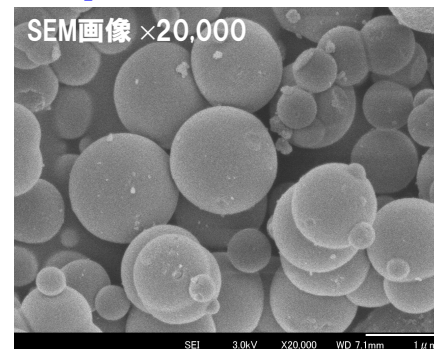
■窒素吸脱着法により求めた比表面積

サンプル	合成品		市販品
	TiO_2	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

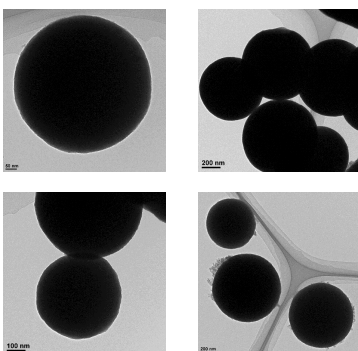
特許

- 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、エラフラ カンカナンヘ 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、薄淵真吾、加藤喬夫、竹川知宏、中野貴文、小廣和哉、大谷政孝、カンケ、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。

■ ZrO_2 MARIMO粒子



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 地域イノベーション共創推進課

E-mail: org@ml.kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2743



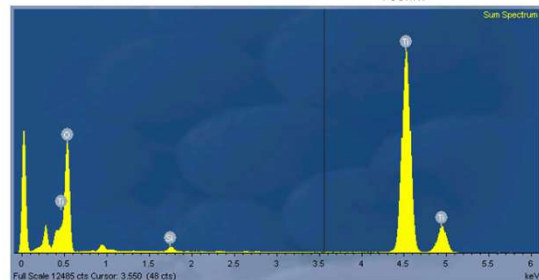
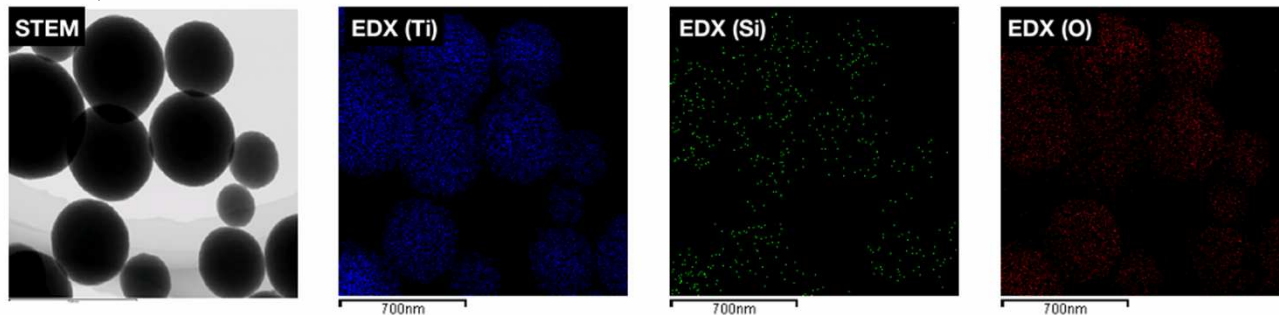
宇治電化学工業 球状多孔体粒子紹介

TiO₂MARIMO粒子へのSiO₂ (3%) コーティングによる耐熱評価試験

■TiO₂MARIMO粒子+SiO₂ (3%) コーティング

BET: 400~500 m²/g

STEM/EDXマッピング画像



XRF分析結果 (%)

Ti	97.3
Si	2.7

※Si以外の元素でもコーティング可能。

■耐熱性試験による比較検証

■TiO₂ MARIMOとTiO₂ MARIMO-SiO₂ (3%) コーティング、600~1000℃/2hr耐熱試験による変化

SEM画像×50,000		SEM画像×50,000		SEM画像×50,000	
TiO ₂ MARIMO粒子 未焼成		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×50,000		SEM画像×50,000	
TiO ₂ -SiO ₂ MARIMO粒子 未焼成		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

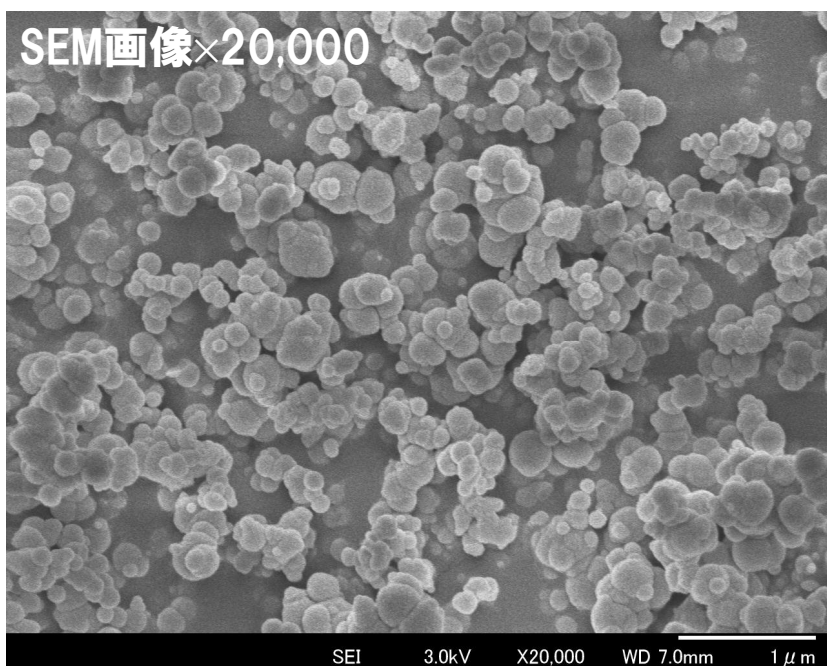
〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185
高知工科大学 研究連携部 地域イノベーション共創推進課
E-mail: org@ml.kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2743



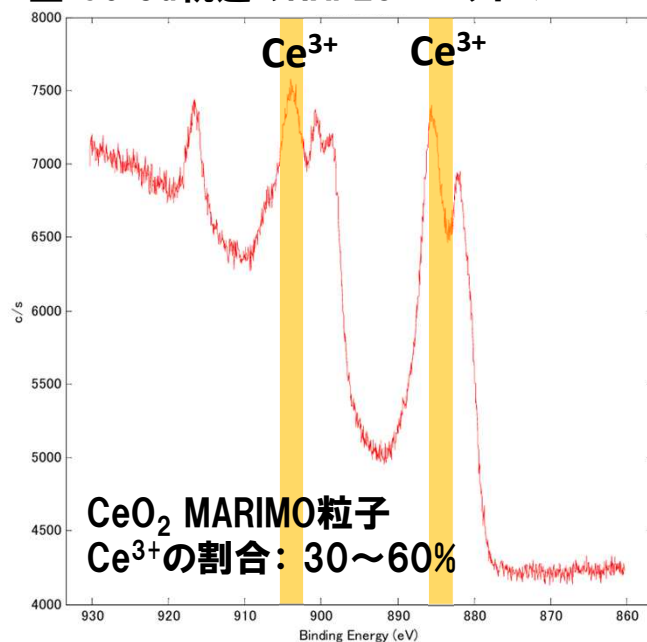
宇治電化学工業 球状多孔体粒子紹介

Ce³⁺種を多量に含むCeO₂ MARIMO粒子

■CeO₂ MARIMO粒子(Ce³⁺種増品) BET: 60~90 m²/g

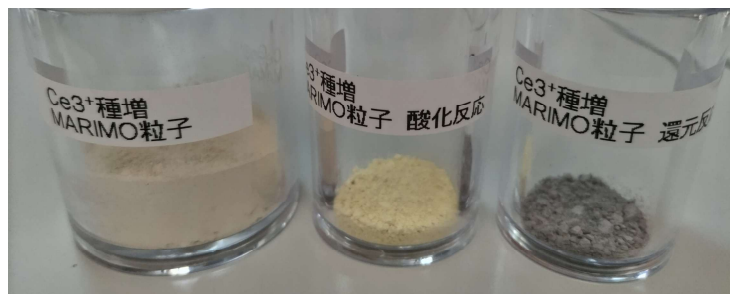


■ Ce 3d軌道のHAPESスペクトル



■酸化還元反応による色調変化

■ Ce³⁺種増品 酸化⇔還元繰り返し結果



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⇔還元反応の繰り返し結果



酸化/還元反応を繰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

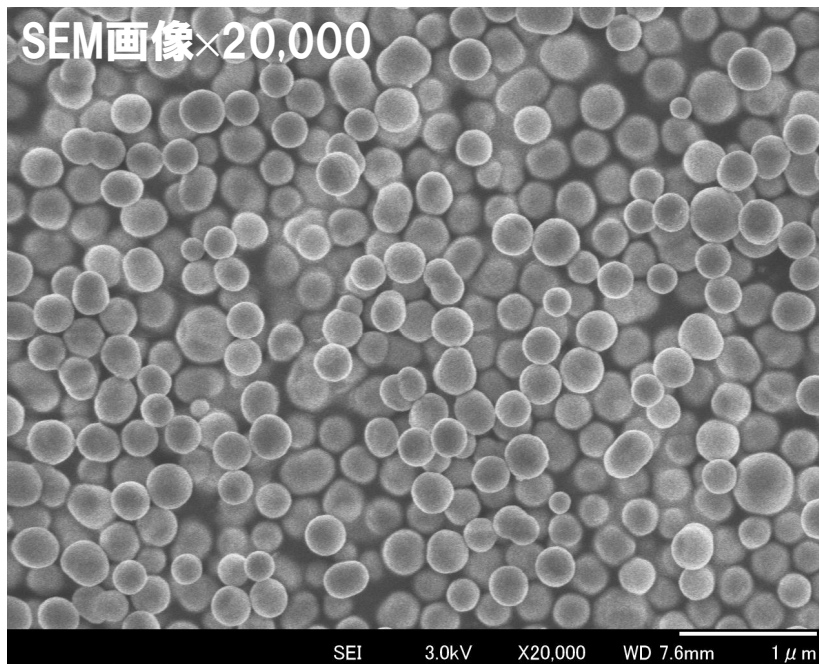
〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185
高知工科大学 研究連携部 地域イノベーション共創推進課
E-mail: org@ml.kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2743



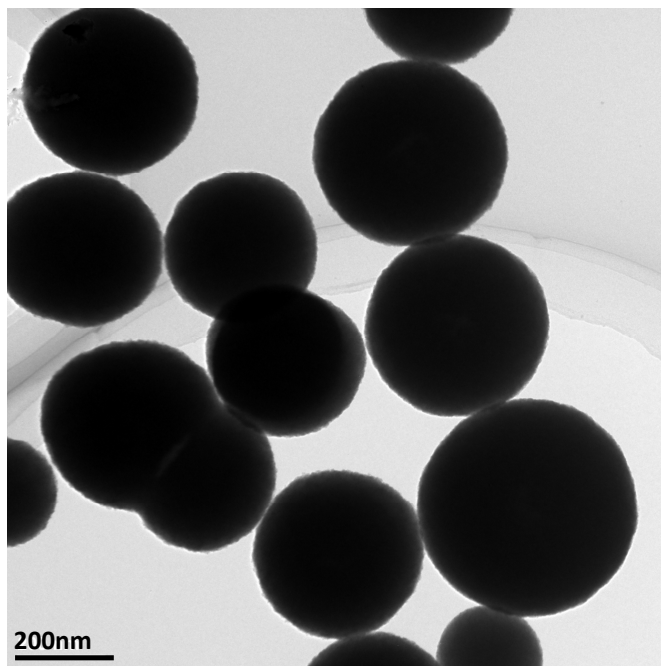
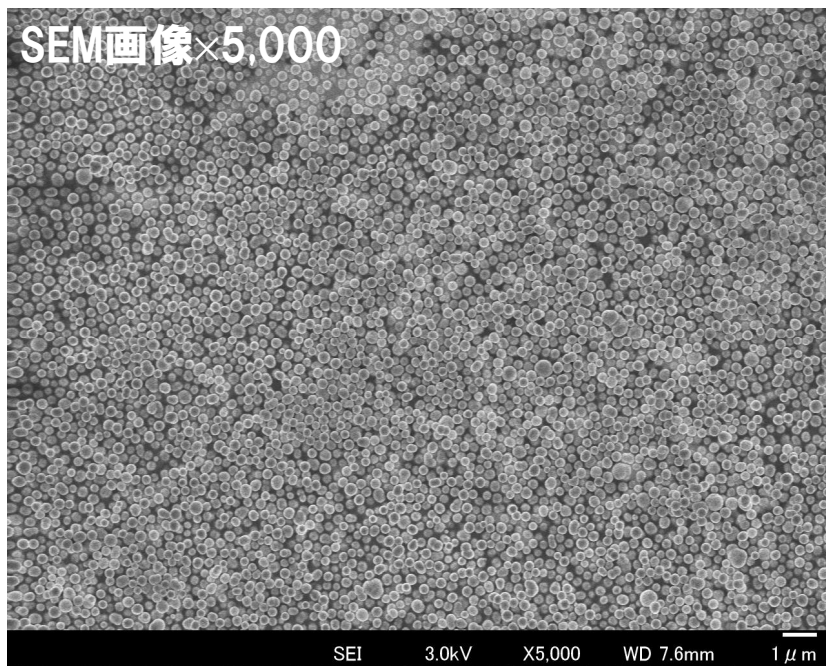
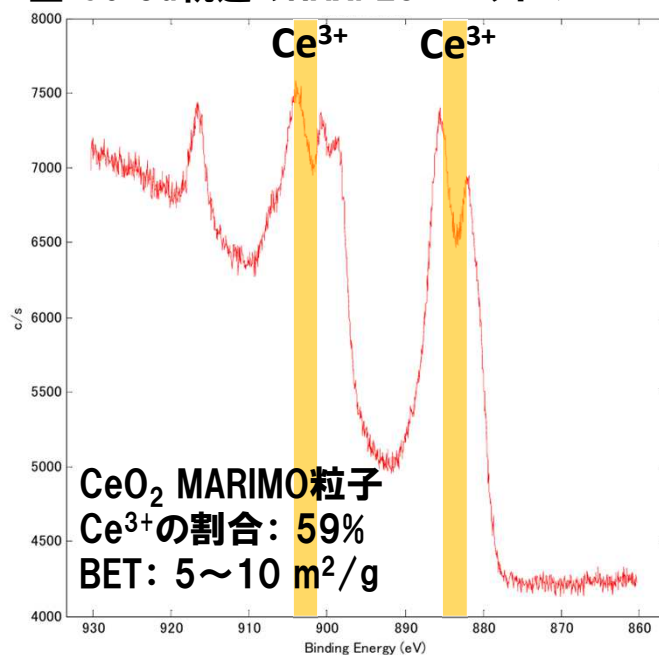
宇治電化学工業 球状多孔体粒子紹介

Ce³⁺種を多量に含む微小均一CeO₂ MARIMO粒子

■CeO₂ MARIMO粒子(Ce³⁺種増品微小均一粒子、粒径 200~400 nm)



■ Ce 3d軌道のHAXPESスペクトル



■Ce³⁺種を多量に含む均一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 地域イノベーション共創推進課
E-mail: org@ml.kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2743

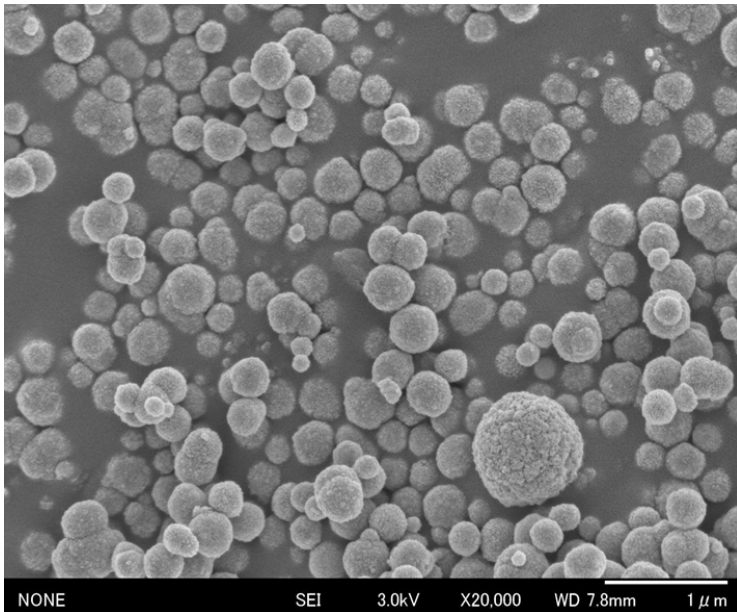


宇治電化学工業 球状多孔体粒子紹介

ZnO MARIMO粒子

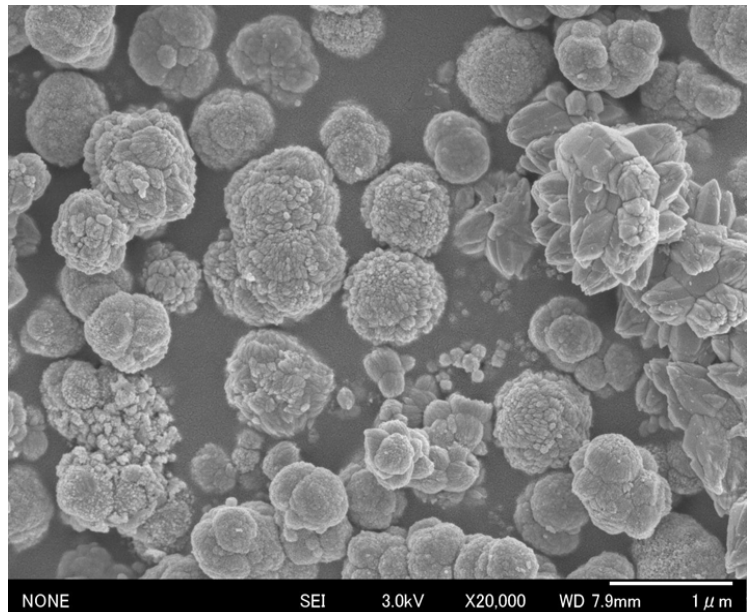
■ZnO MARIMO粒子

BET: 20~60 m²/g



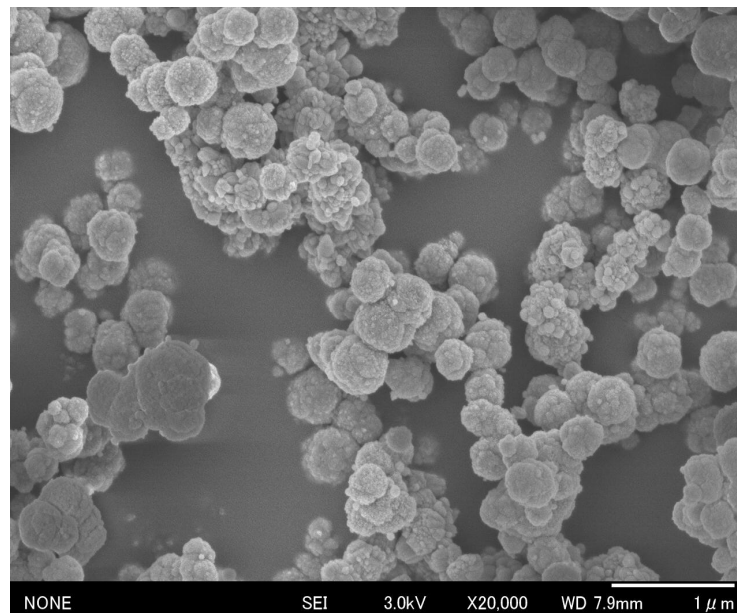
■ZnO MARIMO粒子（花弁状）

BET: 5~10 m²/g



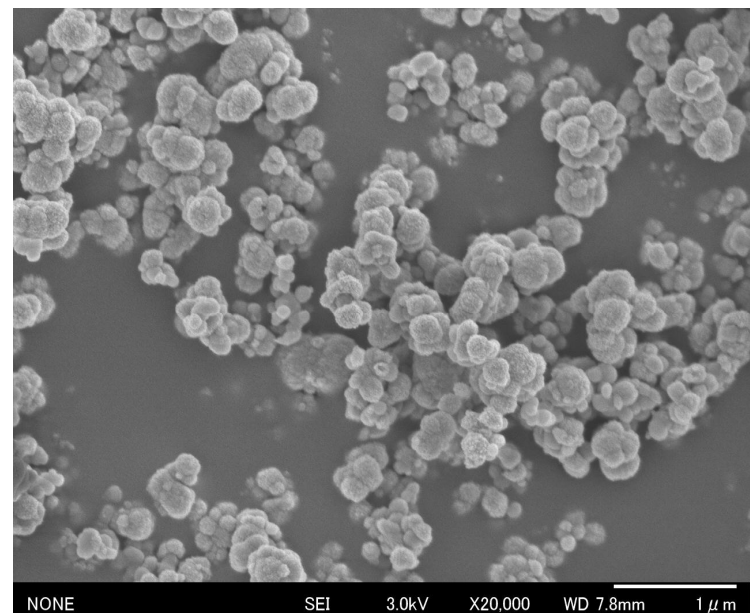
■ZnCe(9:1)O_x MARIMO粒子

BET: 10~30 m²/g



■ZnAl(9:1)O_x MARIMO粒子

BET: 20~30 m²/g



■単体および複合化粒子の合成に成功
その他組成(Fe、Mg、La)での合成も可能です。

※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

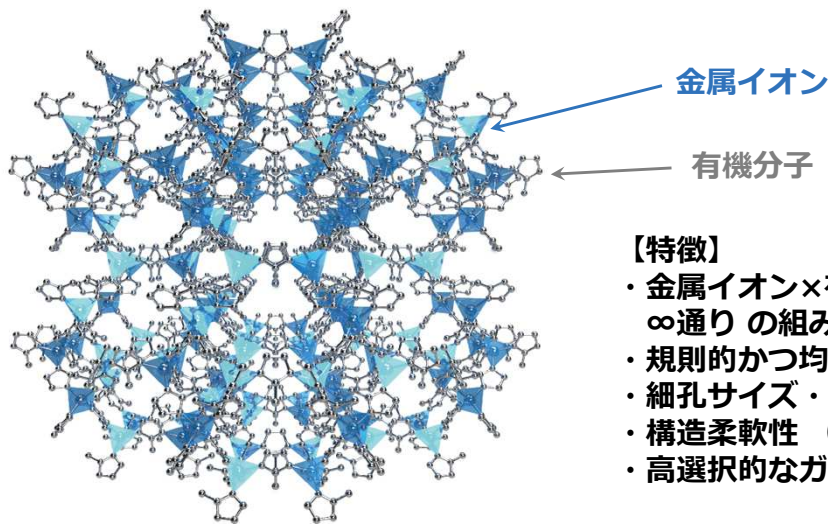
〒781-8010 高知県高知市棧橋通5-7-34
宇治電化学工業株式会社 事業開発部 久武由典・岡添智宏
<http://www.ujiden-net.co.jp/>
E-mail: okazoe@ujiden-net.co.jp TEL: 088-832-6162

〒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 地域イノベーション共創推進課
E-mail: org@ml.kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2743



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性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】

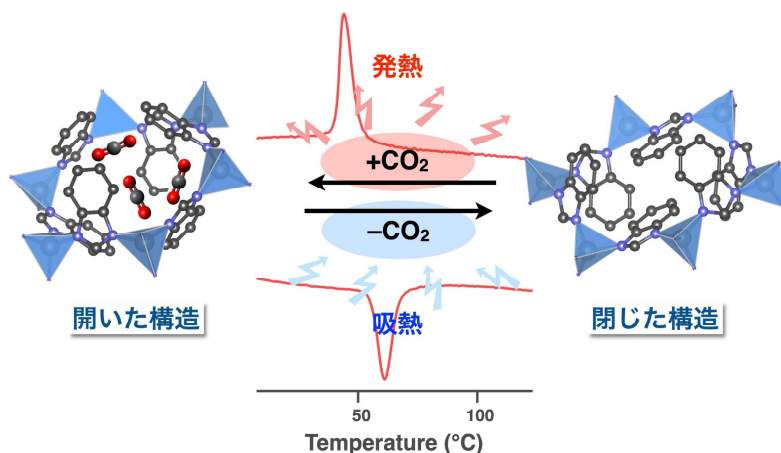
- ・ 金属イオン×有機分子の組み合わせ次第で∞通りの組み合わせ
- ・ 規則的かつ均一な細孔構造
- ・ 細孔サイズ・特性の制御が可能
- ・ 構造柔軟性（細孔形状・サイズ可変）
- ・ 高選択的なガス吸着特性

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 地域イノベーション共創推進課

E-mail: org@ml.kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2743

