

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

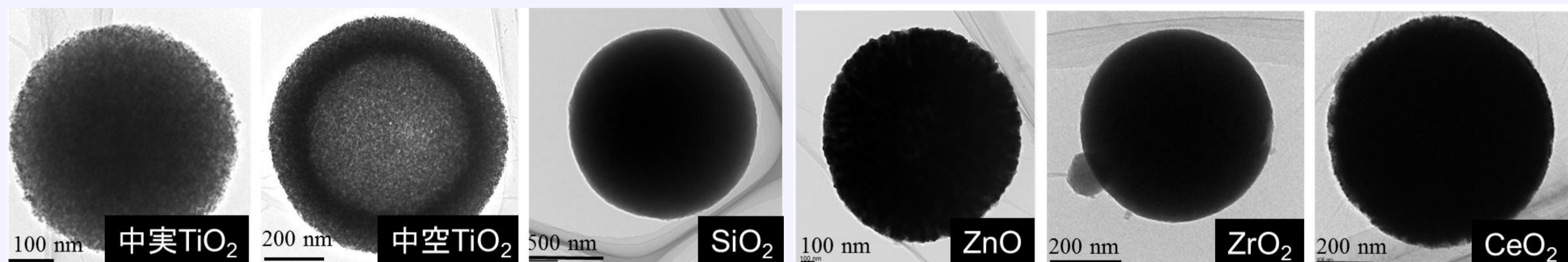
研究概要

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、反応触媒、触媒担体、薬物/遺伝子送達、光線力学治療など、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チタニア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、これら一連の金属酸化物ナノ粒子球状多孔質集合体を**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、**日産 200 g** を達成しました。
- 3) チタニアナノ粒子球状多孔質集合体では、**中実構造と中空構造**の作り分けが可能です。
- 4) シリカ、酸化亜鉛、ジルコニア、セリアのナノ粒子多孔質球状集合体合成に成功しました。
- 5) 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合成に成功しました。

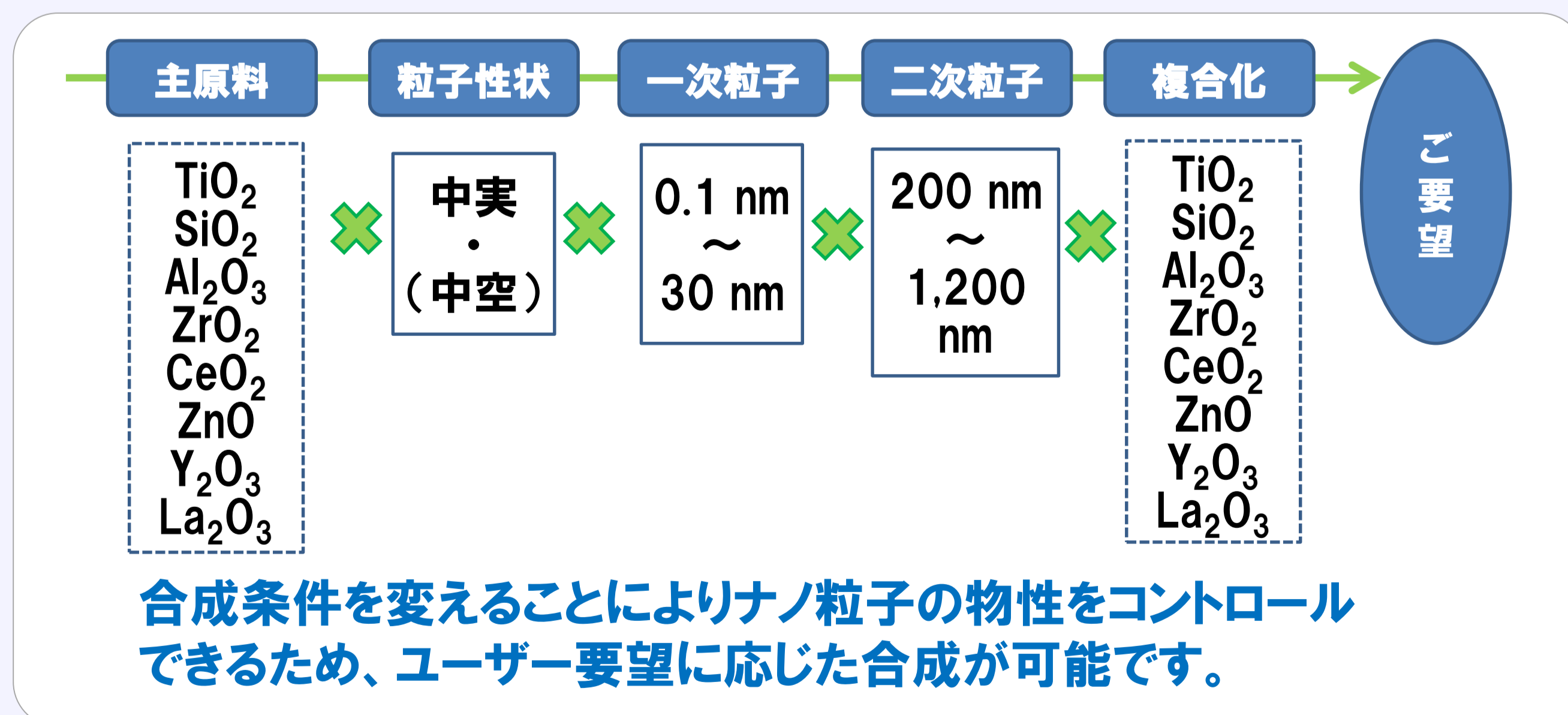


金属酸化物ナノ粒子球状多孔質集合体のTEM画像

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



- 7) 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を開発しました。



特許

- 1) 複合遷移金属触媒およびその製造方法、特願2015-47644
- 2) 酸化チタン触媒及びその製造法、特願2015-58058号
- 3) 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
- 4) メソポーラスナノ球状粒子製造法、特願2014-120216号
- 5) 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、特願2012-120216号
- 6) 球状多孔質酸化チタンナノ粒子の合成方法、特願2011-235367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、PTC/JP2012/051884、米国特許502850303、中国特許2014043000405640

UJIDEN
宇治電化学工業株式会社

〒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



高知工科大学
KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

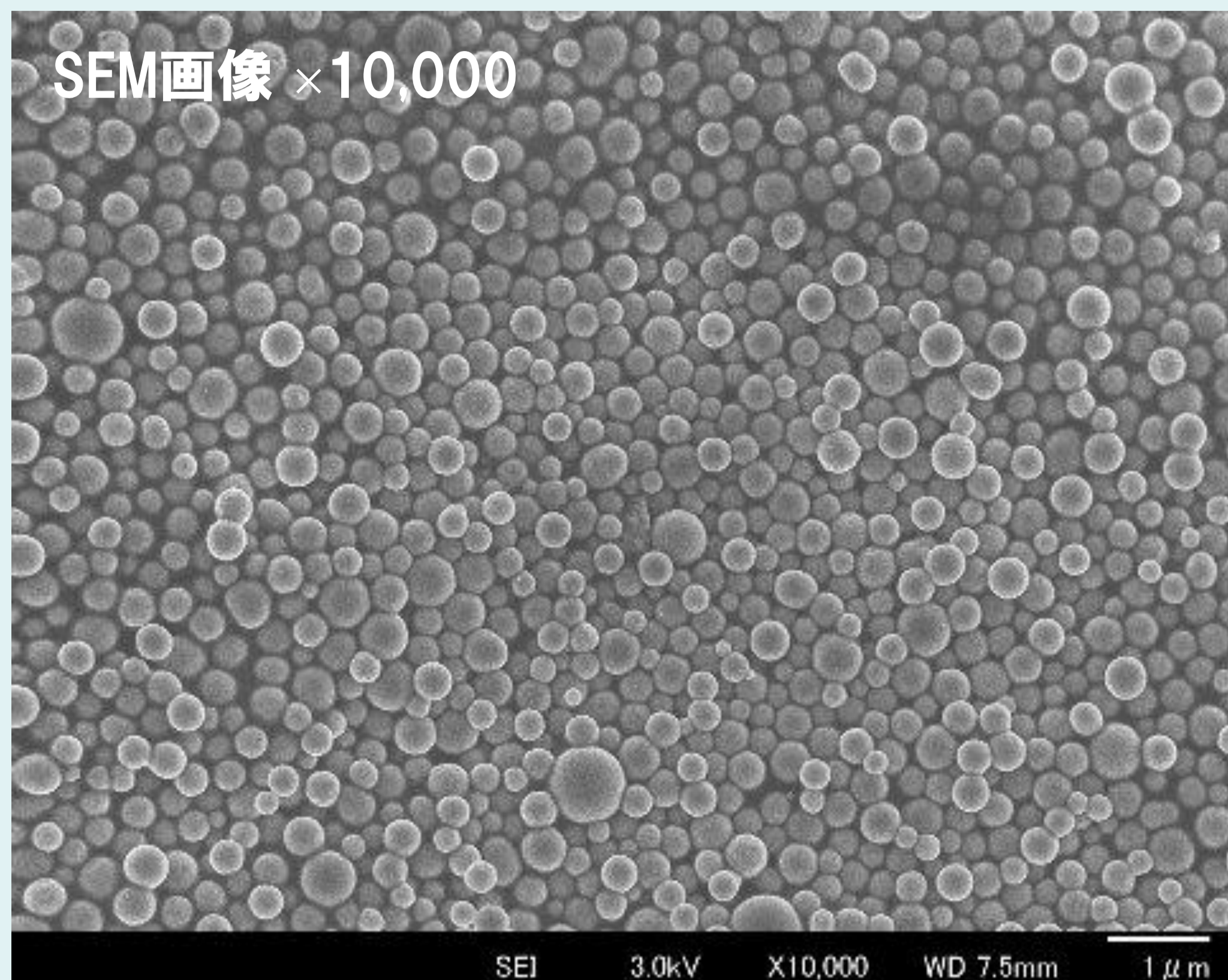
〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185
高知県公立大学法人 高知工科大学環境理工学群 教授 小廣和哉・助教 大谷政孝
<http://www.kochi-tech.ac.jp/>
E-mail: kobiro.kazuya@kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2503



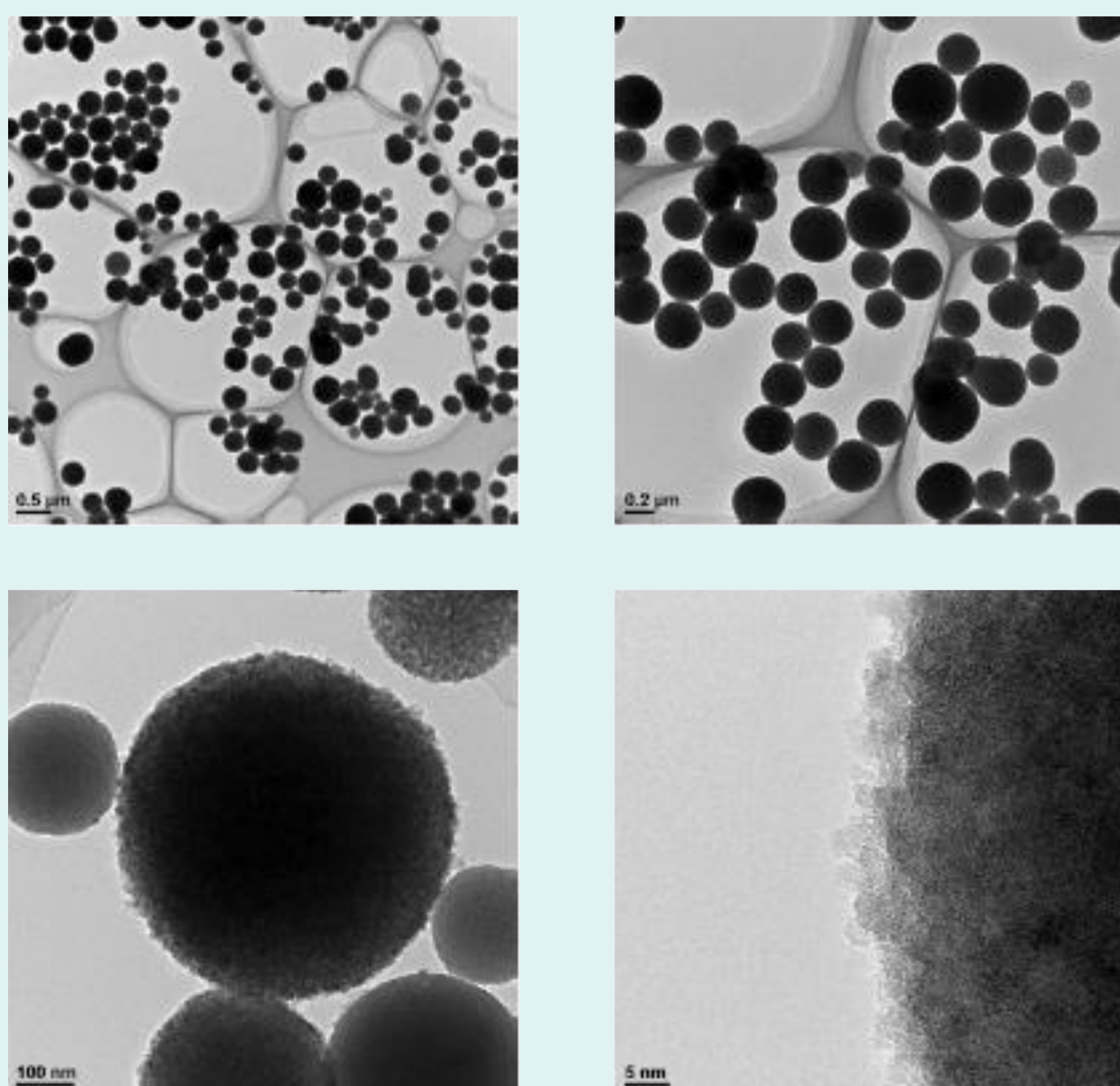
製品解説

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（日産 200 g）。焼成によりルチル型へと変換できます。

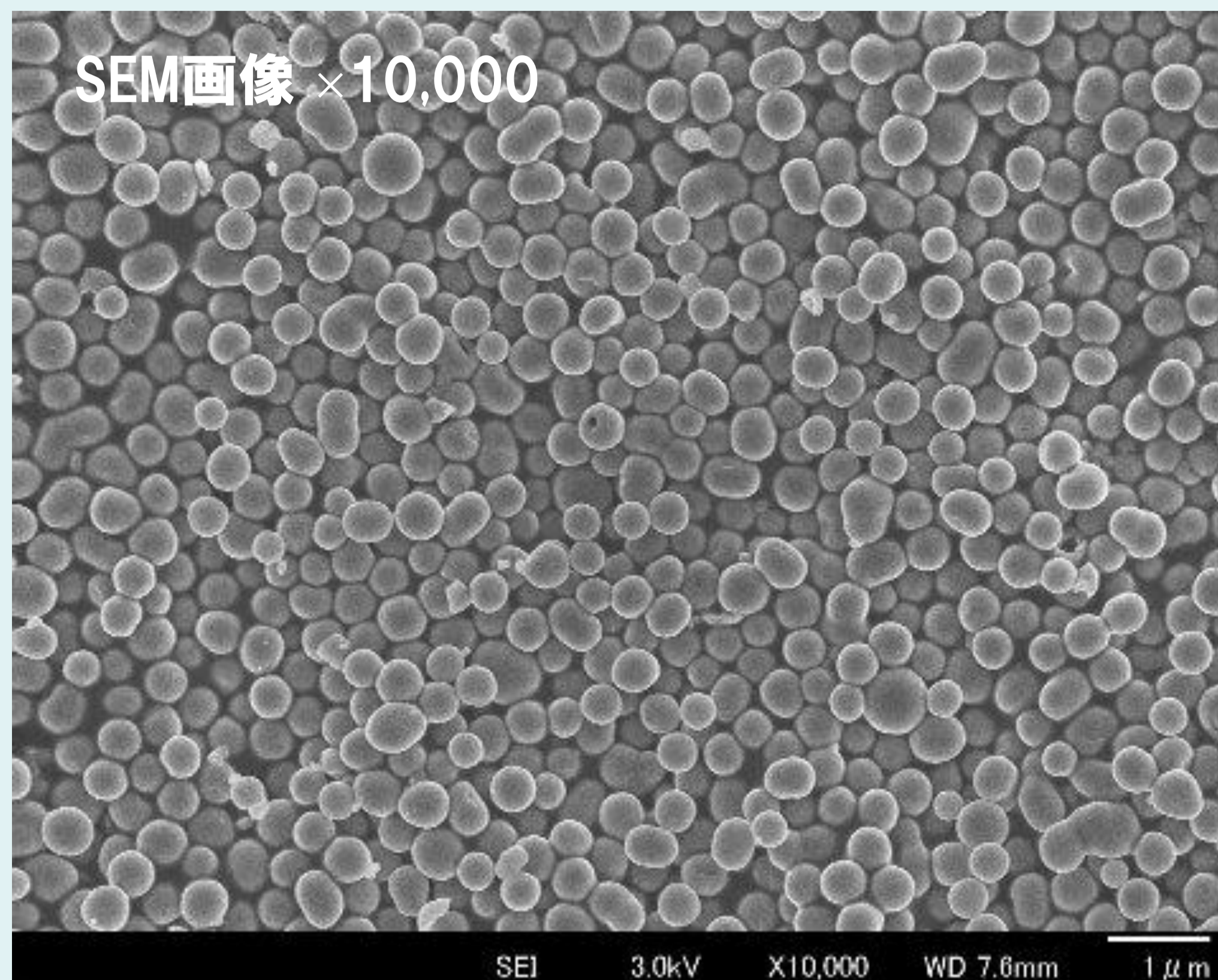
■ 中実TiO₂ MARIMO集合体



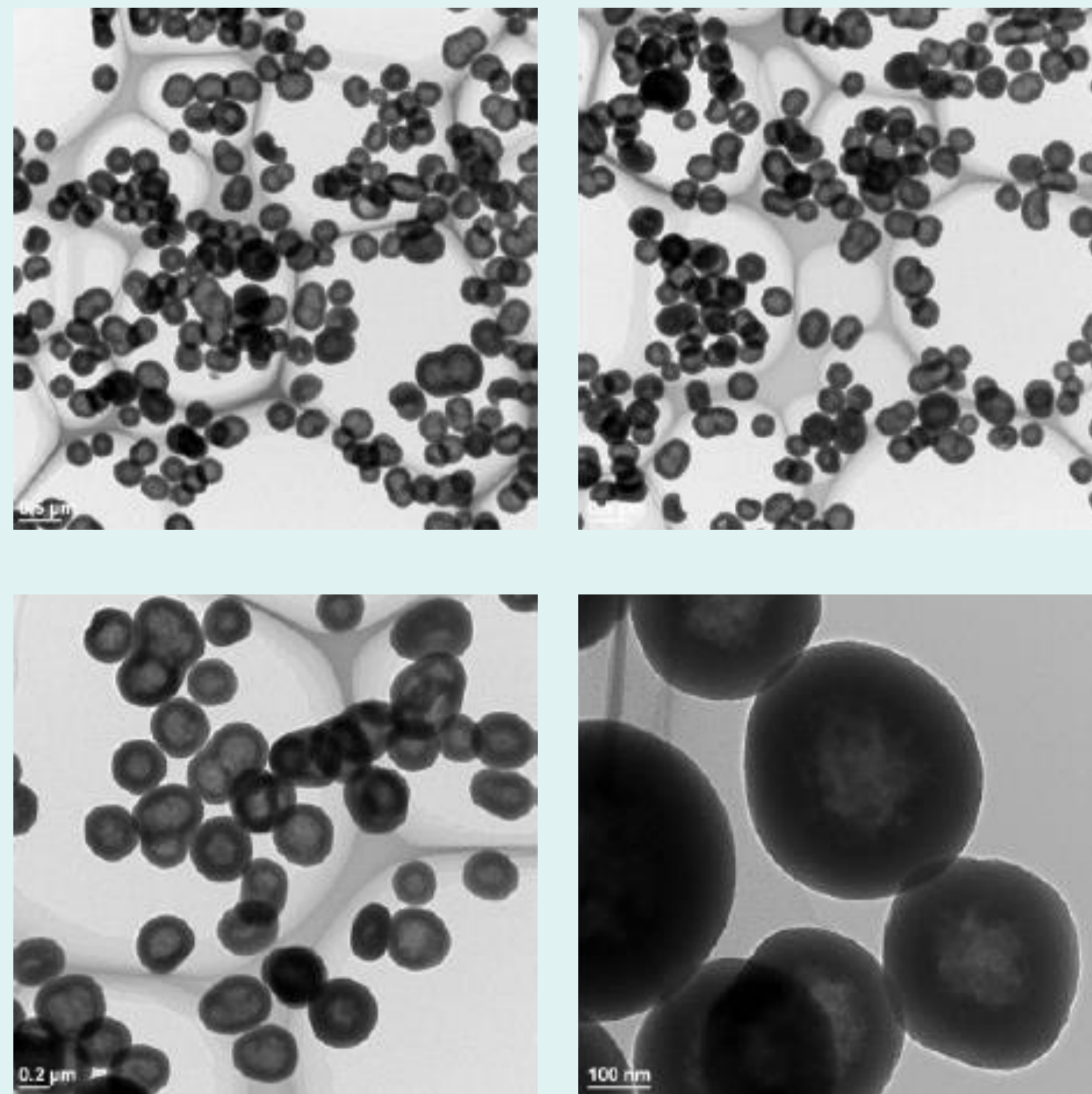
TEM画像



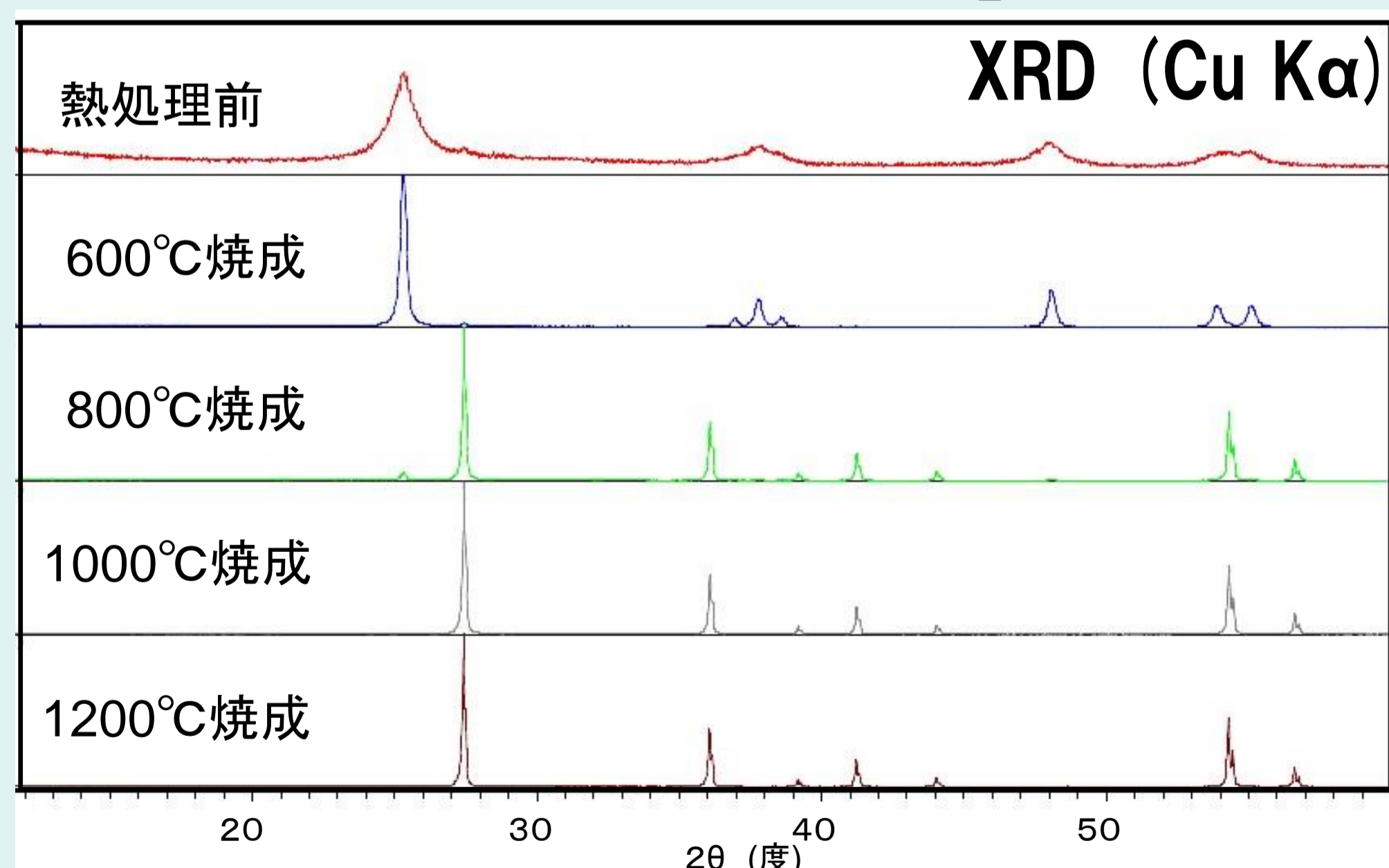
■ 中空TiO₂ MARIMO集合体



TEM画像



■ 熱処理による中実MARIMO TiO₂の結晶性の変化



アナターゼ型MARIMO TiO₂集合体を熱処理することで、ルチル型へと変換できます。

■ 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	Evonik社 P25
粒子径 (nm)	300	500	21
比表面積 (m ² /g)	398	340	45

市販品に比べ圧倒的な比表面積を持っています。

UJIDEN
宇治電化学工業株式会社

〒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



高知工科大学
KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

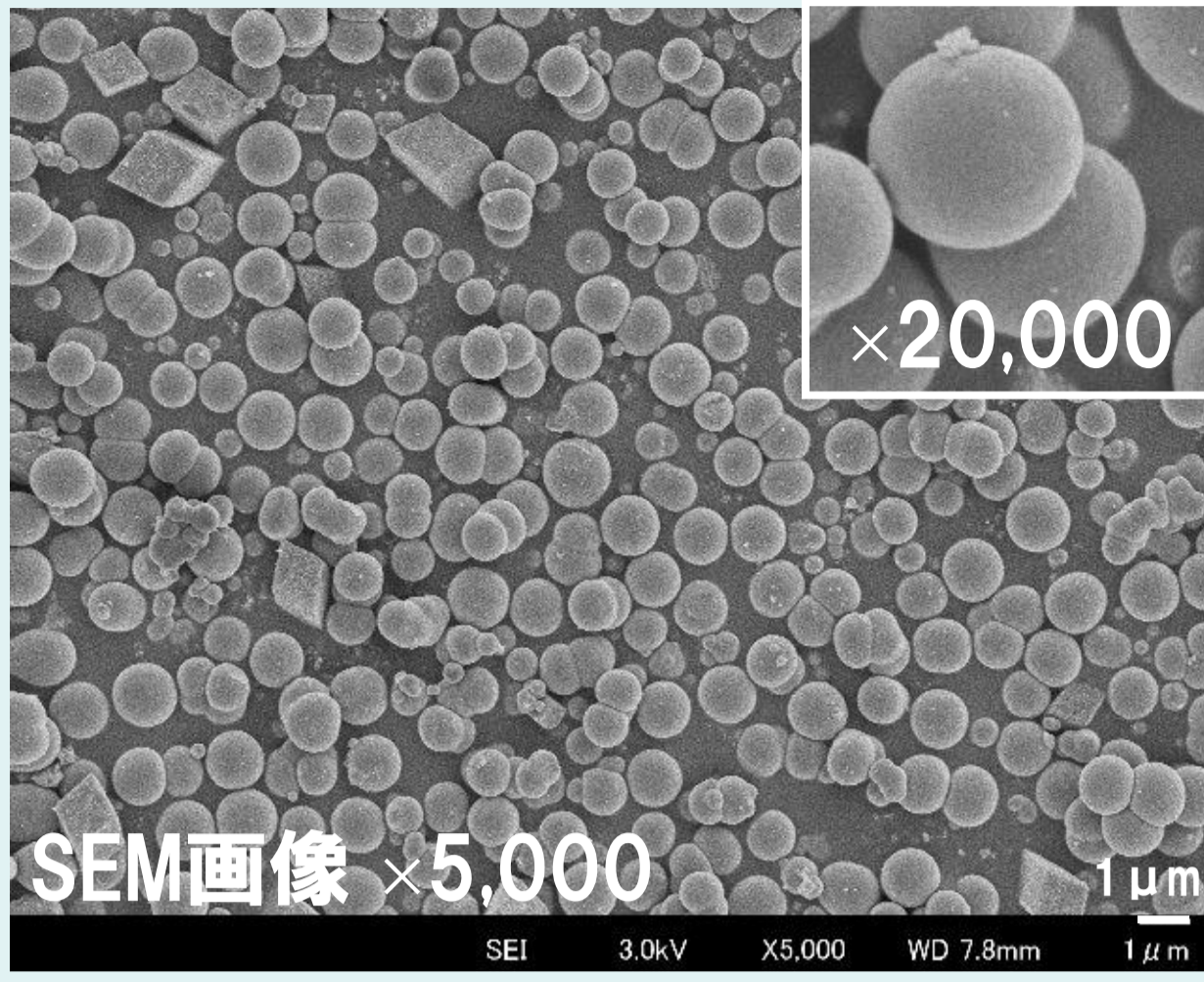
〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185
高知県立大学法人 高知工科大学環境理工学群 教授 小廣和哉・助教 大谷政孝
<http://www.kochi-tech.ac.jp/>
E-mail: kobiro.kazuya@kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2503



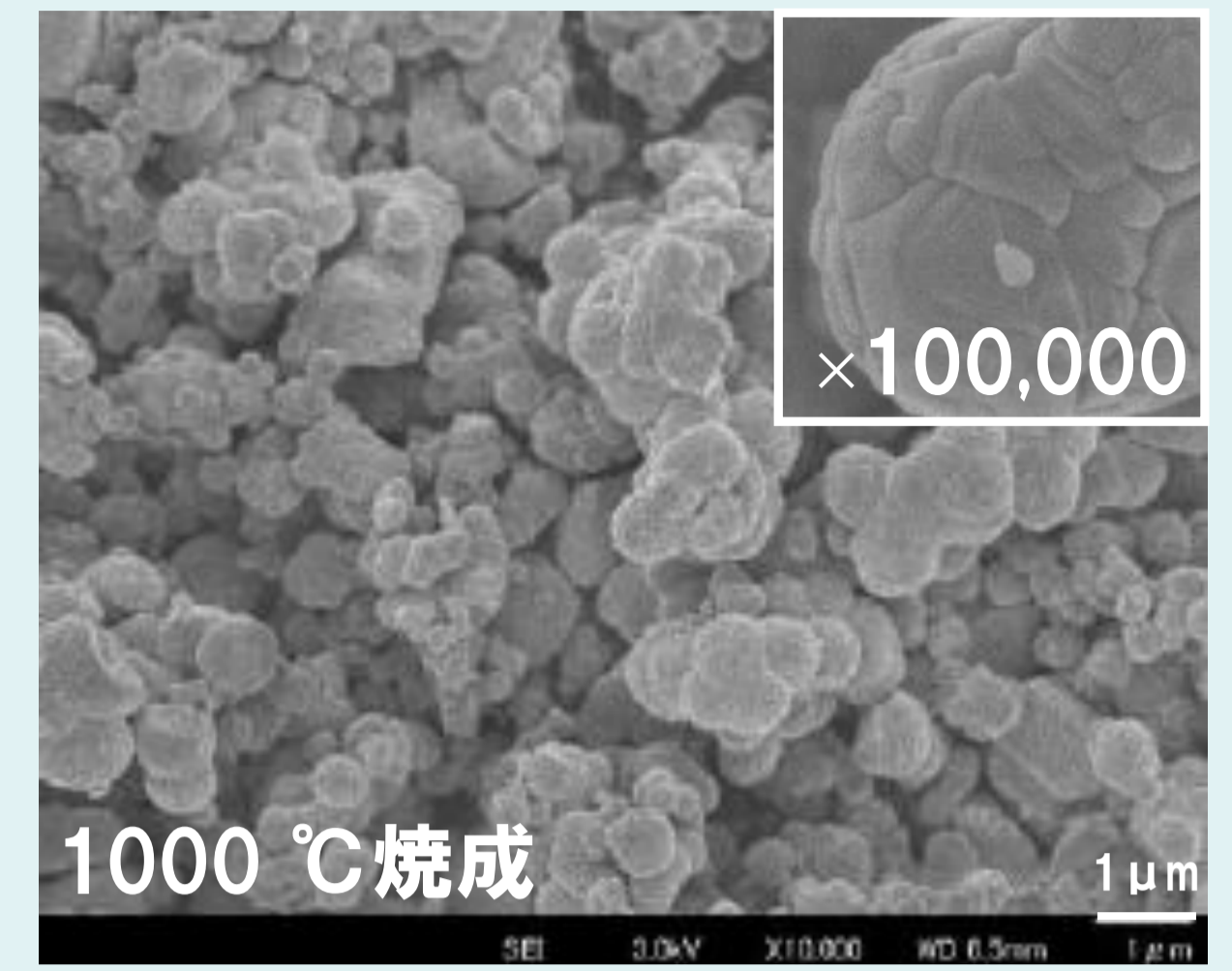
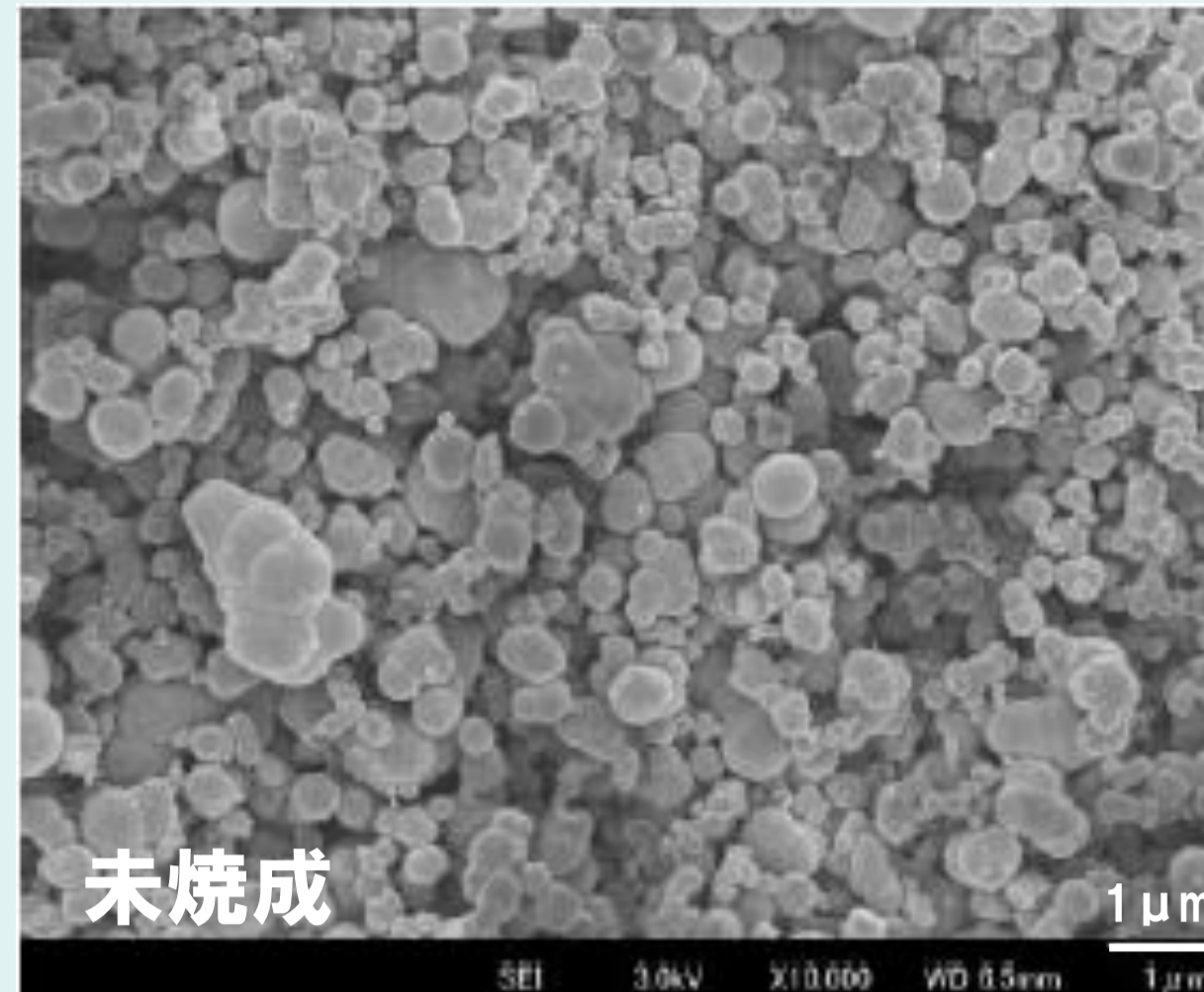
製品解説

ジルコニアナノ粒子球状多孔質集合体、セリアナノ粒子多孔質集合体、セリア-ランタン複合ナノ粒子多孔質集合体を合成しました。

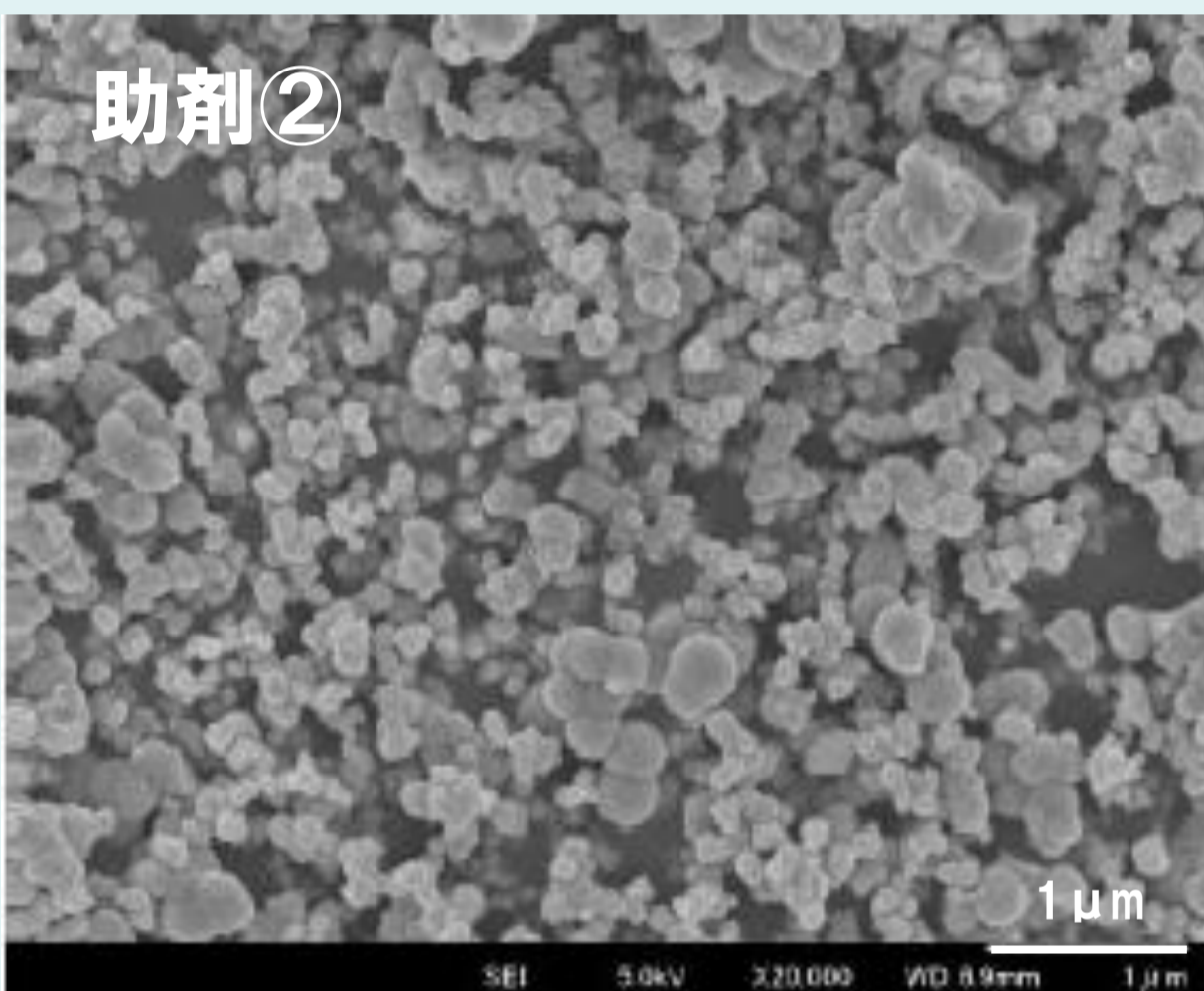
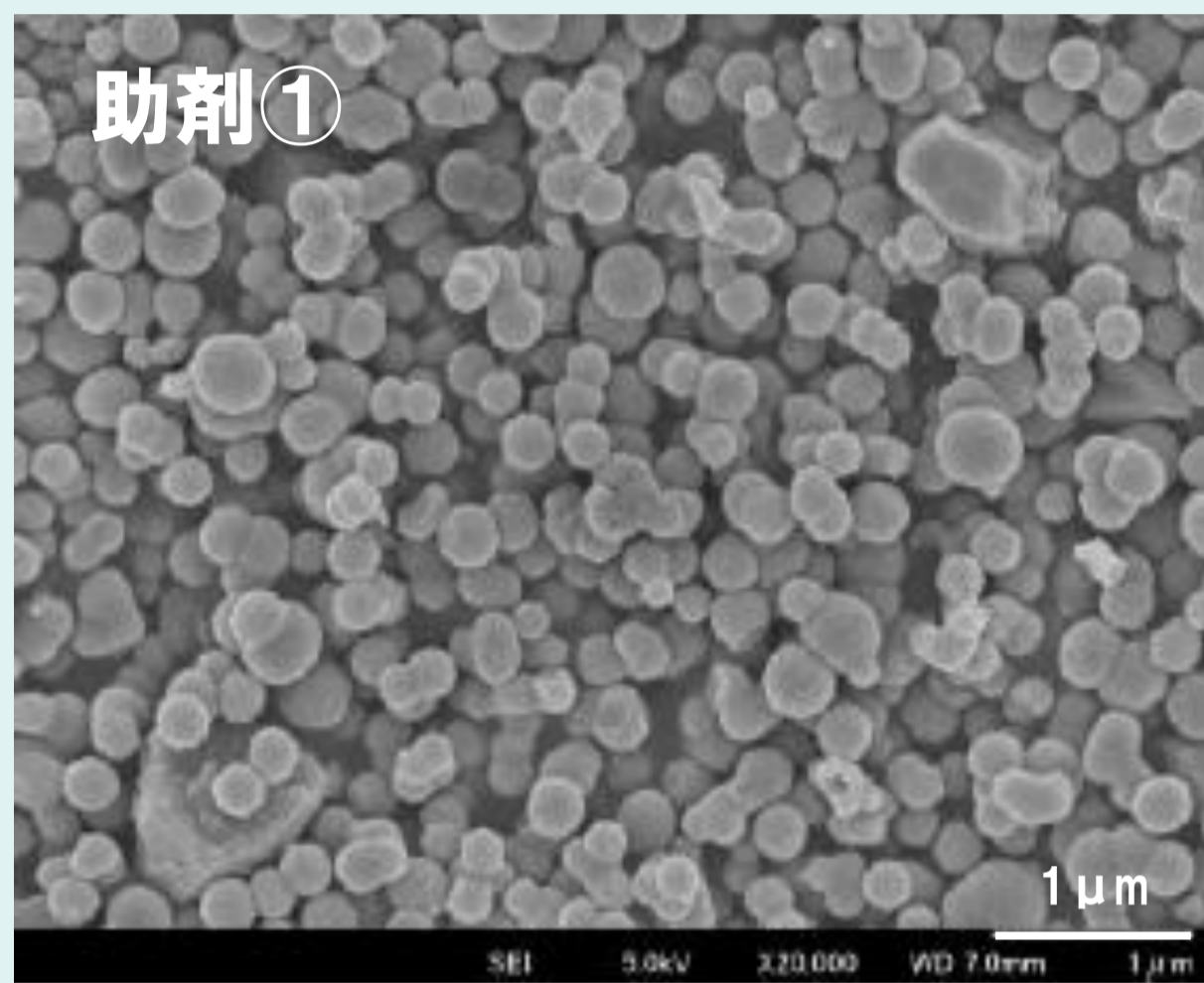
■ ZrO₂ MARIMO集合体



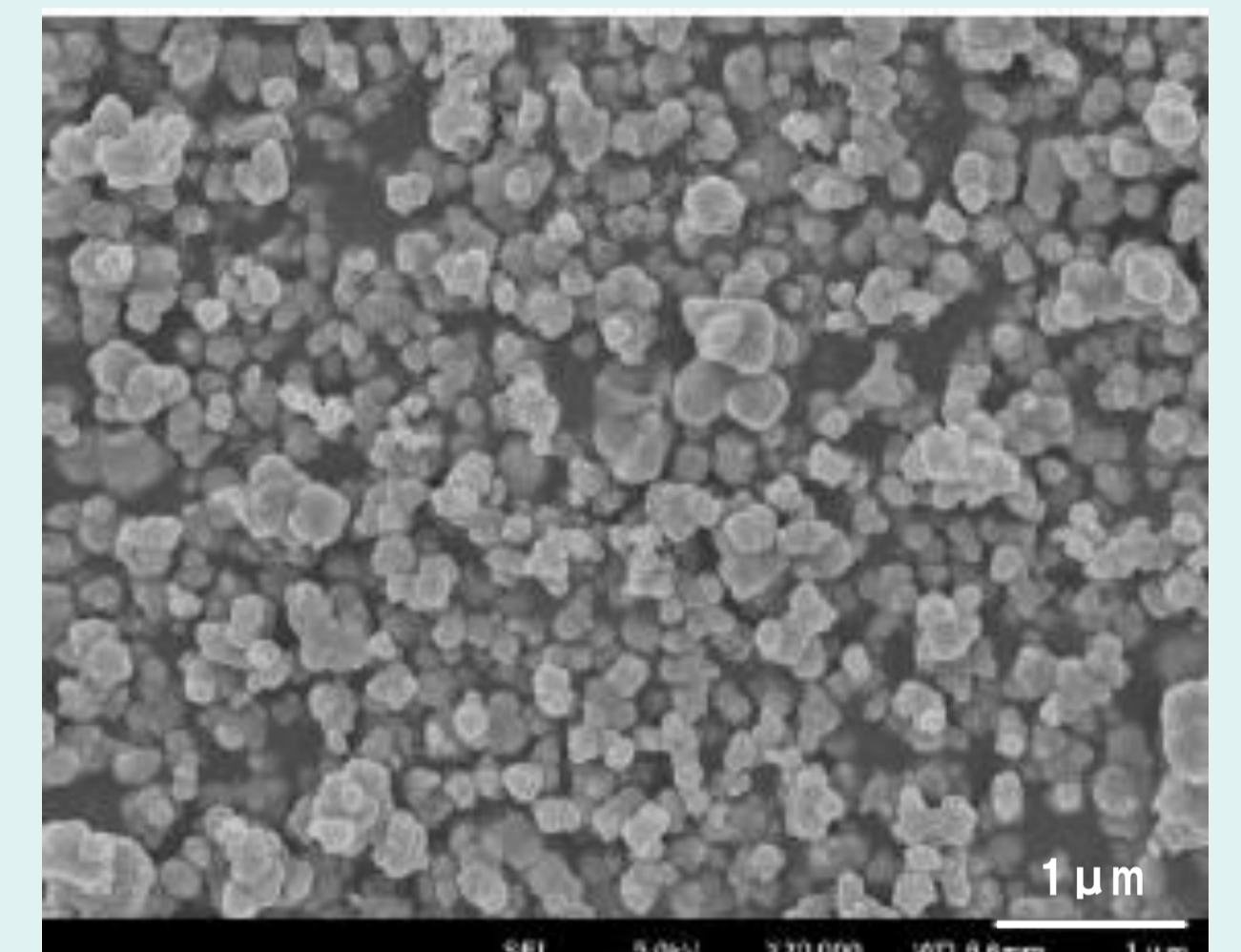
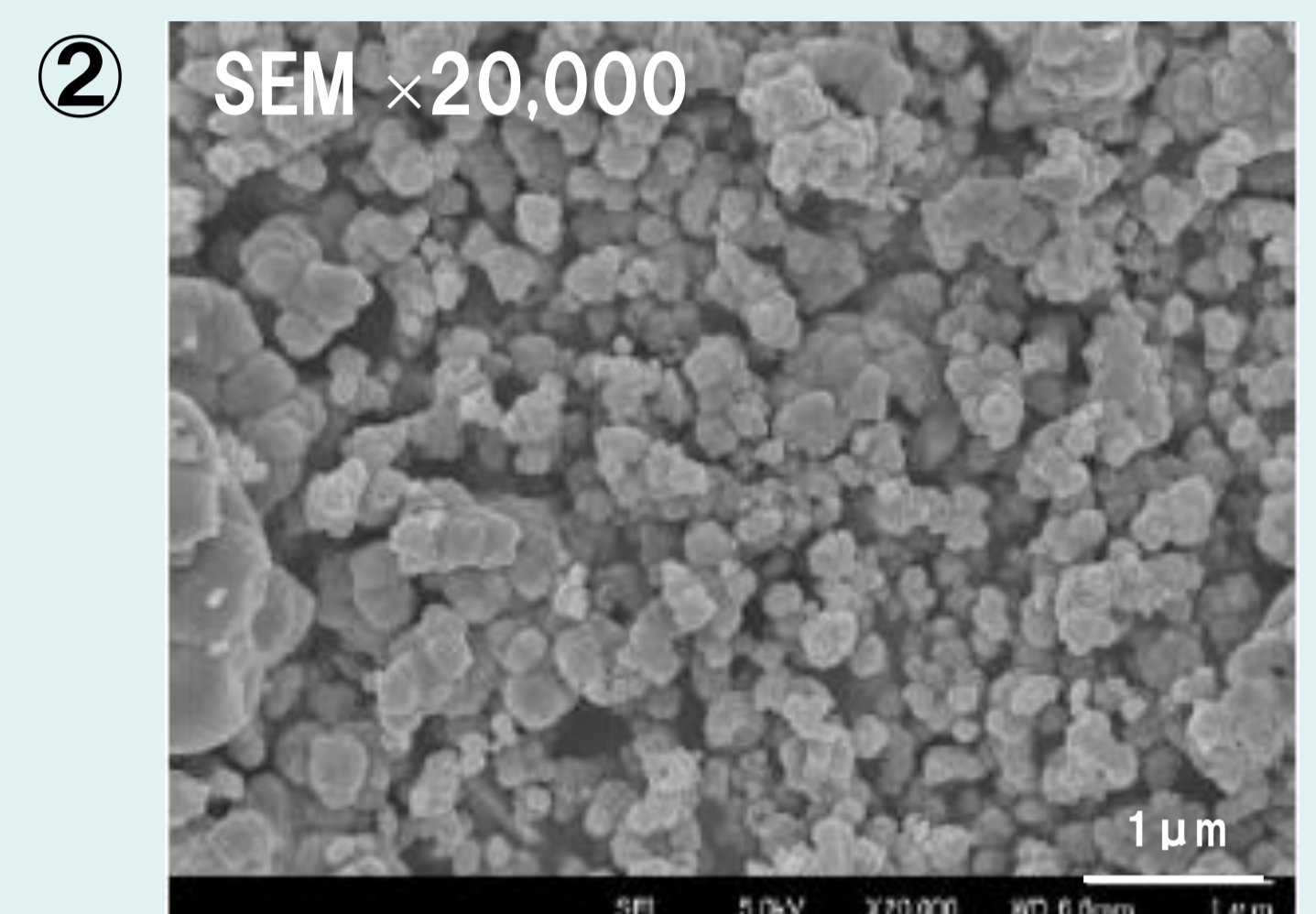
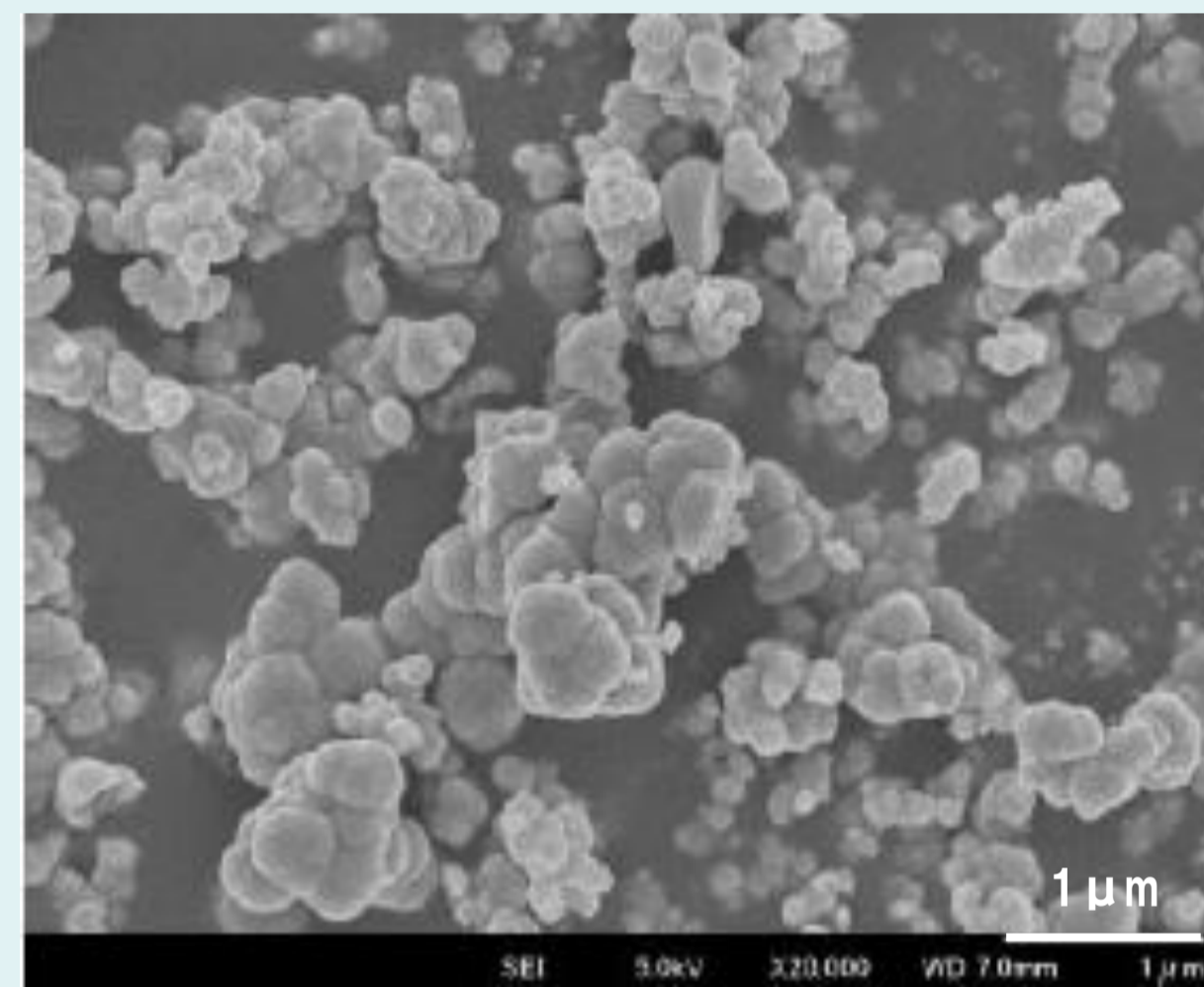
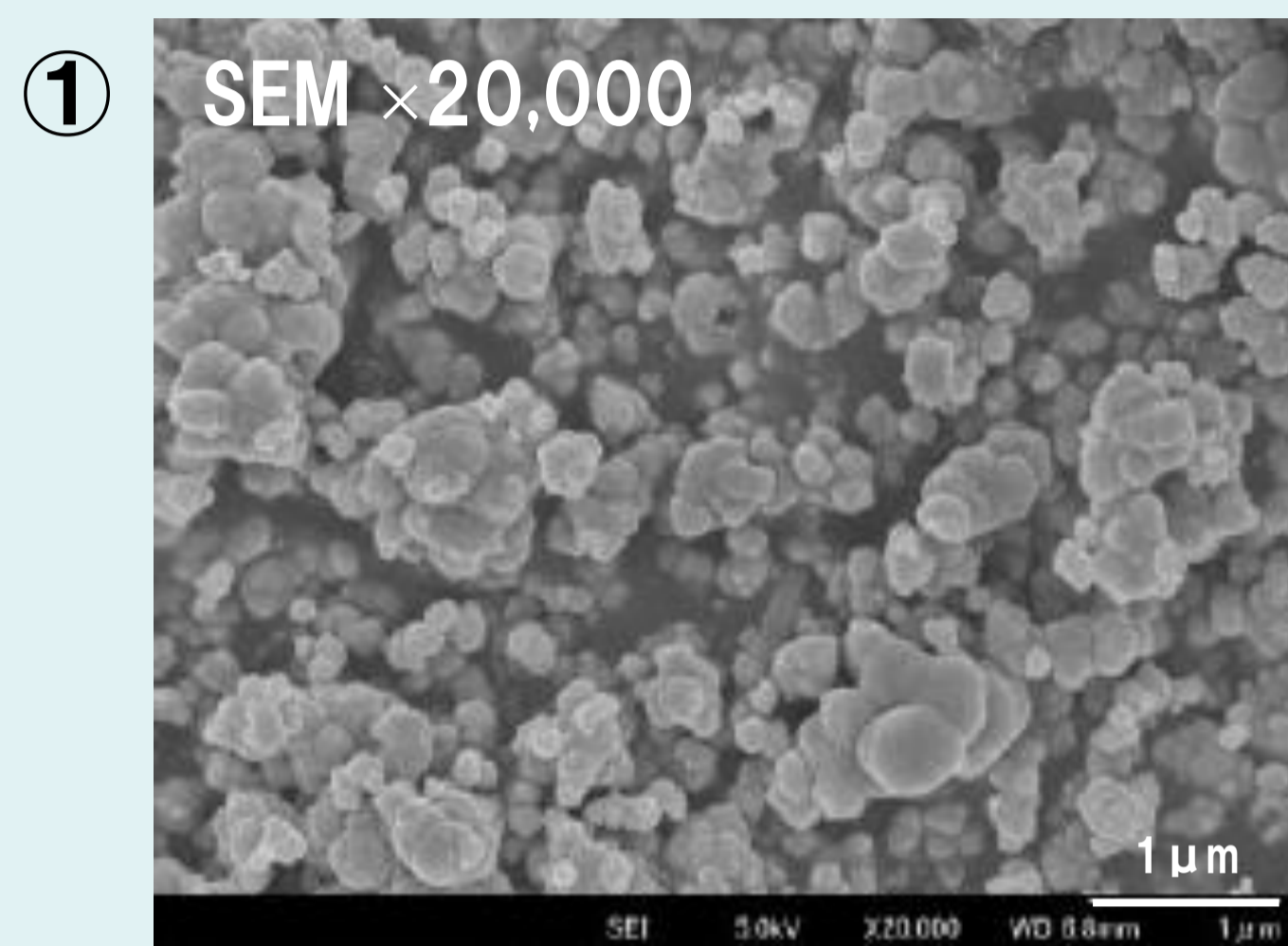
■ CeO₂100%合成試験



■ CeO₂97%+助剤3%合成試験



■ CeO₂75%/La₂O₃25%合成試験 合成時の添加剤の違い

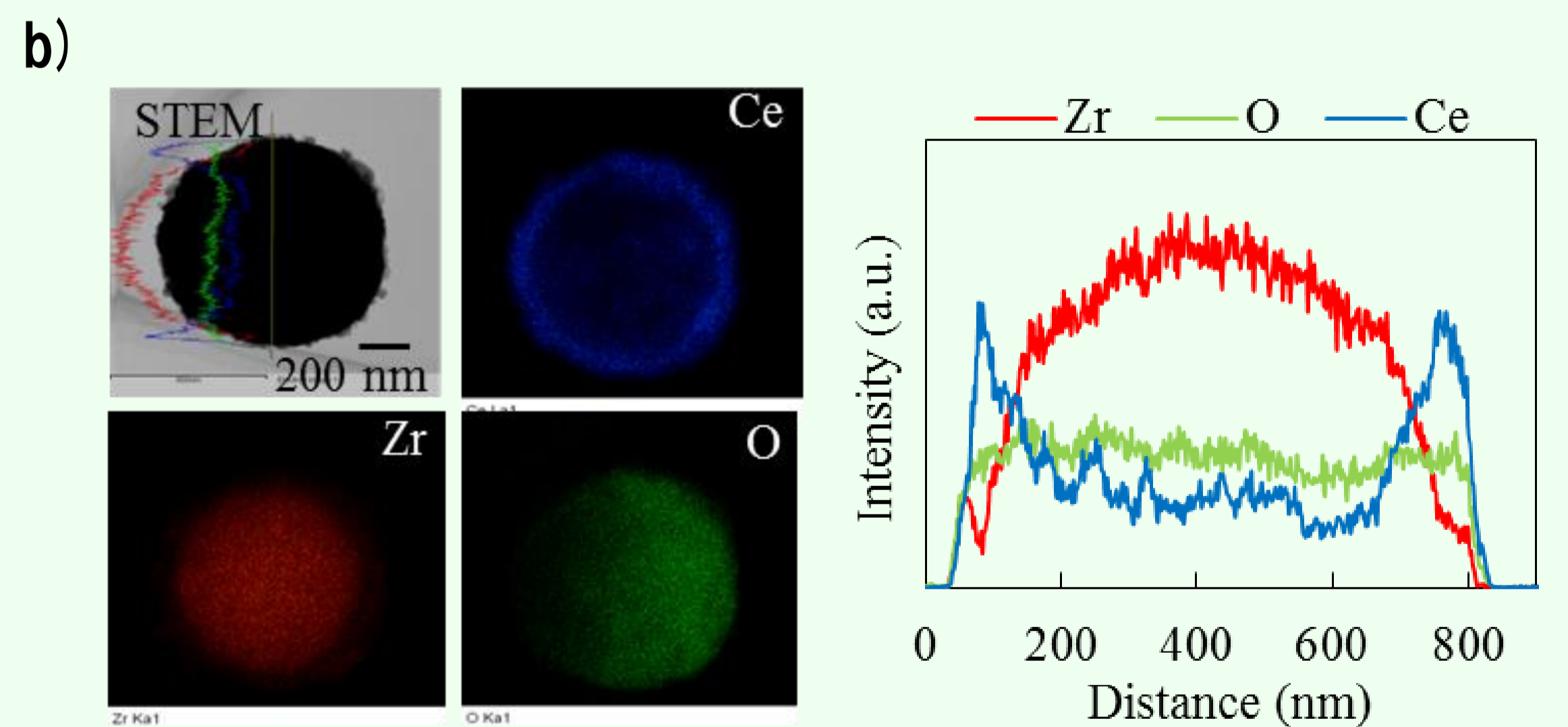
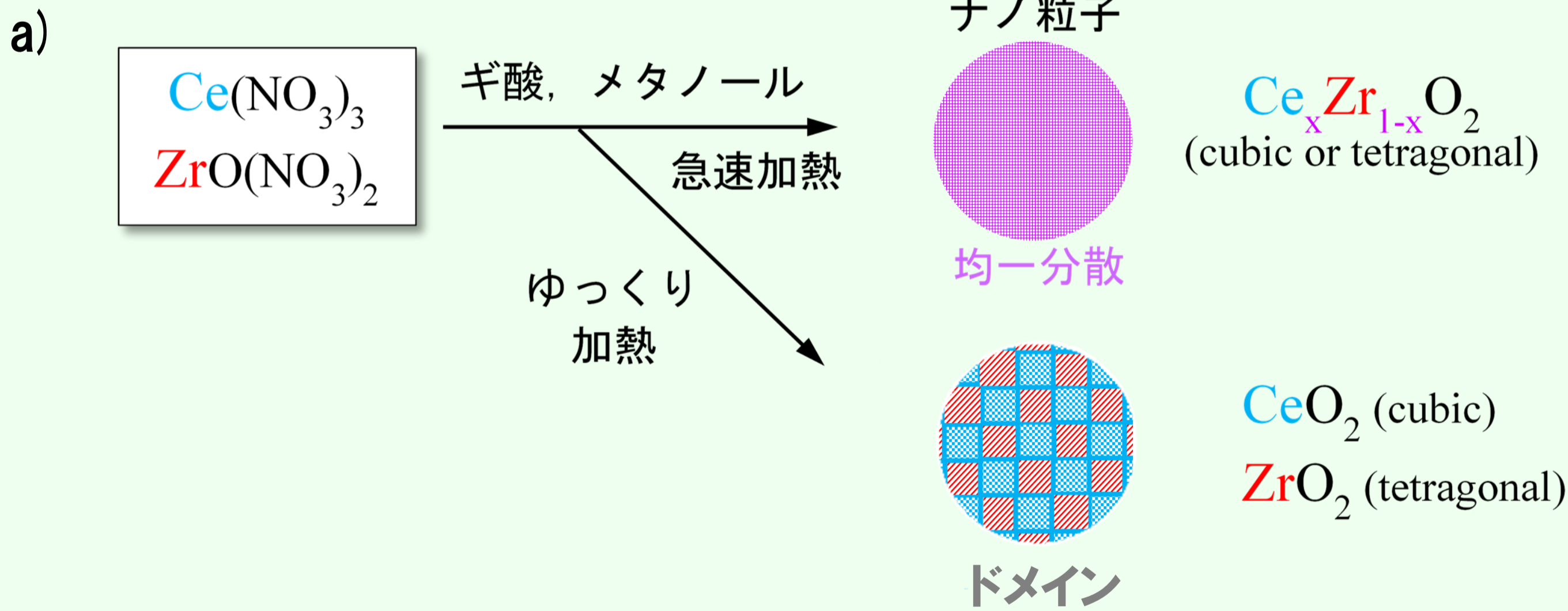


(複合)希土類酸化物ナノ粒子多孔質集合体の粒径制御が可能です。

研究成果

セリア-ジルコニア複合酸化物の形態制御に成功しました。

■ CeO₂-ZrO₂複合酸化物



CeO₂-ZrO₂複合多孔質球状ナノ粒子合成

a) 均一分散型およびドメイン型、b) コア-シェル型粒子のEDXマッピング図とラインスキャンプロット

コア-シェル



特許等

1) 「メソポーラスナノ球状粒子製造法」特願2014-120216号

2) E. K. C. Pradeep, T. Habu, H. Tooriyama, M. Ohtani, K. Kobiro, *J. Supercrit. Fluids* 2015, 97, 217-223.

UJIDEN
宇治電化学工業株式会社

〒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



高知工科大学
KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

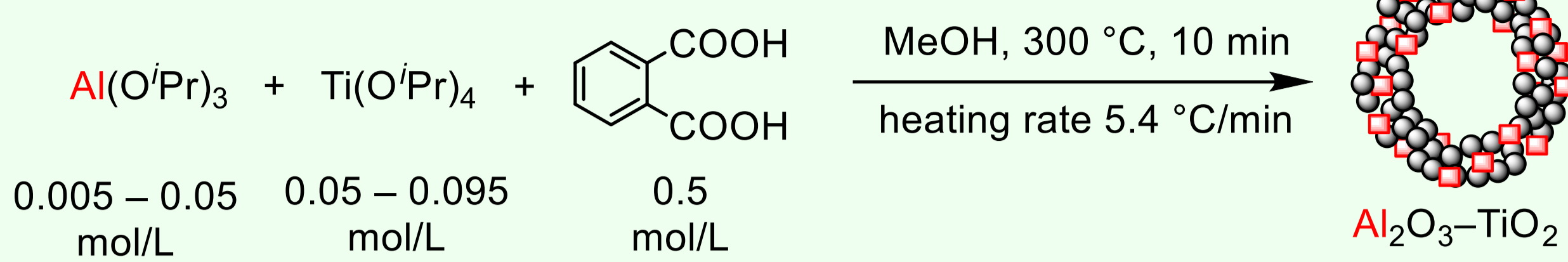
〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185
高知県公立大学法人 高知工科大学環境理工学群 教授 小廣和哉・助教 大谷政孝
<http://www.kochi-tech.ac.jp/>
E-mail: kobiro.kazuya@kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2503



研究成果 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

■ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 複合酸化物

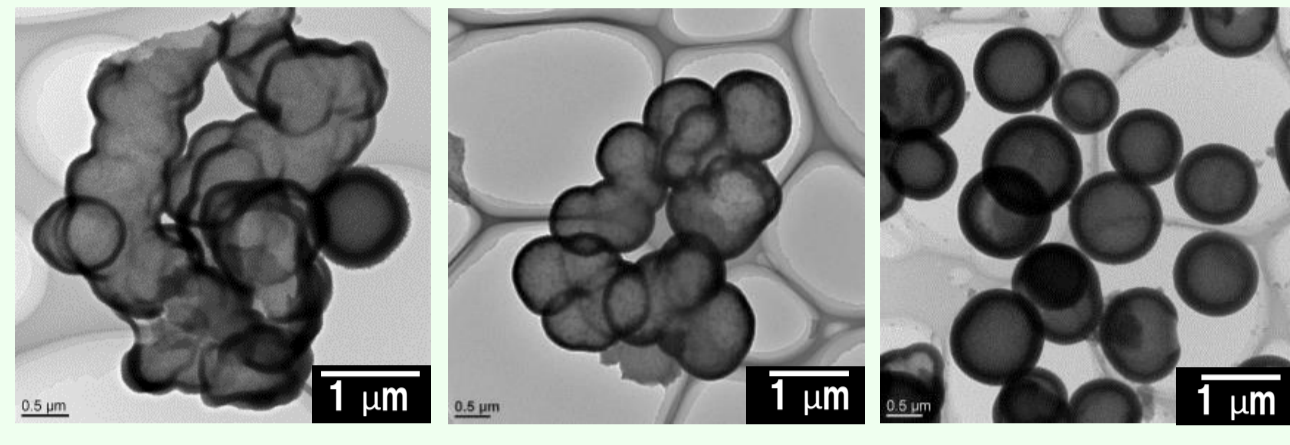
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ MARIMO 集合体の合成



0.005 – 0.05 mol/L 0.05 – 0.095 mol/L 0.5 mol/L

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

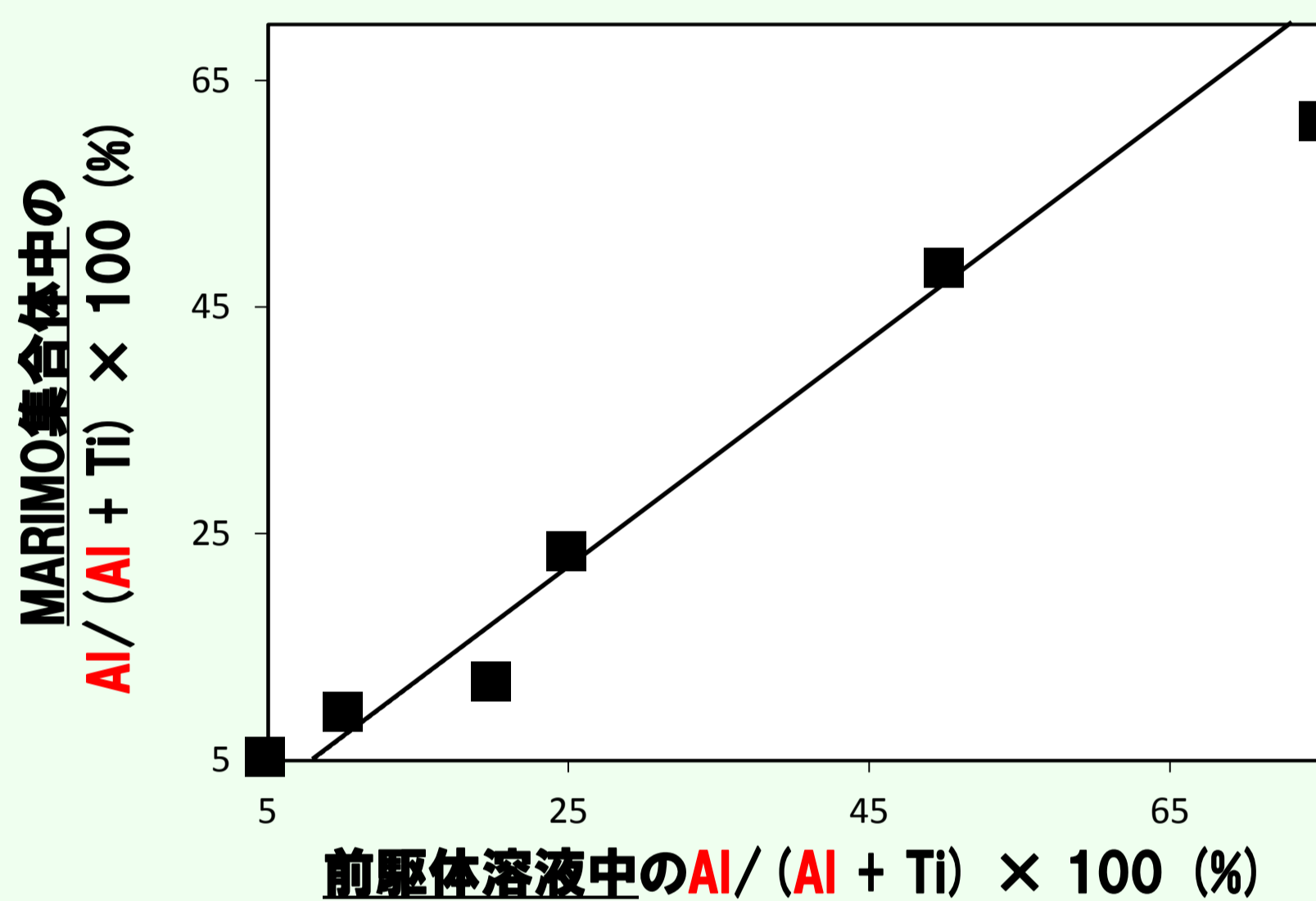
TEM



BET 比表面積 (m²/g) 618 431 240

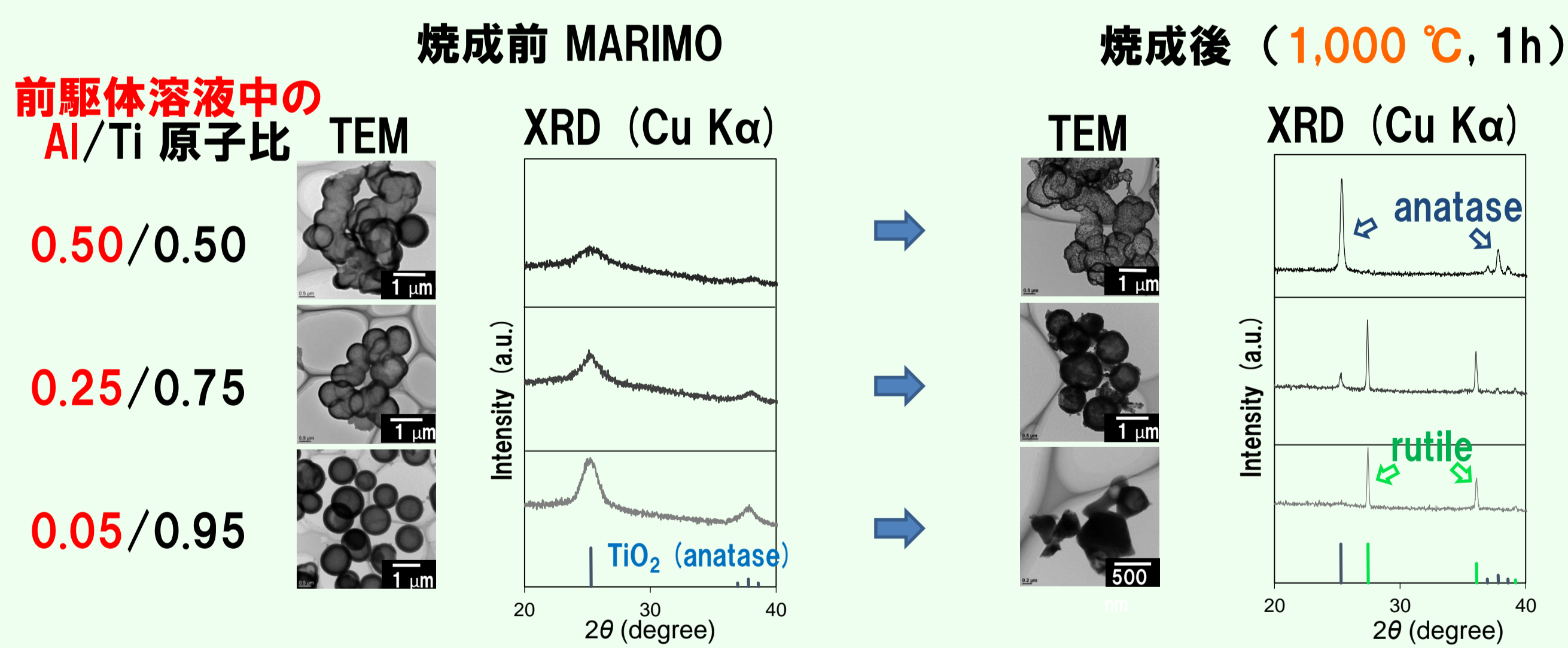
前駆体溶液中の Al 量により、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ MARIMO の形状を制御できます。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ MARIMO 集合体中の Al/Ti 比



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

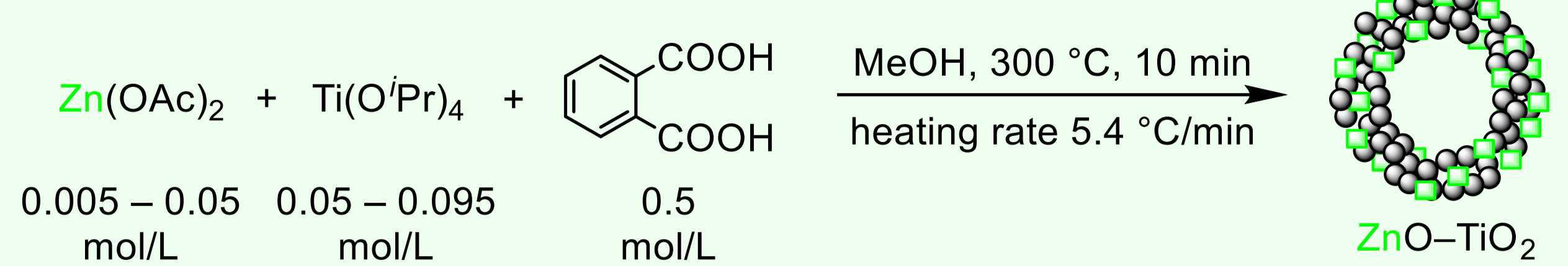
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ MARIMO 集合体の anatase → rutile 熱転移耐性の制御



高い Al 量 (50%) を含む $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ MARIMO 集合体の中空構造と TiO_2 アナターゼ結晶構造は高温処理 (1,000 °C, 1h) によっても変化しません。

■ ZnO-TiO_2 複合酸化物

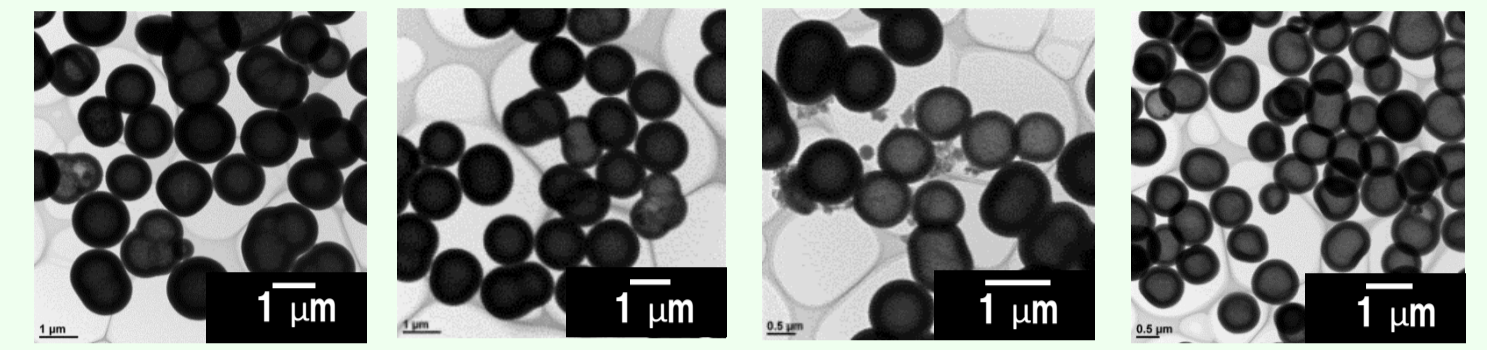
中空 ZnO-TiO_2 MARIMO 集合体の合成



0.005 – 0.05 mol/L 0.05 – 0.095 mol/L 0.5 mol/L

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

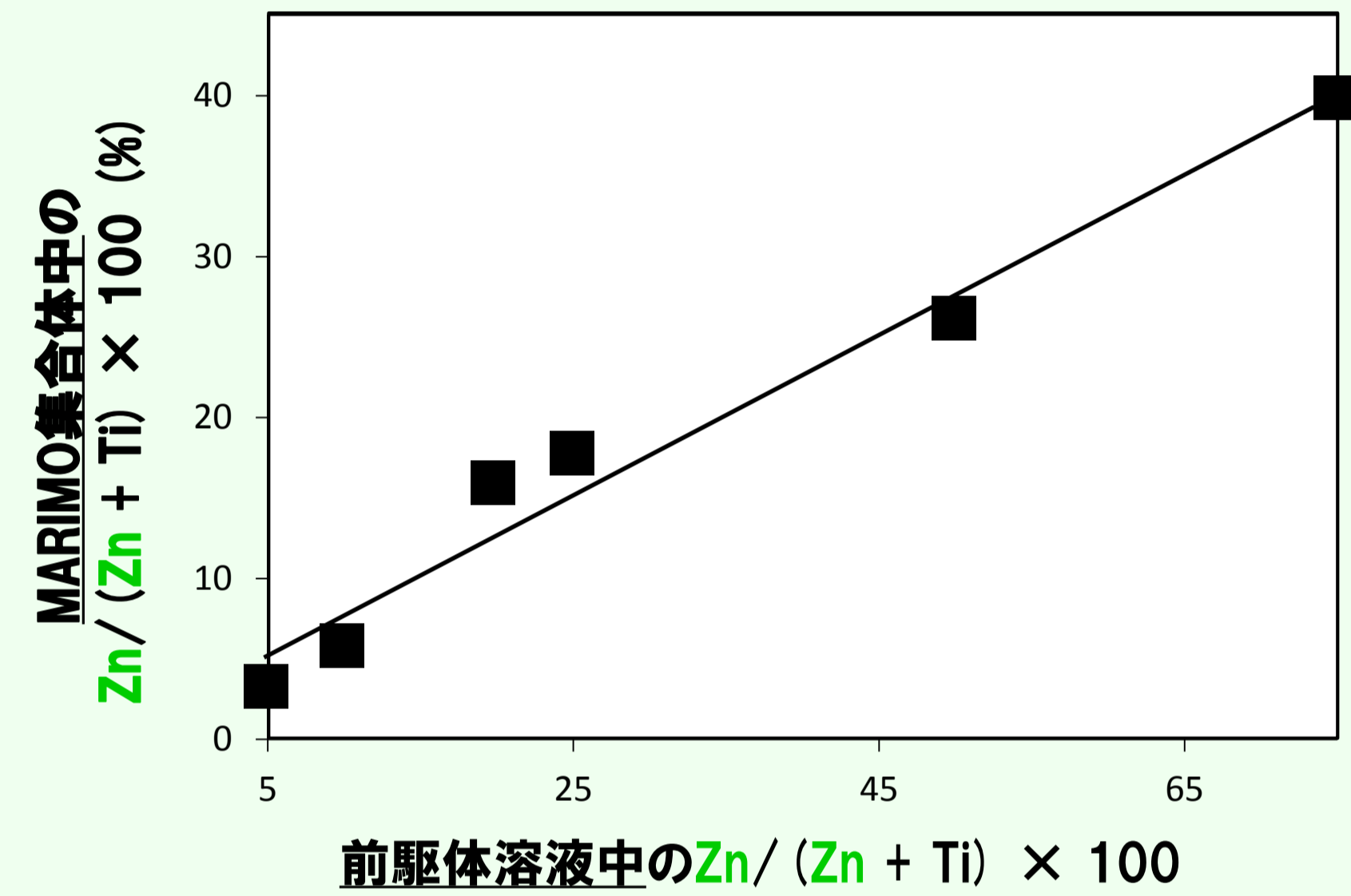
TEM



BET 比表面積 (m²/g) 286 316 224 251

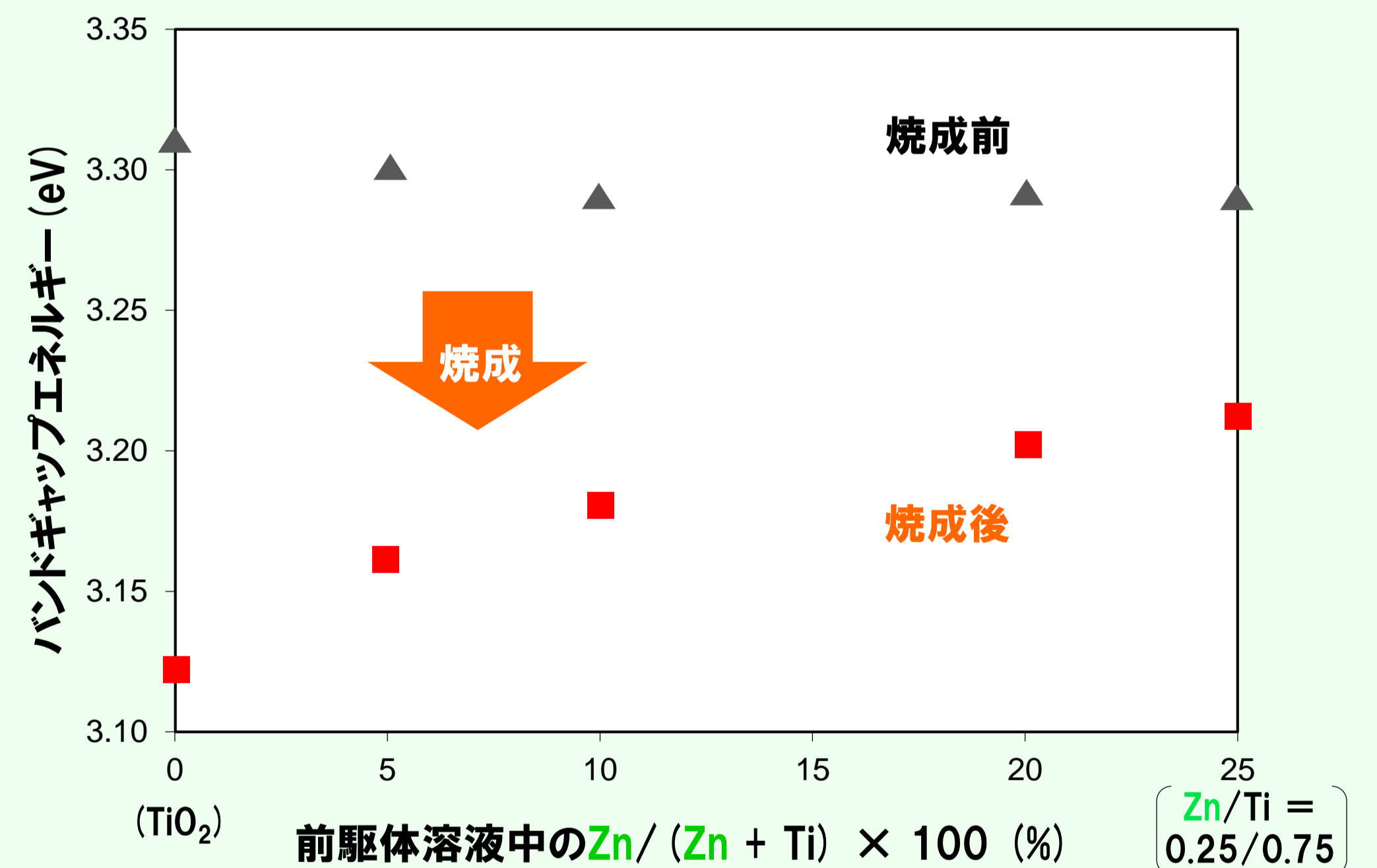
ZnO-TiO_2 MARIMO 中の Zn/Ti 原子比を変えて中空 MARIMO 集合体を合成できます。

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. Kobiro, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015, 5621–5627.



UJIDEN
宇治電化学工業株式会社

〒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



高知工科大学
KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

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

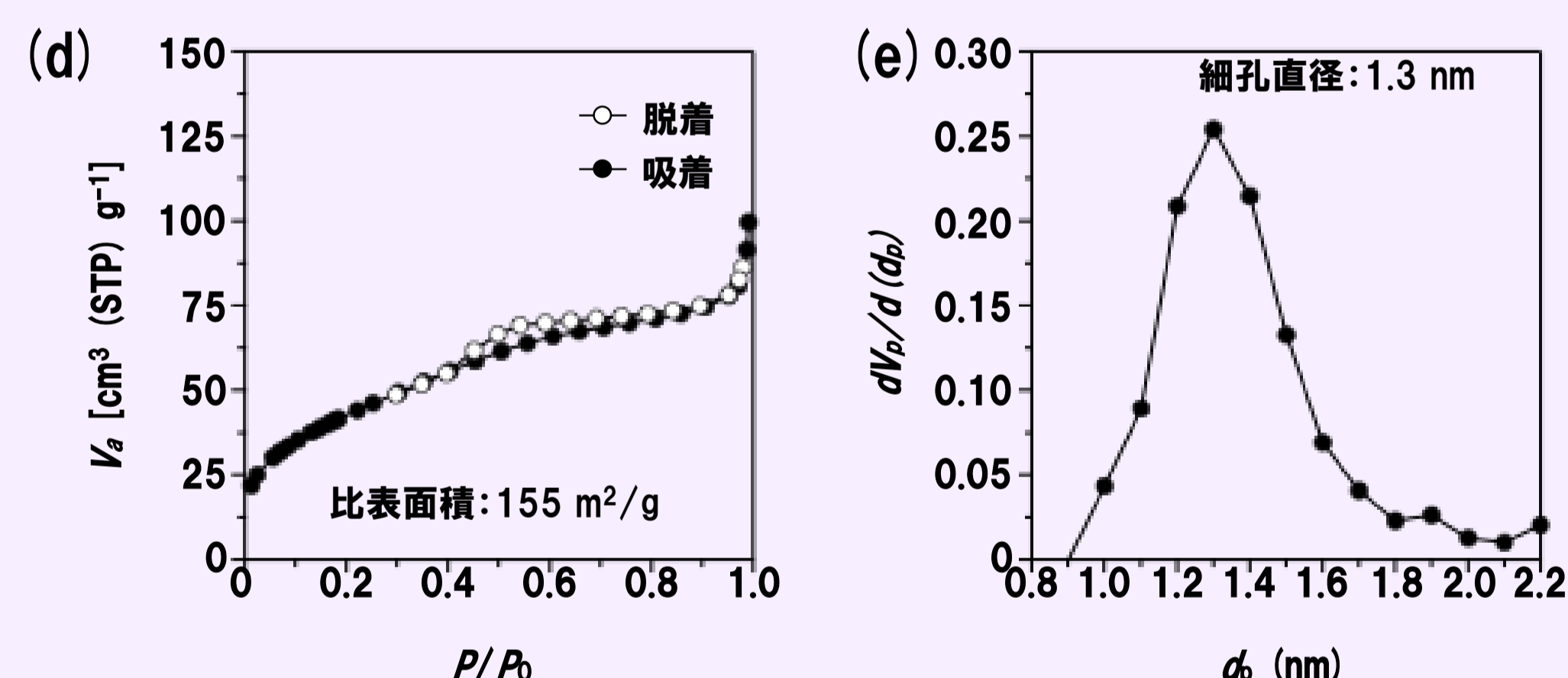
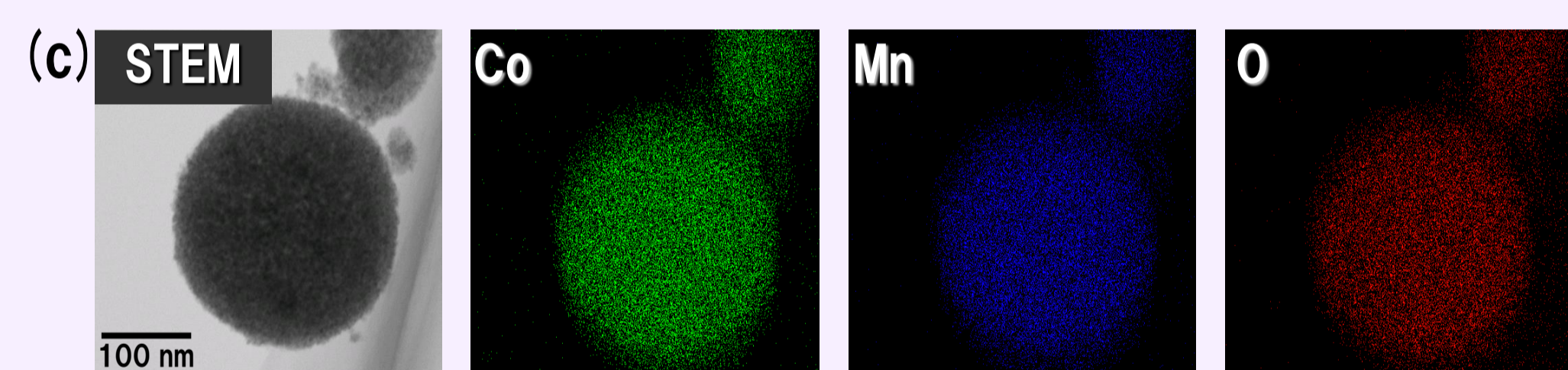
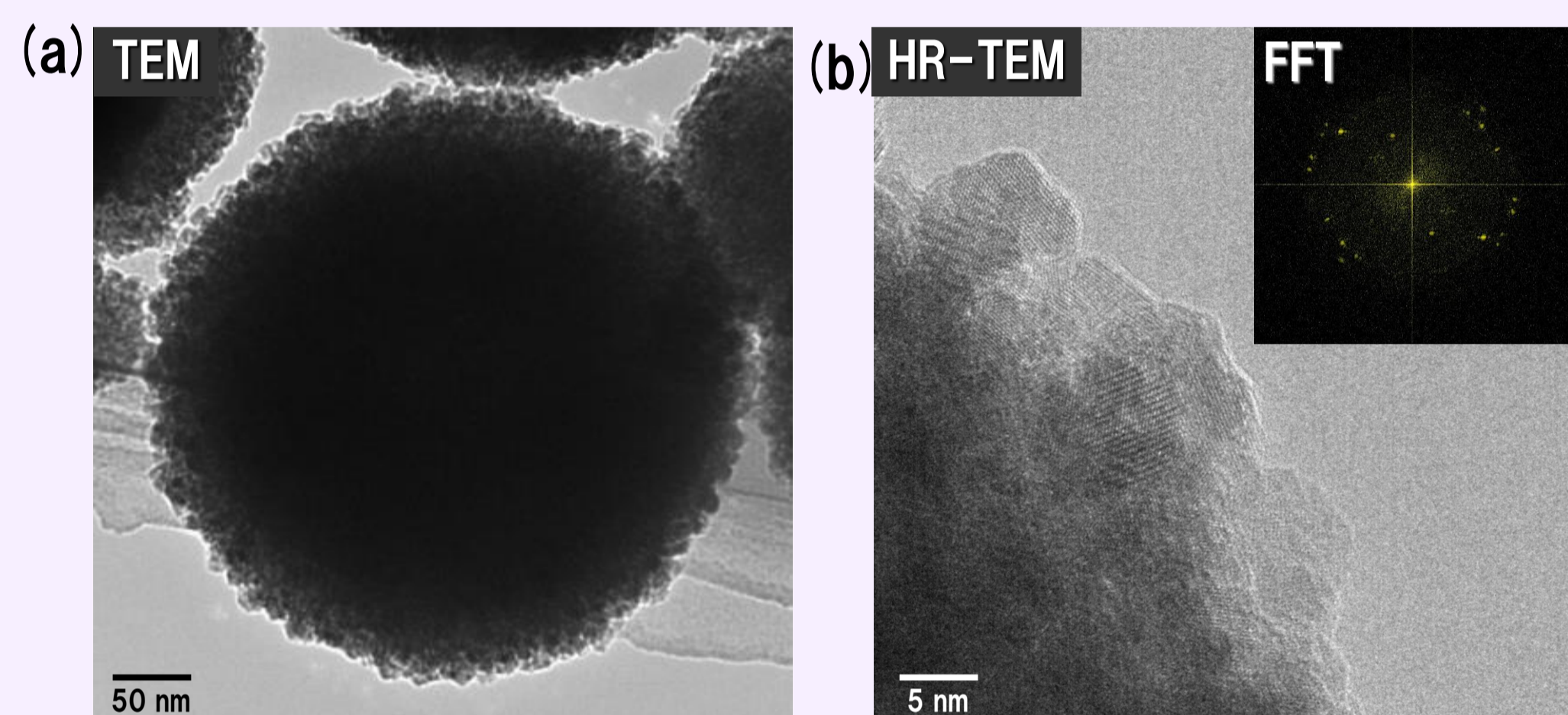
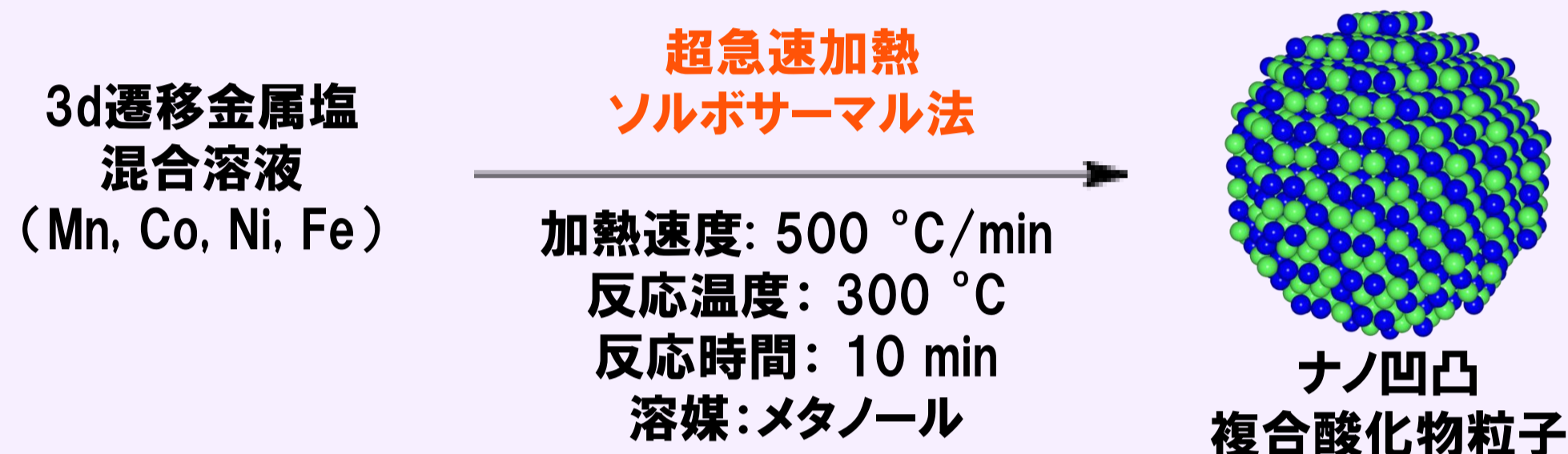


研究成果 触媒材料への応用に向けたナノ凹凸粒子の迅速合成法を開発

研究概要

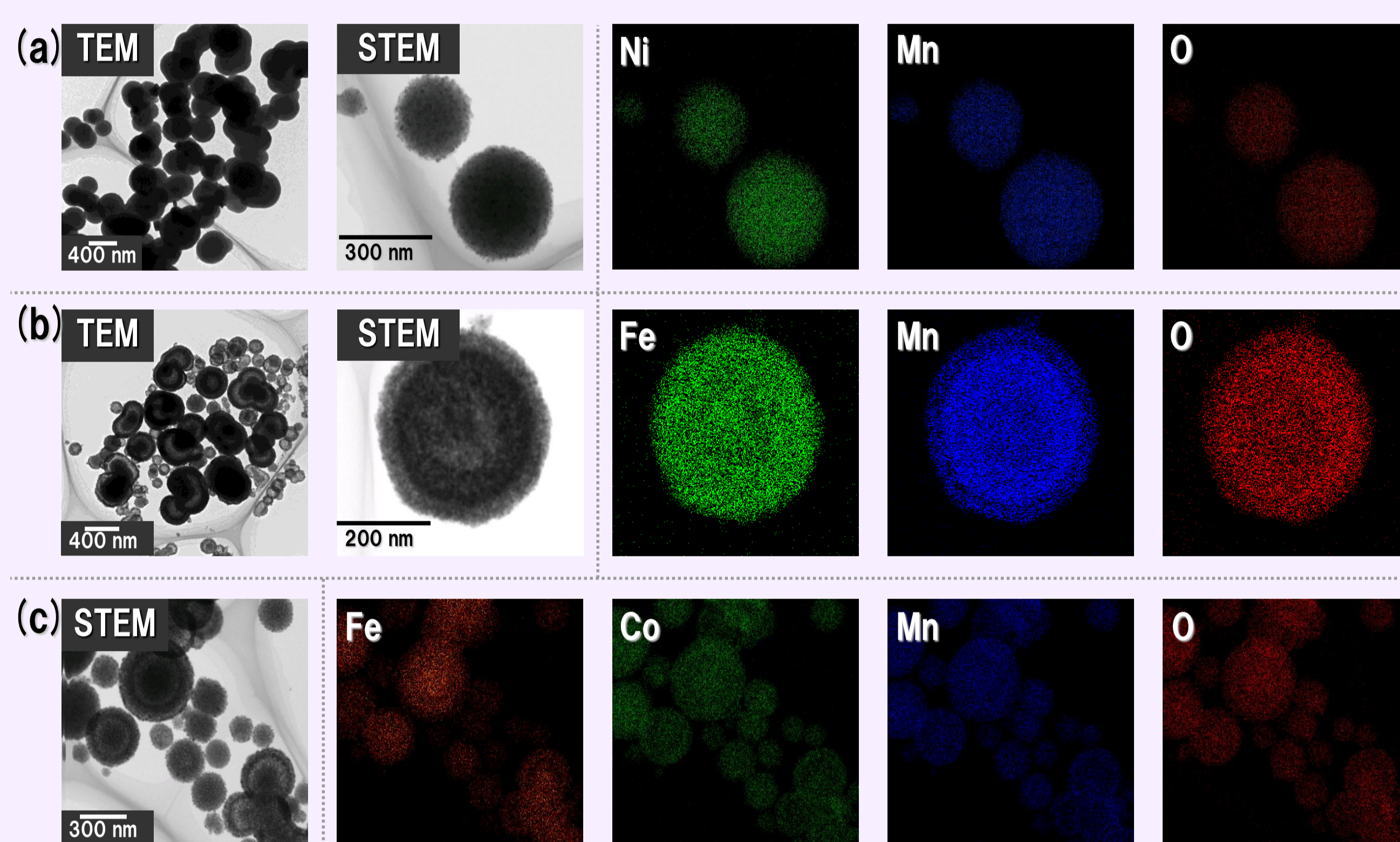
遷移金属から成る酸化物触媒では、一般に、粒子を構成する元素組成と表面構造が化学反応の選択性および触媒活性を左右します。しかし、3d族遷移金属(Mn、Fe、Co、Ni、Cu)のように、性質の異なる複数種の金属元素を1つの粒子として複合化しようとする、粒子の核生成・結晶成長速度が元素ごとに極端に異なることが通常であり、得られる粒子の表面凹凸構造をナノレベルで精密に制御することが難しいです。本研究では、「高温・高圧での反応」と「急激な加熱」を組み合わせた新しい粒子合成法を開発しました。この新しい手法では、「圧力釜」に似た密閉容器内に封入した金属塩溶液を従来法よりはるかに大きな加熱速度、すなわち「1分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



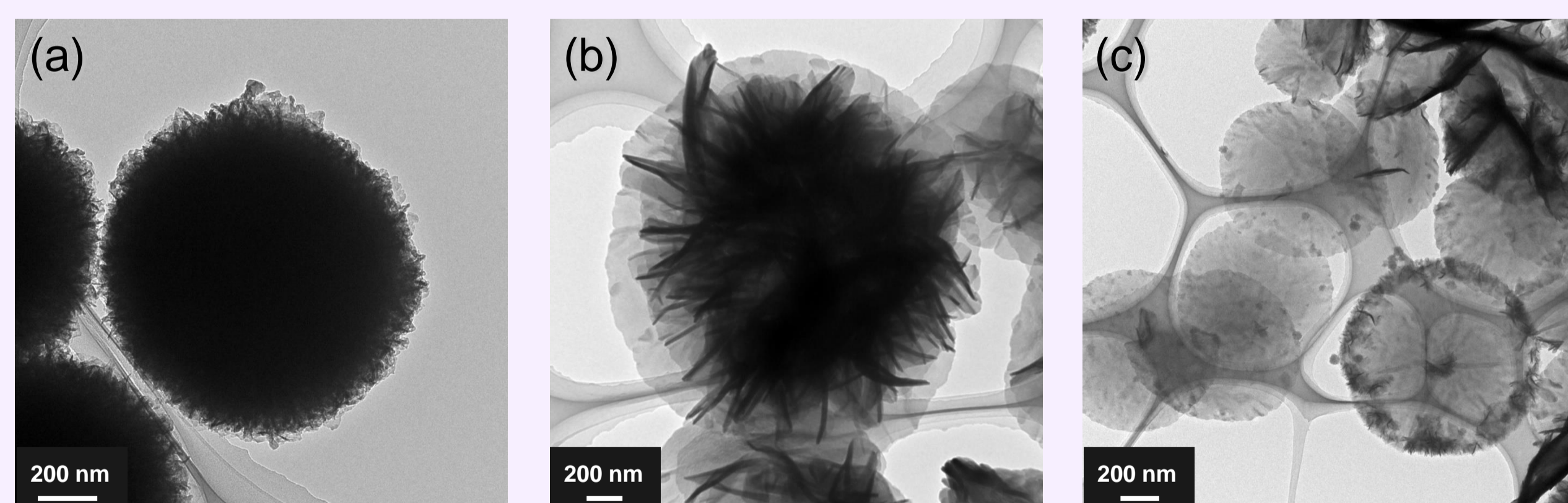
超急速加熱ソルボサーマル法により得られたCo/Mn複合酸化物:
(a) TEM像、(b) HR-TEM像 (Inset: FFT像)、(c) STEM/EDXマッピング、
(d) 窒素吸脱着等温線、(e) 細孔直径分布図 (MP法)

■ 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

特許

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

UJIDEN
宇治電化学工業株式会社

〒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



高知工科大学
KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

〒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 教授 小廣和哉・助教 大谷政孝
<http://www.kochi-tech.ac.jp/>
E-mail: kobiro.kazuya@kochi-tech.ac.jp TEL: 0887-57-2503

