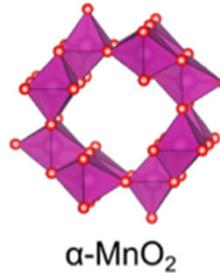


二酸化マンガン材料の 極小ナノ粒子化技術を開発

北海道大学 大学院理学研究院
化学部門 無機・分析化学分野
准教授 小林 弘明

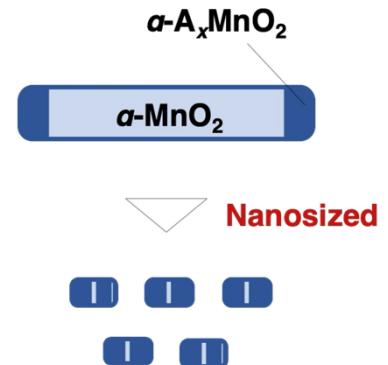
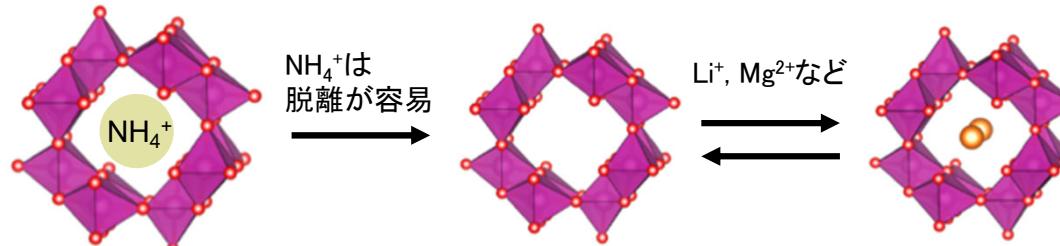
2025年10月16日

アルファ型二酸化マンガン(α -MnO₂)



- ・2×2トンネル構造を有する
- ・ α -MnO₂, OMS-2, cryptomelane, hollanditeなど様々な呼称
- ・内部にK⁺やNH₄⁺などのカチオンを内包
- ・既に実用化されているMnO₂は水熱法や電解法などによって合成
- ・触媒や電池正極など様々な応用例
→更なるアプリケーションの拡大や高性能化が必要

例) 次世代蓄電池正極への応用

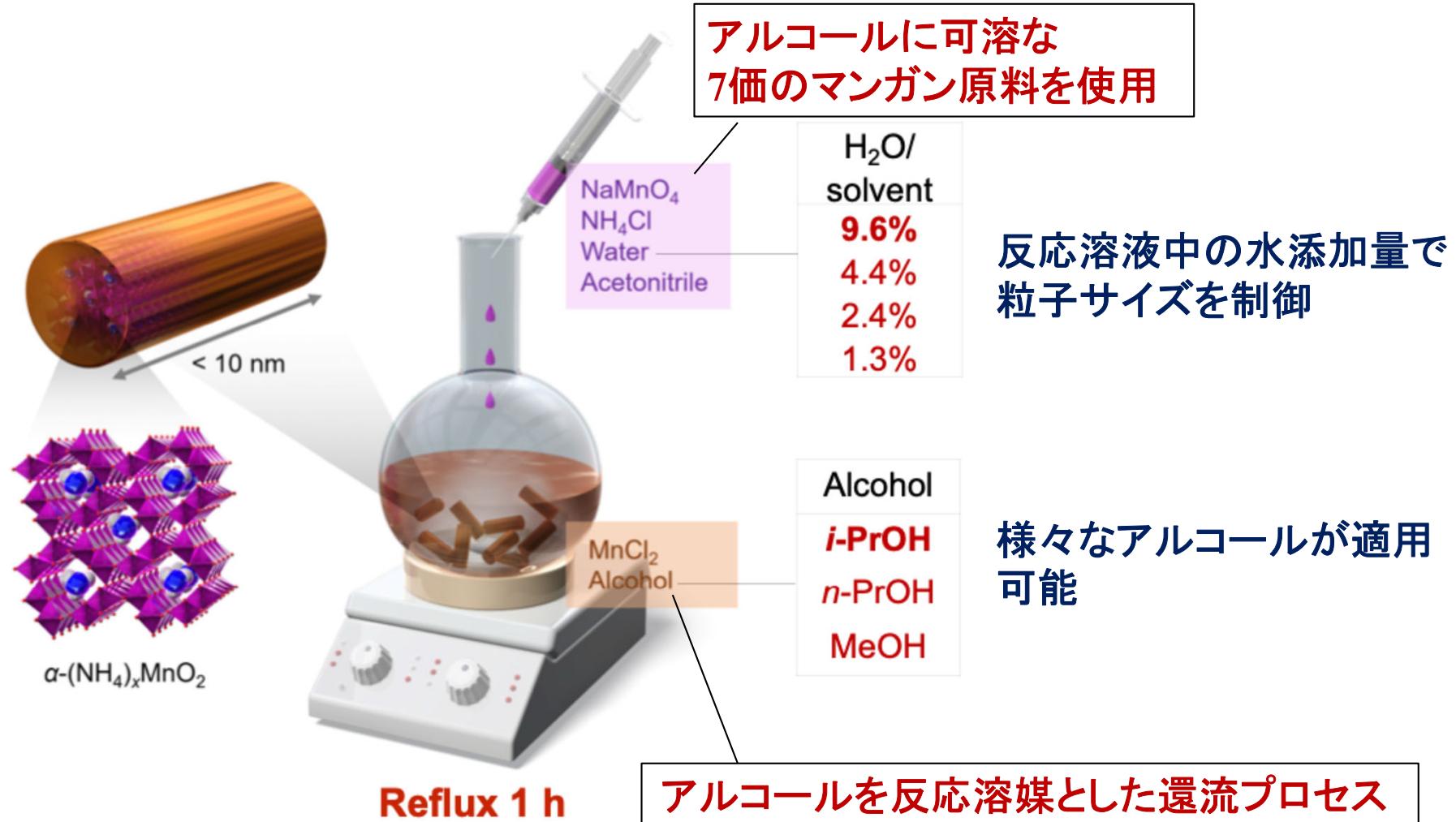


電池正極として求められる要素

- ・脱離が容易なイオン(NH₄⁺)を内包
(内包イオンとしてはK⁺が一般的だが、蓄電池正極としてはNH₄⁺が好適)
- ・ナノ粒子化による固体内拡散距離の低減が必要

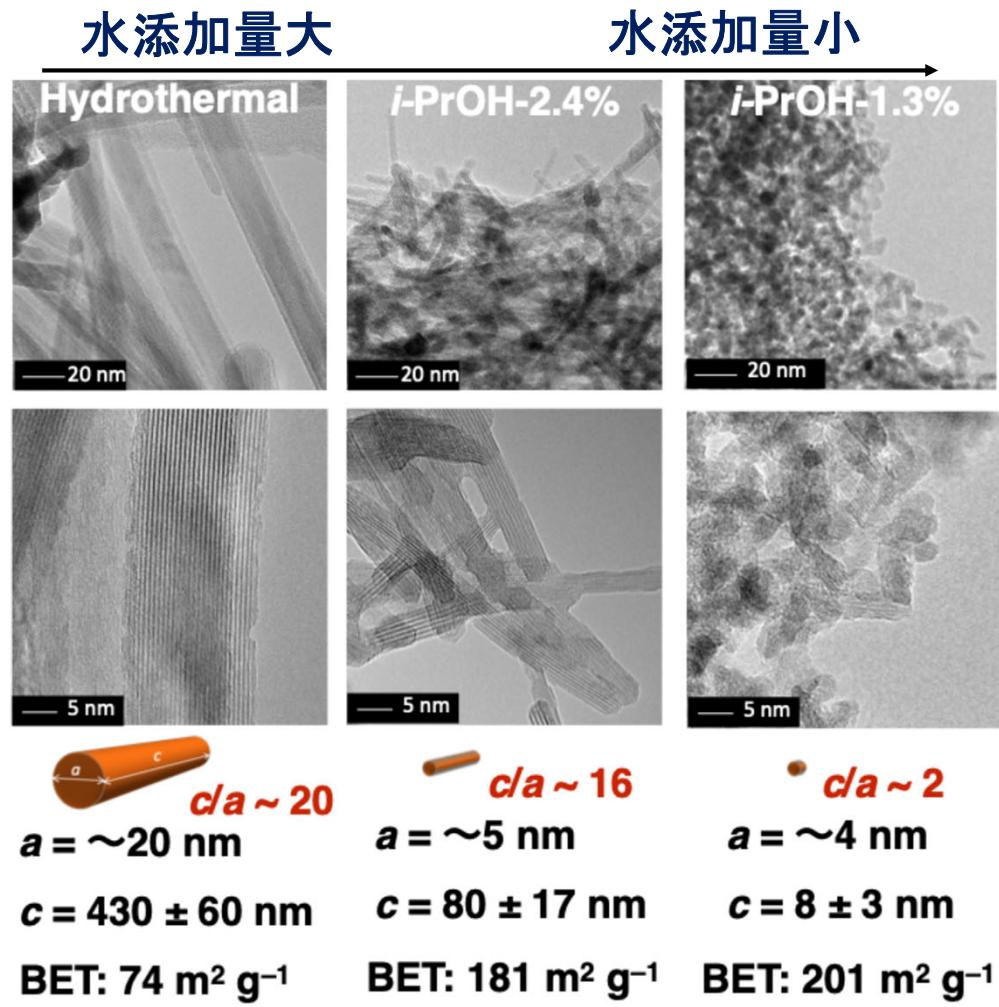
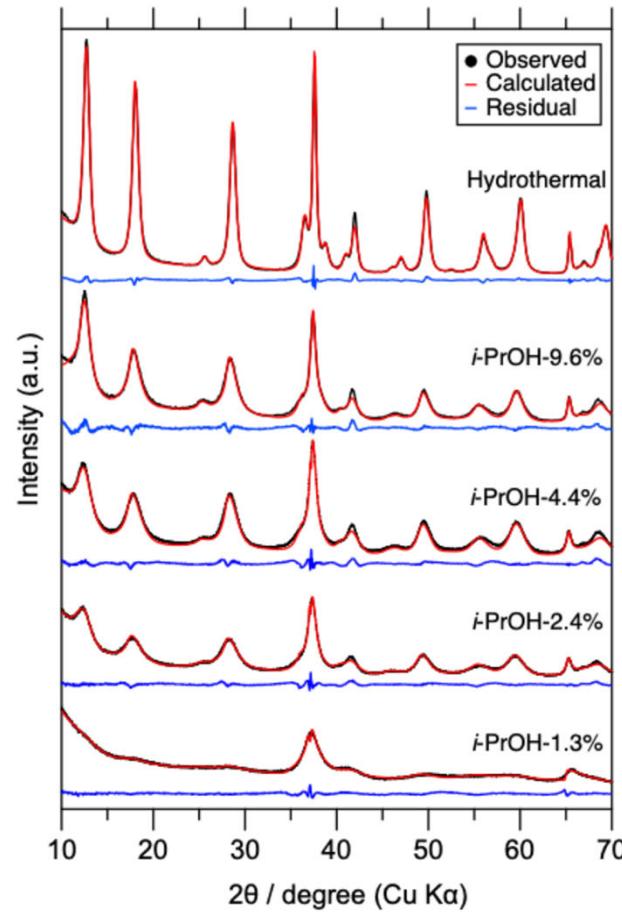
従来技術より小さいナノ粒子合成技術が必要

ナノ α -MnO₂合成技術を開発



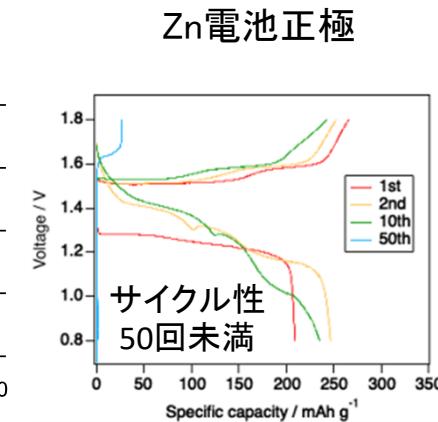
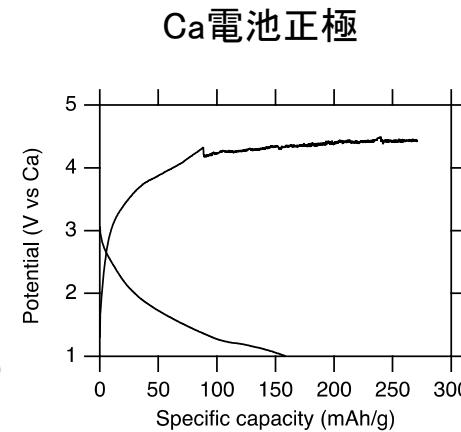
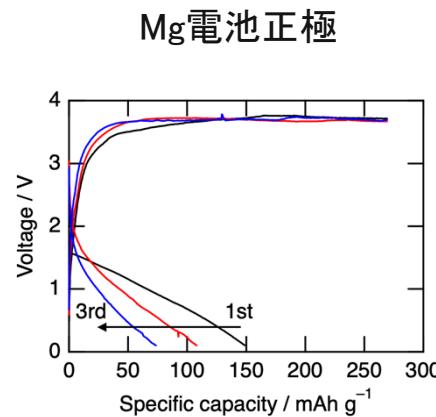
ナノ α -MnO₂合成技術を開発

水添加量大
↓
水添加量小

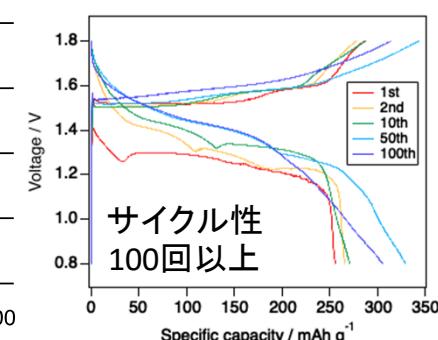
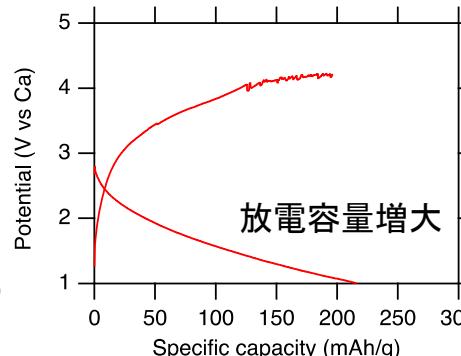
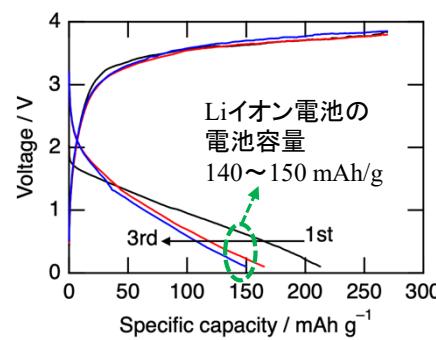


次世代蓄電池正極への展開

比較例
(水熱法)

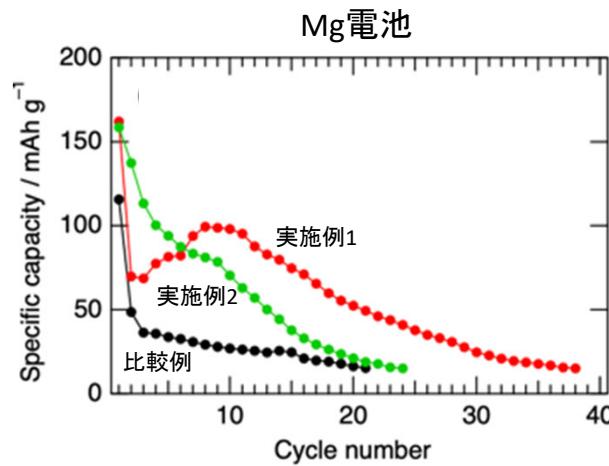


実施例
(アルコール
還流合成法)

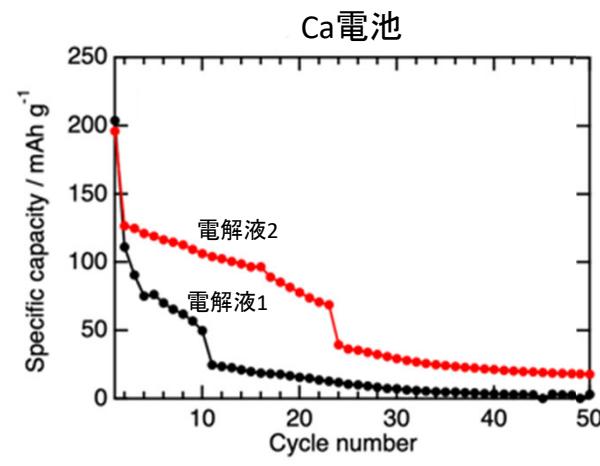


多価イオン(Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+})電池の正極特性の性能が向上

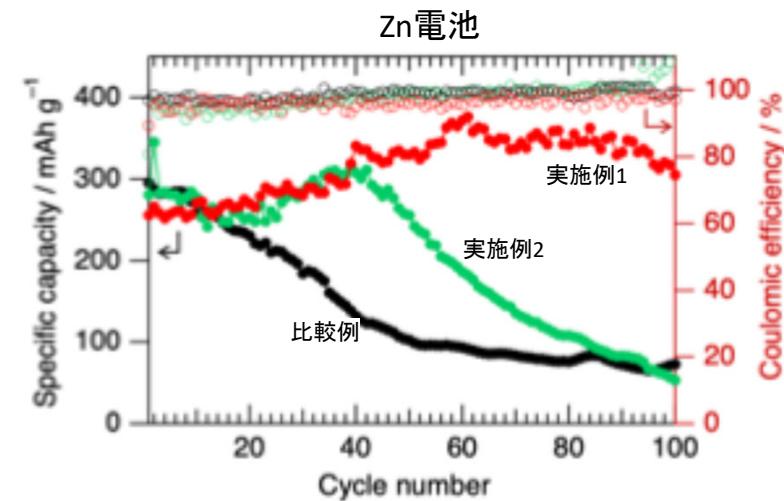
次世代蓄電池正極への展開



比較例(水熱法)と比べ高いサイクル性



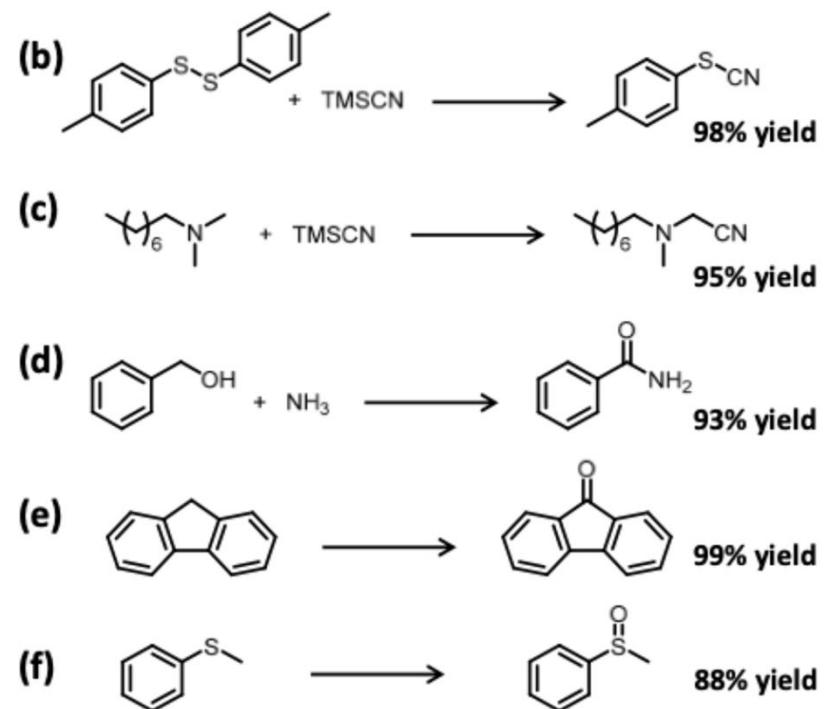
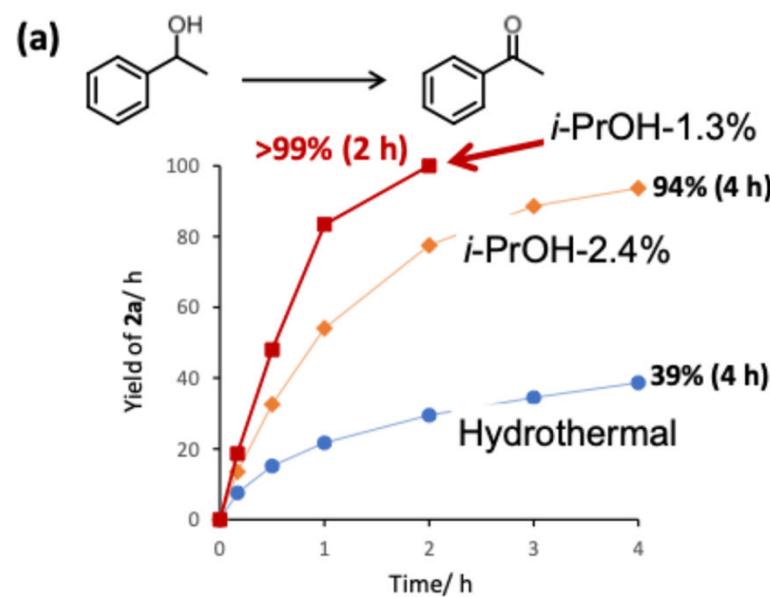
電解液を最適化し電池特性が向上



比較例(水熱法)と比べ高いサイクル性

多価イオン(Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+})電池の正極特性の性能が向上

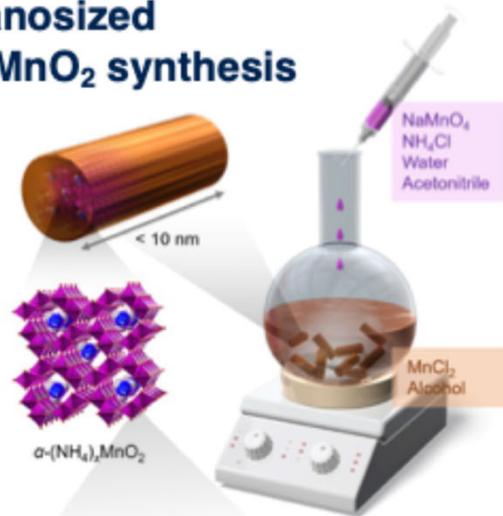
好気酸化反応触媒への展開



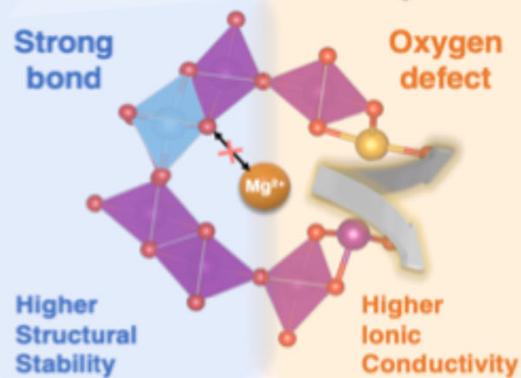
触媒的酸化反応高活性な材料を創出

Nano α -MnO₂への異種元素置換

Nanosized α -MnO₂ synthesis



Structure tuning



Candidates of dopant element

| | |
|----|----|
| 5 | B |
| 13 | Al |
| 21 | Sc |
| 22 | Ti |
| 23 | V |
| 24 | Cr |
| 25 | Mn |
| 26 | Fe |
| 27 | Co |
| 28 | Ni |
| 29 | Cu |
| 30 | Zn |
| 31 | Ga |
| 39 | Y |
| 40 | Zr |
| 41 | Nb |
| 42 | Mo |
| 43 | Tc |
| 44 | Ru |
| 45 | Rh |
| 46 | Pd |
| 47 | Ag |
| 48 | Cd |
| 49 | In |

元素戦略

• 3d遷移金属

酸素欠損量の制御

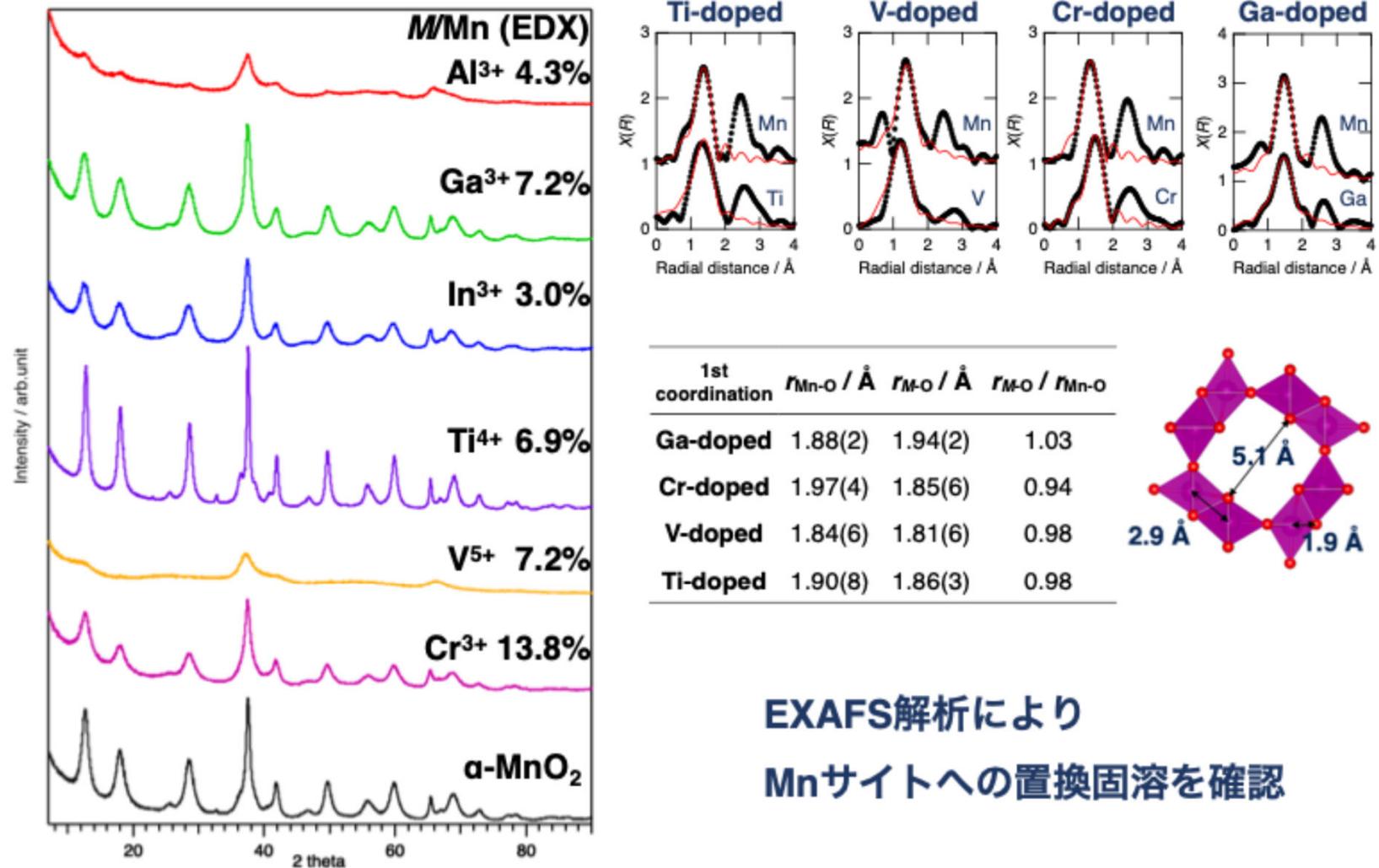
- イオン伝導性向上
- 不安定酸素の低減

• pブロック元素

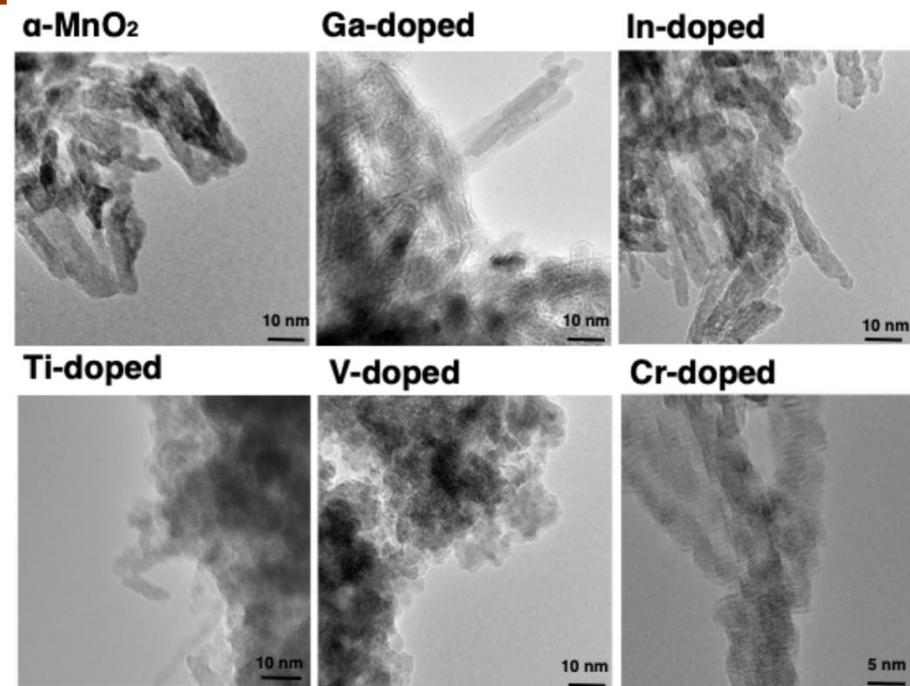
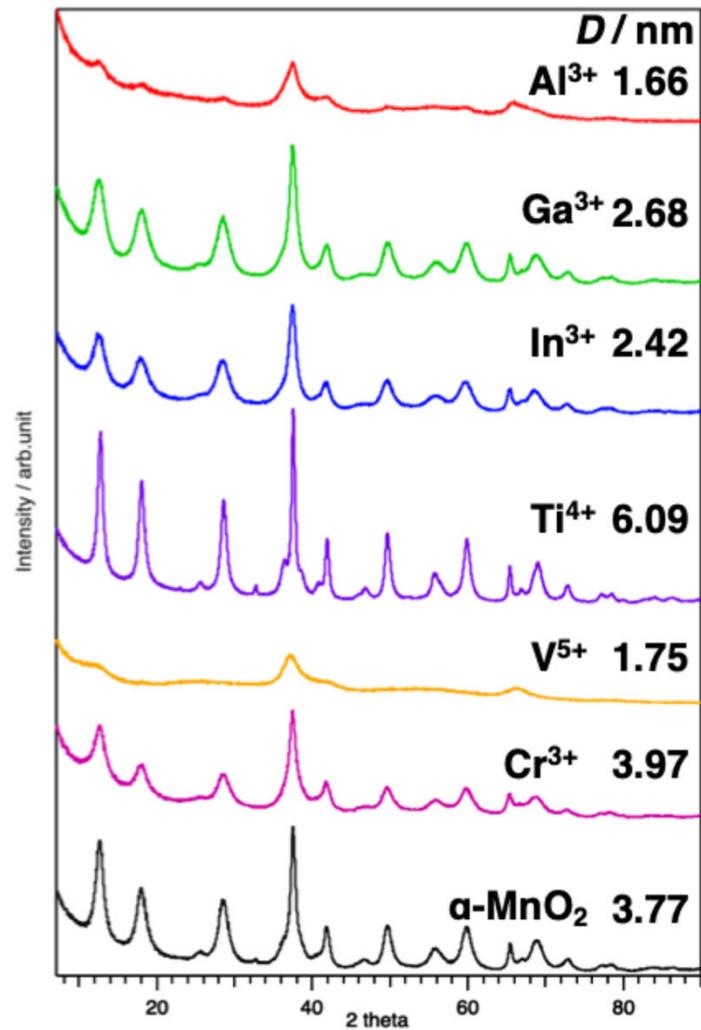
インダクション効果による

- Mg-O結合力の低減
- 構造安定性の強化

Nano α -MnO₂への異種元素置換

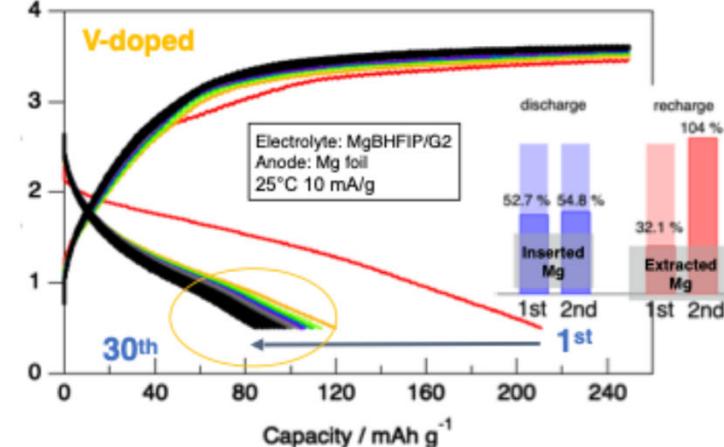
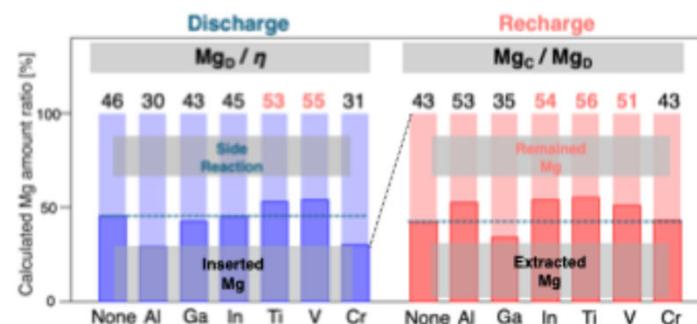
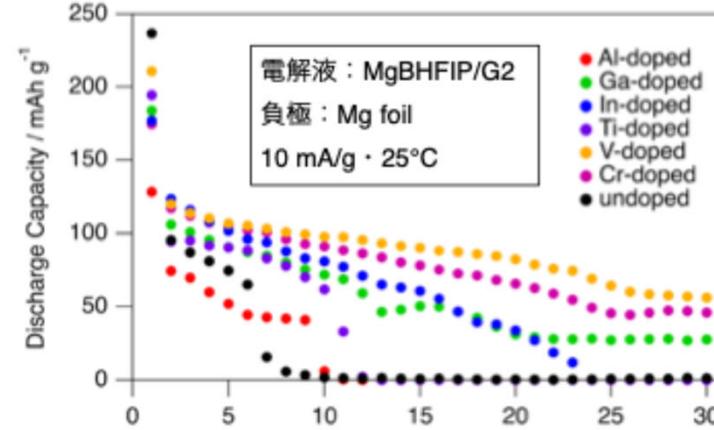
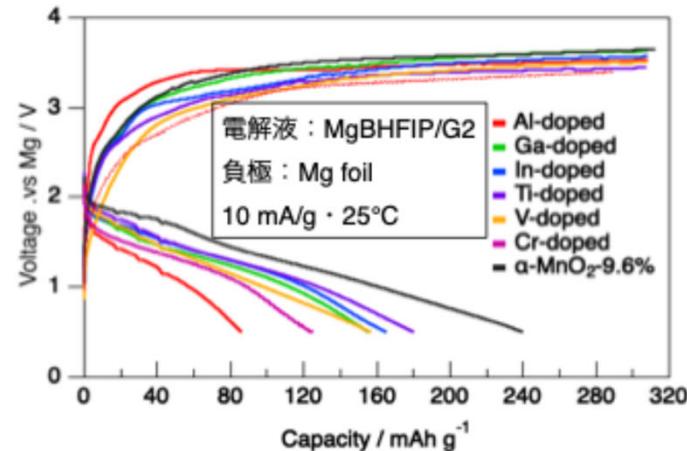


Nano α -MnO₂への異種元素置換



V置換で更なるナノ粒子化

Nano α -MnO₂への異種元素置換



ナノMnO₂骨格へのV置換により次世代蓄電池正極特性を高性能化

新技術の特徴・従来技術との比較

- アルコールを溶媒とした合成プロセスにより、アスペクト比の小さいアルファ型二酸化マンガンナノ粒子を合成。
- 従来と比べ次世代蓄電池正極特性や触媒特性が大きく向上。

想定される用途

- リチウム電池から次世代蓄電池など様々な電池の正極
- 電極触媒や好気酸化反応触媒
- 吸着剤など
- 現在使用されているMnO₂への置き換えによる高性能化も期待される。

実用化に向けた課題

- 比較的安価なマンガン原料の入手
- スケールアップやフロー合成方法の確立（生産性の向上）
- 用途に応じた材料の最適化

企業への貢献、PRポイント

- 本技術の導入にあたり、必要な追加実験を行うことで科学的な裏付けを行うことが可能
- 本格導入にあたっての技術指導等

产学連携の経歴

- 2018年-2023年 JST 先端的低炭素化技術開発 - 次世代蓄電池 (ALCA-SPRING) 、スピネルナノ材料の創出
- 2023年-現在 JST革新的GX技術創出事業 (GteX) 、二酸化マンガンナノ材料の創出
- その他：複数の企業との共同研究実績あり

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 二酸化マンガン、及びそれを用いた多価金属イオン二次電池、
並びそれらの製造方法
- 出願番号 : PCT/JP2024/006469
- 出願人 : 国立大学法人北海道大学
- 発明者 : 小林 弘明、飯村 玲於奈、川崎 桑、本間 格

- 発明の名称 : 二酸化マンガン粒子及びその製造方法、
ならびに当該二酸化マンガン粒子を含む電極及び二次電池
- 出願番号 : 特願2025-097021
- 出願人 : 国立大学法人北海道大学
- 発明者 : 小林 弘明、數 貴

お問い合わせ先

**北海道大学 産学・地域協働推進機構
産学・地域協働推進機構 ワンストップ窓口**

<https://www.mcip.hokudai.ac.jp/about/onestop.html>