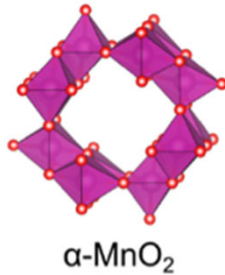


二酸化マンガン材料の 極小ナノ粒子化技術を開発

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

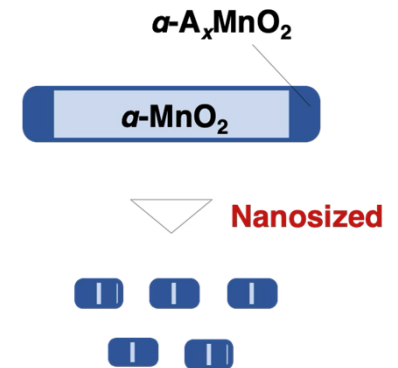
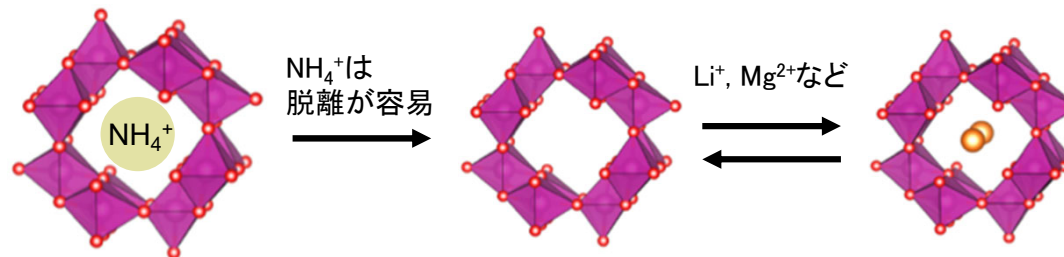
2025年10月16日

アルファ型二酸化マンガン(α - MnO_2)



- ・2×2トンネル構造を有する
 - ・ α - MnO_2 , OMS-2, cryptomelane, hollanditeなど様々な呼称
 - ・内部に K^+ や NH_4^+ などのカチオンを内包
 - ・既に実用化されている MnO_2 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

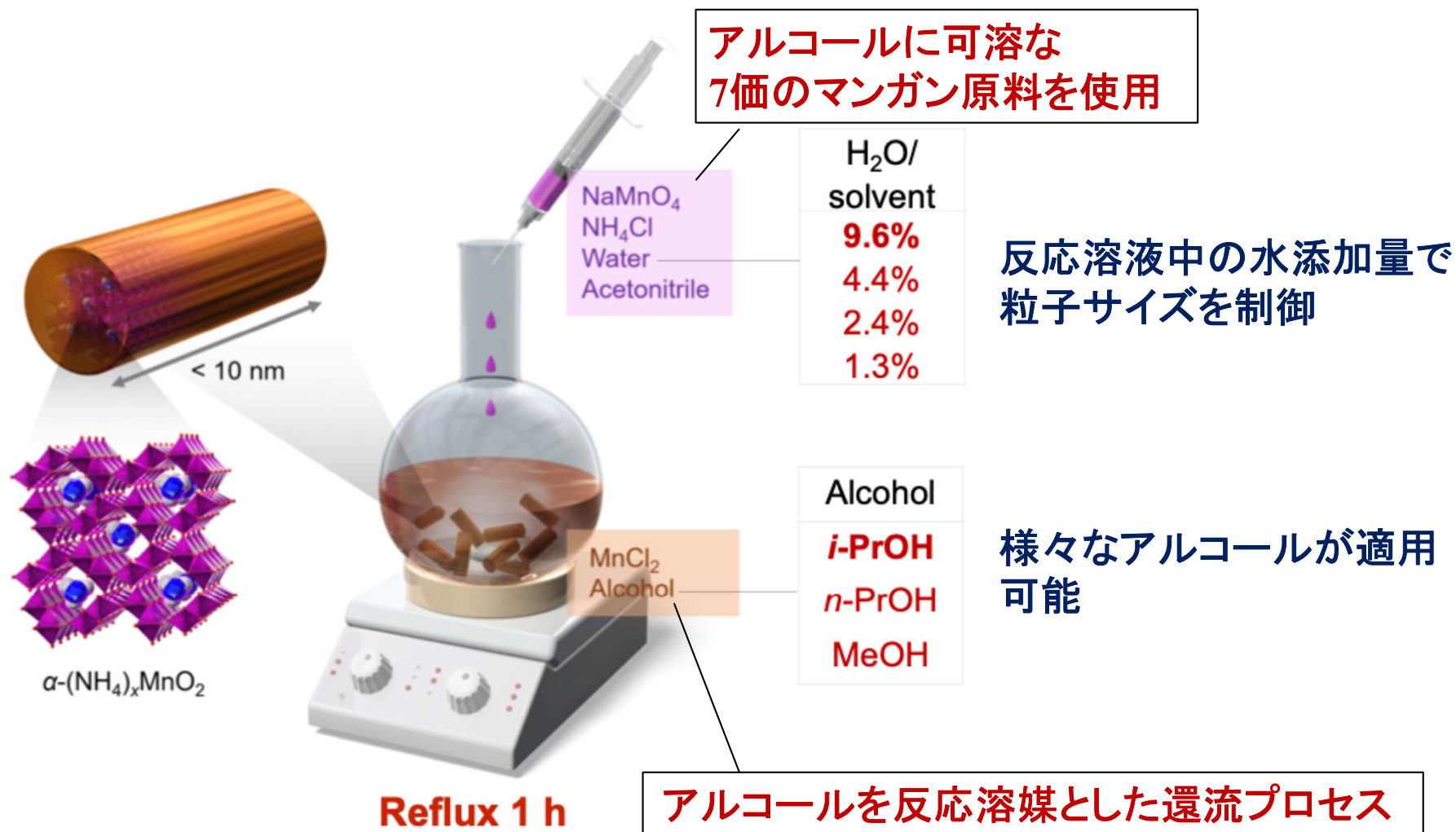


電池正極として求められる要素

- ・脱離が容易なイオン(NH_4^+)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 NH_4^+ 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 - MnO_2 合成技術を開発



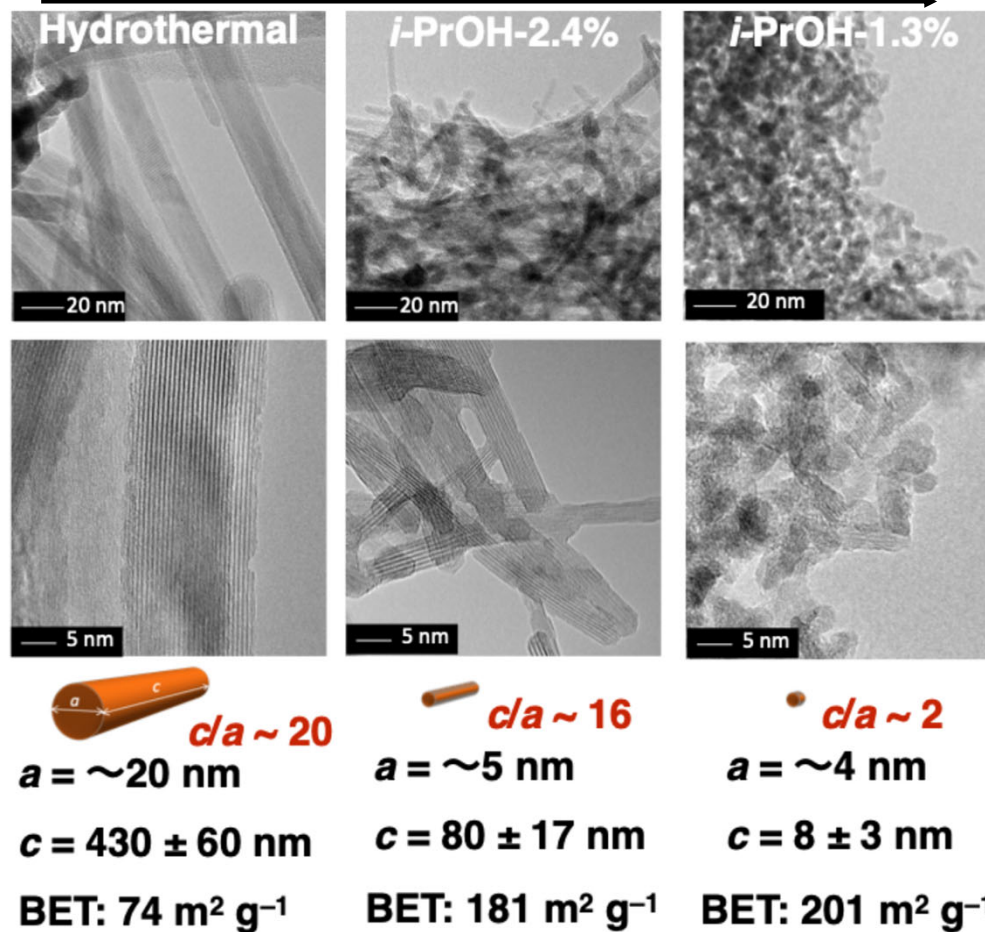
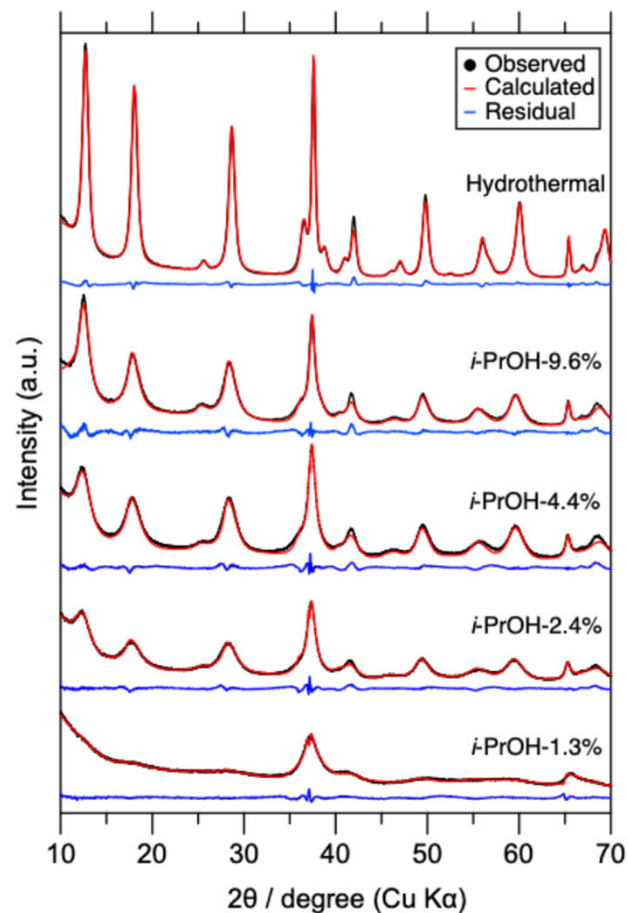
ナノ α - MnO_2 合成技術を開発

水添加量大

水添加量小

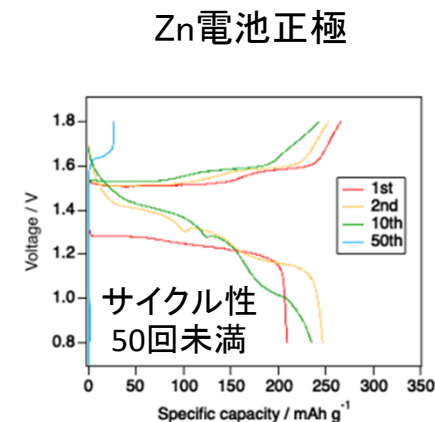
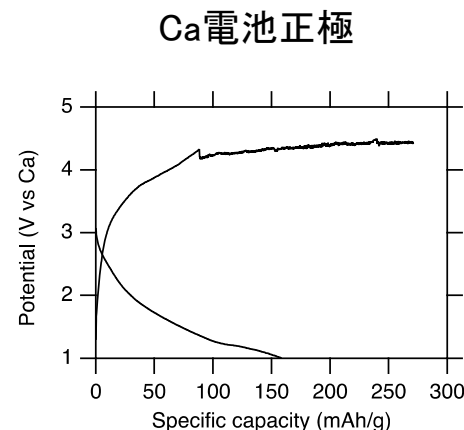
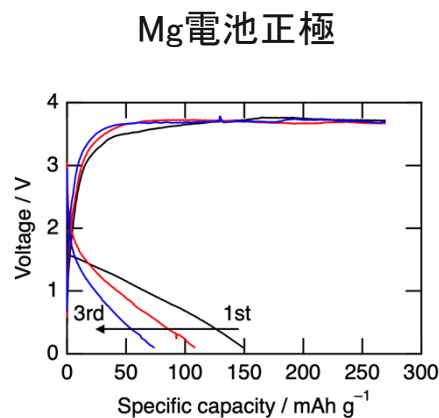
水添加量大

水添加量小

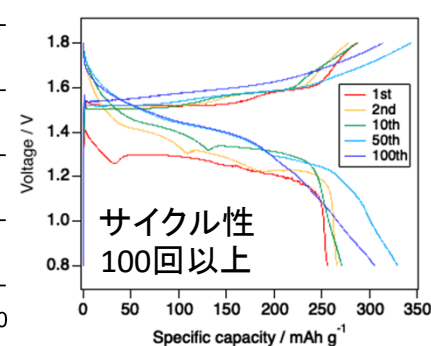
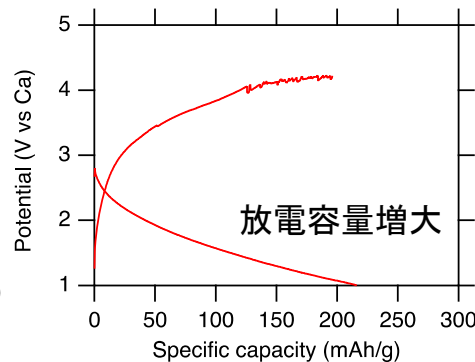
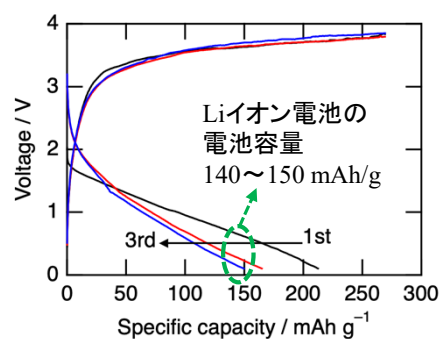


次世代蓄電池正極への展開

比較例
(水熱法)

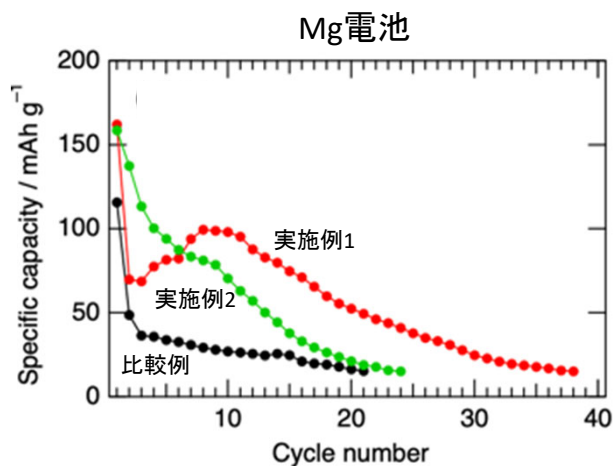


実施例
(アルコール
還流合成法)

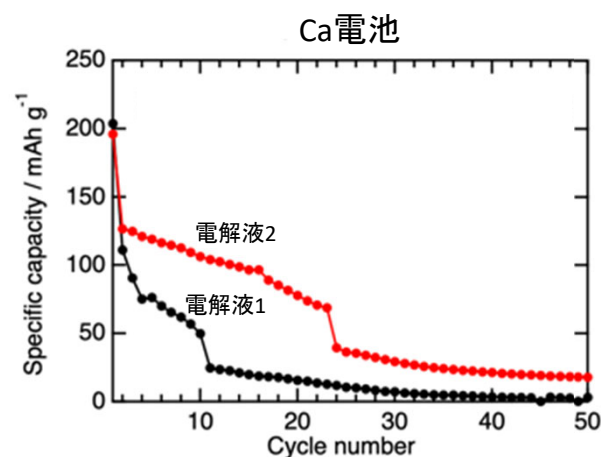


多価イオン(Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+})電池の正極特性の性能が向上

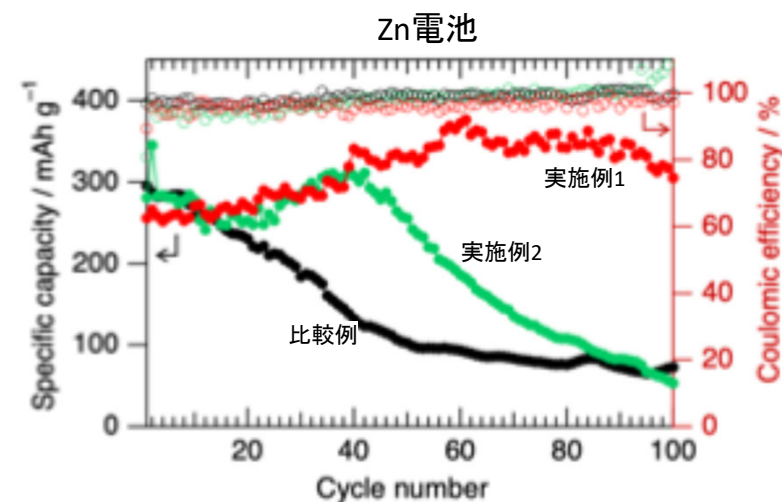
次世代蓄電池正極への展開



比較例(水熱法)と比べ高いサイクル性



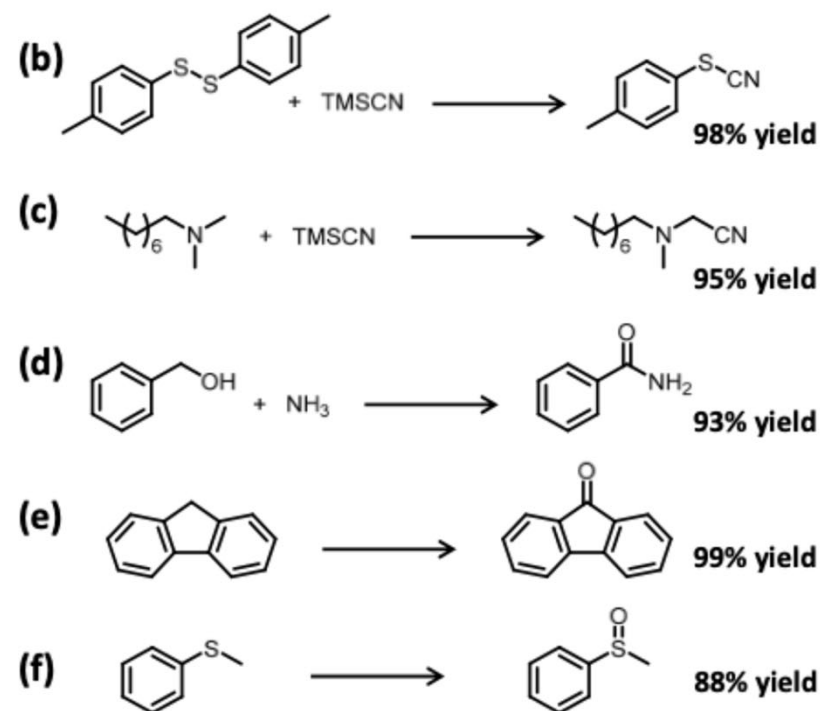
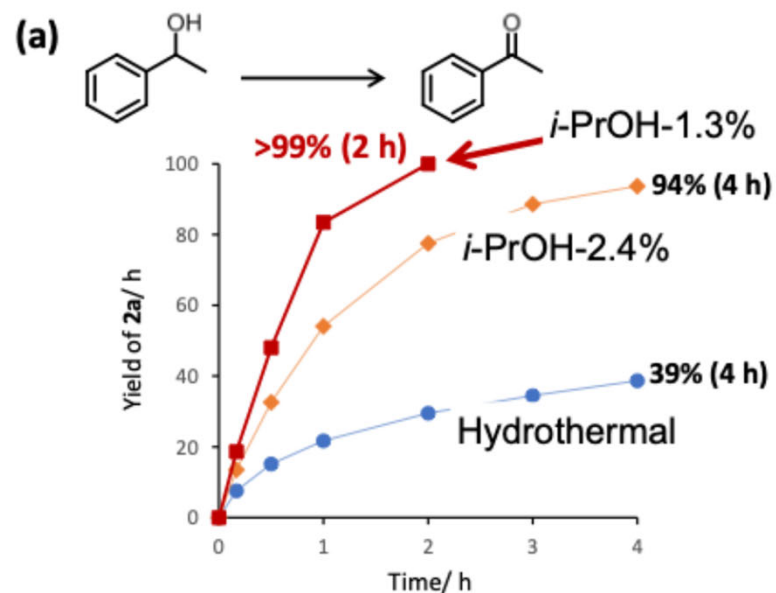
電解液を最適化し電池特性が向上



比較例(水熱法)と比べ高いサイクル性

多価イオン(Mg²⁺、Ca²⁺、Zn²⁺)電池の正極特性の性能が向上

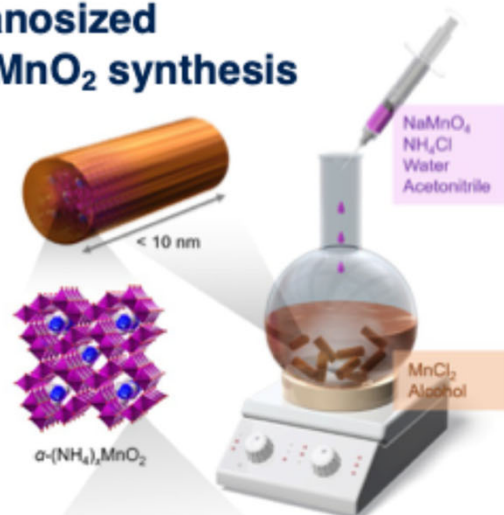
好気酸化反応触媒への展開



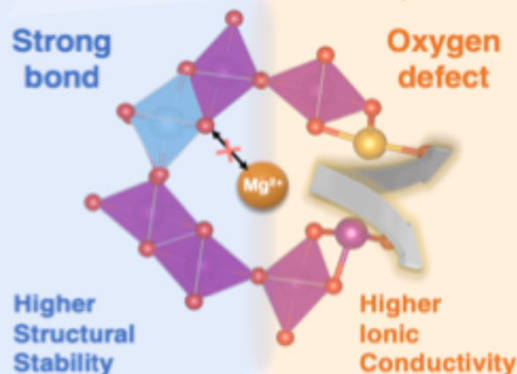
触媒的酸化反応高活性な材料を創出

Nano α - MnO_2 への異種元素置換

Nanosized α - MnO_2 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

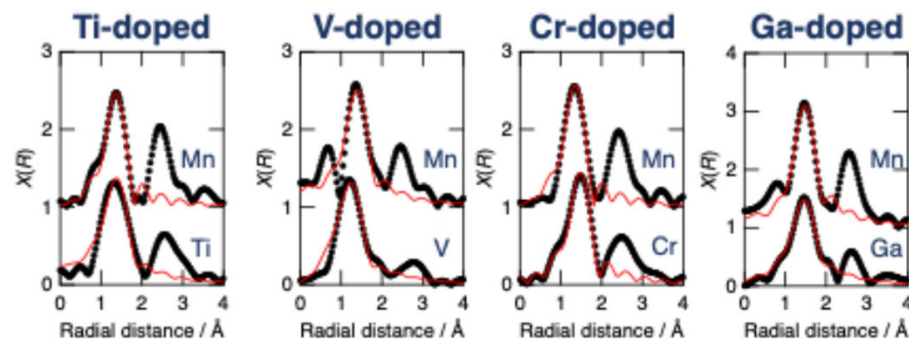
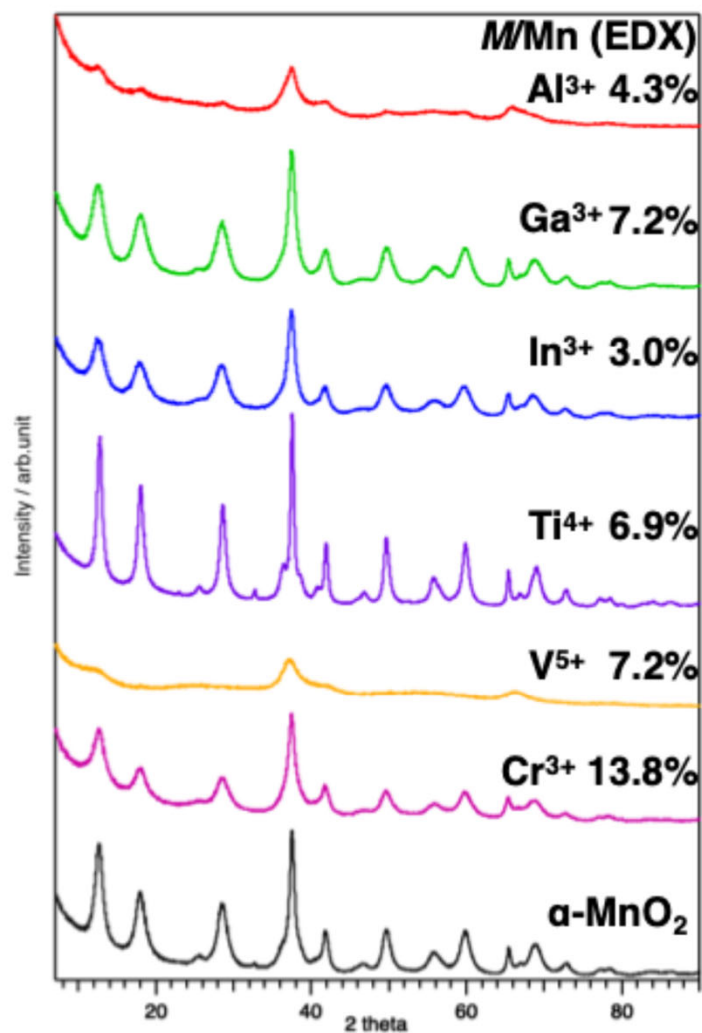
・pブロック元素

インダクション効果による

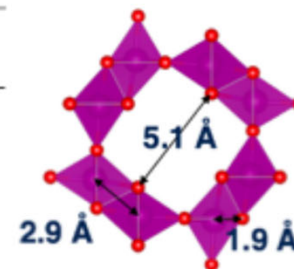
– Mg-O結合力の低減

– 構造安定性の強化

Nano α - MnO_2 への異種元素置換

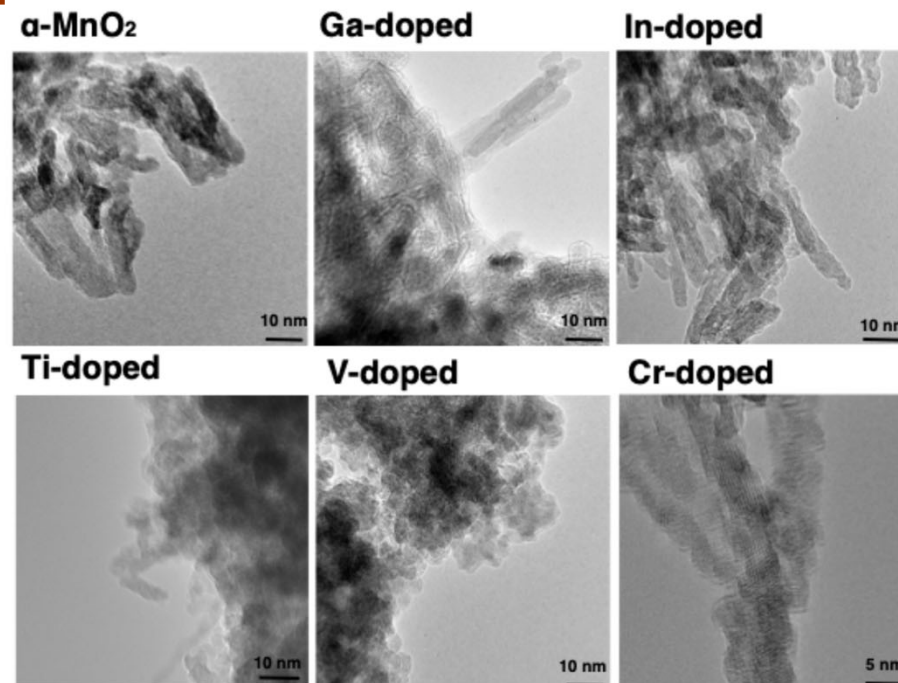
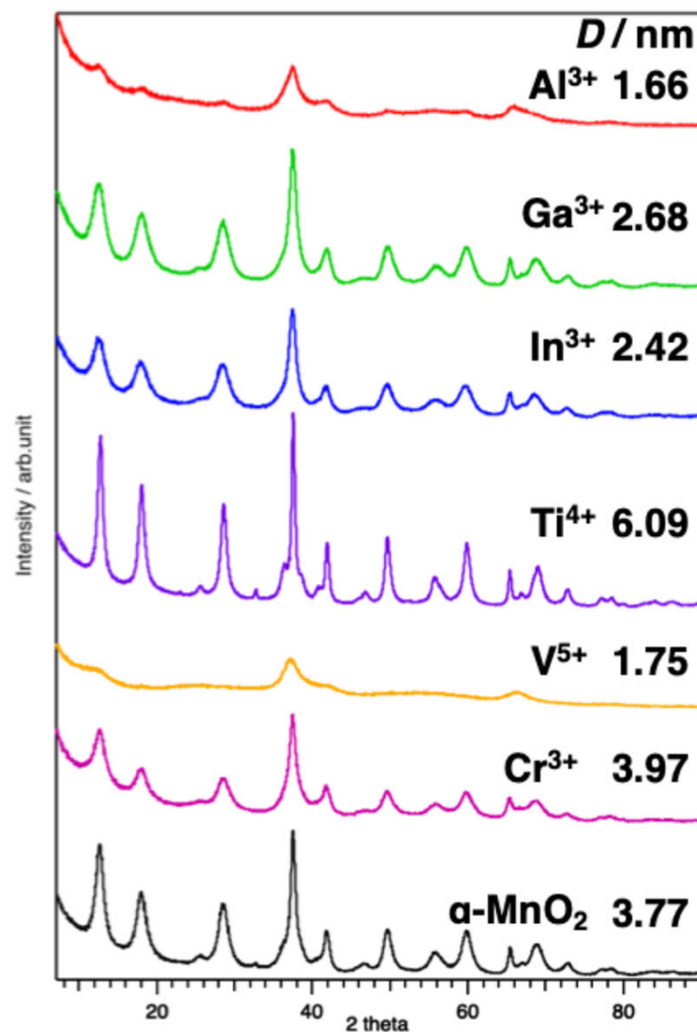


	1st coordination	$r_{\text{Mn-O}} / \text{\AA}$	$r_{\text{M-O}} / \text{\AA}$	$r_{\text{M-O}} / r_{\text{Mn-O}}$
Ga-doped		1.88(2)	1.94(2)	1.03
Cr-doped		1.97(4)	1.85(6)	0.94
V-doped		1.84(6)	1.81(6)	0.98
Ti-doped		1.90(8)	1.86(3)	0.98



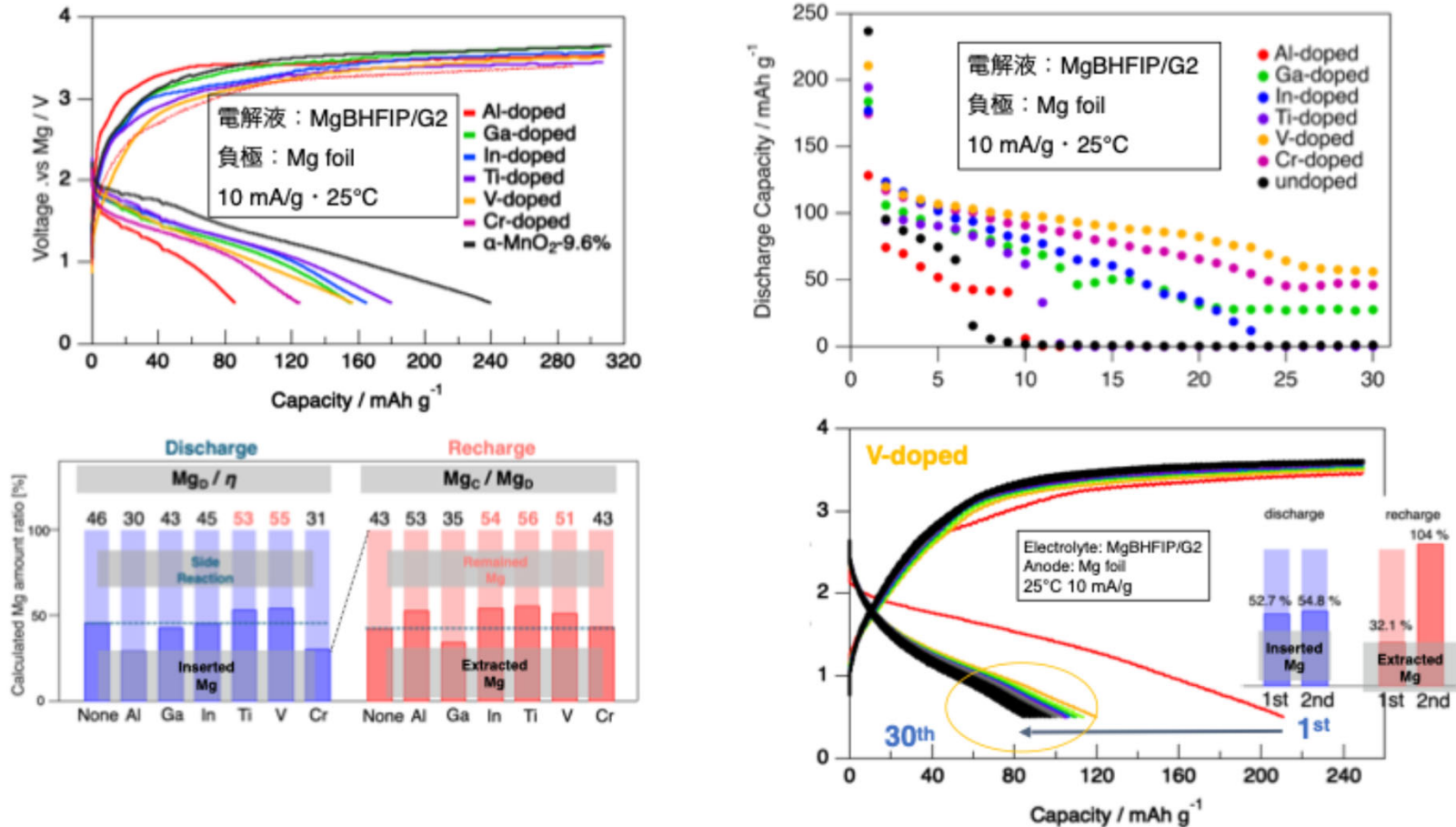
EXAFS解析により
Mnサイトへの置換固溶を確認

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 MnO_2 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

産学連携の経歴

- 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 栞、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、藪 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>