

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年9月29日(29.09.2011)

(10) 国際公開番号

WO 2011/118816 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 45/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057471
- (22) 国際出願日: 2011年3月25日(25.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-073823 2010年3月26日(26.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古屋仲 秀樹 (KOYANAKA Hideki) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田牛ノ宮町 国立大学法人京都大学 物質-細胞統合システム拠点内 Kyoto (JP). 辻本 将彦 (TSUJIMOTO Masahiko) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田牛ノ宮町 国立大学法人京都大学 物質-細胞統合システム拠点内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA Toshio); 〒1020073 東京都千代田区九段北4丁目3番14号 九段堀江ビル6F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR SYNTHESISING NANOMETRE SIZED MANGANESE DIOXIDE HAVING A RAMSDELLITE CRYSTAL STRUCTURE, AND METHOD FOR USING MANGANESE DIOXIDE TO GENERATE OXYGEN, ELECTRONS, AND PROTONS DERIVED FROM HYDROXIDE IONS

(54) 発明の名称: ラムズデライト型結晶構造を有したナノメートルサイズの二酸化マンガン合成する方法、二酸化マンガンを用いて水酸化物イオン起源のプロトン、電子および酸素を生成する方法

(57) Abstract: Nanometre sized manganese dioxide having a ramsdellite crystal structure is obtained by means of wet multistage oxidation comprising: step one, wherein an alkaline reagent is added to a manganese compound aqueous solution containing bivalent manganese, causing manganese hydroxide to be precipitated; step two, wherein the water temperature of the aqueous solution containing the manganese hydroxide is maintained at room temperature, hydrogen peroxide solution is added, thus the converting the aqueous solution to manganese oxide; and step three, wherein with the manganese oxide in a state wherein water coexists, a dilute acid is added.

(57) 要約: 2価のマンガンを含むマンガン化合物の水溶液にアルカリ試薬を添加して水酸化マンガン析出させるステップ1と、前記水酸化マンガンを含んだ前記水溶液の水温を室温に保ちながら過酸化水素水を添加して酸化マンガンに変換するステップ2と、さらに水が共存した状態で前記酸化マンガンに希酸を加えるステップ3とからなる湿式の多段階酸化によってラムズデライト型結晶構造を有したナノメートルサイズの二酸化マンガンを得る。



WO 2011/118816 A1

明 細 書

発明の名称：

ラムズデライト型結晶構造を有したナノメートルサイズの二酸化マンガン
を合成する方法、二酸化マンガンを用いて水酸化物イオン起源のプロトン
、電子および酸素を生成する方法

技術分野

[0001] 本発明は、ラムズデライト型結晶構造を有した二酸化マンガンを合成する
方法と、この二酸化マンガンを用いて水酸化物イオン起源のプロトン、電子
および酸素を生成する方法に関する。

背景技術

[0002] 二酸化マンガン（組成式 MnO_2 ）にはアルファ、ベータ、イプシロン、ガ
ンマ、デルタ、アール、およびラムダ型の結晶構造が存在し、それぞれの結
晶構造に応じて物理的、化学的に異なった性質を有する。このうち、アール
型はラムズデライト型結晶構造と呼ばれ、結晶構造学的にはオルソロンビッ
ク型の構造をもっている。このラムズデライト型結晶構造を有した二酸化マ
ンガンは水中で金錯イオンやパラジウム錯イオンに対して吸着性を示すため
、資源回収や触媒合成のために有効な機能性材料である。（例えば、特許文
献1、2、および3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2005-263615号公報
特許文献2：特開2009-106924号公報
特許文献3：特開2007-238424号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：S u e t s u g u, K, 他, T O S O H R e s e a r c h
& T e c h n o l o g y R e v i e w 4 9, 2 1 - 2 7 (2 0 0 5) .

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献 1 および 2 におけるラムズデライト型結晶構造を有した二酸化マンガンの合成方法では、反応性の高いナノ粒子で得られているものの、炭酸マンガン粉末を焼成して酸処理する必要があるため、固体粉末と酸液体を扱う必要性があったために、ラムズデライト型結晶構造を有した二酸化マンガンの工業的な大量合成にはコスト的に問題があった。また、ラムズデライト型結晶構造を有した二酸化マンガンは水中で前記の様に金錯イオンやパラジウム錯イオンに対して吸着性を示す事が明らかにされているが、これらの機能性をもたらす基礎反応は明確ではなかった。

[0006] また非特許文献 1 で報告している合成方法は、一般的な電解析出法を用いた方法であり、ラムズデライト型結晶構造を有した二酸化マンガンを高純度に合成するために 17 日間が必要であったり、上記の様に固体粉末と酸液体を扱う必要性があったりした。これらはいずれもコスト的、製造効率的な問題を有する。

[0007] そこで、本願発明は上記の従来技術における問題点に鑑み、ラムズデライト型結晶構造を有した二酸化マンガンを経済的に安価に大量合成することが可能な合成方法、この二酸化マンガンを用いて水中から金錯イオンやパラジウム錯イオンを吸着回収するための基礎反応である水酸化物イオン起源のプロトン、電子および酸素を生成する方法を提供することを課題としている。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は以下のことを特徴としている。

[0009] 本発明の二酸化マンガンの合成方法は、2 価のマンガンを含むマンガン化合物の水溶液にアルカリ試薬を添加して水酸化マンガンを析出させるステップ 1 と、前記水溶液の水温を室温に保ちながら過酸化水素水を添加して前記水酸化マンガンを変換するステップ 2 と、水が共存した状態で前記酸化マンガンに希酸を加えてラムズデライト型結晶構造を有したナノメートルサイズの二酸化マンガンを得るステップ 3 とから成る、一連の湿式

多段酸化プロセスを特徴とする。

- [0010] この二酸化マンガンの合成方法において、2価のマンガンを含むマンガン化合物が、塩化マンガンまたは硫酸マンガンであることが好ましい。
- [0011] また本発明の二酸化マンガンの合成方法は、ステップ3終了後、ナノメートルサイズの二酸化マンガんに、2価のマンガンを含むマンガン化合物の水溶液を添加して加温することを特徴とする。
- [0012] この二酸化マンガンの合成方法においては、2価のマンガンを含むマンガン化合物の水溶液の液性が、酸性であることが好ましい。
- [0013] また、この二酸化マンガンの合成方法においては、2価のマンガンを含むマンガン化合物が、塩化マンガンまたは硫酸マンガンであることが好ましい。
- [0014] また、本発明の二酸化マンガンは、上記の合成方法によって合成された二酸化マンガンであって、ラムズデライト型結晶構造を有し、粒径1~15nmのナノ粒子であることを特徴とする。
- [0015] さらにまた、本発明の二酸化マンガンは、上記の合成方法によって合成された二酸化マンガンであって、ラムズデライト型結晶構造を有し、長さが150nm以上、太さが20nm以上の粒子である。
- [0016] 本発明のラムズデライト型結晶構造を有した二酸化マンガンの結晶成長方法は、ラムズデライト型結晶構造を有したナノメートルサイズの二酸化マンガんに、2価のマンガンを含むマンガン化合物の水溶液を添加して加温することにより、前記二酸化マンガンに結晶成長させることを特徴とする。
- [0017] このラムズデライト型結晶構造を有した二酸化マンガンの結晶成長方法において、2価のマンガンを含むマンガン化合物の水溶液の液性が、酸性であることが好ましい。
- [0018] また、このラムズデライト型結晶構造を有した二酸化マンガンの結晶成長方法において、2価のマンガンを含むマンガン化合物が、塩化マンガンまたは硫酸マンガンであることが好ましい。
- [0019] 本発明の水酸化物イオン起源のプロトン生成方法は、ラムズデライト型結

晶構造を有したナノメートルサイズの二酸化マンガンを水中に配することにより、水中に含まれる水酸化物イオンからプロトンを生成することを特徴とする。

- [0020] この水酸化物イオン起源のプロトン生成方法において、水のpHが4.5～10の範囲であることが好ましい。
- [0021] 本発明の水酸化物イオン起源の電子のチャージ方法は、ラムズデライト型結晶構造を有したナノメートルサイズの二酸化マンガンを水中に配することにより、水中に含まれる水酸化物イオン起源の電子を当該二酸化マンガ表面にチャージさせることを特徴とする。
- [0022] この水酸化物イオン起源の電子のチャージ方法においては、水のpHが4.5～10の範囲であることが好ましい。
- [0023] 本発明の水酸化物イオン起源の酸素の生成方法は、ラムズデライト型結晶構造を有したナノメートルサイズの二酸化マンガンを水中に配することにより、水中に含まれる水酸化物イオンから酸素ガスを生成することを特徴とする。
- [0024] この水酸化物イオン起源の酸素の生成方法においては、水のpHが4.5～10の範囲であることが好ましい。
- [0025] また本発明の水中からの貴金属イオンの回収方法は、水溶液中の貴金属イオンを、ラムズデライト型結晶構造を有したナノメートルサイズの二酸化マンガンの表面に金属として析出させて前記水溶液から貴金属イオンを回収する方法であって、前記水溶液のpHを4.5～10に調整することにより前記貴金属イオンを前記二酸化マンガンの表面に析出させることを特徴とする。

発明の効果

- [0026] 本発明によれば、ラムズデライト型結晶構造を有したナノメートルサイズの二酸化マンガンを実業的に安価に大量合成することができる。また、同材料と水を接触させることで水酸化物イオンからプロトン、電子、および酸素を生成することができる。この場合、接触させる水のpHを制御することで

同材料の機能性を最大限に活かすことができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]実施例1における合成ステップ2、3、および合成ステップ3終了後の結晶成長処理で得られた各サンプルA、B、Cに関するX線回折パターンである。

[図2]実施例1で得られたサンプルBの透過型電子顕微鏡写真である。

[図3]実施例1で得られたサンプルCの透過型電子顕微鏡写真である。

[図4]実施例1における合成ステップ2において水温を25℃以下に制御した場合（下）と25℃以下に制御しなかった場合（上）に得られたサンプルのX線回折パターン

[図5]実施例1における合成ステップ3終了後の結晶成長処理において90℃での加熱時間を4時間から40時間まで変化させた場合に得られたサンプルのX線回折パターンである。

[図6]実施例1において、原材料として塩化マンガンを用い、かつ合成ステップ3および結晶成長処理において水、または希塩酸を用いた場合に得られたサンプルのX線回折パターンである。

[図7]実施例2において、原材料として硫酸マンガンを用い、かつ合成ステップ3および結晶成長処理において水、または希硫酸を用いた場合に得られたサンプルのX線回折パターンである。

[図8]実施例3におけるR型二酸化マンガンの界面電位特性である。

[図9] (a) は金属パラジウムを表面に析出したR型二酸化マンガンの透過型電子顕微鏡写真であり、(b) は、金属パラジウムが金属状態であることを示す結合エネルギーの測定結果である。

[図10]実施例3におけるX線吸収端分析によるマンガンの価数変化である。

[図11]実施例3におけるR型二酸化マンガン懸濁させた同位体水 $H_2^{18}O$ からの $^{18}O_2$ の発生とその濃度変化である。

[図12]実施例3におけるR型二酸化マンガン懸濁させた水のpH変化である。

発明を実施するための形態

- [0028] 以下に、ラムズデライト型結晶構造を有した二酸化マンガンを合成する本発明の実施形態について説明する。
- [0029] ラムズデライト型結晶構造を有した二酸化マンガン（以下、R型二酸化マンガンともいう）は、次の工程に従って合成される。まず、塩化マンガンや硫酸マンガンなどの水溶性の高い2価のマンガンを含むマンガン化合物の水溶液を調製し、この水溶液に水酸化ナトリウムなどのアルカリ試薬を加えてマンガンイオンを水酸化マンガン $Mn(OH)_2$ に変換する。これをステップ1とする。なお、2価のマンガンを含むマンガン化合物の水溶液は、例えば、マンガンイオン濃度が0.05~1.0wt%、好ましくは0.08~0.2wt%の水溶液が用いられる。
- [0030] 次に、ステップ2として、アルカリ試薬を添加した2価のマンガン化合物の水溶液に過酸化水素水を加えて、水酸化マンガン、マンガンの価数が2.67の酸化マンガン Mn_3O_4 に変換する。ステップ2においては、過酸化水素水を加えた後の水溶液の水温を室温に保つことが最終的にR型二酸化マンガンを得るために重要である。ここで室温とは、本発明においては40℃以下の温度であり、下限値は2℃である。好ましい水温としては、2℃~25℃、特に5℃~20℃である。
- [0031] 最後にステップ3として、水が共存した状態の酸化マンガン Mn_3O_4 に希酸（希酸とは、塩酸、硫酸、硝酸などの酸の低濃度水溶液であり、例えば、濃度0.1M~1Mの酸水溶液である。）を加えて室温下で攪拌処理することによってラムズデライト型結晶構造を有したナノメートルサイズの二酸化マンガンを合成する。ここで、ナノメートルサイズの二酸化マンガンとは二酸化マンガンのナノ粒子のことである。ナノ粒子とは大きさが 10^{-9} ~ 10^{-7} メートルの粒子であり、例えば、粒径1~100nmの粒子を指す。本合成方法によれば、粒径の小さな二酸化マンガン粒子を合成することが可能であり、例えば粒径1~30nmの二酸化マンガン粒子、特に粒径1~15nmの二酸化マンガン粒子を合成することができる。合成した二酸化マンガんに

については、純水などで洗浄して酸を洗い流すことが考慮される。この洗浄処理によって二酸化マンガンの結晶成長を抑えることができる。

[0032] ステップ3において、水が共存した状態の Mn_3O_4 とは、例えば、ステップ2において過酸化水素水を加えて水酸化マンガンを変換した後の、酸化マンガンを含む水溶液、または、この酸化マンガンを含む水溶液から乾燥処理を施さずに酸化マンガンを分離回収した、ウェットペースト状の酸化マンガン Mn_3O_4 などである。

[0033] 以上の合成方法は、ラムズデライト型結晶構造を有する二酸化マンガン、常に水を共存させた状態で合成する、いわゆる水溶液合成方法である。この水溶液合成方法は、その製造プロセスにおいて、二酸化マンガンの前駆体である酸化マンガン乾燥処理して固体粉末にするなどの工程を経ることなく二酸化マンガン合成することができる。また、従来の電解法（上記非特許文献1）に比較してマンガニオンを含んだ廃液の発生を最小限にとどめることができる。このため、二酸化マンガンを工業的に安価に大量合成することができる。

[0034] また、本合成方法においては、ステップ3終了後、ステップ3で得られたナノメートルサイズの二酸化マンガンに、2価のマンガンを含むマンガ化合物の水溶液を添加することで二酸化マンガンの結晶成長を促すことができる。以下、この処理を結晶成長処理ともいう。二酸化マンガンに接触させる2価のマンガンを含むマンガ化合物の水溶液は、上記ステップ1で説明した水溶液であり、2価のマンガニオンを含む水溶液である。ここで、その水溶液のpHが、例えば、3未満、具体的にはpH1の様に強酸性である事が結晶成長を促す上で有効である。特に硫酸を用いた場合にはその効果が顕著である。

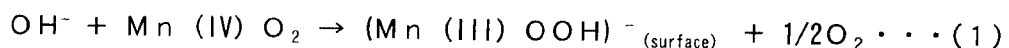
[0035] 結晶成長処理においては、二酸化マンガンに前記水溶液を添加した状態で前記水溶液を長時間（例えば、100時間を超える時間）加熱すると、R型結晶構造以外の結晶構造の酸化マンガンの混晶が結晶成長物に生じる場合がある。このため、R型二酸化マンガンの結晶成長を促すための加熱時間とし

ては、100時間以下、なかでも10～80時間、特に60時間程度とすることが好ましい。前記水溶液の加熱温度は、例えば、50℃以上、好ましくは80℃以上、より好ましくは90℃以上である。このような結晶成長処理により、ステップ3で得られた二酸化マンガン、長軸方向の長さ150nm以上、太さ20nm以上に成長させることができる。例えば長軸方向の長さの最大値が300nm程度、太さの最大値が30nm程度の二酸化マンガンを得ることができる。

[0036] 本実施形態におけるR型二酸化マンガンの結晶構造とサイズは、例えば、一般的な実験室用X線回折分析装置でX線回折パターンを分析することにより、また透過型電子顕微鏡写真から確認できる。また、各合成ステップにおけるマンガンの価数の測定に関しては、X線吸収端分析装置で吸収端を分析することで確認できる。

[0037] さらに、本発明者は、ラムズデライト型結晶構造を有したナノメートルサイズの二酸化マンガンと水中の水酸化物イオンOH⁻とを反応させて、プロトンH⁺、電子e⁻および酸素ガスO₂を生成させることを見出した。これは、下記反応式(1)によるものである。

[0038] [化1]

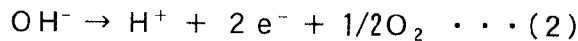


[0039] 式中の下付文字(s u r f a c e)は、ラムズデライト型結晶構造を有したナノメートルサイズの二酸化マンガンの表面の化学組成を表す。

[0040] ラムズデライト型結晶構造を有したナノメートルサイズの二酸化マンガンMn(IV)O₂の表面において水中の水酸化物イオンOH⁻が反応・分解され、これによって生じたプロトンH⁺が二酸化マンガンMn(IV)O₂の表面に吸着する。そして2つの電子e⁻の内、ひとつは二酸化マンガンを構成する表面のマンガン原子に受け取られてマンガンの価数を3価にし、もう一つの電子が二酸化マンガンの表面において界面電位を負に帯電させることで、(Mn(III)OOH)⁻_(surface)が構成される。またこの反応に伴って酸

素ガスが放出される。反応式（１）の反応を判りやすくするために、反応式（１）の両辺からマンガン酸化物を消去すると、下記反応式（２）にしたがって水中の水酸化物イオンからプロトン H^+ 、電子 e^- 、および酸素 O_2 が生成される。

[0041] [化2]



[0042] 一般に、水中の水酸化物イオンは弱酸性からアルカリ性にかけてのpH領域で濃度が高く溶存する。ラムズデライト型結晶構造を有したナノメートルサイズの二酸化マンガンを利用して水中の金などの貴金属イオンをその表面に析出回収したり、パラジウム錯イオンをその表面に吸着回収したりするなどの機能性を発揮させる際には、反応式（１）および（２）が活発に生じる弱酸性からアルカリ性にかけてのpH領域に水のpHを制御すると原理的に効果的である。このようなpH領域としては、例えば、pH4.5～10、好ましくはpH4.8～9とすることができる。pH10を超える場合には二酸化マンガン自体が溶解しはじめるため、pH10を超えるアルカリ性の水溶液への適用は好ましくない。

[0043] 以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろん以下の例によって本願発明が限定されることはない。

実施例

[0044] <実施例1>原料に塩化マンガンを用いた水溶液合成法によるR型二酸化マンガンナノ粒子の合成方法

原料に塩化マンガンを用いて、以下に記述した3つのステップを通じてR型二酸化マンガンナノ粒子を水溶液法によって合成した。原料である塩化マンガン $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ （和光純薬製試薬特級99%）26.7gをビーカー中のイオン交換純水225mLに溶解させた。

[0045] ステップ1として、この塩化マンガン溶解した水（pH4.6）に水酸化ナトリウム $NaOH$ （和光純薬製試薬特級99%）10.8gを溶解させた

イオン交換純水90 mLを加えてマグネチックスターで攪拌した。塩化マンガンはこの水酸化ナトリウムの添加によって直ちに乳白色の化合物（水酸化マンガン $Mn(OH)_2$ ）に変化した。その際のpHは約12であった。

[0046] これにステップ2として、過酸化水素水（和光純薬製30%）54 mLを徐々に滴下し、攪拌を続けると、乳白色の化合物が茶褐色の化合物に変化した。その際、反応容器であるビーカーの周りを氷水で冷やすことによって、過酸化水素水の添加による発熱を抑え、茶褐色の化合物を含んだ反応液の水温を25°C以下に保った。最終的な反応液のpHは約7.5であった。これらの操作の後、反応液中の茶褐色の化合物を0.2マイクロ・メッシュのガラスろ紙（アドバンテック（株）GS-25）と減圧ろ過器を使ってガラスろ紙上に茶褐色の化合物を回収した。ろ紙上に回収された化合物を500 mLのイオン交換純水に懸濁させて1時間、テフロン（登録商標）製のマグネチックスターで攪拌することで洗浄してサンプルAを得た。

[0047] 次にステップ3として、サンプルAを濃度0.5 Mの希塩酸1 Lに懸濁させて8時間攪拌した後、ろ過回収し、イオン交換純水500 mL中で1時間洗浄したものがサンプルBである。

[0048] さらにステップ3終了後、結晶成長処理として、濃度0.5 Mの希塩酸500 mLに塩化マンガン18 gを溶解させた溶液100 mLにこのサンプルBを適量懸濁させて、容量100 mLの有栓三角フラスコに密閉して90°Cに12時間保った。その後、三角フラスコを室温まで自然冷却し、サンプルBをろ過回収し、1 Lのイオン交換純水中で1時間攪拌洗浄した後、大気圧下110°Cで12時間乾燥することでサンプルCを得た。サンプルBの粒径は10 nm程度であり、サンプルCの粒子は長さ150 nm以上、太さ20 nm以上であった。

[0049] 図1に粉末X線回折分析装置（リガク製RINT-2000、CuK α ）を用いてその結晶構造を分析した結果を載せた。その結果、ステップ2で得られたサンプルAは酸化マンガン Mn_3O_4 であることが確認できた。ステップ3で得られたサンプルBのパターンは各ピークがブロードであり結晶構造

の同定は困難であったが、原子対相関関数 (Atomic Pair Distribution Function) 法を用いた解析結果 (S. Iikubo, H. Koyanaka, S. Shamoto, K. Takeuchi, S. Kohara, K. Kodama, C-K. Loong Local crystal structure of nano-manganese-oxide gold adsorbent, J. Physics and Chemistry of Solids, Vol. 71, pp. 1603-1608 (2010)) から、サンプルBがラムズデライト型の結晶構造を有した二酸化マンガンであることが確認できた。

- [0050] つぎに、ステップ3の終了後、希塩酸中で90°Cに保つことで得られたサンプルCのパターンが図1の横軸上に示したR型の結晶構造ピークと一致したことから、本水溶液合成法によってラムズデライト型の結晶構造を有した二酸化マンガンが得られていることを証明できた。
- [0051] また、図2にサンプルBの透過型電子顕微鏡写真を示し、図3にサンプルCの透過型電子顕微鏡写真を示した。図2からサンプルBの粒径が10nm程度であることが確認でき、図3からサンプルCの粒子は長さ150nm以上、太さ20nm以上であることが確認できる。
- [0052] 上記のステップ2において、水温を25°C以下に制御せずに30°C以上で合成を続けた場合、図4中の上部のパターンに示すように、*マークで示した別種の酸化マンガンの混在を示すピークがMn₃O₄のピークに混じって現れた。水温を25°C以下に制御した場合(図4中の下部のパターン)にはMn₃O₄のピークだけが観察され、次のステップ3で得られるラムズデライト型二酸化マンガンの純度に対して悪影響を及ぼさない。
- [0053] また、図5には、合成ステップ3の終了後の結晶成長処理において、加熱時間が最終的に得られるラムズデライト型二酸化マンガンの結晶成長と純度に与える影響を示した。同図は、上記した結晶成長処理において希塩酸を90°Cに12時間保つ代わりに、希塩酸を90°Cに4時間、16時間、24時間、40時間加熱して得られたX線回折パターンである。加熱時間が長くな

るに従って結晶成長する。16時間、24時間、40時間加熱した場合、図1のサンプルCと比較して若干の結晶成長をしていることが、X線回折パターンの各ピーク強度とピークのシャープさなどから見て取れた。ただし、図6に示すように、結晶成長処理において希塩酸を使って130時間90℃で加熱した場合（図中、最上部のパターン）には24°から31°の間にラムズデライト型には存在しないピークがみられた。このように100時間を超える時間の加熱処理は最終的に得られるラムズデライト型二酸化マンガンの純度に対して悪影響を及ぼすことが判った。なお、図6には、結晶成長処理において希塩酸を使って64時間90℃で加熱した場合、水を用いて130時間および64時間90℃で加熱した場合のX線回折パターンについても示した。図5および図6の結果から、本条件下では結晶成長を促すための最適な加熱時間は100時間未満である。

<実施例2>原料に硫酸マンガンを用いた水溶液合成法によるR型二酸化マンガンのナノ粒子の合成方法

実施例1の実験において、原料として塩化マンガンの代わりに硫酸マンガン $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ （和光純薬製試薬特級99%）32.51gをビーカー中のイオン交換純水225mLに溶解させた。その後、各ステップにおける処理および試薬の添加量は実施例1と同様とした。ただし、ステップ3における酸処理時には濃度0.25Mの希硫酸を用いた。最後に、ステップ3終了後に得られた化合物を濾過回収し、有栓メスフラスコ3つに1.6gずつとり、マンガンイオン濃度0.1wt%で硫酸マンガン溶解させたイオン交換純水100mLに懸濁させ、その状態を90℃、48時間保つことで結晶成長を促進させた。その際、各有栓メスフラスコの懸濁液のpHをそれぞれ5.2、3、および1に調整した。この調整には硫酸を用いた。その後、室温まで自然冷却し、次いで、化合物を濾過回収してX線回折パターンを計測した。図7にその結果を示した。

[0054] 図7から、pHを1に調整して得られた化合物は、pH5.2や3に調整して得られた化合物と比較して回折角が24°～32°付近にかけてR型以

外の他の結晶構造の混晶によるものと考えられるブロードなピークが発生しないことを確認した。このことから、ラムズデライト型二酸化マンガンの結晶成長は硫酸を用いた場合にはpH 1の様な強酸性のマンガンイオン水溶液中で加熱することが有効である事が判った。

[0055] なお、本実施例でpHを1に調整して得られた化合物の粒径は1~30nmであった。

<実施例3>ラムズデライト型二酸化マンガンのナノ粒子が有する水との反応性、および機能性発現のための最適条件の確認

図8にラムズデライト型二酸化マンガナノ粒子のpHの変化に対する界面電位（ゼータ電位）変化を顕微鏡電気泳動法で計測した結果を載せた。実験では、 $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の KNO_3 溶液中でラムズデライト型二酸化マンガナノ粒子を2分間超音波分散させ、5分間静置後に上水の懸濁液を採取し、さらに $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の KNO_3 溶液で希釈して実験溶液とした。pHの調整には塩酸および水酸化ナトリウム水溶液を用いた。

[0056] 図8からpH4.8以上のpH領域ではラムズデライト型二酸化マンガナノ粒子の表面はマイナスに帯電する性質を有していることが判った。これは、ラムズデライト型二酸化マンガンのナノ粒子の表面における上記の水酸化物イオンを分解してプロトンと電子および酸素ガスをつくる触媒反応がpH4.8以上の領域で活発になって水中の OH^- 濃度の増加に伴って負の電子チャージが増加する。結果として、アルカリ性の水中に浸されたラムズデライト型二酸化マンガナノ粒子の表面の界面電位のマイナスにチャージが増加して行くことを示していると考えられる。

[0057] 図9(a)には、pHを6に保った水酸化パラジウム水溶液（パラジウム濃度2000ppm）200mL中にラムズデライト型二酸化マンガンのナノ粒子を添加することによって、前記ナノ粒子の表面に水酸化パラジウムが金属パラジウムとして析出した状態の透過型電子顕微鏡写真を載せた。析出したパラジウムが水酸化パラジウムの2価ではなく、金属パラジウムの0価であることはX線光電子分光法で確認した。金属パラジウムとして計測され

た結合エネルギーの測定結果を図9（b）に示した。

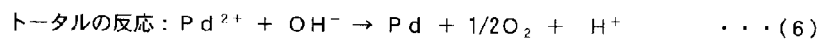
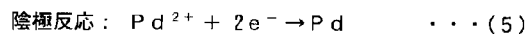
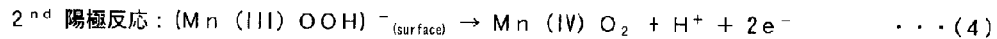
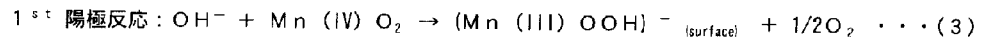
[0058] 図10にはX線吸収端分析法によって、実験で使用したラムズデライト型二酸化マンガンナノ粒子のマンガンの価数変化を示した。図中、（a）群の中でpH6のイオン交換純水中に2日間浸されていたラムズデライト型二酸化マンガンのナノ粒子（RMO）には3価のマンガンが含まれていることを示す1 eV程度の吸収端のシフトが観察された。これはマンガン3価の標準物質として計測した酸化マンガンである Mn_2O_3 側にシフトしていることからいえる。しかしながら、pH3のイオン交換純水中に2日間浸されていたラムズデライト型二酸化マンガンのナノ粒子には3価のマンガンが検出されず、マンガン4価の標準物質として計測した乾燥したラムズデライト型二酸化マンガンナノ粒子と同様な吸収端を示しており、pH3の水との接触ではマンガンの価数変化を引き起こす電子の発生は検出されていない。したがって、同結果は、上記化学式（1）に示した機能性を発現するための反応はpH4.8以上で生じることを裏付けている。

[0059] また、（b）群の中では、図9（a）に示したパラジウム金属を析出した後のラムズデライト型二酸化マンガンのナノ粒子のマンガンは4価であり、水酸化パラジウム中のパラジウムイオン Pd^{2+} を還元するために電子を放出した結果、4価に戻っていることが判った。その際、水酸化パラジウム水溶液中で湿潤している状態（図中▽のプロット）でもマンガンの価数は乾燥したラムズデライト型二酸化マンガンのナノ粒子と一致する4価の吸収端を示している。したがって、パラジウムイオンが金属へ還元・析出した反応が、ラムズデライト型二酸化マンガンのナノ粒子を添加した水酸化パラジウム水溶液中で生じたことを示しており、パラジウム水溶液に浸したラムズデライト型二酸化マンガンのナノ粒子の表面に付着したパラジウムイオンが単に乾燥処理の効果によって還元・析出したものではないことを示している。さらに、この様なパラジウムの金属析出は暗所におかれた実験系でも生じる事から、ラムズデライト型二酸化マンガンのナノ粒子の光触媒効果は関与していないことも判った。

- [0060] pHを4.8以上9以下に保持した塩化金水溶液中にラムズデライト型二酸化マンガンのナノ粒子を添加した場合でも、同様な析出性が確認された。
- [0061] また、図11には、アルミホイルで遮光した密閉容器中で、1 mLの同位体水 $H_2^{18}O$ （ケンブリッジ・アイソトープ製99.7%）中に0.05 gの乾燥したラムズデライト型二酸化マンガンナノ粒子を懸濁させた際に、同位体水の水酸化物イオン起源の酸素ガスである $^{18}O_2$ が検出され、時間の経過と共にその濃度が増加して行く様子を示した。測定には、ガスクロマトグラフ質量分析装置を用いた。また、実験に用いた同位体水 $H_2^{18}O$ は希塩酸の添加によって初期pHを3に調整した。この初期pHは乾燥したラムズデライト型二酸化マンガンナノ粒子を懸濁させた直後にpH6に上昇し、実験終了時の215時間経過時までpH6を維持した。また、1 mLの同位体水 $H_2^{18}O$ は、密閉して実験を開始する前にヘリウムガス He （99.99%）を3分間バブリングして、同位体水中に溶存する可能性のある $^{18}O_2$ をパージ除去した。図11の全てのプロットデータからは空気中に含まれるアルゴンの同位体 ^{36}Ar が実験時に密閉容器中にリークしている可能性を除去するため、密閉容器中の ^{40}Ar の濃度を同時に計測する事で天然の同位体比から ^{36}Ar のリーク量を求め、図中全ての $^{18}O_2$ の計測値から予め ^{36}Ar の濃度を差し引いた。これは計測にガスクロマトグラフ質量分析装置を用いているため $^{18}O_2$ と同じ質量数を有する ^{36}Ar が誤差となるためである。
- [0062] 図12にはラムズデライト型二酸化マンガンのナノ粒子0.2 gを90 mLのイオン交換純水に懸濁させた際に、初期のpHに応じて懸濁後のpH変化が異なる様子を示した。ただし、初期pHが1の場合には、pHの変化を明確にするためにラムズデライト型二酸化マンガンナノ粒子2 gを90 mLのイオン交換純水に懸濁させた。図では、酸性の水中ではラムズデライト型二酸化マンガンナノ粒子表面に水中のプロトン H^+ が吸着してpHが上昇した結果、図8の界面電位の測定結果が示すようにラムズデライト型二酸化マンガンのナノ粒子の表面が正に帯電し、アルカリ性の中では OH^- が分解されて負に帯電しpHは低下することを示している。

[0063] 以上の図 8 から図 12 において示した結果は、全て上記の反応式 (1) および (2) を支持するものであり、例えば図 8 に示したパラジウムの析出反応は以下の反応式の様に合理的に説明できる。

[0064] [化3]



[0065] 式中の下付文字 (s u r f a c e) は、ラムズデライト型結晶構造を有したナノサイズの二酸化マンガンの表面の化学組成を表す。

これらの反応に関するギブスの自由エネルギーは $\Delta G = -38.64 \text{ KJ m} \circ 1^{-1}$ と計算されるため、この反応はラムズデライト型二酸化マンガンのナノ粒子を触媒として進行すると言える。

請求の範囲

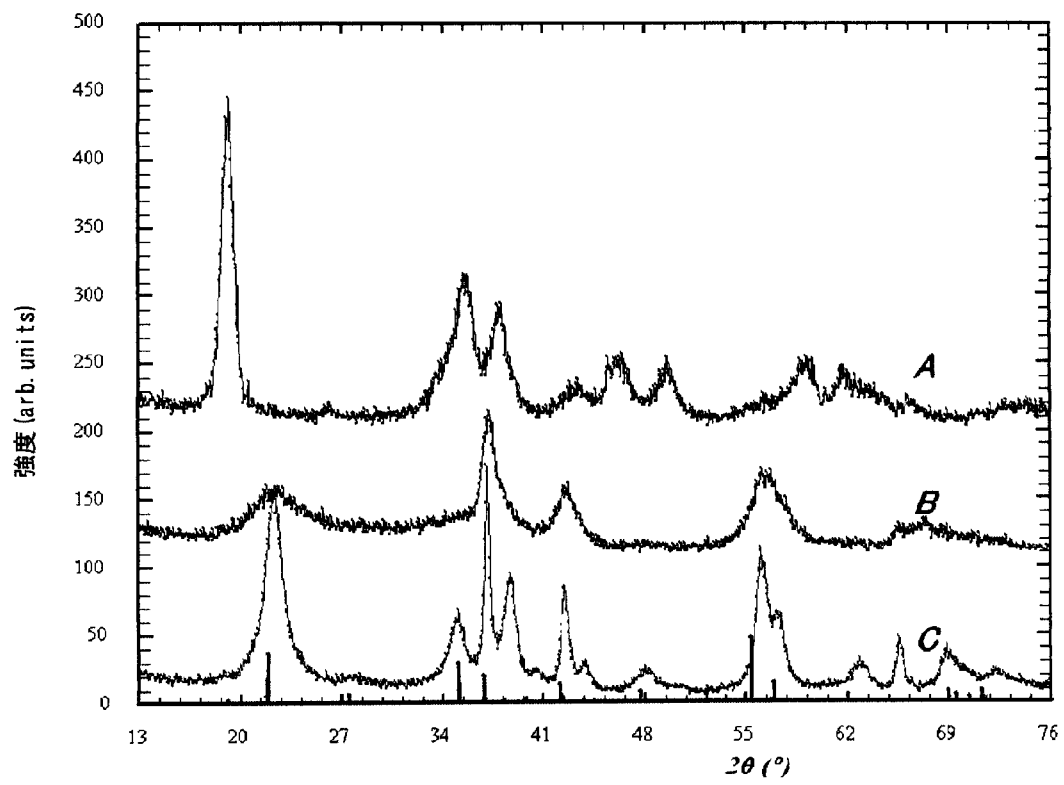
- [請求項1] 2価のマンガンを含むマンガン化合物の水溶液にアルカリ試薬を添加して水酸化マンガンを析出させるステップ1と、前記水溶液の水温を室温に保ちながら過酸化水素水を添加して前記水酸化マンガン酸化マンガンに変換するステップ2と、水が共存した状態で前記酸化マンガンに希酸を加えてラムズデライト型結晶構造を有したナノメートルサイズの二酸化マンガンを得るステップ3とから成る、一連の湿式多段酸化プロセスを特徴とする二酸化マンガンの合成方法。
- [請求項2] 2価のマンガンを含むマンガン化合物が、塩化マンガンまたは硫酸マンガンであることを特徴とする請求項1に記載の二酸化マンガンの合成方法。
- [請求項3] 請求項1または2のステップ3終了後、前記ナノメートルサイズの二酸化マンガンに、2価のマンガンを含むマンガン化合物の水溶液を添加して加温することを特徴とする二酸化マンガンの合成方法。
- [請求項4] 2価のマンガンを含むマンガン化合物の水溶液の液性が、酸性であることを特徴とする請求項3に記載の二酸化マンガンの合成方法。
- [請求項5] 2価のマンガンを含むマンガン化合物が、塩化マンガンまたは硫酸マンガンであることを特徴とする請求項3または4に記載の二酸化マンガンの合成方法。
- [請求項6] 請求項1または2の合成方法によって合成された二酸化マンガンであって、ラムズデライト型結晶構造を有し、粒径1～15nmのナノ粒子であることを特徴とする二酸化マンガン。
- [請求項7] 請求項3から5のいずれかの合成方法によって合成された二酸化マンガンであって、ラムズデライト型結晶構造を有し、長さが150nm以上、太さが20nm以上の粒子であることを特徴とする二酸化マンガン。
- [請求項8] ラムズデライト型結晶構造を有したナノメートルサイズの二酸化マンガンに、2価のマンガンを含むマンガン化合物の水溶液を添加して

加温することにより、前記二酸化マンガンを経晶成長させることを特徴とするラムズデライト型結晶構造を有した二酸化マンガンの結晶成長方法。

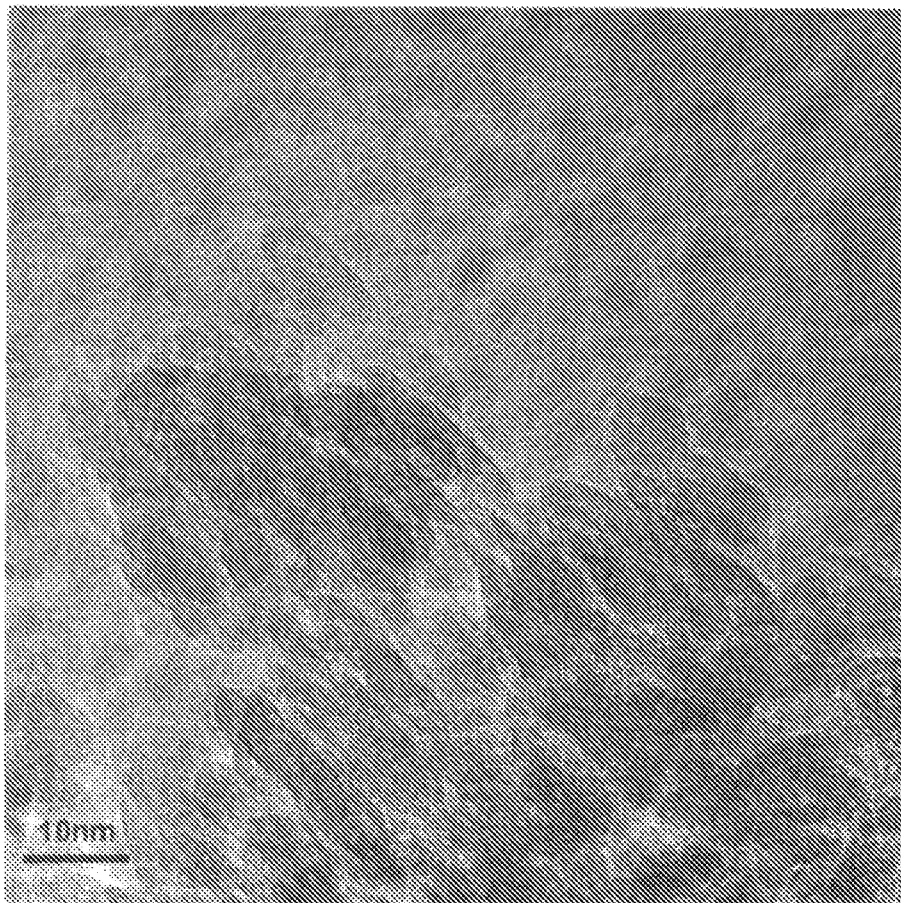
- [請求項9] 2価のマンガンを含むマンガン化合物の水溶液の液性が、酸性であることを特徴とする請求項8に記載のラムズデライト型結晶構造を有した二酸化マンガンの結晶成長方法。
- [請求項10] 2価のマンガンを含むマンガン化合物が、塩化マンガンまたは硫酸マンガンであることを特徴とする請求項8または9に記載のラムズデライト型結晶構造を有した二酸化マンガンの結晶成長方法。
- [請求項11] ラムズデライト型結晶構造を有したナノメートルサイズの二酸化マンガン在水中に配することにより、水中に含まれる水酸化物イオンからプロトンを生成することを特徴とする水酸化物イオン起源のプロトン生成方法。
- [請求項12] 水のpHが4.5～10の範囲であることを特徴とする請求項11に記載の水酸化物イオン起源のプロトン生成方法。
- [請求項13] ラムズデライト型結晶構造を有したナノメートルサイズの二酸化マンガン在水中に配することにより、水中に含まれる水酸化物イオン起源の電子を当該二酸化マンガン表面にチャージさせることを特徴とする水酸化物イオン起源の電子のチャージ方法。
- [請求項14] 水のpHが4.5～10の範囲であることを特徴とする請求項13に記載の水酸化物イオン起源の電子のチャージ方法。
- [請求項15] ラムズデライト型結晶構造を有したナノメートルサイズの二酸化マンガン在水中に配することにより、水中に含まれる水酸化物イオンから酸素ガスを生成することを特徴とする水酸化物イオン起源の酸素の生成方法。
- [請求項16] 水のpHが4.5～10の範囲であることを特徴とする請求項15に記載の水酸化物イオン起源の酸素の生成方法。
- [請求項17] 水溶液中の貴金属イオンを、ラムズデライト型結晶構造を有したナ

ノメートルサイズの二酸化マンガンの表面に金属として析出させて前記水溶液から貴金属イオンを回収する方法であって、前記水溶液のpHを4.5～10に調整することにより前記貴金属イオンを前記二酸化マンガンの表面に析出させることを特徴とする水中からの貴金属イオンの回収方法。

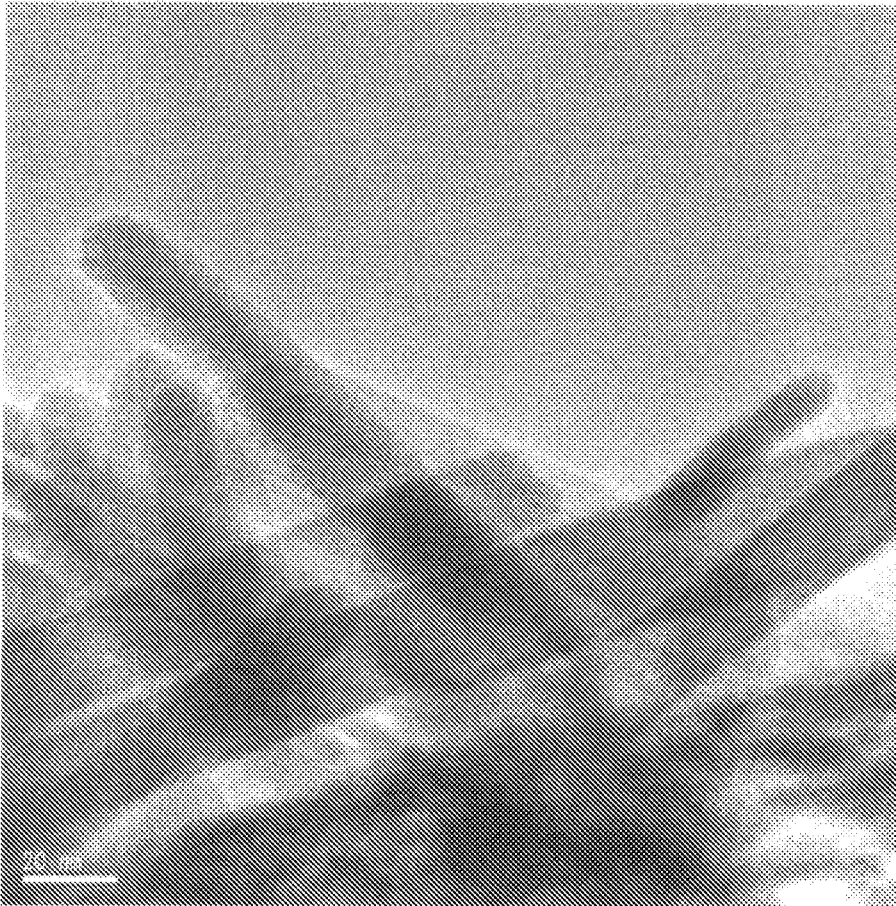
[図1]



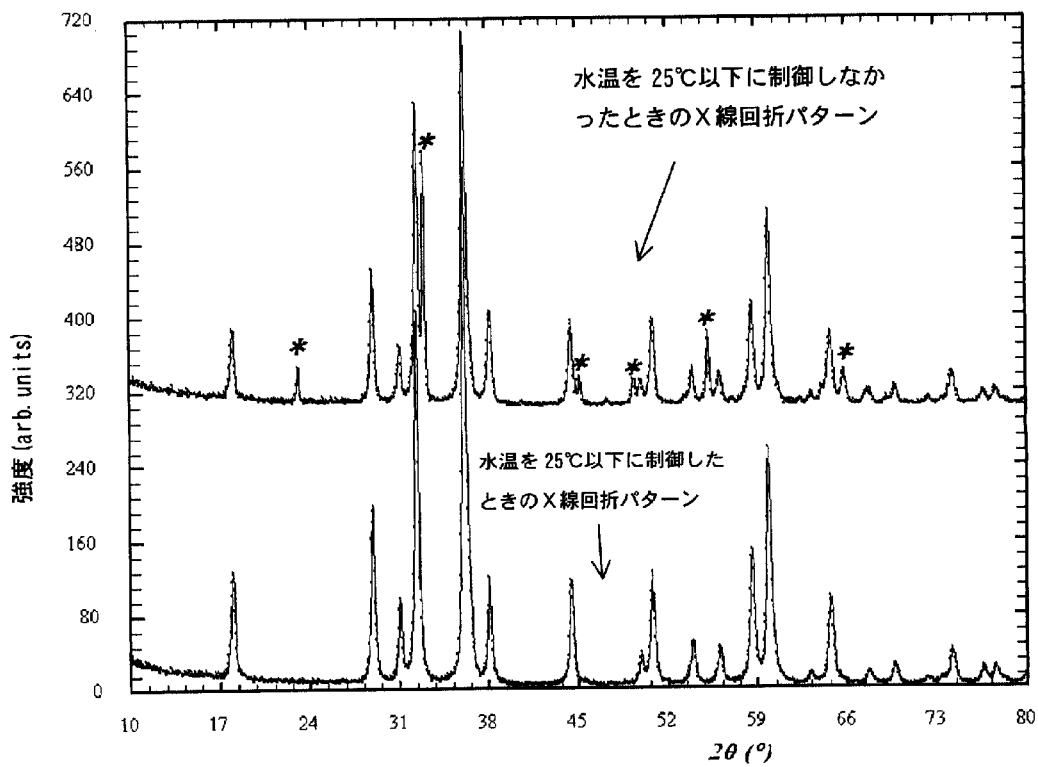
[図2]



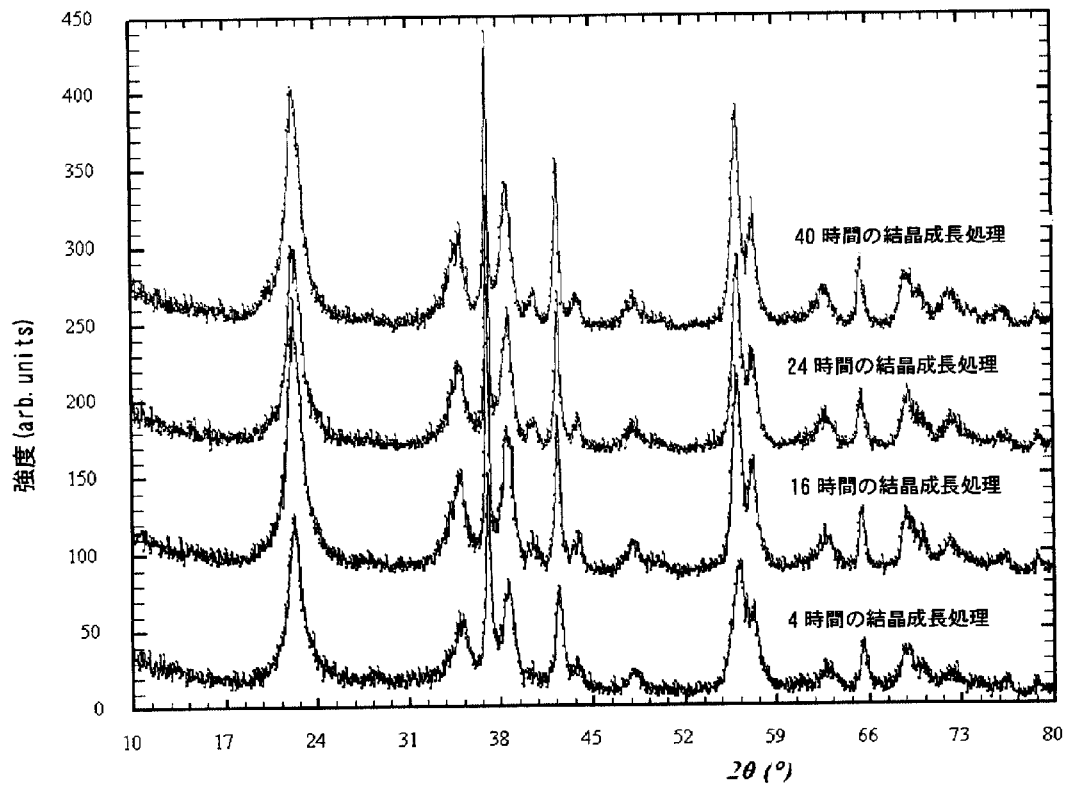
[図3]



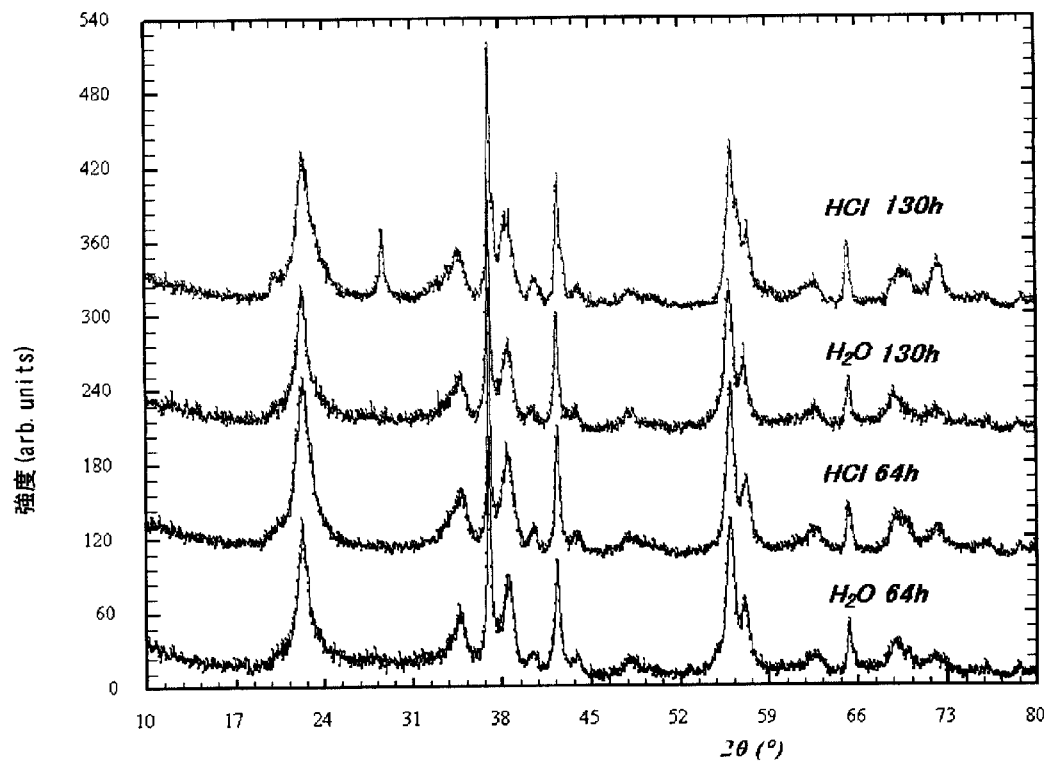
[図4]



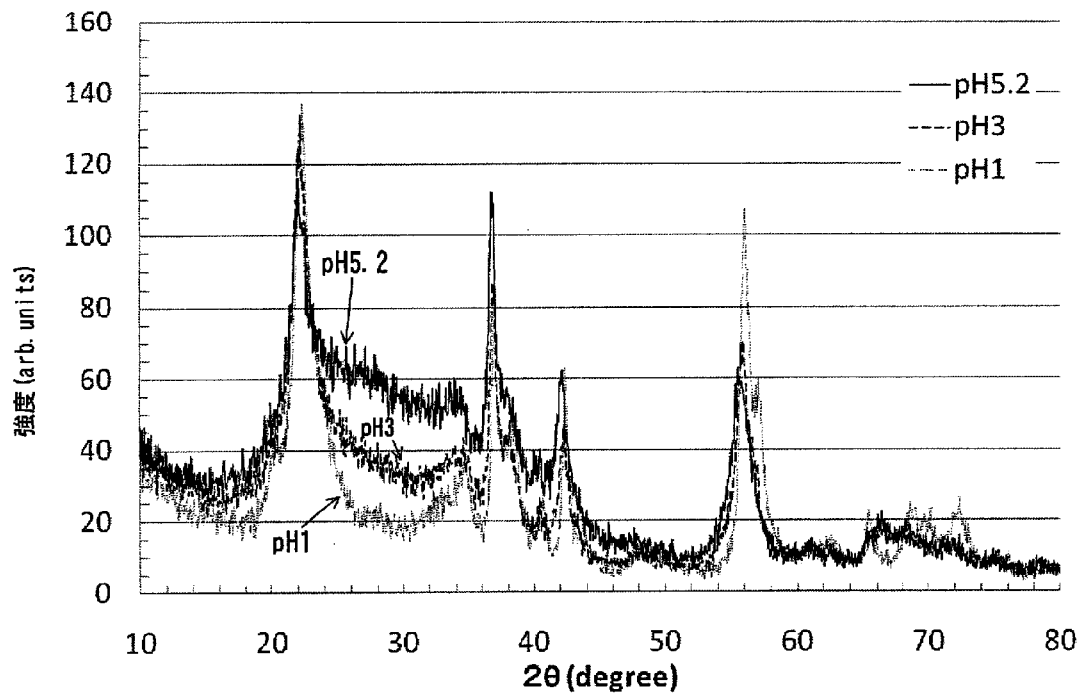
[図5]



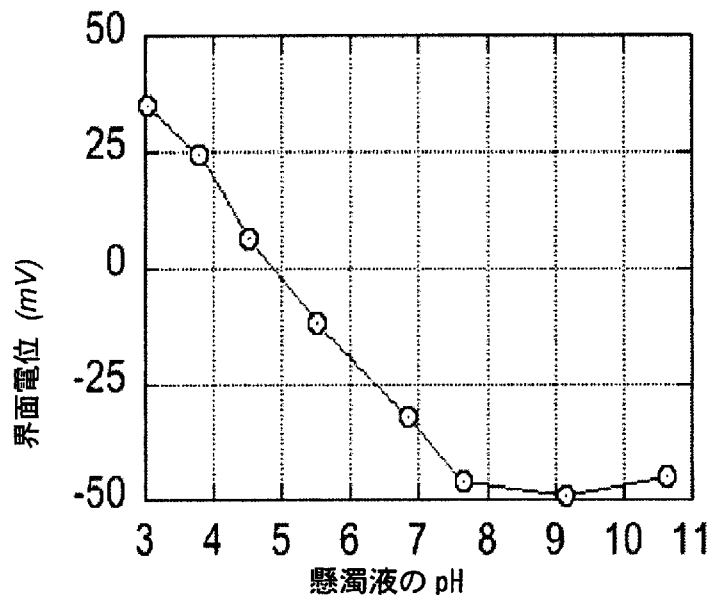
[図6]



[図7]

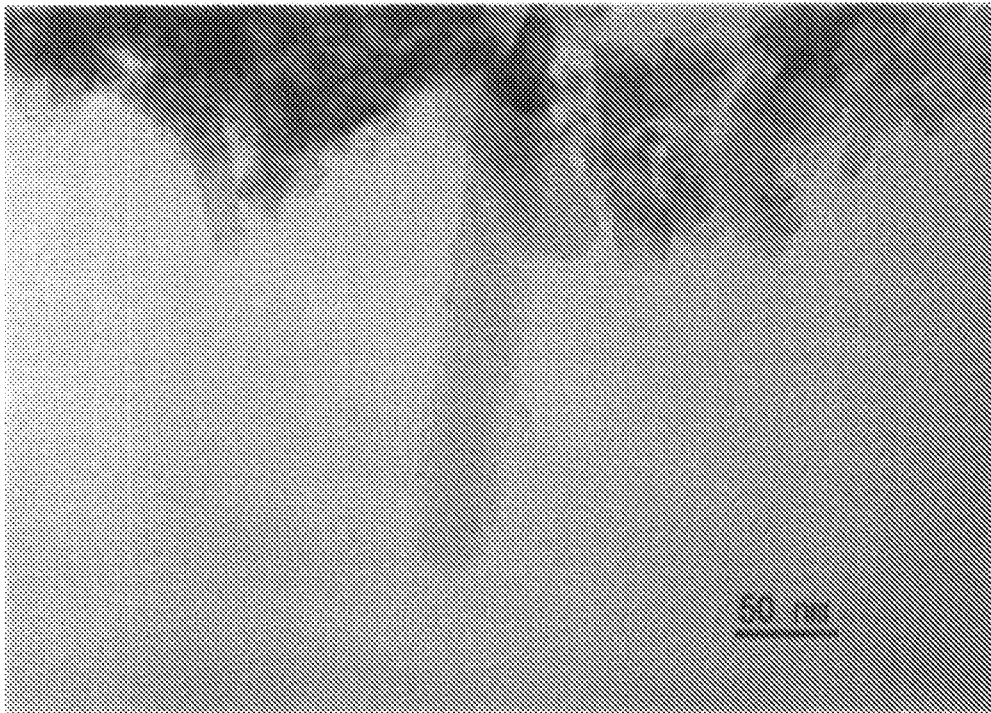


[図8]

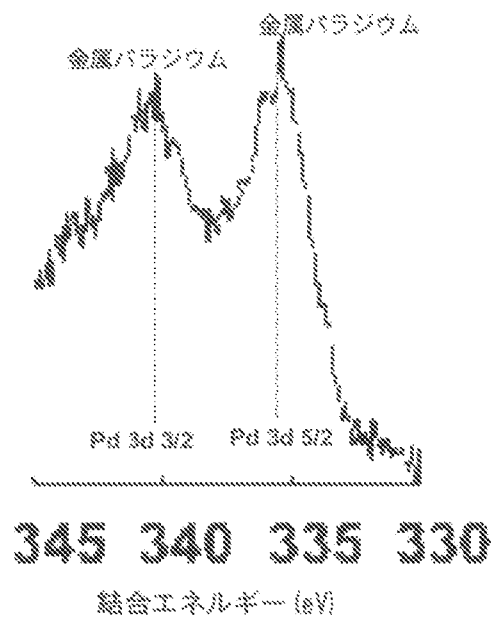


[図9]

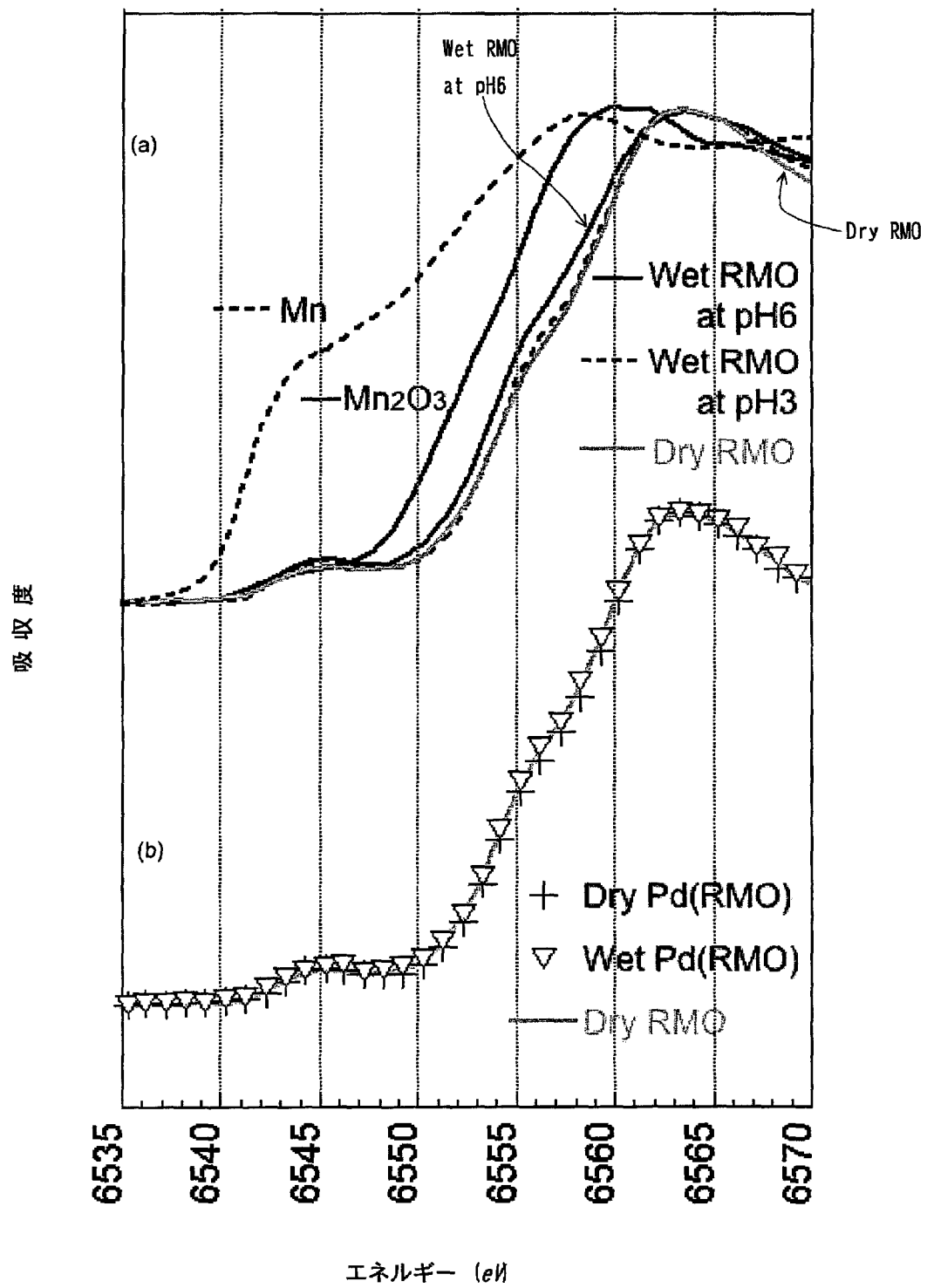
(a)



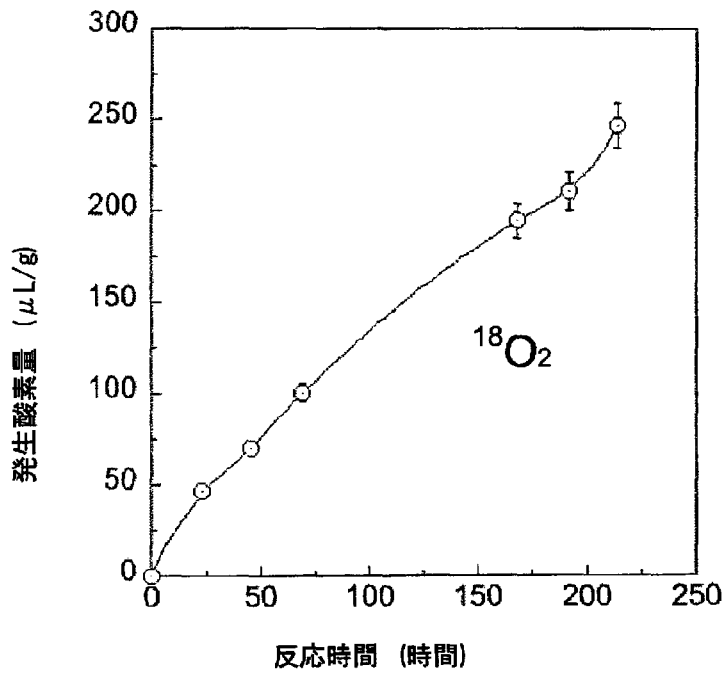
(b)



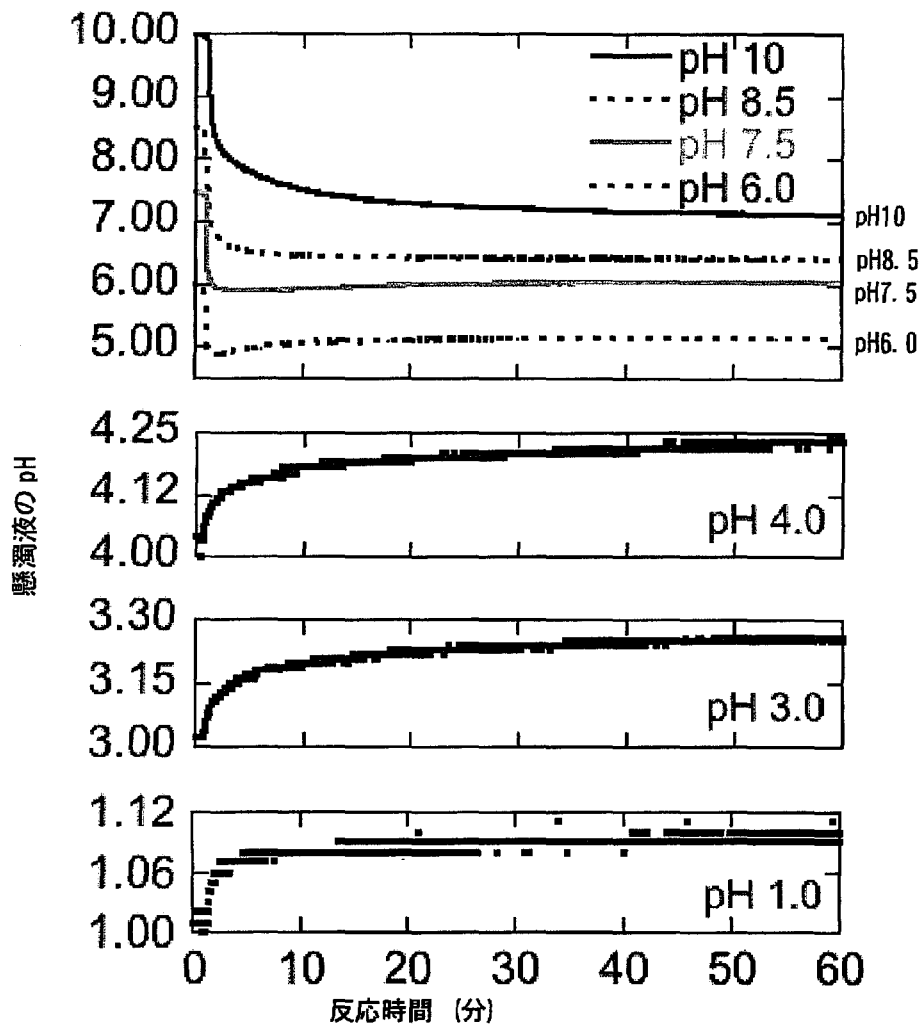
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057471

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G45/02 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G45/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-200609 A (Kyoto University), 04 September 2008 (04.09.2008), claims; paragraphs [0021], [0053]; fig. 1 (Family: none)	6 1-5, 7-17
X A A	JP 2007-090342 A (Hideki KOYANAKA), 12 April 2007 (12.04.2007), claims; paragraph [0021]; examples 2, 3 (Family: none)	7, 11-14, 17 1-6, 8-10, 15, 16
X A A	JP 2007-238424 A (Hideki KOYANAKA), 20 September 2007 (20.09.2007), claims; paragraphs [0063], [0080], [0081]; fig. 7 to 10 & WO 2008/023597 A1	7, 11-14, 17 1-6, 8-10, 15, 16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 June, 2011 (08.06.11)

Date of mailing of the international search report
28 June, 2011 (28.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057471

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-106924 A (Hideki KOYANAKA), 21 May 2009 (21.05.2009), claims; paragraphs [0068], [0071]; fig. 9 & US 2010/0196746 A & EP 2140934 A1 & WO 2008/123256 A1	7, 11-16 1-6, 8-10, 17
X A	Masahiko TSUJIMOTO et al., "R-gata Nisanka Manganese ni yoru Mizu no Sanka Bunkai Hanno o Mochiita Shitsuon Sadogata Nenryo Denchi", Abstracts, the 48th Battery Symposium in Japan, 13 November 2007 (13.11.2007), pages 596 to 597	11-16 1-10, 17
A	JP 2009-289616 A (Toyota Motor Corp.), 10 December 2009 (10.12.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G45/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G45/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2008-200609 A (国立大学法人京都大学) 2008.09.04 特許請求の範囲、【0021】、【0053】、【図 1】 (ファミリーなし)	6 1-5, 7-17
X A A	JP 2007-090342 A (古屋伸秀樹) 2007.04.12 特許請求の範囲、【0021】、実施例 2, 3 (ファミリーなし)	7, 11-14, 17 1-6, 8-10, 15, 16

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.06.2011

国際調査報告の発送日

28.06.2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

壺内 信吾

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

3773

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A A	JP 2007-238424 A (古屋仲秀樹) 2007.09.20 特許請求の範囲、【0063】、【0080】、【0081】、【図 7】 - 【図 10】 & WO 2008/023597 A1	7, 11-14, 17 1-6, 8-10, 15, 16
X A	JP 2009-106924 A (古屋仲秀樹) 2009.05.21 特許請求の範囲、【0068】、【0071】、【図 9】 & US 2010/0196746 A & EP 2140934 A1 & WO 2008/123256 A1	7, 11-16 1-6, 8-10, 17
X A	辻本将彦他, R型二酸化マンガンによる水の酸化分解反応を用いた 室温作動型燃料電池, 第 48 回電池討論会講演要旨集, 2007.11.13, 第 596 頁～第 597 頁	11-16 1-10, 17
A	JP 2009-289616 A (トヨタ自動車株式会社) 2009.12.10 全文、全図 (ファミリーなし)	1-17