

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550180

研究課題名(和文) 光機能分子をインターカレートしたマンガン酸化物ナノ多層構造の電気化学形成

研究課題名(英文) Electrochemical Formation of Nanomultilayer Structures of Manganese Oxides Intercalated with Photofunctional Molecules

研究代表者

中山 雅晴 (NAKAYAMA MASAHARU)

山口大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：70274181

研究成果の概要(和文)：光機能分子であるポルフィリン，ルテニウムビピリジン錯体，電子移動メディエーターであるメチルビオロゲン，あるいは大きな疎水部をもつカチオン性界面活性剤分子をインターカレートした層状マンガン酸化物の電気化学合成に成功した。光機能分子をインターカレートした Mn 酸化物の光照射下での電気化学応答において顕著な光電流は検出されなかった。一方，層間の界面活性剤分子は層間に有機相を形成し，ヒドロキノン酸化の反応場として機能した。

研究成果の概要(英文)：We successfully electrodeposited layered manganese oxides intercalated with photofunctional molecules (porphyrin, ruthenium bipyridine complex), electron transfer mediator (methyl viologen), and cationic surfactants with large hydrophobic moiety. Photo irradiation to the layered manganese oxide films with photofunctional molecules did not cause a significant photocurrent. On the other hand, cationic surfactants form an organic phase which functioned as a reaction field toward catalytic oxidation of hydroquinone.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2008年度 | 1,900,000 | 570,000   | 2,470,000 |
| 2009年度 | 1,200,000 | 360,000   | 1,560,000 |
| 2010年度 | 800,000   | 240,000   | 1,040,000 |
| 年度     | 0         | 0         | 0         |
| 年度     | 0         | 0         | 0         |
| 総計     | 3,900,000 | 1,170,000 | 5,070,000 |

研究分野：無機化学，電気化学，分析化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：層状マンガン酸化物，ポルフィリン，ルテニウムビピリジン，メチルビオロゲン，界面活性剤，電析，光電子移動，反応場

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 化石燃料に頼らないクリーンエネルギー供給技術の重要性が高まっている。太陽光を電気エネルギーに変換する太陽電池はその一つである。シリコン太陽電池は既に市販されているが，製造コストの限界から，政府は2001年に新たなテーマ「革新的次世代太陽光発電システムの開発」を設定した。空あるいは充填されたd軌道をもつ酸化チタンお

よび酸化亜鉛はバンドギャップに相当する紫外光吸収によって電荷分離を生じる半導体である。Mn酸化物のd軌道は部分的に充填されており，d-d遷移によって可視光を吸収するが，バルクのMn酸化物の励起電子は直ちに正孔と再結合するため光電流の発生には至らない。

(2) 申請者の提案した有機カチオン/Mn酸化

物バイレイヤーからなる多層構造の電気化学形成プロセスは、ホスト形成( $\text{MnO}_2$ )とゲストイオン( $\text{A}^+$ )の取り込みが同時に進行するため( $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + x\text{A}^+ \rightarrow \text{A}_x\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}_{1-x}\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + (2-x)\text{e}^-$ )、電荷分布や格子マッチングの必要がなく、汎用性が高い。層間距離はゲストイオンサイズ、積層数(膜厚)は通過電流量によって制御できる。しかし、多くの場合、電析時の層間イオンは支持電解質イオンによって交換され、層間を電気化学反応における“場”として活用するには至っていない。

## 2. 研究の目的

(1) 光機能分子であるポルフィリン、ルテニウムピリジン錯体、電子移動メディエーターであるメチルビオロゲン、あるいは大きな疎水部をもつカチオン性界面活性剤分子をインターカレートした層状 Mn 酸化物を電気化学的に合成する。

(2) 光機能分子をインターカレートした層状 Mn 酸化物フィルムを電極上に作製し、光照射下での電気化学応答を調べることで光電子移動の発現とその高効率化を目指す。

(3) Mn 酸化物層間に分子サイズの有機相を形成し、微小空間での選択的かつ高効率化学反応を実現する。

## 3. 研究の方法

(1) 5, 10, 15, 20-テトラキス(1-メチル-4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィリン(以後 TMPyP と略記)、ルテニウムトリス(ピリジン)錯体( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ )、メチルビオロゲン( $\text{MV}^{2+}$ )あるいは界面活性剤セチルトリメチルアンモニウム(C16)を含む硫酸マンガ水溶液を調製した。この溶液に基板電極(白金、透明ガラス電極など)を浸漬し、+1.0 V(vs 銀/塩化銀電極)で定電位電解した。

(2) 電極上に形成された膜のモルフォロジー、結晶構造、表面結合状態を走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、X線回折(XRD)、X線光電子分光(XPS)、赤外分光(IR)法により調べた。膜の電気化学特性はサイクリックボルタンメトリー(CV)により調べた。

(3) TMPyP あるいは  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  をインターカレートした層状 Mn 酸化物の光照射下での電流応答を追跡した。一方、C16 カチオンをインターカレートした層状 Mn 酸化物電極を用いてヒドロキノン酸化を行い、*in situ* 紫外可視(UV-vis)分光法により反応の進行を追跡した。

## 4. 研究成果

### 主な成果

(1) 光機能分子、電子メディエーター、スペーサーをインターカレートした層状 Mn 酸化物の合成

図1は TMPyP(a)、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (b)、 $\text{MV}^{2+}$ (c)、C16(d)存在下で  $\text{Mn}^{2+}$  イオンを+1.0 V でアノード酸化することにより電析した膜の XRD パターンである。いずれも層構造に特有な等間隔のピークが現れており、 $00l(l = 1, 2, 3 \dots 7)$  に帰属される。以上より、いずれのカチオンを共存させた場合でも層状 Mn 酸化物が電極上で形成されることが明らかになった。

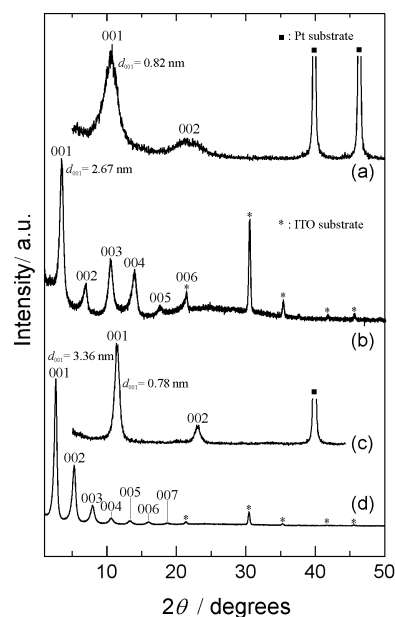


図1. TMPyP(a)、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (b)、 $\text{MV}^{2+}$ (c)、C16(d)を含む  $\text{MnSO}_4$  水溶液から+1.0 V で析出した膜の XRD パターン。

ブラッグ式より各生成物の層間距離( $=d_{001}$ )は 0.82 nm (a)、2.67 nm (b)、0.78 nm (c)、3.36 nm (d)と見積もられた。Mn 酸化物ナノシート1枚の結晶学的厚み(0.45 nm)とそれぞれの分子サイズを考慮すると各分子はモノレイヤーとして層間に收容されていることが分かった。

図2は  $\text{MV}^{2+}$ (a)あるいはC16(b)をインターカレートした Mn 酸化物膜の断面 TEM 写真である。図中の等間隔の縞模様は 001 面に対応し、暗部は Mn 酸化物シート、明部は集積したゲスト分子による。写真で見られる面間隔は XRD から求められた層間距離とほぼ一致している。

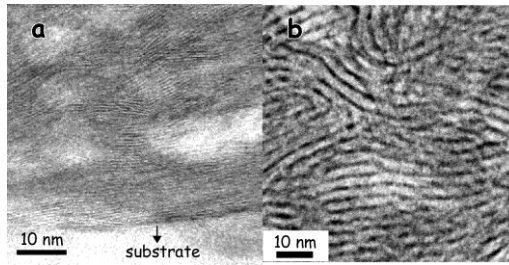


図 2.  $MV^{2+}$  (a) と CTA (b) を含む  $MnSO_4$  水溶液から +1.0 V で析出した膜の断面 TEM 写真。

(2) 層状 Mn 酸化物の電気化学応答に与える光照射の影響

光機能分子である TMPyP をインターカレートした層状 Mn 酸化物に 420 nm の可視光を 1h 照射し、その前後でサイクリックボルタンメトリーを行った(図 3)。

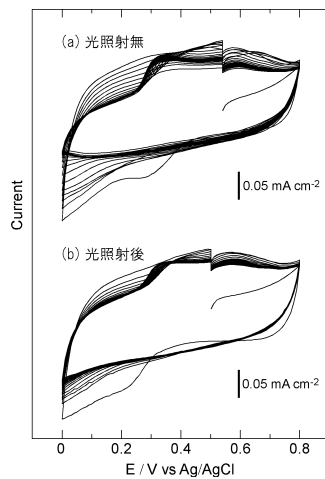


図 3. TMPyP をインターカレートした層状 Mn 酸化物薄膜電極の暗所 (a) あるいは光照射下 (b) での CV. 電解液, 0.1 M  $LiClO_4$ . 掃引速度, 10 mV/s.

この複合膜は UV-vis スペクトルにおいて 420 nm に吸収を示す。観察された電流は Mn 酸化物シート内の  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  の酸化還元によるが、光照射後の方が電流が大きく、TMPyP の励起が Mn 酸化物の電子状態に影響を与えることが示唆された。しかしながら、照射中の CV において顕著な光電流は見られなかった。

同様に、電子移動メディエーターとして機能する  $MV^{2+}$  をインターカレートした層状 Mn 酸化物の電流応答を光照射前後で調べた(図 4)。光照射により CV の形状が異なることが分かる。これは、可視光励起した Mn 酸化物の電子が電子受容体である  $MV^{2+}$  に移動したことが影響していると考えられる。しかし、照射中の CV において顕著な光電流は観察されなかった。

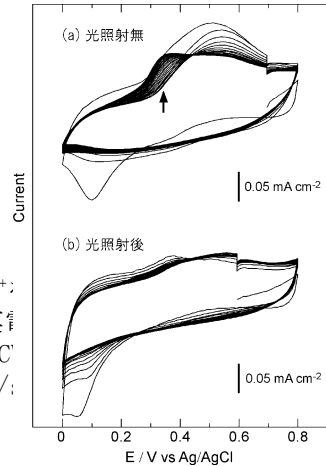


図 4.  $MV^{2+}$  酸化物薄膜電極 (a) 及び CTA を含む Mn 酸化物薄膜電極 (b) での CV. 電解液, 0.1 M  $LiClO_4$ . 掃引速度, 10 mV/s.

(3) 層間での電気化学反応

層間にインターカレートした C16 カチオンは支持電解質 ( $Na_2SO_4$ ) 中で酸化しても脱インターカレートせず層構造が維持されることが分かった(図 5)。これは、界面活性剤分子が個々のイオンではなく、疎水部の相互作用によって“集合体”としてふるまうという性質に起因している。つまり、図 5 に示すように陽分極による Mn 酸化物シートの負電荷の減少は C16 の放出ではなく、電解質アニオン ( $SO_4^{2-}$ ) の挿入によって補償される。陰分極では  $Na^+$  の挿入と同時にすべての C16 と  $SO_4^{2-}$  が放出された。 $Na^+$  イオンは Mn の酸化還元時 ( $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ ) の電荷補償イオンとして働く。

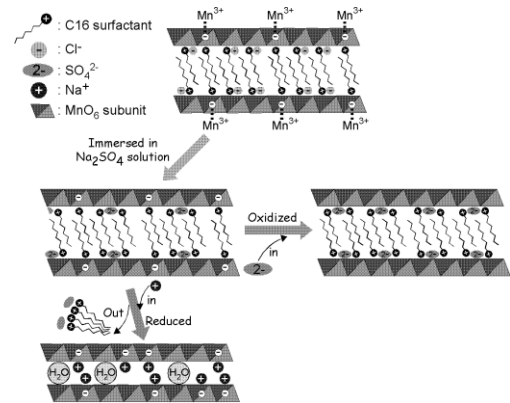


図 5. C16 をインターカレートした層状 Mn 酸化物の電気化学挙動。

酸化状態で C16 が脱インターカレートしないという事実は、層間の広い有機相が酸化反応のための“場”，すなわち“エレクトロナリアクター”として利用可能であることを意味する。そこで、C16 をインターカレートした層状 Mn 酸化物薄膜ヒドロキノン (HQ) の酸化とその電気化学検出に適用し、電極からの電子移行過程を考察した。具体的には、C16 カチオンをインターカレートした層状 Mn 酸化物薄膜被覆電極を HQ を含む  $Na_2SO_4$  水溶液に浸漬し、開回路電位 (OCP) あるいは +1.0 V で定電位電解を行い、液相における HQ の経

時変化を *in situ* UV-vis 法により追跡した。+1.0 V で分極したときの UV-vis スペクトル (図 6) では、HQ に帰属される 288 nm の吸光度は時間とともに減少し、ベンゾキノン (BQ) に帰属される 255 nm の吸光度が現れ、時間とともに増加した。これは、液相の HQ が Mn 酸化物中の Mn<sup>4+</sup> サイトにより BQ に酸化された結果である。+1.0 V での HQ の初期速度は OCP のそれより大きかった。反応後の薄膜の XRD パターン (囲み) において、OCP では層間が収縮し、 $\beta$ -Mn<sup>III</sup>OOH に帰属されるピークが 19.0° に現れた。これに対し、+1.0 V では構造が維持された。これは、HQ 酸化と同時に還元生成した Mn<sup>3+</sup> が Mn<sup>4+</sup> に再酸化され、MnO<sub>2</sub> シートの正味の電荷が維持されたためと考えられる。開回路で層構造が変化した事実と併せると溶液バルクから層間の有機相に HQ が抽出され、HQ から Mn 酸化物シートを介して基板電極に電子が伝達されたことが示唆された。

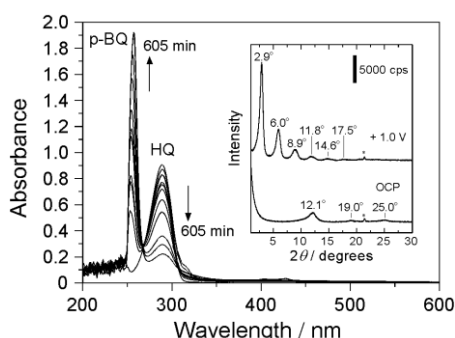


図 6. C16/Mn 酸化物薄膜電極を HQ を含む水溶液に浸漬し、+1.0 V を印加したときの *in situ* UV-vis スペクトル。[囲み]：開回路 (OCP) および +1.0 V のときの反応後の薄膜の XRD パターン

#### 成果の位置づけとインパクト

様々な機能を有するカチオン性分子を One-step で Mn 酸化物層間にインターカレートする方法は本研究で初めて明らかにしたものである。これはホストである Mn 酸化物がアノード形成すると同時にゲスト分子がインターカレートするために、既存の物質の場合と違って格子や電荷のマッチングに制限されないためである。結果として、上述した新規の二次元ナノコンポジットが生成した。C16 カチオンをインターカレートした層状 Mn 酸化物において C16 のカチオン部位は Mn 酸化物シートの負電荷によって相殺され、層間は疎水雰囲気になる。これは間口約 3 nm の“エレクトロナノリアクター”という新しいコンセプトの提案につながった。この結果は Chem. Mater. (インパクトファクター 5.384) に掲載された。

#### 今後の展望

本研究の遂行によって、Mn 酸化物層間に機能性分子をインターカレートする方法、ならびにその構造、電気化学特性を評価する方法を確立した。導電性の Mn 酸化物壁 (ホスト層) によって隔離された数ナノメートルの有機相 (ゲスト層) が形成される。この有機相は基板電極から Mn 酸化物層を介した電子の受け渡しが可能な反応場である。今後は、電極表面におけるこの微小反応場の利用により、従来の多孔性粉体では実現できなかった新しいホスト-ゲスト科学を創出する。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

- ① A. Kamimura, Y. Nozaki, S. Ishikawa, R. Inoue, M. Nakayama, “K-birnessite MnO<sub>2</sub>: A new selective oxidant for benzylic and allylic alcohols”, *Tetrahedron Lett.* **52**, 538 (2011). (査読有)
- ② R. Morita, R. Inoue, S. Tokonami, Y. Yamamoto, M. Nakayama, H. Nakao, H. Shiigi, T. Nagaoka, “Organic-Inorganic Hybrid Nanoraspberry Consisted of Gold Nanoparticle and Aniline Oligomer”, *J. Electrochem. Soc.* **158**, K95 (2011). (査読有)
- ③ K. Okamura, R. Inoue, T. Sebillé, K. Tomono, M. Nakayama, “An Approach to Optimize the Composition of Supercapacitor Electrodes Consisting of Manganese-Molybdenum Mixed Oxide and Carbon Nanotubes”, *J. Electrochem. Soc.* **158**, A711 (2011). (査読有)
- ④ M. Yoshimoto, C. Iida, A. Kariya, N. Takaki, M. Nakayama, “A Biosensor Composed of Glucose Oxidase-Containing Liposomes and MnO<sub>2</sub>-Based Layered Nanocomposite”, *Electroanalysis* **22**, 653 (2010). (査読有)
- ⑤ M. Nakayama, K. Suzuki, K. Okamura, L. Athouël, O. Crosnier, T. Brousse, “Framework Doping of Cobalt into Layered Manganese Oxide for Improved Capacitive Behavior”, *ECS Trans.* **25**, 183 (2010). (査読有)
- ⑥ R. Inoue, M. Nakayama, “Capacitive Behavior of Birnessite-Type Manganese Oxide Films Intercalated with Various Metal Ions”, *ECS Trans.* **25**, 71 (2010). (査読有)
- ⑦ M. Nakayama, K. Suzuki, K. Okamura, R. Inoue, L. Athouël, O. Crosnier, T. Brousse, “Doping of Cobalt into Multilayered Manganese Oxide for Improved Pseudocapacitive Properties”, *J. Electrochem. Soc.* **157**, A1067 (2010). (査読有)

- ⑧ M. Nakayama, M. Shamoto, A. Kamimura, "Surfactant-Induced Electrodeposition of Layered Manganese Oxide Film with Large Interlayer Space for the Catalytic Oxidation of Phenol", *Chem. Mater.* **22**, 5887 (2010). (査読有)
- ⑨ M. Nakayama, S. Nakamoto, C. Iida, M. Yoshimoto, "Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using a Polarizable Nanolayered Manganese Oxide Film", *Anal. Sci.* **25**, 229 (2009). (査読有)
- ⑩ M. Fukuda, C. Iida, M. Nakayama, "One-Step Electrodeposition of a Porous Structure Composed of Manganese Oxide Nanosheets with Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction", *Materials Research Bulletin* **44**, 1323 (2009). (査読有)
- ⑪ M. Nakayama, Y. Kashiwa, K. Suzuki, "Electrochromic Properties of MnO<sub>2</sub>-Based Layered Polymer Nanocomposite", *J. Electrochem. Soc.* **156**, D125 (2009). (査読有)
- ⑫ M. Nakayama, Y. Kashiwa, C. Iida, "Electrochromic and Pseudocapacitive Properties of Anodically-Grown 2D Manganese Oxide Nanocomposites", *ECS Trans.* **16**, 81 (2009). (査読有)
- ⑬ M. Nakayama, M. Fukuda, "One-Step Through-Mask Electrodeposition of a Porous Structure Composed of Manganese Oxide Nanosheets", *ECS Trans.* **16**, 53 (2009). (査読有)
- ⑭ R. Hoyashita, M. Nakayama, "Immobilization of Cationic Porphyrin between Multilayers of Manganese Oxide during Their Electrochemical Assembly", *ECS Trans.* **16**, 37 (2009). (査読有)
- ⑮ R. Inoue, M. Nakayama, "Pseudocapacitive Properties of Vertically-Aligned Multilayered Manganese Oxide", *Electrochem. Solid-State Lett.* **12**, A203 (2009). (査読有)
- ⑯ M. Nakayama, M. Fukuda, "A Novel Technique to Synthesize Buserite-Type Manganese Oxide Thin Film", *Mater. Lett.* **62**, 3561 (2008). (査読有)
- [学会発表] (計 54 件)
- ① 社本光弘, 徳本泰平, 中山雅晴, 「層状マンガ氧化物の層間を用いるフェノール類の電気化学検出」, 2010 年日本化学会西日本大会, 2010. 11. 07, 熊本大学, 熊本.
- ② 井上亮太, 中島由美子, 中山雅晴, 「層状マンガ氧化物におけるホスト-ゲスト電子移動」, 2010 年日本化学会西日本大会, 2010. 11. 06, 熊本大学, 熊本.
- ③ 中山雅晴, 社本光弘, 「界面活性剤をインターカレートしたバーネサイトの電気化学挙動」, 2010 年電気化学秋季大会, 2010. 9. 2, 神奈川工科大学, 神奈川.
- ④ 社本光弘, 徳本泰平, 中山雅晴, 「界面活性剤を鑄型に用いた層状マンガ氧化物の電気化学形成およびアノード酸化への応用」, 2010 年電気化学秋季大会, 2010. 9. 2, 神奈川工科大学, 神奈川.
- ⑤ 社本光弘, 中山雅晴, 「層状マンガ氧化物における層間電子移動反応の分析化学的応用」, 第 47 回化学関連支部合同九州大会, 2010. 7. 10, 北九州国際会議場, 福岡.
- ⑥ 井上亮太, 中山雅晴, 「マンガ氧化物のナノ/マイクロ階層構造形成とその電気化学特性」, 第 47 回化学関連支部合同九州大会, 2010. 7. 10, 北九州国際会議場, 福岡.
- ⑦ R. Inoue, M. Nakayama, "Formation of Birnessite with Nano/Micro Hierarchical Structure by an Electrochemical Approach and Its Pseudocapacitive Behavior", 2010 International Conference On Advanced Capacitors, 2010. 6. 1, Kyoto (京都テルサ).
- ⑧ M. Nakayama, M. Shamoto, A. Kamimura, "Electrodeposition of Layered Manganese Oxide Film Intercalated with Cationic Surfactants and the Film-Mediated Oxidation of Phenol", 7<sup>th</sup> Asian Conference on Electrochemistry, 2010. 5. 19, Kumamoto (KKR ホテル熊本).
- ⑨ 社本光弘, 中山雅晴, 「ナノ層状マンガ氧化物の層間における電子移動反応の追跡」, 第 71 回分析化学討論会, 2010. 5. 16, 島根大学, 島根.
- ⑩ 井上亮太, 中山雅晴, 「ナノ/マイクロ階層構造をもつマンガ氧化物フィルムの電気化学応答」, 第 71 回分析化学討論会, 2010. 5. 15, 島根大学, 島根.
- ⑪ 井上亮太, 中山雅晴, 「電気化学的アプローチによるバーネサイトのナノ/マイクロ階層構造形成とその疑似キャパシタ挙動」, 電気化学会第 77 回大会, 2010. 03. 29, 富山大学, 富山.
- ⑫ 社本光弘, 中山雅晴, 「層間に有機相を組み込んだバーネサイトの合成とその電子移動反応への応用」, 電気化学会第 77 回大会, 2010. 03. 29, 富山大学, 富山.
- ⑬ 社本光弘, 仮屋明日香, 野崎佑一郎, 上村明男, 中山雅晴, 「有機相を複合化した層状マンガ氧化物によるフェノール酸化」, 2009 年日本化学会西日本大会, 2009. 11. 08, 愛媛大学, 愛媛.
- ⑭ R. Inoue, M. Nakayama, Capacitive Behavior of Vertically Aligned Multilayered Manganese Oxide Film, 216th ECS Meeting, 2009. 10. 07, Vienna, Austria.
- ⑮ M. Nakayama, K. Suzuki, K. Okamura

- (Yamaguchi University), L. Athouël, O. Crosnier, T. Brousse (University of Nantes), Framework Doping of Cobalt into Layered Manganese Oxides for Improved Capacitive Behavior, 216th ECS Meeting, 2009.10.06, Vienna, Austria.
- ⑯井上亮太, 中山雅晴, 「層状マンガンの電気化学的活性化メカニズム」, 第46回化学関連支部合同九州大会, 2009.07.11, 北九州国際会議場, 福岡.
- ⑰中山雅晴, 井上亮太, 「層状マンガンの電気化学形成とレドックスキャパシタへの応用」, キャパシタ技術委員会第3回研究会(招待講演), 2009.6.19, パナソニックセンター東京, 東京.
- ⑱井上亮太, 中山雅晴, 「垂直に配向した層状マンガンの電気化学的キャパシタ挙動」, 電気化学76回大会, 2009.3.29, 京都大学, 京都.
- ⑲中山雅晴, 「ナノ構造制御した酸化物薄膜材料」, 表面反応型クロモジェニック材料に関する研究会(依頼講演), 2009.3.10, 愛知県産業貿易館, 愛知.
- ⑳穂屋下亮, 飯田千尋, 中山雅晴, 「カチオン性ポルフィリンを層間にインターカレートしたマンガンの酸化物多層膜のアニード合成」, 2008年日本化学会西日本大会, 2008.11.15, 長崎大学, 長崎.
- ㉑M. Nakayama, Y. Kashiwa, and C. Iida, "Electrochromic and Pseudocapacitive Properties of Anodically-Grown 2D Manganese Oxide Nanocomposites", PRiMe 2008 Meeting, 2008.10.16, Honolulu. USA.
- ㉒R. Inoue, K. Suzuki, M. Nakayama, "Fabrication of Layered Manganese Oxide Intercalated with Cobalt(II) Ions for Redox Capacitor", PRiMe 2008 Meeting, 2008.10.15, Honolulu. USA.
- ㉓M. Nakayama and M. Fukuda, "One-Step Through-Mask Electrodeposition of a Porous Structure Composed of Manganese Oxide", PRiMe 2008 Meeting, 2008.10.14, Honolulu. USA.
- ㉔R. Hoyashita and M. Nakayama, "Immobilization of Cationic Porphyrin between Multilayers of Manganese Oxide during Their Electrochemical Assembly", PRiMe 2008 Meeting, 2008.10.14, Honolulu. USA.
- ㉕中山雅晴, 「ナノ構造制御した酸化物薄膜材料」, イノベーションジャパン 2008・新技術説明会(依頼講演), 2008.9.18, 東京国際フォーラム, 東京.
- ㉖柏吉憲, 飯田千尋, 中山雅晴, 「電気化学的に積層化したマンガンの酸化物ナノシートによるエレクトロクロミズム」, 日本分析化学会第57年会, 2008.9.10, 福岡大

- 学, 福岡.
- ㉗井上亮太, 中山雅晴, 「マンガンの酸化物の層間における銅イオンの電気化学」, 第45回化学関連支部合同九州大会, 2008.7.5, 北九州国際会議場, 福岡.
- ㉘穂屋下亮, 中山雅晴, 「光機能分子をインターカレートした層状マンガンの酸化物の電気化学形成」, 第45回化学関連支部合同九州大会, 2008.7.5, 北九州国際会議場, 福岡.
- ㉙柏吉憲, 中山雅晴, 「マンガンの酸化物系層状ポリマーナノコンポジットのエレクトロクロミズム」, 第69回分析化学討論会, 2008.5.16, 名古屋国際会議場, 愛知.
- ㉚中山雅晴, 「マンガンの酸化物の電気化学的ナノ多層形成」, ナノ学会第6回大会, 2008.5.9, 九州大学医学部百年講堂, 福岡.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: マンガンの酸化物の製造方法  
 発明者: 中山雅晴, 鈴木一史, 真田篤志  
 権利者: 山口大学  
 種類: 特願  
 番号: 2010-079233  
 出願年月日: H22年3月30日  
 国内外の別: 国内

○取得状況 (計1件)

名称: 層状マンガンの酸化物薄膜を製造する方法  
 発明者: 中山雅晴, 小西紗弥香, 田中彰裕  
 権利者: 山口大学  
 種類: 特許  
 番号: 特許第4547495号  
 取得年月日: H22年7月16日  
 国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等  
 なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中山 雅晴 (NAKAYAMA MASAHARU)  
 山口大学・大学院理工学研究科・准教授  
 研究者番号: 70274181

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし