

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02844

研究課題名（和文）積層二酸化マンガンの酸素欠陥操作による塩素フリー海水電解技術の開拓

研究課題名（英文）Development of Chlorine-Free Seawater Electrolysis based on the Control of Oxygen Vacancies in Layered Manganese Dioxide

研究代表者

中山 雅晴（Nakayama, Masaharu）

山口大学・大学院創成科学研究科・教授

研究者番号：70274181

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：酸素発生反応(OER)は塩化物イオン酸化反応(COR)よりも熱力学的に有利だが、速度論的に不利である。このため、含塩化物イオン水溶液の電気分解では、酸化塩素種(Cl<sub>2</sub>など)が優先的に発生する。本研究では、酸素欠陥を有する二酸化マンガン電極上に薄膜形成させ、NaCl水溶液中で選択的OERを達成した。X線光電子分光法により、200 eVで酸素欠陥が形成され始め、それに伴い酸化物中のMnの価数が低下した。また、X線回折とX線吸収微細構造データから、電析時に形成されたNa|MnO<sub>2</sub>の積層構造が300 eV以上で乱れ、酸素欠陥を含むMnO<sub>x</sub>シートがOERに対する触媒活性と選択性の向上につながったと推察される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水の電気分解による水素製造はCO<sub>2</sub>を発生しない理想のプロセスであり、電力源に再生可能エネルギーを使えば、間欠性の再生エネルギーを水素に変換して貯蔵できる。現在、水電解には真水が必要なため、水電解が大規模導入された場合は、いずれ枯渇という問題に直面する。そこで、本研究では無尽蔵に存在する海水の直接電解によって水素を製造することを目的とした。海水を従来の電極で電解すると、陽極から塩素ガスが発生する。塩素は毒性・腐食性を有するため、水素製造が目的の場合は、塩素の代わりに酸素が発生する方が好ましい。本研究では、酸素欠陥の導入により、単一物質（触媒）の特異な反応選択性によって塩素を出さない海水電解に成功した。

研究成果の概要（英文）：Oxygen evolution reaction (OER) is thermodynamically more favorable than chloride ion oxidation reaction (COR), but kinetically less favorable. Therefore, in electrolysis of chloride-containing solutions, chlorine-containing oxidized species (e.g., Cl<sub>2</sub>) are preferentially generated. In this study, selective OER was achieved in an aqueous NaCl solution by means of a thin film of manganese dioxide with oxygen vacancies. X-ray photoelectron spectroscopy revealed that oxygen vacancies started to form at 200 eV, accompanied by a decrease in the valence of Mn in the oxide. X-ray diffraction and X-ray absorption fine structure data suggest that the stacking structure of Na|MnO<sub>2</sub> formed during electrodeposition was disrupted above 300 eV, and that the MnO<sub>x</sub> sheets with oxygen vacancies led to improved catalytic activity and selectivity for the OER.

研究分野：電気化学

キーワード：海水電解 二酸化マンガン 酸素欠陥 酸素発生反応 塩化物イオン酸化反応

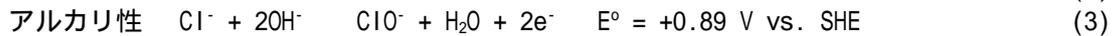
## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開発当初の背景

再生可能エネルギーを利用した水の電気分解は、水素製造のための最も有望な技術の一つとして認識されている。水は陰極で水素と水酸化物イオンに還元され、陽極で酸素とプロトンに酸化される。地球上の水の約 97.5% が海水であることを考えると、水の電気分解に海水を利用することは非常に望ましい。海水や塩水などの含塩化物イオン水溶液の電気分解では、陽極で塩化物イオン酸化反応(Chloride Oxidation Reaction, 以下 COR と表記)と酸素発生反応(Oxygen Evolution Reaction, OER)が起こる。COR 生成物である  $\text{Cl}_2$  は最も重要な工業製品の一つだが、腐食性・毒性をもつため、適切な処理をしないと環境中に放出できない。このため、水素製造を目的とした海水電解では COR を抑制し、OER を促進することが好ましいと言える。COR と OER の選択性は古くから研究されており、pH と  $\text{Cl}^-$  濃度に依存する。OER と COR は以下の式で進行する:



<COR>



化学工業における塩水の電気分解(クロルアルカリ法)では、陽極で  $\text{Cl}_2$  ガス、陰極で  $\text{H}_2$ , NaOH が生成する。これまで開発された多くの塩素製造用触媒の中で、 $\text{IrO}_2$  や  $\text{RuO}_2$  がベンチマークとなる[1]。また、ほとんどの遷移金属酸化物、例えば  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , および  $\text{PbO}_2$  を使って  $\text{Cl}^-$  含有水溶液(アルカリを加えない)を電解すると COR が支配的となる[2]。これは 4 電子移動を含む OER が 2 電子移動の COR に比べ、はるかに遅いためである[3]。OER と COR との間には、共通の反応部位に対するそれぞれの間接種の結合エネルギーのスケーリング関係が存在する[4]。すなわち、律速段階が同じであれば、OER 活性をもつ触媒材料は、COR に対しても高い活性をもつ。COR を不活性にしたまま OER のみを活性化することが難しいのはこのような理由による。

近年、海水や塩水の電気分解において、OER 選択性を賦与する戦略が提案されている。これらは、(1)アルカリ添加した塩水の使用[5]、(2) $\text{Cl}^-$  イオンを排除できる材料と触媒の組み合わせ[6-8]、(3)(1)または(2)の戦略を用いない、すなわち固有の OER 選択性を示す触媒の使用、に大別される。このうち、カテゴリ(3)の研究はごくわずかである[9-11]。その一例として、Krttil らは、Zn ドープ  $\text{RuO}_2$  が酸性 pH でも OER に対する驚くべき選択性を示すことを報告した[10]。

### 2. 研究の目的

本研究では、フッ素ドープ酸化スズ(FTO)ガラス基板上に、 $\text{Na}^+$  をインターカレートした積層  $\text{MnO}_2$  (以下  $\text{Na|MnO}_2$  と表記)を薄膜として電析させ、その後、空気中で熱処理した。このようにして得られた Mn 酸化物薄膜を、 $\text{Cl}^-$  イオン存在下および非存在下の塩水電解に供した。その結果、400 °C で熱処理した Mn 酸化物薄膜は 87% という高い OER 効率を示した。 $\text{Mg}^{2+}$  をインターカレートして同様に熱処理した薄膜、ならびに熱処理しなかった  $\text{Na|MnO}_2$  は OER あるいは COR のどちらにも活性も示さなかった。これは上述の(3)のカテゴリに分類され、OER に対して独自の選択性をもつ触媒であると言える。後述するように、この発見は Mn 酸化物シートに導入された酸素欠陥に起因すると考えられる。

### 3. 研究の方法

(1)触媒の調製 電気化学実験はポテンショスタット/ガルバノスタット(SP-300, Bio-Logic Science Instruments)に接続した標準的な 3 電極セルを用いて室温で実施した。白金メッシュと  $\text{Ag/AgCl}$  電極(飽和  $\text{KCl}$ )をそれぞれ対極と参照電極として使用した。フッ素ドープ酸化スズ(FTO)を被覆したガラス( $R = 10 \text{ cm}$ ) (幾何面積  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ )を  $\text{MnO}_2$  薄膜作製のための作用極として使用した。電析浴として 2 mM  $\text{MnSO}_4$  と 50 mM  $\text{NaCl}$  からなる水溶液を使用した。この浴に +1.0 V の定電位を印加することにより Mn 酸化物膜を析出させた。通過電量は  $200 \text{ mC cm}^{-2}$  とした。この手順により、層間に  $\text{Na}^+$  イオンがインターカレートした積層  $\text{MnO}_2$  ( $\text{Na|MnO}_2$  と表記)を作製できる。次に、FTO 基板に被覆された薄膜を、マッフル炉を使って、空気中、500 °C までの種々の温度で 2 時間処理した。熱処理後の試料を  $\text{Na|MnO}_x\text{-T}$  と表記する。ここで T は熱処理温度である。比較のため、我々の先行研究[12]に従って  $\text{Mg}^{2+}$  をインターカレートした積層  $\text{MnO}_2$  を作製し、 $\text{Na|MnO}_2$  と同様に熱処理を行った。

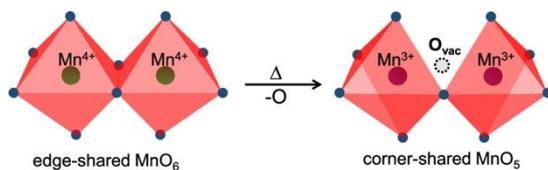
(2)電気化学試験  $\text{MnO}_2$  の擬似容量の寄与を最小化するため、すべての LSV 曲線は  $1 \text{ mV s}^{-1}$  という遅い掃引速度で測定した。電解質には Na 塩( $\text{NaCl}$  および  $\text{NaClO}_4$ )を用いた。溶液抵抗  $R_s$  は電気化学インピーダンス法(100 mHz~10 kHz, 5 mV 増幅)によって測定し、85%  $iR$  補正した。LSV 曲線の立ち上がり部分からターフェルプロットを得た。0.5 M の  $\text{NaCl}$  水溶液中、3, 5, 10  $\text{mA cm}^{-2}$  の電流密度で定電流電解を行った。ファラデー効率は定電流電解中に発生する含塩素酸化種および  $\text{O}_2$  生成量を実測することで求めた。

#### 4. 研究成果

(1) 触媒の構造 図 1A は FTO に電析させた Na|MnO<sub>2</sub> 膜, ならびに Na|MnO<sub>2</sub> 膜を 100~500 で 2 時間熱処理した後の XRD パターンである。電析直後の膜では, 層間が Na<sup>+</sup> イオンと水分子の単層で占められたバーネサイト型積層 MnO<sub>2</sub> に特有の 2 値 12.1° と 24.4° に 2 つの回折ピークが現れた[13]。この構造では, H<sub>2</sub>O 分子 (0.28 nm) が Na<sup>+</sup> イオン (半径 0.10 nm) よりも大きいため, H<sub>2</sub>O 分子が Mn 酸化物シートを支えている。この 2 つの回折ピークは, それぞれ 001, 002 面に帰属される[30]。層間距離に相当する 001 の d 間隔は 0.73 nm と算出された。100 で処理しても 2 つのピーク位置に変化はなく, 強度のみ増大した。200 では 001 ピークは高角度にシフトし, 強度は弱くなった。これは, H<sub>2</sub>O 分子が除去された結果, 層間距離が 0.73 nm から 0.67 nm に縮小したことを示している。この時点で, Mn 酸化物層は H<sub>2</sub>O 分子の代わりに Na<sup>+</sup> イオンによって支持されている。このピークは 300 ではわずかに残るが, 400 で完全に消失した。

Na|MnO<sub>2</sub> と同様に作製した Mg<sup>2+</sup> インターカレート MnO<sub>2</sub> 膜 (Mg|MnO<sub>2</sub>) についても, 同様の実験を行った。興味深いことに, 図 1B に示すように, Mg|MnO<sub>2</sub> の多層構造に関連する回折ピーク (層間距離 0.95-0.99 nm のブーゼライト相[13]) は 400 まで維持された。これは Mg<sup>2+</sup> イオンの正電荷が大きいため, 負の Mn 酸化物シートをより強く引き付けた結果と考えることができる。後述のように, Na<sup>+</sup> と Mg<sup>2+</sup> を導入した MnO<sub>2</sub> の熱挙動の違いは電気化学特性に鋭敏に反映された。

FTO 上に電析させた Na|MnO<sub>2</sub> 膜の熱処理前後の XPS スペクトル (Mn 3s および O 1s 領域) を図 2 に示す。Mn の平均酸化状態 (AOS) を Mn 3s のダブルレットピークのピーク間隔 (E(Mn 3s)) に基づいて決定した。AOS は図に示すように, 電析膜と 100, 200, 300, 400, 500 で熱処理した膜に対して, それぞれ 3.90, 3.94, 3.71, 3.66, 3.55, 2.89 と算出された。Na|MnO<sub>2</sub> 中の Mn イオンは 200 から還元され始めたことが明らかである。Mn の還元は膜の電荷中性を維持するために酸素原子の欠損を伴うことがある。スキーム I に示すように, エッジシェアされた MnO<sub>6</sub> 八面体から O 原子が除去され, Mn<sup>4+</sup> サイトに 2 つの電子が引き寄せられる。その結果, 頂点を共有した MnO<sub>5</sub> ピラミッドが形成する。ペロブスカイト型 Mn 酸化物について同様の酸素原子の欠陥メカニズムが提案されている[14]。



スキーム I

O 1s 領域では, すべての膜で 529.3-530.0 eV に格子酸素 (M-O-M, M は金属) に起因するピークが観察された (O<sub>I</sub>)。531.8-532.8 eV に現れる水 (H-O-H) に起因するフラクション (O<sub>III</sub>) は 200 以上で強度が激減し, 図 1A の XRD パターンと一致する。一方, 200 以上では 530.5-531.5 eV に新たなピークが出現した。このフラクション (O<sub>II</sub>) は一般に水酸基 (M-O-H) に帰属される。文献によると, 酸素欠陥が生成した場合にも同じピークが検出される。したがって, 200 からの O<sub>II</sub> フラクション (黄色に着色) は, 酸素欠陥の生成に関連づけることができる。比較のため, 電析時と熱処理した Mg|MnO<sub>x</sub> 薄膜の XPS スペクトルを測定した。Mg|MnO<sub>2</sub> を 400 で熱処理しても, Mn の

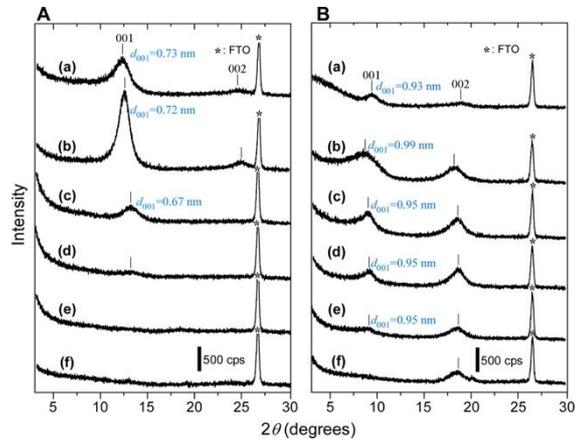


図 1. (A) Na<sup>+</sup> および (B) Mg<sup>2+</sup> を導入した MnO<sub>x</sub> 膜の XRD パターン: (a) 熱処理前, (b)-(f) 各温度での熱処理後 (b) 100, (c) 200, (d) 300, (e) 400, (f) 500 ) .

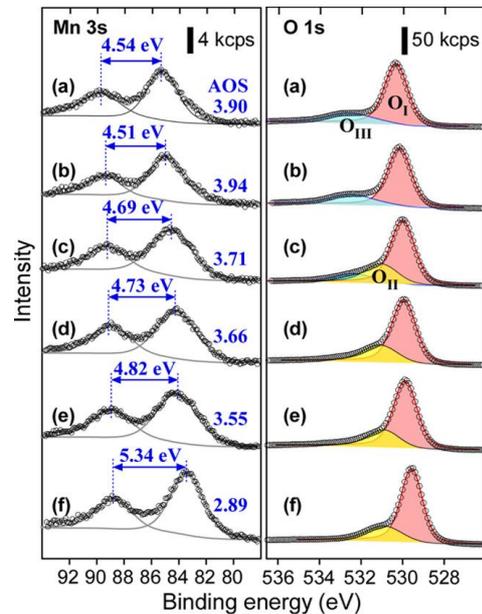


図 2. 電析膜の XPS スペクトル: (a) 熱処理前, (b)-(f) 各温度での熱処理後 . (b) 100, (c) 200, (d) 300, (e) 400, (f) 500 .

価数低下が検出されなかったことから  $\text{Mg}|\text{MnO}_x$ -400 には酸素欠陥が生じないことが示唆された。(2)電気化学的特性 図 3a は  $\text{Na}|\text{MnO}_2$ -as(電析直後)および  $\text{Na}|\text{MnO}_x$ -100~ $\text{Na}|\text{MnO}_x$ -500 の 0.5 M  $\text{NaClO}_4$  および  $\text{NaCl}$  水溶液中での LSV 曲線である。過塩素酸イオン( $\text{ClO}_4^-$ )は酸化されないため、 $\text{NaClO}_4$  水溶液中で得られたアノード電流はすべて OER 由来の電流である。 $\text{Cl}^-$  存在下では COR 電流が OER 電流に重畳している。したがって、 $\text{NaCl}$  中で観測された電流から OER 電流を差し引くと、COR に関連する電流が得られ、OER/COR 選択性の大まかな予測が可能になる。正確な定量は後述の生成物分析に基づいて行った。 $\text{NaClO}_4$  溶液中では  $\text{Na}|\text{MnO}_2$  および  $\text{Na}|\text{MnO}_x$ -100 に有意な電流は観測されなかったことから、パーネサイト型積層  $\text{MnO}_2$  が OER に対して不活性であることが確認された。200 °C では、 $\text{NaCl}$  中でのみアノード電流が著しく増大した。これは、 $\text{Na}|\text{MnO}_x$ -200 が OER よりも COR に対して選択性を有することを反映している。図 2 に示したように、200 °C では、酸化物中の Mn の AOS の低下(3.9 から 3.7)と酸素欠陥の形成が観察されたが、層間距離( $d_{001}$ )が 0.73 から 0.67 nm に縮んだものの、積層構造は維持された(図 1A-(c))。 $\text{Na}|\text{MnO}_x$ -200 の活性部位は、OER よりも COR に対して優先的に反応したことになる。この傾向は従来の金属酸化物におけるオキソ(\*-O, \* は触媒活性部位を示す)中間体が、 $\text{H}_2\text{O}$  によって \*-OOH(\*-O +  $\text{H}_2\text{O}$  \*-OOH +  $\text{H}^+$  +  $\text{e}^-$ )を形成するよりも、 $\text{Cl}^-$  によって \*-OCl(\*-O +  $\text{Cl}^-$  \*-OCl +  $\text{e}^-$ )を形成する方が有利だということを示唆している。興味深いことに、300 °C では、OER 電流が COR 電流に比べて劇的に増加した。図 1A の XRD パターンに示すように、300 °C 以上の熱処理は c 軸に沿った回折(001 と 002)の著しい減少をもたらした。層内構造、すなわち Mn-Mn および Mn-O 結合の距離は変化していないことから、酸素欠陥を有する無秩序な  $\text{Na}|\text{MnO}_x$  シートが、OER に対して高い活性と選択性を有すると考えるのが妥当である。スケールアップ関係(OER に活性な触媒は COR にも活性)に従わない理由として、OER が一般的な \*-O \*-OOH 形成ルートではなく、隣接する 2 つのオキソ中間体の再結合(2\*-O 2\* +  $\text{O}_2$ )ルートによって進むことが挙げられる。Zn ドープ  $\text{RuO}_2$  の選択的 OER についても同様の説明がなされた。つまり、従来のルチル型  $\text{RuO}_2$  表面では \*-OOH 形成機構が優勢であり、イルメナイト表面では \*-O 再結合が有利であるとした[10]。我々の知る限り、熱処理した  $\text{MnO}_x$  触媒の OER 選択性を発見したのは初めてである。

$\text{Mg}|\text{MnO}_2$  および  $\text{Mg}|\text{MnO}_x$ -100~500 についても同様の実験を行った(図 3b)。 $\text{Na}^+$  をインターカレートした場合は対照的に 500 °C で有意な電流が現れ始めた。このとき 001 のピークが完全に消滅している(図 1b)。これは上述の OER 選択性が、酸素欠陥を導入した無秩序な  $\text{MnO}_x$  シートに起因することを強く示唆している。

(3)定電流電解における OER 選択性の決定 上述のように、LSV 測定により、300 °C 以上で熱処理した  $\text{Na}|\text{MnO}_x$  膜は、純  $\text{NaCl}$  水溶液中でも COR よりも OER に有利であることが分かった。この結論は後述する電解液の生成物分析からも支持された。電解時に発生する酸化塩素種と  $\text{O}_2$  の量を測定することで、OER と COR の選択性を評価した。

0.5 M  $\text{NaCl}$  水溶液中、 $\text{Na}|\text{MnO}_x$ -400/FTO を用いて、3, 5, 10  $\text{mA cm}^{-2}$  で定電流電解した。いず

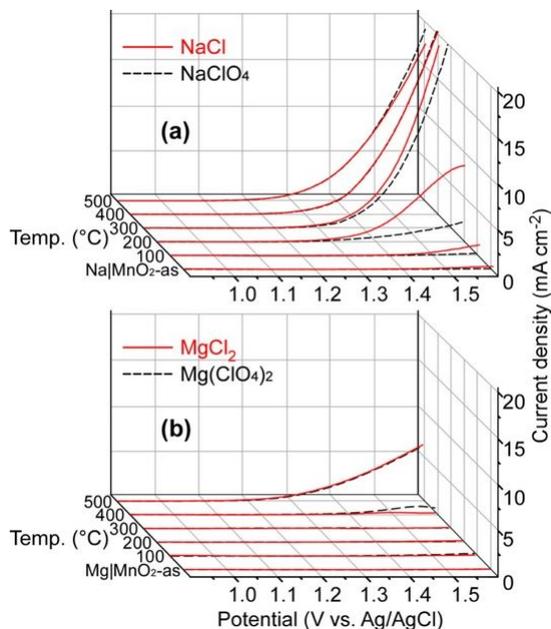


図 3. (a)  $\text{Na}^+$  と (b)  $\text{Mg}^{2+}$  をインターカレートした  $\text{MnO}_2$  膜の 0.5 M  $\text{NaClO}_4$  (黒) と  $\text{NaCl}$  (赤) 水溶液中での LSV 曲線(図中の各温度で熱処理した)。掃引速度  $1 \text{ mV s}^{-1}$ 。

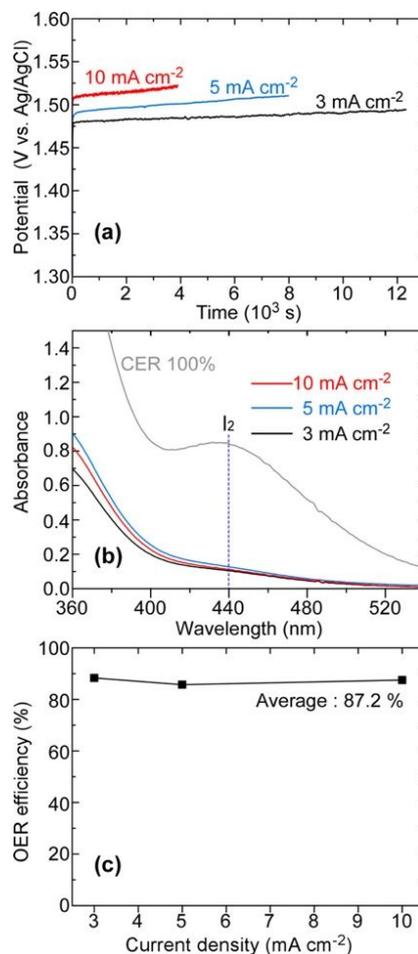


図 4. (a) 所定電流密度でのクロノポテンシオメトリー、(b) 所定電流密度で電解した後に測定した KI を含む電解液の可視スペクトル、(c) FE(OER) の電流密度に対するプロット。

れの場合も電解電気量を  $40 \text{ C cm}^{-2}$  で固定した。Na|MnO<sub>x</sub>-400 のクロノポテンシオメトリー曲線を図 4a に示す。Na|MnO<sub>x</sub>-400 は各電流密度で安定した応答を示した。次に、電解液の一部を採取し、KI 添加後の可視スペクトルを測定した(図 4b)。比較のため、COR 効率 100%に相当するスペクトル(グレー)を同図に付す。COR と OER のファラデー効率(FE)はそれぞれ式(4)と(5)に従って算出した：

$$FE(\text{COR})/\% = [\text{ClO}^-]V/\{Q \times A/(n \times F)\} \times 100 \quad (4)$$

$$FE(\text{OER})/\% = 100 - FE(\text{COR}) \quad (5)$$

ここで V は電解液の体積, Q は電解時の通過電気量密度 ( $40 \text{ C cm}^{-2}$ ), A は電極の幾何学面積, n は関与電子数で, COR では 2 である。F はファラデー定数 ( $96,485 \text{ C mol}^{-1}$ ) である。適用したすべての電流密度において 440 nm の吸収は非常に小さい。つまり, Na|MnO<sub>x</sub>-400 上で COR が著しく制限されたことを示す。異なる電流密度で得られた OER ファラデー効率を図 4c にプロットした。さらに, FE(OER) を密閉電解槽に接続したオンラインガスクロマトグラフを使って, 生成 O<sub>2</sub> 量から直接決定した。10  $\text{mAcm}^{-2}$  での 3.5 時間の電解で得られた平均 OER 値は 87% であり(データは示さない), 図 4c とよく一致した。また, 触媒 Na|MnO<sub>x</sub>-300 と Na|MnO<sub>x</sub>-500 の OER 効率も測定した。両触媒とも図 2a の LSV 曲線と一致する高いファラデー効率(>84%)を示した。

#### <引用文献>

1. Karlsson, R. K. B.; Cornell, A., Selectivity between Oxygen and Chlorine Evolution in the Chlor-Alkali and Chlorate Processes. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2982-3028.
2. Trasatti, S., Electrocatalysis: Understanding the Success of DSA®. *Electrochim. Acta* **1998**, *45*, 2377-2385.
3. Trasatti, S., Electrocatalysis in the Anodic Evolution of Oxygen and Chlorine. *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 1503-1512.
4. Exner, K. S.; Anton, J.; Jacob, T.; Over, H., Controlling Selectivity in the Chlorine Evolution Reaction over RuO<sub>2</sub>-Based Catalysts. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 11032-11035.
5. Dionigi, F.; Reier, T.; Pawolek, Z.; Gliech, M.; Strasser, P., Design Criteria, Operating Conditions, and Nickel-Iron Hydroxide Catalyst Materials for Selective Seawater Electrolysis. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 962-972.
6. Izumiya, K.; Akiyama, E.; Habazaki, H.; Kumagai, N.; Kawashima, A.; Hashimoto, K., Anodically Deposited Manganese Oxide and Manganese-Tungsten Oxide Electrodes for Oxygen Evolution from Seawater. *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 3303-3312.
7. Vos, J. G.; Wezendonk, T. A.; Jeremiassen, A. W.; Koper, M. T. M., MnO<sub>x</sub>/IrO<sub>x</sub> as Selective Oxygen Evolution Electrocatalyst in Acidic Chloride Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10270-10281.
8. Abe, H.; Kobayakawa, T.; Maruyama, H.; Wakabayashi, T.; Nakayama, M., Thin Film Coating of Mg-Intercalated Layered MnO<sub>2</sub> to Suppress Chlorine Evolution at an IrO<sub>2</sub> Anode in Cathodic Protection. *Electrocatalysis* **2019**, *10*, 195-202.
9. Petrykin, V.; Macounova, K.; Shlyakhtin, O. A.; Krtil, P., Tailoring the Selectivity for Electrocatalytic Oxygen Evolution on Ruthenium Oxides by Zinc Substitution. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4813-4815.
10. Petrykin, V.; Macounova, K.; Franc, J.; Shlyakhtin, O.; Klementova, M.; Mukerjee, S.; Krtil, P., Zn-Doped RuO<sub>2</sub> Electrocatalysts for Selective Oxygen Evolution: Relationship between Local Structure and Electrocatalytic Behavior in Chloride Containing Media. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 200-207.
11. Gayen, P.; Saha, S.; Ramani, V., Selective Seawater Splitting Using Pyrochlore Electrocatalyst. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 3978-3983.
12. Okada, T.; Abe, H.; Murakami, A.; Shimizu, T.; Fujii, K.; Wakabayashi, T.; Nakayama, M., A Bilayer Structure Composed of Mg|Co-MnO<sub>2</sub> Deposited on a Co(OH)<sub>2</sub> Film to Realize Selective Oxygen Evolution from Chloride-Containing Water. *Langmuir* **2020**, *36*, 5227-5235.
13. Post, J. E. Manganese Oxide Minerals: Crystal Structures and Economic and Environmental Significance. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1999**, *96*, 3447-3454.
14. Kim, J.; Yin, X.; Tsao, K.-C.; Fang, S.; Yang, H., Ca<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as Oxygen-Deficient Perovskite Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14646-14649.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Abe Hikaru, Murakami Ai, Tsunekawa Shun, Okada Takuya, Wakabayashi Toru, Yoshida Masaaki, Nakayama Masaharu	4. 巻 11
2. 論文標題 Selective Catalyst for Oxygen Evolution in Neutral Brine Electrolysis: An Oxygen-Deficient Manganese Oxide Film	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 6390 ~ 6397
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.0c05496	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Rohit R.C., Jagadale Ajay D., Shinde Surendra K., Kim D.-Y., Kumbhar Vijay S., Nakayama Masaharu	4. 巻 863
2. 論文標題 Hierarchical nanosheets of ternary CoNiFe layered double hydroxide for supercapacitors and oxygen evolution reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 158081 ~ 158081
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2020.158081	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Nagita Kenji, Yuhara Yoshiki, Fujii Kenta, Katayama Yu, Nakayama Masaharu	4. 巻 13
2. 論文標題 Ni- and Cu-co-Intercalated Layered Manganese Oxide for Highly Efficient Electro-Oxidation of Ammonia Selective to Nitrogen	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 28098 ~ 28107
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssami.1c04422	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Fujimoto Kotaro, Ueda Yuji, Ishida Tomoya, Fujii Yasuhiro, Nakayama Masaharu	4. 巻 168
2. 論文標題 Heat-Treated Electrolytic Manganese Dioxide as an Efficient Catalyst for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Electrolyte	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 086510 ~ 086510
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/ac1fb0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Marukawa Ryuichi, Kiso Takayuki, Shimizu Tomohito, Katayama Yu, Nakayama Masaharu	4. 巻 7
2. 論文標題 Layered Manganese Dioxide Thin Films Intercalated with Ag <sup>+</sup> Ions Reduceable In Situ for Oxygen Reduction Reaction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 15854 ~ 15861
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.2c00967	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Takeda Airi, Hiraoka Hidenori, Nakamura Kota, Sakai Arisu, Sakata Yoshihisa, Yoshida Masaaki, Azuma Masanobu, Nakayama Masaharu	4. 巻 169
2. 論文標題 Polyol Synthesis of Ni and Fe Co-Incorporated Tungsten Oxide for Highly Efficient and Durable Oxygen Evolution Reaction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 076510 ~ 076510
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/ac7fbc	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fujita Wataru, Yamaguchi Maho, Tanaka Saki, Nakayama Masaharu	4. 巻 170
2. 論文標題 Rotating Ring-Disk Electrode Voltammetry for Determining the COR/OER Selectivity in Seawater Electrolysis under Neutral to Alkaline Conditions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 036507 ~ 036507
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/acc13c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 村上 愛, 中山雅晴
2. 発表標題 食塩電解におけるマンガン酸化物の酸素/塩素発生挙動の解析
3. 学会等名 第27回中国四国支部分析化学若手セミナー
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村上愛, 小林大介, 恒川舜, 吉田真明, 中山雅晴
2. 発表標題 酸素欠陥を導入した乱層二酸化マンガンの塩水電解に対する触媒活性と選択性
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村上 愛, 中山 雅晴
2. 発表標題 Coドープ二酸化マンガンの塩水中でのCER/OER活性のpH依存性
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中山 雅晴
2. 発表標題 カーボンニュートラルに資する電極触媒開発 - 塩素フリー海水電解への応用 -
3. 学会等名 電気化学会九州支部秋季講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村上 愛, 中山 雅晴
2. 発表標題 コバルトドープ二酸化マンガンのOER挙動のpH依存性
3. 学会等名 第45回電解技術討論会 - ソーダ工業技術討論会 -
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中山 雅晴
2. 発表標題 話題 1 電気防食の原理と応用, 話題 2 製塩工程における電気防食に適用可能なアノード電極の開発
3. 学会等名 第6回製塩技術検討会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村上 愛, 中山雅晴
2. 発表標題 塩水電解におけるコバルトドーブ二酸化マンガンの酸素/塩素発生活性
3. 学会等名 第22回MRS-J山口大学支部研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中山雅晴
2. 発表標題 積層二酸化マンガンの電気化学形成を起点とするナノ空間イオン触媒系の構築
3. 学会等名 電気化学会第88回大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村上 愛、恒川 舜、今井 麻人、小林 大介、吉田 真明、中山 雅晴
2. 発表標題 海水電解において選択的酸素発生活性を示すマンガン酸化物触媒
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤田 航, 村上 愛, 中山 雅晴
2. 発表標題 塩水電解における塩素/酸素発生活性の解析
3. 学会等名 第82回分析化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤田航, 田中沙樹, 中山雅晴
2. 発表標題 塩水電解において塩素/酸素発生の選択性を見極める電気化学法
3. 学会等名 第28回中国四国支部分析化学若手セミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤田航, 田中沙樹, 中山雅晴
2. 発表標題 回転リングディスク電極を用いた塩水電解における反応選択性の解析とそのpH依存性
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤田 航, 田中沙樹, 中山雅晴
2. 発表標題 塩水電解において塩素/酸素発生選択性およびそのpH依存性を決定するための回転リングディスク電極法
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤田 航, 田中 沙樹, 中山 雅晴
2. 発表標題 塩水電解における塩素/酸素活性のpH依存性の回転リングディスク電極による分析
3. 学会等名 日本分析化学会第71年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤田航・田中沙樹・中山雅晴
2. 発表標題 回転リングディスク電極を用いた塩水電解におけるアノード反応速度解析
3. 学会等名 2022年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤田 航, 山口 真穂, 田中 沙樹, 中山 雅晴
2. 発表標題 海水電解において選択的酸素発生活性を示す低結晶性ルテニウム酸化物触媒
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中山雅晴
2. 発表標題 二酸化マンガンの積層形成を起点にした触媒開発 –アンモニア酸化と海水電解への応用–
3. 学会等名 第46回電解技術討論会–ソーダ工業技術討論会–(招待講演)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

山口大学 無機機能化学研究室 http://web.cc.yamaguchi-u.ac.jp/~nkymm/web/ 山口大学 無機機能化学研究室 http://web.cc.yamaguchi-u.ac.jp/~nkymm/web/
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	吉田 真明  (Yoshida Masaaki)  (00582206)	山口大学・大学院創成科学研究科・准教授(テニュアトラック)   (15501)	
研究分担者	藤井 健太  (Fujii Kenta)  (20432883)	山口大学・大学院創成科学研究科・教授   (15501)	
研究分担者	隅本 倫徳  (Sumimoto Michinori)  (40414007)	山口大学・大学院創成科学研究科・准教授   (15501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------