

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 14 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350106

研究課題名(和文) 可視領域光電変換による直接充電が可能なマンガン酸化物レドックスキャパシタの開発

研究課題名(英文) Development of manganese oxide-based redox capacitor capable of direct recharging via visible light-electron conversion

研究代表者

中山 雅晴 (Nakayama, Masaharu)

山口大学・理工学研究科・教授

研究者番号：70274181

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：二酸化マンガンは可視光を吸収するが、光電流を観測した例はほとんどない。二酸化マンガンをナノシート化することで励起電子と正孔の再結合を抑制すれば可視領域光電変換が可能になる。一方、二酸化マンガンは疑似キャパシタンスによって電荷を貯蔵できる。本研究では、過マンガン酸のカソード還元により、二酸化マンガナノシートの積層構造からなる薄膜をガラス電極上に作製し、薄膜の基本的な半導体物性を評価し、光電流を検出した。続いて高い電子伝導性を有するカーボンナノチューブとの複合化によって光電変換の効率アップに成功した。さらに二酸化マンガンの疑似キャパシタ特性と光電流の二機能化による光充放電プロセスを提案した。

研究成果の概要(英文)：Manganese dioxide can absorb visible light, but there are few examples of the detection of photocurrent. The nanosheet structure of Mn dioxide can suppress the recombination of excited electrons and holes, effectively converting photons of visible light into electrons. On the other hand, Mn dioxide can storage energy (charges) based on its pseudocapacitance. In this study, we fabricated thin films consisting of laminated Mn dioxide nanosheets, evaluated their basic semiconducting properties, and measured the photocurrent. The photon-electron conversion efficiency was successfully improved by scaffolding carbon nanotubes with high conductivity. In the following, the pseudocapacitance and the photon/electron conversion characteristics were combined, and we proposed a new concept of photo recharge.

研究分野：無機化学, 電気化学, 分析化学

キーワード：マンガン酸化物ナノシート 光電変換 可視光 キャパシタ 光充電 カーボンナノチューブ 電析  
薄膜

1. 研究開始当初の背景

(1)化石燃料や原子力からのエネルギー転換が叫ばれる中、太陽光(可視光)発電は次世代エネルギーの最有力候補として期待され、様々な分野で急速な技術革新が進んでいる。太陽電池や電気自動車の普及は、同時に蓄電システムの開発推進の必要性を高めている。しかしながら、発電と蓄電を同時に実現する「光蓄電(photo-recharge)」の概念は知られていない。国内では、桐蔭横浜大・宮坂、鹿児島大・野見山らが、いずれも TiO<sub>2</sub>/色素を正極に用いた可視光充電を発表した<sup>1-3)</sup>。国外では、英国の研究者がシアニン系デンドリマーを用いた光蓄電池を開発した<sup>4)</sup>。これらに共通しているのは、光発電する電極(TiO<sub>2</sub>/色素)に充電能は無く、別の極(活性炭、導電性高分子など)で充電が行われる点であり、発電と充電機能を併せもつ電極材料に関する研究は無い。

(2)二酸化マンガン(MnO<sub>2</sub>)の光触媒特性は、コネティカット大学の Suib らによって初めて見出された<sup>5)</sup>。以来、多数の論文があるが、光電流を検出したのは、NIMS の佐々木<sup>6)</sup>とスタンフォード大学の Pinaud<sup>7)</sup>らのみである。前者はレイヤー・バイ・レイヤー法によって積層した MnO<sub>2</sub> ナノシートを用いて光電変換効率 0.2 % を達成した。後者は我々の開発した電気化学法を用いて作製した MnO<sub>2</sub> ナノシート積層薄膜を用いて効率を 1 % 近くまで引き上げた。どちらもナノ化した MnO<sub>2</sub> が光電変換材料になり得ることを実証しているが、MnO<sub>2</sub> の充放電特性には着目していない。

(3)我々は MnO<sub>2</sub> が電気化学的に自己組織化し、MnO<sub>2</sub> ナノシートの積層構造を薄膜として形成させることに成功した(中山他, 特許第 4547495 号)。これは Mn(II)イオンを電解酸化するという極めて簡単な方法であり<sup>8,9)</sup> シート間距離, モルフォロジーを浴組成や電気化学パラメータによって精密にコントロールできるというメリットがある<sup>10)</sup>。このようにして構築した積層構造は、MnO<sub>2</sub> ナノシート内の Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>間の酸化還元と電荷補償のためのカチオンのインターカレーション/脱インターカレーションによって擬似キャパシタンスを発現する<sup>11)</sup>。

2. 研究の目的

MnO<sub>2</sub> は部分的に満たされた d 軌道をもつため、d-d 遷移により可視光を吸収するが、光電流を観測した例は上述の 3 件のみである<sup>5-7)</sup>。これらの共通点は MnO<sub>2</sub> のナノシート構造を利用している点であり、d-d 遷移で生じた励起電子と正孔の再結合を効果的に抑制した結果と推察される。MnO<sub>2</sub> シートにはカチオン欠陥が存在する (Mn<sub>1-x</sub> O<sub>2</sub>, x は Mn 欠陥) ため負に帯電しており、その欠陥が電子ドナーまたはアクセプターとして機能する。本研究では過マンガン酸イオンのカソード還元

により δ-MnO<sub>2</sub> 薄膜を FTO 電極上に作製した。薄膜の基本的な半導体物性を評価し、光電流の検出を試みた。続いて高い電子伝導性を有するカーボンナノチューブ(CNT)との複合化によって光電変換の効率アップを目指した。さらに、δ-MnO<sub>2</sub> のもつ擬似キャパシタ特性と光電流の二機能化による光充放電の可能性を検討した。

3. 研究の方法

50 mM 塩化カリウム(KCl)を含む 2 mM 過マンガン酸カリウム(KMnO<sub>4</sub>)水溶液を 0 V(vs Ag/AgCl)で定電位電解することで K/MnO<sub>2</sub> 薄膜を裸または CNT 被覆したフッ素ドープ酸化スズ(FTO)電極(CNT/FTO)上に作製した。薄膜のキャラクタリゼーションは紫外可視分光法(UV-vis), X線回折法(XRD), 走査型電子顕微鏡(SEM), 交流インピーダンス法を用いて行った。支持電解質には、0~1.0 M KBr を含む Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液を使用した。光電流検出は、作用極に 0~+1.0 V を印加しながら光を照射することで行った。対極には Pt または電機二重層容量を示す活性炭(AC)電極を使用した。光源にはキセノンランプを使用し、紫外または赤外カットフィルターによって照射光の波長を制御した。光の照射面積は 0.40 cm<sup>2</sup>であった。

4. 研究成果

(1)UV-vis 吸収スペクトルからの Tauc プロット(図 1(a)), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液(pH 6)中でのインピーダンス測定からの Mott-Schottky プロット(図 1(b))に基づいて δ-MnO<sub>2</sub> のバンドギャップ (E<sub>g</sub>, 2.4 eV), フラットバンド電位 (E<sub>fb</sub>, +0.47 V) を決定した。

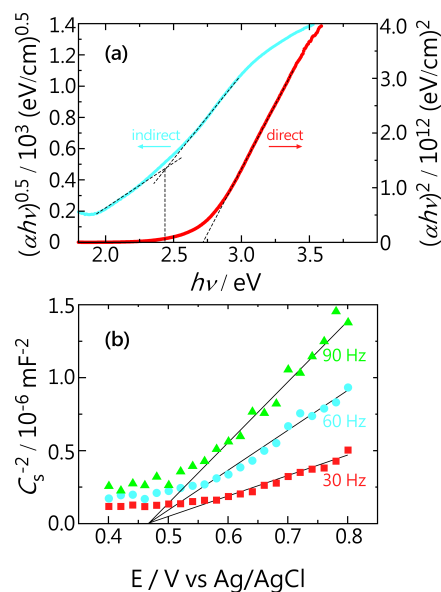


図1. (a)UV-vis 測定から作成した MnO<sub>2</sub> 修飾 FTO 電極の Tauc プロット, (b)0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中での 30, 60, 90 Hz での Mott-Schottky プロット.

(2) 図 2 は FTO(a), δ-MnO<sub>2</sub>(b), CNT(c),

$\delta$ -MnO<sub>2</sub>/CNT(d)電極を 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中に浸漬し、+1.0 V を印加しながら 400 nm< $\lambda$ の光を 30 s 間隔で照射した際の電流-時間曲線である。裸の FTO 電極(a)では光電流はほとんど見られない。また、 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>(b)と CNT(c)単独の応答も小さい。これに対して $\delta$ -MnO<sub>2</sub>/CNT電極(d)の光電流密度は $\delta$ -MnO<sub>2</sub>電極の約 10 倍になった。これは MnO<sub>2</sub>の伝導帯に励起した電子が速やかに CNT に移動することで正孔との再結合が抑制された結果と理解される。

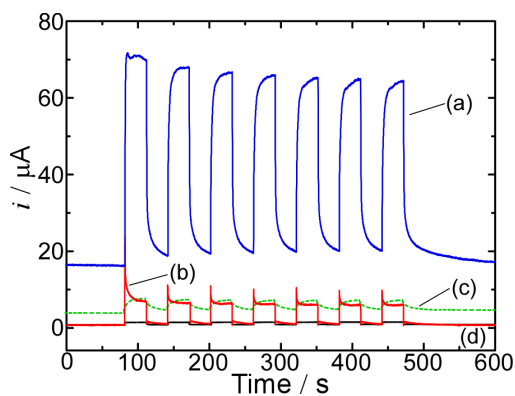


図 2. 未修飾(d)および MnO<sub>2</sub>/CNT(a), MnO<sub>2</sub>(b), CNT(c)を修飾した FTO 電極の 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中での電流-時間曲線。印加電位、+1.0 V。照射光波長、>400nm。

(3)続いて、 $\delta$ -MnO<sub>2</sub> と AC 電極で構成されたハイブリッドキャパシタにおいて、生じた光電流を電荷として蓄えることが可能かどうか検討した。図 3 は $\delta$ -MnO<sub>2</sub>/CNT/FTO 作用極と AC 対極を 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液に浸漬し、作用極に+1.0 V を印加しながら 400 nm 以上の光を断続的に照射した際の電流-時間曲線( )と対極の電位-時間曲線(--)である。光電流の発生に伴って AC 対極の電位の低下が観測された。ここで、電流-時間曲線を積分することで光照射によって回路を流れた電荷を見積もったところ 1.69 mC であった。この値と AC の重量(1.08 mg)、別途測定した静電容量(80 F/g)から、 $C = q/m \cdot E$ より  $E$ を見積もったところ 19.2 mV であり、実測値(21.0 mV)とほぼ一致した。この結果から、光照射によって生じた電荷は AC の電気二重層キャパシタに蓄えられたと考えられる。

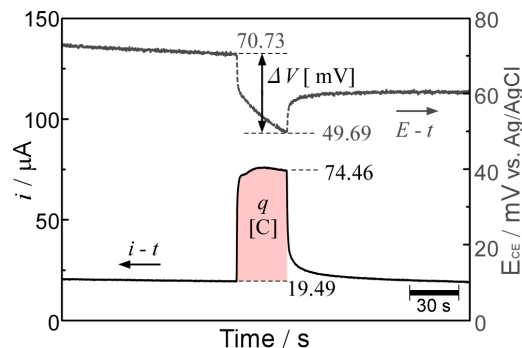


図 3. 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中で得られた $\delta$ -MnO<sub>2</sub>/CNT/FTO 電極の電流-時間曲線(実線)と AC 電極の電位-時間曲線

(破線)。+1.0 V で分極しながら >400nm の光を照射した。

(4)次に、このようにして蓄えられた電荷を暗で放電させることが可能か検討した。図 4 は $\delta$ -MnO<sub>2</sub>/FTO 電極を 0(a)あるいは 1.0(b)M KBr を含む 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液に浸漬し、0 ~+1.0 V の領域で 5 mV/s で測定したサイクリックボルタモグラムである。アノード掃引時には 400 < $\lambda$  < 700 nm の光を照射した。(b)では、+0.85 V 付近から Br<sup>-</sup>の光電気化学酸化に由来する光電流が観測された。さらに光照射後の折り返し電流(暗)は、+0.1 ~+0.5 V の領域で増加した。この現象は、Br を添加しない系(a)では観測されなかったことから、Br の酸化により生じた Br<sub>2</sub>の還元によって AC の電気二重層キャパシタに蓄えられた電荷が放電された結果と推察される。

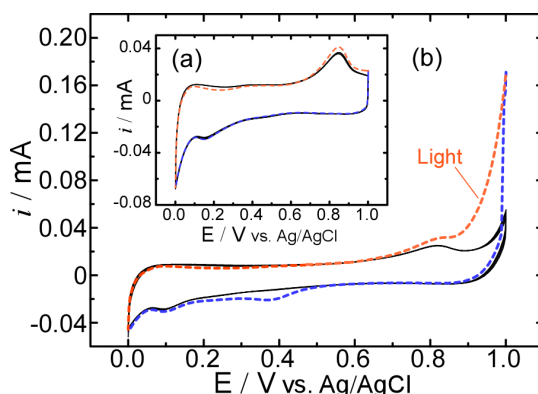


図 4. 1.0 M KBr 存在下(b)および非存在下(c)の 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中での $\delta$ -MnO<sub>2</sub>/CNT/FTO 電極のサイクリックボルタモグラム。実線は 400nm< <700nm の光照射下、破線は暗で測定したものである。

#### <引用文献>

1. T. Miyasaka, T.N. Murakami, "The photocapacitor: An efficient self-charging capacitor for direct storage of solar energy", *Appl. Phys. Lett.*, 85, 3932-3934 (2004).
2. T.N. Murakami, N. Kawashima, T. Miyasaka, "A high-voltage dye-sensitized photocapacitor of a three-electrode system", *Chem. Commun.*, 3346-3348 (2005).
3. H. Usui, O. Miyamoto, T. Nomiya, Y. Horie, T. Miyazaki, "Photo-rechargeability of TiO<sub>2</sub> film electrodes prepared by pulsed laser deposition", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 86, 123-134 (2005).
4. R. Pandey, R. J. Holmes, "Graded donor-acceptor heterojunctions for efficient organic photovoltaic cells", *Adv. Mater.*, 22, 5301-5305 (2010).
5. H. Cao, S.L. Suib, "Highly efficient heterogeneous photooxidation of

- 2-propanol to acetone with amorphous manganese oxide catalysts”, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 5334-5342 (1994).
6. N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Photocurrent generation from semiconducting manganese oxide nanosheets in response to visible light”, *J. Phys. Chem. B*, 109, 9651-9655 (2005).
  7. B.A. Pinaud, Z. Chen, D.N. Abram, T.F. Jaramillo, “Thin films of sodium birnessite-type  $\text{MnO}_2$ : optical properties, electronic band structure, and solar photoelectrochemistry”, *J. Phys. Chem. C*, 115, 11830-11838 (2011).
  8. M. Nakayama, H. Tagashira, S. Konishi, K. Ogura, “A direct electrochemical route to construct a polymer/manganese oxide layered Structure”, *Inorg. Chem.*, 43, 8215-8217 (2004).
  9. M. Nakayama, S. Konishi, A. Tanaka, K. Ogura, “A novel electrochemical method for preparation of thin films of layered manganese oxides”, *Chem. Lett.*, 33, 670-671 (2004).
  10. M. Nakayama, S. Konishi, H. Tagashira, K. Ogura, “Electrochemical synthesis of layered manganese oxides intercalated with tetraalkylammonium ions”, *Langmuir*, 21, 354-359 (2005).
  11. M. Nakayama, T. Kanaya, R. Inoue, “Anodic deposition of layered manganese oxide into a colloidal crystal template for electrochemical supercapacitor”, *Electrochem. Commun.*, 9, 1154-1158 (2007).
- nanotubes”, *J. Electrochem. Soc.*, 161, H355-H358 (2014). [査読有]
4. M. Nakayama, A. Sato, “Effective and Selective Sorption of Iodide by Thin Film of Multilayered  $\text{MnO}_2$  Intercalated with Cationic Surfactants”, *Anal. Sci.* (Rapid Communication), 29, 1017-1020 (2013). [査読有]
  5. M. Nakayama, A. Sato, R. Yamaguchi, “Decomposition and detection of hydrogen peroxide using  $\text{-MnO}_2$  thin film electrode with self-healing property”, *Electroanal.*, 25, 2283-2288 (2013). [査読有]
  6. K. Tomono, R. Yamaguchi, M. Nakayama, “Electrochemical assembly of ruthenium complexes during the multilayering process of  $\text{MnO}_2$ ”, *ECS Trans.*, 50, 135-142 (2013). [査読有]
  7. M. Shamoto, T. Tanimoto, K. Tomono, M. Nakayama, “EQCM investigation on electrodeposition and charge storage behavior of birnessite-type  $\text{MnO}_2$ ”, *ECS Trans.*, 50, 85-92 (2013). [査読有]
  8. T. Tanimoto, H. Abe, K. Tomono, M. Nakayama, “Cathodic synthesis of birnessite films for pseudocapacitor application”, *ECS Trans.*, 50, 61-70 (2013). [査読有]
  9. M. Shamoto, S. Mito, K. Tomono, M. Nakayama, “One-step electrodeposition of multilayered surfactant/ $\text{MnO}_2$  composite and its electrochemistry”, *ECS Trans.*, 50, 35-44 (2013). [査読有]
  10. R. Yamaguchi, A. Sato, S. Iwai, K. Tomono, M. Nakayama, “A novel formaldehyde sensor based on the pseudocapacitive catalysis of birnessite”, *Electrochem. Commun.*, 29, 55-58 (2013). [査読有]
  11. M. Shamoto, K. Mori, K. Tomono, M. Nakayama, “A mechanistic investigation on the anodic deposition of layered manganese oxide”, *J. Electrochem. Soc.*, 160, D132-D136 (2013). [査読有]
  12. A. Kamimura, Y. Nozaki, M. Nishiyama, M. Nakayama, “Oxidation of benzyl alcohols by semi-stoichiometric amounts of cobalt-doped birnessite-type layered  $\text{MnO}_2$  under oxygen atmosphere”, *RSC Adv.*, 3, 468-472 (2013). [査読有]
  13. M. Nakayama, M. Nishiyama, M. Shamoto, T. Tanimoto, K. Tomono, R. Inoue, “Cathodic synthesis of birnessite-type layered manganese oxides for electrocapacitive

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 16 件)

1. M. Nakayama, A. Sato, K. Nakagawa, “Selective sorption of iodide onto organo- $\text{MnO}_2$  film and its electrochemical desorption and detection”, *Anal. Chim. Acta*, 877, 64-70 (2015). [査読有]
2. K. Mori, S. Iguchi, S. Takebe, M. Nakayama, “A thin film sorbent of layered organo- $\text{MnO}_2$  for the extraction of *p*-aminoazobenzene from aqueous solution”, *J. Mater. Chem. A*, 3, 6470-6476 (2015). [査読有]
3. M. Nakayama, S. Mito, Y. Morhri, “Enhanced photocurrent in birnessite-type  $\text{MnO}_2$  thin films in the visible and near-infrared regions by scaffolding multi-wall carbon

- catalysis”, *J. Electrochem. Soc.*, 159, A1176-A1182 (2012). [査読有]
14. M. Nakayama, K. Okamura, L. Athouël, O. Crosnier, T. Brousse, “Fabrication of a transparent supercapacitor electrode consisting of Mn-Mo oxide/CNT nanocomposite”, *ECS Trans.*, 41, 83-93 (2012). [査読有]
  15. R. Inoue, M. Nakayama, “Fabrication of a hybrid capacitor composed of vertically-aligned multilayered manganese oxide film”, *ECS Trans.*, 41, 53-64 (2012). [査読有]
  16. R. Inoue, Y. Nakashima, K. Tomono, M. Nakayama, “Electrically rearranged birnessite-type MnO<sub>2</sub> by repetitive potential steps and its pseudocapacitive properties”, *J. Electrochem. Soc.*, 159, A445-A451 (2012). [査読有]

[学会発表](計 31 件)

1. 藤井悠介, 佐藤 愛, 中山雅晴, 「グラフェン/マンガン酸化物交互積層構造の電気化学合成」, 2014 年日本化学会中国四国支部大会(山口大学, 山口県山口市), 1C04, 2014.11.8.
2. 阿部 光, 小峰恭平, 中山雅晴, 「カーボンクロス上に析出した二酸化マンガンの疑似キャパシタ挙動」, 2014 年日本化学会中国四国支部大会(山口大学, 山口県山口市), 1C03, 2014.11.8.
3. 藤井悠介, 谷本貴浩, 中山雅晴, 「酸化銅(I)薄膜の光電気化学形成と可視光水分解挙動」, 電気化学第 81 回大会(関西大学, 大阪府吹田市), 1B12, 2014.3.29.
4. 阿部光, 筒井貴士, 中山雅晴, 「層状 MnO<sub>2</sub> 薄膜の疑似キャパシタンスに及ぼす電解質カチオンの影響」, 電気化学第 81 回大会(関西大学, 大阪府吹田市), 1F06, 2014.3.29.
5. 三刀俊祐, 毛利裕治, 中山雅晴, 「二酸化マンガンフィルムを用いた可視光アシストレドックスキャパシタの開発」, 第 14 回 MRS-J 山口大学支部研究発表会(山口大学, 山口県宇部市)2014. 1.11.
6. 谷本貴浩, 藤井悠介, 中山雅晴, 「光電気化学析出した酸化銅(I)薄膜による可視光水素生成」, 第 14 回 MRS-J 山口大学支部研究発表会(山口大学, 山口県宇部市)2014. 1.11.
7. M. Nakayama, H. Abe, “One-step cathodic synthesis of Li-intercalated birnessite film for electrochemical capacitor”, The 7th Asian Conference on Electrochemical Power Sources (Senri Life Sciences Center, Toyonaka, Osaka), 2B-15 (invited), 2013.11.26.
8. T. Tanimoto, Y. Fujii, M. Nakayama, “Electrosynthesis and pseudo-capacitive behavior of MnO<sub>2</sub>/CuO nanocomposites”, The 7th Asian Conference on Electrochemical Power Sources (Senri Life Sciences Center, Toyonaka, Osaka), 1P - 38, 2013.11.25.
9. H. Abe, T. Tsutsui, M. Nakayama, “Electrosynthesis and pseudocapacitive properties of Li-intercalated layered manganese dioxide”, The 7th Asian Conference on Electrochemical Power Sources (Senri Life Sciences Center, Toyonaka, Osaka), 1P-37, 2013.11.25.
10. S. Mito, M. Nakayama, “Enhanced photocurrent in multilayered MnO<sub>2</sub> film by underlying MWCNT”, The 7th Asian Conference on Electrochemical Power Sources (Senri Life Sciences Center, Toyonaka, Osaka), 1P-28, 2013.11.25.
11. 阿部光, 筒井貴士, 中山雅晴, 「リチウムをインターカレートしたパーネサイト型マンガン酸化物のカソード形成と疑似キャパシタ挙動」, 2013 年日本化学会中国四国支部大会(広島大学, 広島県東広島市), 1C03, 2013.11.16.
12. 藤井悠介, 谷本貴浩, 中山雅晴, 「過マンガン酸イオンの自己制御還元反応によるナノスケールマンガン - 銅複合酸化物の形成および電気化学挙動」, 2013 年日本化学会中国四国支部大会(広島大学, 広島県東広島市), 1P27, 2013.11.16.
13. 三刀俊祐, 中山雅晴, 「カーボンナノチューブ上に被覆した二酸化マンガンにおける近赤外光増感現象」, 2013 年日本化学会中国四国支部大会(広島大学, 広島県東広島市), 2F08, 2013.11.16.
14. S. Mito, Y. Mohri, M. Shamoto, K. Yoshimura, M. Nakayama, “-MnO<sub>2</sub> supported on carbon nanotubes for photocatalytic water splitting”, 224th ECS meeting (The Hilton San Francisco Hotel, San Francisco, USA), #2588, 2013.10.30.
15. M. Nakayama, A. Sato, “A self-healing phenomenon of thin -MnO<sub>2</sub> film in the oxidative decomposition of hydrogen peroxide”, 224th ECS meeting (The Hilton San Francisco Hotel, San Francisco, USA), #2588, 2013.10.29.
16. M. Nakayama, H. Abe, S. Mito, T. Tanimoto, “Cathodically-grown MnO<sub>2</sub> layers for pseudocapacitance and photon-electron conversion”, 224th ECS meeting (The Hilton San Francisco Hotel, San Francisco, USA), #622, 2013.10.29.
17. 三刀俊祐, 中山雅晴, 「カソード形成した多層マンガン酸化物の可視領域光電

- 変換に及ぼす CNT の効果」, 2013 年電気化学秋季大会(東京工業大学, 東京都目黒区), 2K20, 2013.9.28.
18. 中山雅晴, 「電析パーネサイト(  $\text{-MnO}_2$  )のバリエーションとアプリケーション」, 2013 年電気化学秋季大会(東京工業大学, 東京都目黒区), 特 1F25, 2013.9.27.
  19. 三刀俊祐, 中山雅晴, 「電析パーネサイト/カーボンナノチューブ複合体による可視領域光電変換」, 第 50 回化学関連支部合同九州大会(北九州国際会議場, 福岡県北九州市), 2\_4.071, 2013.7.6.
  20. H. Abe, T. Tanimoto, M. Nakayama, H. Hasegawa, H. Nishiyama, M. Ueki, “ Investigation of long-term cyclability of an asymmetric  $\text{MnO}_2$  capacitor cell working at 2 V in aqueous medium ”, 2013 International Conference on Advanced Capacitors (Cosmosquare Hotel and Congress, Suminoe-ku, Osaka, ), 2P-42, 2013.5.28.
  21. S. Mito, M. Shamoto, M. Nakayama, “ Visible region photon-induced electron transfer in layered Mn oxide film and its contribution to pseudocapacitance ”, 2013 International Conference on Advanced Capacitors (Cosmosquare Hotel and Congress, Suminoe-ku, Osaka, ), 2P-41, 2013.5.28.
  22. 三刀俊祐, 友野和哲, 中山雅晴, 「電気化学法による CNT コア -  $\text{MnO}_2$  シェルナノワイヤーの作製とその可視領域光電変換挙動」, 電気化学会創立第 80 周年記念大会(東北大学, 宮城県仙台市), 2D04, 2013.3.29.
  23. 谷本貴浩, 阿部光, 中山雅晴(山口大学, 宮城県仙台市), 長谷川洋子, 西山寛幸, 上木正聡(日本特殊陶業), 「水系  $\text{MnO}_2$  非対称キャパシタの 2 V 動作におけるサイクル特性の解析」, 電気化学会創立第 80 周年記念大会(東北大学, 宮城県仙台市), 1E28, 2013.3.29.
  24. 中山雅晴, 三刀俊祐, 社本光弘, 「層状マンガン酸化物フィルムにおける可視領域光電変換の疑似キャパシタンスへの寄与」, 電気化学会創立第 80 周年記念大会(東北大学, 宮城県仙台市), 1E23, 2013.3.29.
  25. M. Shamoto, T. Tanimoto, K. Tomono, M. Nakayama, “ EQCM investigation on electrodeposition and charge storage behavior of birnessite-type  $\text{MnO}_2$  ”, 222th ECS meeting (The Hilton Hawaiian Village, Honolulu, USA), #544, 2012.10.10.
  26. T. Tanimoto, H. Abe, K. Tomono, M. Nakayama, “ Cathodic synthesis of birnessite films for pseudocapacitor

application ”, 222th ECS meeting (The Hilton Hawaiian Village, Honolulu, USA), #543, 2012.10.10.

27. M. Shamoto, S. Mito, K. Tomono, M. Nakayama, “ One-step electrodeposition of multilayered surfactant/ $\text{MnO}_2$  composite and its electrochemistry ”, 222th ECS meeting (The Hilton Hawaiian Village, Honolulu, USA), #3775, 2012.10.9.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 1 件)

名称: 光電変換素子及び光電極の製造方法  
発明者: 中山雅晴, 三刀俊祐  
権利者: 国立大学法人山口大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2013-007511  
出願年月日: 2013 年 1 月 18 日  
国内外の別: 国内

取得状況(計 1 件)

名称: マンガン酸化物の製造方法  
発明者: 中山雅晴, 鈴木一史, 真田篤志  
権利者: 国立大学法人山口大学  
種類: 特許  
番号: 特許第 5598844 号  
出願年月日: 2010 年 3 月 30 日  
取得年月日: 2014 年 8 月 22 日  
国内外の別: 国内

〔その他〕  
ホームページ等

## 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・教授  
研究者番号: 70274181

### (2) 研究分担者

田中 俊彦 (TANAKA, Toshihiko)  
山口大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号: 00179772

友野和哲 (TOMONO, Kazuaki)  
山口大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号: 40516449

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: