

(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  
2020年2月13日(13.02.2020)



(10) 国際公開番号

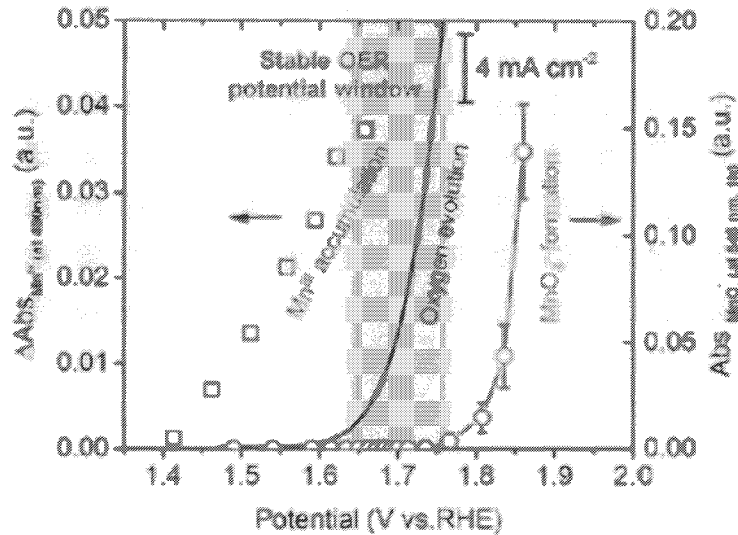
WO 2020/032256 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C25B 11/06* (2006.01)    *C25B 9/10* (2006.01)  
*C25B 1/06* (2006.01)    *C25B 15/02* (2006.01)  
*C25B 9/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号:                    PCT/JP2019/031640
- (22) 国際出願日:                      2019年8月9日(09.08.2019)
- (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:                      62/716,632                    2018年8月9日(09.08.2018)    US
- (71) 出願人: 国立研究開発法人理化学研究所  
(RIKEN) [JP/JP]; 〒3510198 埼玉県和光市広  
沢2番1号 Saitama (JP).
- (72) 発明者: 中村 龍平 (NAKAMURA Ryuhei);  
〒3510198 埼玉県和光市広沢2番1号 国立研  
究開発法人理化学研究所内 Saitama (JP). 大  
岡 英史(OOKA Hideshi); 〒3510198 埼玉  
県和光市広沢2番1号 国立研究開発法人理  
化学研究所内 Saitama (JP). ボネ ナ  
デジ(BONNET Nadege); 〒3510198 埼玉  
県和光市広沢2番1号 国立研究開発法人  
理化学研究所内 Saitama (JP). リ アイ  
ロン(LI Ailong); 〒3510198 埼玉  
県和光市広沢2番1号 国立研究開発法人  
理化学研究所内 Saitama (JP). コウ  
ソウ(KONG Shuang); 〒3510198 埼玉  
県和光市広沢2番1号

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR WATER ELECTROLYSIS, AND METHOD FOR DETERMINING DRIVE POTENTIAL OF WATER ELECTROLYSIS

(54) 発明の名称: 水電気分解法及び装置、並びに水電気分解の駆動電位の決定方法

[図3C]



(57) Abstract: Provided is a method for water electrolysis, the method including: supplying at least water into an electrolysis cell provided with a solid polymer electrolyte membrane, an anode and a cathode having the solid polymer electrolyte membrane disposed therebetween; and applying a potential P between the anode and the cathode to generate oxygen from the anode, wherein an oxidation catalyst containing at least one first transition metal is present on at least a portion of the surface of the anode, and the potential P satisfies  $P_1 < P < P_2$  (where  $P_1$  represents the lowest potential at which oxygen is



WO 2020/032256 A1

国立研究開発法人理化学研究所内 Saitama (JP).  
ハン ホンジョン (HAN Hongxian); 〒3510198  
埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 国立研究開発  
法人理化学研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人セントクレスト国際  
特許事務所 (CENTCREST IP ATTORNEYS);  
〒1040031 東京都中央区京橋 2 - 8 - 2 1  
喜久家ビル9階 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,  
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,  
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

generated from the anode, and P2 represents the lowest potential P2 at which the quantitative indicator of the dissolved chemical species derived from the oxidation catalyst starts to show potential dependence).

(57) 要約: 固体高分子電解質膜、及びそれを挟持して配置されたアノード及びカソードを備えた電気分解セル中に、少なくとも水を供給すること、前記アノード及びカソード間に電位 P を供与して、アノードから酸素を発生させること、を含む水の電気分解方法であって、前記アノードの表面の少なくとも一部に、第一遷移金属の少なくとも 1 種を含む酸化触媒が存在し、電位 P が、 $P1 < P < P2$  を満足する、水の電気分解方法 (但し、P1 は、前記アノードから酸素が発生する最低電位を示し、P2 は、前記酸化触媒由来の溶解化学種の量的指標が電位依存性を示し始める最低電位 P2 を示す)。

## 明 細 書

発明の名称：

水電気分解法及び装置、並びに水電気分解の駆動電位の決定方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、水の電気分解方法及び水電気分解装置に関する。また、本発明は、水電気分解における駆動電位を決定する方法に関する。

### 背景技術

[0002] 再生可能エネルギーを利用する効率的な技術の開発は、増大するエネルギー需要を満たすためには重要である。水電解 ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ) により生成される水素は、再生可能エネルギーを保存するための理想的なエネルギー担体であるばかりか、アンモニア合成等の化学産業における重要な原料でもある。

[0003] 水電解で特に期待できる機構は、プロトン交換膜 (PEM) 電解装置である。しかしながら、PEMは局所的に酸性環境を作り出す。そのため、酸素発生反応 (OER;  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ) に対して安定的な触媒活性を維持する触媒は、イリジウム由来の酸化物であるが、イリジウムは地球の地殻中最も希少な元素の一つである。例えば、イリジウム酸化物の触媒を用いて、テラワット規模でPEM電解装置を使用しようとする、年間イリジウム生産量の10倍超が必要になる。このことを考慮すると、酸安定な非貴金属のOER触媒を開発することが、PEM電解装置での水電解において重要な課題と言える。

[0004] 広いpH範囲に亘って使用可能な3d遷移金属系OER触媒を開発するために広範囲の研究が行われている。しかしながら、多くの実験研究によって、豊富な金属 (鉄やコバルト、ニッケル、マンガン) の酸化物は、酸性媒体に対するそれらの溶解性のために不安定であることが示されている (非特許文献1~6)。それらの安定性の欠如は、現状安定した材料を合理的に特定する一般的な方法がないことから、特に喫緊の課題である。他方、dバンド

理論によって3d遷移金属（第一遷移金属）触媒の活性を予測し選別することが可能なことが証明されている（非特許文献7）。

### 先行技術文献

#### 非特許文献

[0005] 非特許文献1: C. C. McCrory, S. Jung, I. M. Ferrer, S. M. Chatman, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 4347–4357

非特許文献2: M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Pergamon, New York, 1966, pp. 286–292

非特許文献3: I. A. Moreno-Hernandez, C. A. MacFarland, C. G. Read, K. M. Papadantonakis, B. S. Brunschwig, N. S. Lewis, Energy Environ. Sci. 2017, 10, 2103–2108

非特許文献4: J. S. Mondschein, J. F. Callejas, C. G. Read, J. Y. C. Chen, C. F. Holder, C. K. Badding, R. E. Schaak, Chem. Mater. 2017, 29, 950–957

非特許文献5: R. Frydendal, E. A. Paoli, I. Chorkendorff, J. Rossmeisl, I. E. L. Stephens, Adv. Energy Mater. 2015, 5, 1500991

非特許文献6: M. Huynh, T. Ozel, C. Liu, E. C. Lau, D. G. Nocera, Chem. Sci. 2017, 8, 4779–4794

非特許文献7: J. K. Norskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen, Nat. Chem. 20

09, 1, 37-46

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、前記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、3d遷移金属（第一遷移金属）を含む酸化触媒が、安定して水を電気分解することを可能とする方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた。その結果、第一遷移金属の酸化物等によってOERを効率的に促進すると同時に、当該金属酸化物等の触媒の失活経路を抑制できる、駆動電位が安定した電位窓があることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は、第一遷移金属を含む酸化触媒が安定して水を電気分解することを可能とする方法及び装置に関する。また、第一遷移金属を含む酸化触媒が安定して水を電気分解することを可能とする、駆動電位を決定する方法に関し、より具体的には以下のとおりである。

<1> 固体高分子電解質膜、及びそれを挟持して配置されたアノード及びカソードを備えた電気分解セル中に、少なくとも水を供給すること、前記アノード及びカソード間に電位Pを供与して、アノードから酸素を発生させること、を含む水の電気分解方法であって、前記アノードの表面の少なくとも一部に、第一遷移金属の少なくとも1種を含む酸化触媒（例えば、第一遷移金属の酸化物もしくは水酸化物であり、単一の第一遷移金属の酸化物もしくは水酸化物であってもよく、又は2種以上の第一遷移金属の複合酸化物もしくは複合水酸化物であってもよく、好ましくは、単一の第一遷移金属の酸化物又は2種以上の第一遷移金属の複合酸化物である。）が存在し、電位Pが、 $P_1 < P < P_2$ を満足する、水の電気分解方法（但し、 $P_1$ は、前記アノードから酸素が発生する最低電位を示し、 $P_2$ は、前記酸化触媒由来の溶解化学種の量的指標が電位依存性を示し始める最低電位 $P_2$ を示す）。

<2>  $P_1$ 及び $P_2$ をそれぞれあらかじめ測定することを含む、<1>に

記載の方法。

<3> 固体高分子電解質膜と、第一遷移金属の少なくとも1種を含む酸化触媒を有するアノードと、カソードとを備えた水の電気分解用電解セルの駆動電位 $P$ を決定する方法であって、前記アノードから酸素が発生し始める、前記アノード及び前記カソード間の最低電位 $P_1$ をあらかじめ決定すること、前記酸化触媒由来の溶解化学種の量的指標が電位依存性を示し始める、前記アノード及び前記カソード間の最低電位 $P_2$ をあらかじめ決定すること、駆動電位 $P$ を $P_1 < P < P_2$ の条件を満足する値に決定することを含む、方法。

<4> 固体高分子電解質膜と、第一遷移金属の少なくとも1種を含む酸化触媒（例えば、第一遷移金属の酸化物もしくは水酸化物であり、単一の第一遷移金属の酸化物もしくは水酸化物であってもよく、又は2種以上の第一遷移金属の複合酸化物もしくは複合水酸化物であってもよく、好ましくは、単一の第一遷移金属の酸化物又は2種以上の第一遷移金属の複合酸化物である。）を有するアノードと、カソードとを備えた水の電気分解用電解セルの駆動電位 $P$ を決定する方法であって、前記アノードからの酸素発生量を、前記アノード及び前記カソード間の電位に対してプロットした第1の曲線を取得すること、前記酸化触媒由来の溶解化学種の量的指標を、前記アノード及び前記カソード間の電位に対してプロットした第2の曲線を取得すること、前記第1の曲線と第2の曲線との対比に基づいて、駆動電位 $P$ を決定すること、  
を含む、方法。

<5> 前記量的指標が、前記化学種に帰属される吸収ピークの強度 $I$ である、<1>~<4>のうちのいずれか一項に記載の方法。

<6> 前記第一遷移金属が、マンガン、鉄、コバルト及びニッケルから選ばれる少なくとも1種の金属である、<1>~<4>のうちのいずれか一項に記載の方法。

<7> 前記酸化触媒が、第一遷移金属から選ばれる少なくとも1種の酸化

物又は水酸化物である、＜1＞～＜4＞のうちのいずれか一項に記載の方法。

＜8＞ 前記酸化触媒が、酸化マンガ（2+、3+、4+）、酸化鉄（2+、3+）、水酸化コバルト（2+、3+）及び酸化ニッケル（2+、3+、4+）から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物又は金属水酸化物である、＜1＞～＜4＞のうちのいずれか一項に記載の方法。

＜9＞ 前記酸化触媒が、酸化マンガであり、水素電極（RHE）に対してPが $1.65\text{V} < P < 1.75\text{V}$ を満足する、＜1＞～＜4＞のうちのいずれか一項に記載の方法。

＜10＞ 固体高分子電解膜と、前記固体高分子電解膜を挟持して配置されるアノード及びカソードと、前記アノード及びカソード間に電位を与える電源部と、前記電位を $P_1 < P < P_2$ を満足するPに制御する制御部と、を備えた水電気分解装置であって、前記アノードの表面の少なくとも一部に、第一遷移金属の少なくとも1種を含む酸化触媒（例えば、第一遷移金属の酸化物もしくは水酸化物であり（単一の第一遷移金属の酸化物もしくは水酸化物であってもよく、又は2種以上の第一遷移金属の複合酸化物もしくは複合水酸化物であってもよく、好ましくは、単一の第一遷移金属の酸化物又は2種以上の第一遷移金属の複合酸化物である。）が存在し、P<sub>1</sub>は、前記アノードから酸素が発生する最低電位であり、且つP<sub>2</sub>は、前記酸化触媒由来の溶解化学種の量的指標が電位依存性を示し始める最低電位P<sub>2</sub>を示す、水電気分解装置。

＜11＞ P<sub>1</sub>及びP<sub>2</sub>があらかじめ入力された値である、＜10＞に記載の装置。

＜12＞ 前記酸化触媒由来の溶解化学種の量的指標を*in-situ*で測定する測定手段をさらに備え、前記制御手段が、前記測定手段が検出した量的指標の値に基づいて、Pを制御する、＜10＞に記載の装置。

＜13＞ 前記量的指標が、前記化学種に帰属される吸収ピークの強度Iである、＜10＞に記載の装置。

<14> 前記第一遷移金属が、マンガン、鉄、コバルト及びニッケルから選ばれる少なくとも1種の金属である、<10>に記載の装置。

<15> 前記酸化触媒が、第一遷移金属から選ばれる少なくとも1種の酸化物又は水酸化物である、<10>に記載の装置。

<16> 前記酸化触媒が、酸化マンガン(2+, 3+, 4+)、酸化鉄(2+, 3+)、水酸化コバルト(2+, 3+)及び酸化ニッケル(2+, 3+, 4+)から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物又は金属水酸化物である、<10>に記載の装置。

<17> 前記酸化触媒が、酸化マンガンであり、水素電極(RHE)に対してPが $1.65\text{V} < P < 1.75\text{V}$ を満足する、<10>に記載の装置。

<18> 固体高分子電解膜と、前記固体高分子電解膜を挟持して配置されるアノード及びカソードと、前記アノード及びカソード間に電位を与える電源部と、前記電位を $P_1 < P < P_2$ を満足するPに制御する制御部と、を備えた水電気分解装置であって、前記アノードの表面の少なくとも一部に、コバルトとマンガンのスピネル型複合酸化物を含む酸化触媒が存在し、 $P_1$ は、前記アノードから酸素が発生する最低電位であり、且つ $P_2$ は、前記酸化触媒由来の溶解化学種の量的指標が電位依存性を示し始める最低電位 $P_2$ を示す、水電気分解装置。

<19> 固体高分子電解膜と、前記固体高分子電解膜を挟持して配置されるアノード及びカソードと、前記アノード及びカソード間に電位を与える電源部と、を備えた水電気分解装置であって、前記アノードの表面の少なくとも一部に、コバルトとマンガンのスピネル型複合酸化物を含む酸化触媒が存在する、水電気分解装置。

## 発明の効果

[0009] 本発明によれば、第一遷移金属を含む酸化触媒により、安定して水を電気分解することが可能となる。例えば、後述の実施例に示すとおり、本発明によれば、 $\gamma\text{-MnO}_2$ が、顕著な活性の低下なくpH2電解質中で8000時間超に亘って $10\text{mA cm}^{-2}$ で酸素発生反応を促進することができる。

## 図面の簡単な説明

[0010] [図1A]  $\gamma\text{-MnO}_2$ の構造を示す図である。図中 (a) は、 $\gamma\text{-MnO}_2$ のTEM画像を示す。(b) は、 $\gamma\text{-MnO}_2$ のHRTEM画像を示す。(c) は、軟マンガン鉱 (1×1トンネル) マトリックス及びラムスデル鉱 (1×2トンネル) マトリックスの連晶構造体を示す概略図である。

[図1B]  $\gamma\text{-MnO}_2$ の代表的なXRDパターンを示す図である。

[図1C]  $\gamma\text{-MnO}_2$ の代表的なラマンスペクトルを示す図である。

[図2A] 1.0M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 中のFTO及びカーボン紙上における $\gamma\text{-MnO}_2$ のリニアスイープボルタモグラムを示す図である (走査速度:  $1\text{ mV s}^{-1}$ )

。

[図2B] FTO及びカーボン紙上の $\gamma\text{-MnO}_2$ のターフェルプロットを示す図である。

[図3A] *in-situ* UV-Vis測定のための実験機構の概略を示す図である。作用電極は検出器窓の直前に載置し、基準電極及び対向電極は電気化学セルの壁部に隣接して載置した。

[図3B] 提示した電位での電解の1時間後の電解質のUV/Vis吸収スペクトルを示す図である。測定は、pH2でのFTO上の $\gamma\text{-MnO}_2$ に対するものである。

[図3C]  $\text{Mn}^{3+}$ 蓄積の電位依存 (四角)、酸素発生電流 (黒色線) 及び $\text{MnO}_4^-$ 発生 (丸) を示す図である。測定は、pH2でのFTO上の $\gamma\text{-MnO}_2$ に対するものである。

[図3D]  $10\text{ mA cm}^{-2}$  (曲線a) 及び $100\text{ mA cm}^{-2}$  (曲線b) の定電流密度での電解中のアノード電位の時間依存性を示す図である。測定は、pH2でのFTO上の $\gamma\text{-MnO}_2$ に対するものである。

[図4] CHNOSZパッケージ [引用文献19 参照] を使用して計算した $\text{Mn-H}_2\text{O}$ システムのプールベ図である。使用された形成 ( $\Delta G^0$ ) の自由エネルギーは、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{MnO}_4^-$ 、 $\text{MnO}_4^{2-}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Mn(OH)}_2$ 及びMnについてそれぞれ、 $-465.15\text{ kJ mol}^{-1}$

、 $-227.76 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $-449.66 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $-504.09 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $-888.857 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $-1281.16 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $-615.04 \text{ kJ mol}^{-1}$ 及び $0 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった。溶液種 ( $\text{MnO}_4^-$ 、 $\text{MnO}_4^{2-}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{HMnO}_2^-$ ) の活性は、 $T=25^\circ\text{C}$ で $10^{-7}$ から $10^0 \text{ mol L}^{-1}$ に変化した。

[図5A]アノード ( $\gamma\text{-MnO}_2$ /カーボン紙) の作成手順を示す概略図である。

[図5B]PEM電解装置の構造体の概略を示す図である。

[図5C]PEM水電解システムを示す写真である。電解は、シングルスタックPEM水電解装置セルを使用して行った。Milli-Q超純水を、電解装置のアノード部分に圧入した。PEM水電解装置は、2電極システムとして使用し、ポテンショスタットにより制御した。

[図6A] $25^\circ\text{C}$ でのカーボン紙上の $\gamma\text{-MnO}_2$ のリニアスイープボルタモグラムを示す図である。

[図6B] $10 \text{ mA cm}^{-2}$ 及び $100 \text{ mA cm}^{-2}$ でのセル電圧の時間依存性を示すグラフである ( $25^\circ\text{C}$ 、オーミック抵抗補正なし)。

[図7A] $\text{pH}1$ で $100 \text{ mA cm}^{-2}$ でのスピネル型コバルト・マンガン酸化物 $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ の安定性を示すグラフである。

[図7B] $100 \text{ mA cm}^{-2}$ にて、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH}1$ ) 及び $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\text{pH}1$ ) での $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ の安定性を示すグラフである。

[図7C] $100 \text{ mA cm}^{-2}$ にて、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH}1$ 、 $\text{pH}2$ ) 及び $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\text{pH}1$ ) での $\gamma\text{-MnO}_2$ の安定性を示すグラフである。 $\text{H}_3\text{PO}_4$ を電解質として使用することで $100 \text{ mA cm}^{-2}$ での $\gamma\text{-MnO}_2$ の安定性が著しく改善したことを示すグラフである。

[図8]酸性条件でのOERサイクル及びその副反応中に生じる、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 由来の化学種を示す概略図である。

### 発明を実施するための形態

[0011] (水の電気分解方法及び電気分解装置)

後述の実施例に示すとおり、本発明者らは、第一遷移金属を含む触媒によって酸素発生反応（OER）を効率的に促進すると同時に、当該金属の失活経路を抑制できる、駆動電位が安定した電位窓が存在することを見出した。本発明はかかる知見に基づき完成されたものであり、具体的には、下記水の電気分解方法及び電気分解装置を提供する。

[0012] 固体高分子電解質膜、及びそれを挟持して配置されたアノード及びカソードを備えた電気分解セル中に、少なくとも水を供給すること、前記アノード及びカソード間に電位 $P$ を供与して、アノードから酸素を発生させること、を含む水の電気分解方法であって、前記アノードの表面の少なくとも一部に、第一遷移金属の少なくとも1種を含む酸化触媒が存在し、電位 $P$ が、 $P_1 < P < P_2$ を満足する、水の電気分解方法（但し、 $P_1$ は、前記アノードから酸素が発生する最低電位を示し、 $P_2$ は、前記酸化触媒由来の溶解化学種の量的指標が電位依存性を示し始める最低電位 $P_2$ を示す）。

[0013] 固体高分子電解膜と、前記固体高分子電解膜を挟持して配置されるアノード及びカソードと、前記アノード及びカソード間に電位を与える電源部と、前記電位を $P_1 < P < P_2$ を満足する $P$ に制御する制御部と、を備えた水電気分解装置であって、前記アノードの表面の少なくとも一部に、第一遷移金属の少なくとも1種を含む酸化触媒が存在し、 $P_1$ は、前記アノードから酸素が発生する最低電位であり、且つ $P_2$ は、前記酸化触媒由来の溶解化学種の量的指標が電位依存性を示し始める最低電位 $P_2$ を示す、

本発明において、アノード（陽極）は、電源部の正極に接続され、酸化反応が生じ、水の電気分解において酸素を発生させる電極を意味し、当該表面の少なくとも一部に、第一遷移金属の少なくとも1種を含む酸化触媒が存在する。

[0014] 本発明にかかる第一遷移金属（3d遷移金属）としては特に制限はなく、例えば、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルが挙げられるが、天然に豊富に存在すること、また触媒の耐久性、合成の簡便性の観点から、マンガンが好ましい。

- [0015] また、本発明に用いられる酸化触媒は、貴金属を含んでいなくてもよく、含んでいる態様であっても、割合としては、触媒中の全金属のモル比の合計に対して貴金属のモル比は10%以下、5%以下、1%以下、0.1%以下、又は0であってもよい。
- [0016] 本発明にかかる酸化触媒は、第一遷移金属の酸化物又は水酸化物を含むものであっても良く、例えば、酸化マンガン(2+, 3+, 4+)、酸化鉄(2+, 3+)、水酸化コバルト(2+, 3+)及び酸化ニッケル(2+, 3+, 4+)から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物又は金属水酸化物が挙げられる。
- [0017] マンガンを含む化合物としては、例えば、軟マンガン鉱( $\beta$ - $MnO_2$ )、ラムステル鉱( $R MnO_2$ )、エヌスタ鉱( $\gamma$ - $MnO_2$ )が挙げられる[引用文献25 参照]。軟マンガン鉱は、最も豊富に存在するマンガン鉱種の一つであり、その構造は、単位格子パラメータが $a(\beta) = 4.39(8) \text{ \AA}$ 、 $b(\beta) = 4.39(8) \text{ \AA}$ 及び $c(\beta) = 2.87(3) \text{ \AA}$ [引用文献26 参照]の $1 \times 1$ トンネルフレームワークを形成するように角部を共有して結合された稜共有 $[MnO_6]$ 8面体の一本鎖で構成される。ラムステル鉱は、比較的希な鉱物であり、その構造は、単位格子パラメータが $a(R) = 4.52(1) \text{ \AA}$ 、 $b(R) = 9.27(3) \text{ \AA}$ 及び $c(R) = 2.86(4) \text{ \AA}$ [引用文献27 参照]の $1 \times 2$ トンネルフレームワークを形成するように2つの稜を共有する非対称 $[MnO_6]$ の二本鎖で構成される。これらの中で、本発明にかかる酸化触媒は $\gamma$ - $MnO_2$ を含むことが望ましい。
- [0018] 本発明にかかる酸化触媒は、複数種の第一遷移金属の複合酸化物又は複合水酸化物であっても良い。かかる複数種の第一遷移金属の酸化物又は水酸化物としては、例えば、コバルトとマンガンの複合酸化物(スピネル型コバルト・マンガン酸化物等)が挙げられ、より具体的には $Co_{3-x}Mn_xO_4$ ( $Co_{0.1}Mn_{0.9}O_4$ 、 $CoMn_2O_4$ 、 $Co_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ 、 $Co_2MnO_4$ )が挙げられるが、これらの中で、より高い安定性を示し易いという観点から、 $Co_2MnO_4$ が、本発明にかかる酸化触媒に含まれていることが好ましい。別

の観点から、本態様によれば、即ち、マンガンをコバルトを複合化した複合酸化物を触媒に用いる態様では、マンガンを酸化物を触媒している用いる態様において、本発明の方法により決定される安定駆動可能な電位窓の幅を、広げる（より具体的には、電位窓の上限電位 P 2 を上げる）ことができる。

[0019] 本発明の酸化触媒の形態としては特に制限はないが、通常、アノード（担体）に担持されている触媒の形態をとり得る。触媒を担持させる担体としては、例えば、FTO（フッ素ドープの酸化スズ）、ITO（酸化インジウムスズ）等の導電性セラミック、ニッケル、白金等の金属、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボン（導電性炭素材料）が挙げられる。

[0020] 本発明の触媒の調製方法は特に限定されず、本発明の触媒は、公知の方法により容易に調製することができる。また、担体に本発明の触媒を担持する方法としては、例えば、熱分解法、スプレー法、混練法、含浸法、吸着法、イオン交換法が挙げられる。また、酸化触媒は、担体（アノード）の表面の少なくともその一部において存在していればよく、例えば、その表面の10%以上、20%以上、30%以上、40%以上、50%以上、60%以上、70%以上、80%以上、90%以上、100%に酸化触媒は存在していればよい。

[0021] 本発明の触媒の比表面積としては特に制限はないが、通常  $5 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、好ましくは  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であり、より好ましくは  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であり、さらに好ましくは  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であり、より好ましくは  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  以上である。触媒の比表面積の測定方法としては、後述の実施例において示すとおり、窒素の吸着を解析する BET (Brunauer-Ementt-Teiler) 法を採用することができる。

[0022] さらに、本発明の触媒においては、前述の第一遷移元素、塩基及び炭酸塩以外の成分を適宜含んでいてもよい。かかる成分としては、例えば、パーフルオロスルホン酸ポリマー（ナフィオン (NAFION; 商品名) 等）等の高分子電解質、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の導電性炭素材料が挙げられる。

[0023] 本発明において、カソード（陰極）は、電源部の陰極に接続され、還元反応が生じ、水電気分解において水素を発生させる電極であればよく、例えば、白金電極が挙げられる。また、アノード及びカソード間に配置される固体高分子電解質膜としては、水に不溶な高分子電解質から構成される膜であり、イオン交換膜とも称されるものであればよい。かかる高分子電解質としては、例えば、パーフルオロスルホン酸ポリマー（ナフィオン（N A F I O N ; 商品名）等）が挙げられる。また、固体高分子電解質膜、及びそれを挟持して配置されたアノード及びカソードを備える電気分解セルとしては特に制限はなく、当該分野（特に、プロトン交換膜（P E M）電解）において公知のものが適宜用いられ得る。

[0024] 本発明において、前記電気分解セルに供給され、電気分解される水としては、水のみ（いわゆる純水）であってもよいが、電解質等が含まれている水溶液の形態であってもよい。かかる電解質としては、リン酸イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、ヒ酸イオン、亜リン酸イオン、ケイ酸イオン、ホウ酸イオンが挙げられるが、これらの中で、第1遷移金属の安定性をより高め易いという観点から、リン酸イオン、硫酸イオンが好ましく、リン酸イオンがより好ましい。特にリン酸イオンを用いると、本発明の方法によって決定される安定駆動可能な電位窓の幅を広げる（より具体的には、上限電位 P 2 を上げる）ことができる。

[0025] また、水の pH としては特に制限はないが、通常アノード付近は酸性となる。かかる酸性条件としては、例えば、pH 7 未満（pH 6、pH 5、pH 4、pH 3、pH 2、pH 1）が挙げられる。

[0026] 通常水を電気分解するためにアノード及びカソード間に電位を供与するが、本発明において、この電位（P）は所定の範囲を満足させるよう調整され、また当該範囲（ $P 1 < P < P 2$ ）は、後述の方法にて決定することができる。

[0027] 本発明の水電気分解装置に備えられる「前記電位を  $P 1 < P < P 2$  を満足する P に制御する制御部」としては、後述の方法にて予め決定された P 1 及

びP 2を入力することにより供与する電位を調整し得る装置であればよく、例えば、ポテンショスタット及び電位プログラマーが挙げられる。また、本発明の水電気分解装置は、後述の溶解化学種の量的指標を *in-situ* で測定する測定手段を更に備え、前記制御手段が、前記測定手段が検出した量的指標の値に基づいて、P を制御するものであってもよい。かかる *in-situ* での測定手段としては、例えば、後述の *in-situ* 分光法に用いられる、UV-Vis 分光計が挙げられる。

[0028] (駆動電位の決定方法)

後述の実施例に示すとおり、本発明者らは、第一遷移金属を含む触媒によって酸素発生反応(OER)を効率的に促進すると同時に、当該金属の失活経路を抑制できる、駆動電位が安定した電位窓が存在することを見出した。したがって、本発明は、当該駆動電位を決定する下記方法を提供する。

[0029] 固体高分子電解質膜と、第一遷移金属の少なくとも1種を含む酸化触媒を有するアノードと、カソードとを備えた水の電気分解用電解セルの駆動電位Pを決定する方法であって、前記アノードから酸素が発生し始める、前記アノード及び前記カソード間の最低電位P1をあらかじめ決定すること、前記電解触媒由来の溶解化学種の量的指標が電位依存性を示し始める、前記アノード及び前記カソード間の最低電位P2をあらかじめ決定すること、駆動電位Pを $P1 < P < P2$ の条件を満足する値に決定することを含む、方法。

[0030] 「前記アノードから酸素が発生し始める、前記アノード及び前記カソード間の最低電位P1」としては、当業者であれば用いる酸化触媒の種類、並びに水、それに含まれる電解質の種類、及び水のpH等に応じ、公知の方法を用い適宜決定することができる。かかる公知の方法としては、後述の実施例に示すように、供与する電位を変更しながら、前記電気分解用電解セル内に発生する酸素量を、熱伝導度型検出器(TCD)及び/又はガスクロマトグラフィにて検出する方法が挙げられる。

[0031] 前記酸化触媒由来の溶解化学種の量的指標が電位依存性を示し始める、前記アノード及び前記カソード間の最低電位P2に関し、「前記酸化触媒由来

の溶解化学種の量的指標」とは、前記酸化触媒から溶解（溶出）する化学種の量を反映するものであればよく、例えば、前記化学種に帰属される吸収ピークの強度が挙げられる。また、当該吸収ピークの強度等が電位依存性を示し始めるかについては、後述の実施例に示すとおり、例えば、*in situ*分光法（より具体的には、*in situ* UV/Vis分光電気化学測定）が挙げられる。

[0032] 本発明においてはまた、駆動電位  $P$  は、前記アノードからの酸素発生量を、前記アノード及び前記カソード間の電位に対してプロットした第1の曲線を取得し、前記酸化触媒由来の溶解化学種の量的指標を、前記アノード及び前記カソード間の電位に対してプロットした第2の曲線を取得し、前記第1の曲線と第2の曲線との対比に基づいて決定することができる。

[0033] pH 2でのFTO上の $\gamma\text{-MnO}_2$ における例（図3C）を用いて説明すると、 $\gamma\text{-MnO}_2$ を含む酸化触媒が表面に存在する酸素発生量を、前記電位に対してプロットした第1の曲線（Oxygen evolution）は水素電極に対する電位（vs. RHE）が1.60Vで立ち上がり始める。一方、前記酸化触媒から溶解した $\text{MnO}_4^-$ に由来する吸収ピーク強度を、前記電位に対してプロットした第2の曲線は1.75Vで立ち上がり始める。したがって、当業者であれば、かかる曲線により、酸化触媒が酸化マンガンである場合に、駆動電位を、水素電極に対して1.60V~1.75V（好ましくは、1.65V~1.75V）に決定することができる。

[0034] なお、図8に、酸性条件でのOERサイクル及びその副反応中に生じる、 $\gamma\text{-MnO}_2$ の変化を概略図として示した。図中、実線は、OERサイクルを示す。破線は、マンガン酸化物の溶解/再堆積、 $\text{Mn}^{III}$ の不均化、及び $\text{MnO}_4^-$ 化学種等の副反応を示す。図中の電位は、上記方法で決定した値である。グレーの丸で囲んだ化学種が $\gamma\text{-MnO}_2$ 電極上で安定であると考えられる。

[0035] また、後述の実施例に示すとおり、マンガン酸化物を触媒として用いた実験では、*in-situ*分析によって求められる安定駆動が可能な電位窓は

、図4に示すマンガンのプールベダイアグラムに基づいて予想される範囲と比較して、220mV程度広い。

[0036] したがって、本発明の決定方法、及び上記マンガンに関する新規知見に基づけば、さらに必要によって組み合わせる固体高分子電解質膜の性質（アノード側pH等）に応じて、他の金属（鉄、コバルト、ニッケル等）を触媒として用いた水の酸化分解系においても、当該金属のプールベダイアグラムから予測すると、安定駆動が可能な電位範囲が極狭いもしくは無い、と考えられる場合であっても、安定駆動が可能な電位窓（電位範囲）を決定することができる。

### 実施例

[0037] 以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。また、本実施例は、以下に示す材料及び方法を用いて行なった。

[0038] （FTO基材上での $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>の生成）

$\gamma$ -MnO<sub>2</sub>を、フッ素添加酸化スズ（FTO）で被覆されたガラス（株式会社SPD研究所）上に、熱分解方法によって直接生成した〔引用文献18参照〕。すなわち、0.5mLの4M Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>（JIS試薬特級、 $\geq 98.0\%$ 、シグマアルドリッチ）を、清浄なFTO被覆ガラス上に滴下し、空气中でホットプレートにより6時間220℃で焼成した。Mnの投入は、滴下・焼成サイクルの数によって制御した。得られた電極を、Milli-Q超純水（25℃で18.2M $\Omega$ cm、メルクミリポア）で洗浄し、10秒間超音波で分解した。最後に、測定の前に、電極を、オーブンにより数時間40℃で乾燥させた。

[0039] （カーボン紙基材上での $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>の生成）

$\gamma$ -MnO<sub>2</sub>を、親水性カーボン紙（HGP-H-060、厚さ190 $\mu$ m、東レ）上に生成した。図5Aにその概略を示すとおり、まず、2.2 $\times$ 2.2cm<sup>2</sup>の親水性カーボン紙を、2.4 $\times$ 2.4cm<sup>2</sup>の疎水性カーボン紙（EC-TP1-060T、テフロン（登録商標）処理済み、厚さ190 $\mu$

m、東レ)の中央に載置した。そして、ポリエチレン布接着剤テープ(寺岡テープ)を使用して、親水性カーボン紙及び疎水性カーボン紙をステンレス鋼製のサンプルホルダーの中央で取り付けた。構成物を、ホットプレートにより10分220℃で前処理してより良好な密着性を得た。室温まで冷却した後、0.5 mLの4 M  $Mn(NO_3)_2$ を、露出した親水性カーボン紙上に滴下し、空气中でホットプレートにより6時間220℃で焼成した。得られた電極を、Milli-Q超純水で洗浄し、10秒間超音波で分解した。最後に、使用前に、電極を、オーブンにより数時間40℃で乾燥させた。

[0040] (特性評価)

生成後、触媒の特性を、XRD、XPS、ラマン分光法、TEM、HRTM及びN<sub>2</sub>吸脱着等温線により評価した。

[0041] XRDパターンは、動作電圧を40 kV、電流を200 mAとし、Cu-K $\alpha$ 放射( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )を用いてSmartLab(リガク)装置で収集した。0.05°/minの低速の走査速度を適用して、0.01°の測定段で10~90°(2 $\theta$ )の範囲におけるパターンを記録した。 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>、 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及びMnOについては、特性ピークは観察できなかった。

[0042] XPSは、表面分析装置(Phi 5000 Versa Probe II、ULVAC-Phi)を用いて行った。モノクロAl K $\alpha$ (1486.6 eV)照射を、全てのXPS測定に使用した。

[0043] ラマンスペクトルは、532 nm(0.02 mW)の励起波長と冶金対物レンズ(MPlan50X、NA=0.75、オリンパス、東京、日本)を用いてラマン顕微鏡システム(Senterra、Bruker)で収集した。ラマンスペクトルは、15秒間の暴露時間で100回積算として取得した。0.02 mWの低電力を採用して、レーザー照射により誘引されるダメージを回避した。

[0044] TEM画像は、日立製HT7700顕微鏡を用いて取得した。TEMサンプルは、サンプル懸濁剤を銅グリッド上に滴下し、空气中で乾燥させた。H

RTEM画像は、200kVでJEM-2100顕微鏡を用いて取得した。HRTEMサンプルは、サンプル懸濁剤をレーシーカーボン担体上に滴下し、空气中で乾燥させた。

[0045] 本酸化マンガンの表面積及び細孔構造を、表面積アナライザ (Micromeritics ASAP2000装置) を用いて、液体窒素温度 (77 K) で窒素吸脱着等温線を測定することにより検査した。サンプルは、測定前に、9時間373Kで脱ガスした。酸化マンガンの比表面積は、Brunauer-Emmett-Teller (BET) 等式 [引用文献19 参照] に基づき、 $71.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と評価された。酸化マンガンの吸着平均細孔幅は、Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法 [引用文献20 参照] を用いたフィッティング分析に基づき、 $10.3 \text{ nm}$ と評価された。

[0046] (電解触媒特性の評価)

$\gamma\text{-MnO}_2$ の電気化学的挙動を、30mLの電解質を用いて3電極電気化学セルで評価した。電極を、 $10 \text{ mA cm}^{-2}$ の電流密度で2時間、硫酸溶液 (1.0M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (和光純薬工業株式会社) で前処理した。その後、電流密度 ( $j$ ) 対電位 ( $U$ ) 曲線を、1.0M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 中、Ptワイヤー (99.98%、PT-351325、 $\Phi 0.30 \text{ mm}$ 、ニラコ) を対向電極として、 $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  (飽和KCl、World Precision Instruments) を基準電極として用いて、 $1 \text{ mV s}^{-1}$ の掃引速度、室温 ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) で、市販のポテンショスタット及び電位プログラマー (HZ-5000、北斗電工) により得た。pH2での電気化学測定に、支持電解質として0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (和光純薬工業株式会社) を含む硫酸電解質を用いた。作用電極と基準電極との*i*R補正值を電気化学インピーダンス分光法 (*i*、電流; *R*、抵抗) により測定した。*i*R補正後の電極電位を、可逆水素電極 (RHE) にリスケールした。全ての測定を $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ 基準電極を用いて行ったため、*vs.*  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  また *vs.* RHEの電位の変換は、以下の式を用いて行った。

$E (v s. R H E) = E (v s. A g / A g C l) + 0.199 V + 0.0591 V \times p H.$

[0047] (ファラデー効率)

水素及び酸素を、pH 2 電解質 (アノード:  $\gamma$ - $MnO_2$ /FTO、カソード: Pt) において  $10 mA cm^{-2}$  の定電流密度で水電解から発生させた。発生した  $H_2$  及び  $O_2$  を、熱伝導度型検出器 (TCD) と、分子篩が充填されたステンレス鋼カラムとを具備したオンラインガスクロマトグラフィ (アジレント、GC-7890A) により分析した。キャリアガスとしてアルゴンを使用した。

[0048] (Mn 溶解の経時変化)

OER 中に電解質に浸出した元素の量を、誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES、島津モデル ICPS 8100) により分析した。サンプルは、OER プロセス中の様々な時点で収集した。

[0049] (電気化学 UV-Vis 分光法測定)

組み込み積分球 (MPC-2200、島津) とともに拡散透過モードで UV-Vis 分光計 (UV-2550、島津) を使用して、UV-Vis 吸収スペクトルを得た。スペクトルの in-situ 取得のために、7 mL の電解質が充填された石英電気化学セル ( $2 cm \times 2 cm \times 2.5 cm$  高さ) に取り付けられた酸化マンガン薄膜電極を積分球の直前に載置した。

[0050] (プロトン交換膜 (PEM) 電解装置)

ナフィオン (登録商標) 117 高分子膜 (デュポン、厚さ  $177.8 \mu m$ 、N117) を使用して、膜・電極接合体 (MEA) を作製した。MEA を作製する前に、N117 膜を以下の溶液でそれぞれ 1 時間煮沸して、考えうる汚染物質を除去し、膜が完全にプロトン化するのを確実にした。まず 3 wt%  $H_2O_2$ 、次に Milli-Q 超純水、そして 1.0 M  $H_2SO_4$ 、最後に再び Milli-Q 超純水。最後に、使用前に、N117 膜を、オーブンにより数時間  $40^\circ C$  で乾燥させた。

[0051] MEA は、Pt を水素発生反応のためのカソードとして使用し、 $MnO_2$  を

酸素発生反応のためのアノードとして使用して作製した。まず、Ptスラリーを、Pt/C（カーボンブラックに20wt%Pt、Fuel Cell Earth）、水、エタノール、及びバインダーとしてナフィオン（登録商標）溶液（H<sub>2</sub>O中5wt%、シグマアルドリッチ）を混合することにより作製した。そしてこの触媒インク混合物を、Pt及びナフィオン（登録商標）についてそれぞれ0.1mgcm<sup>-2</sup>及び0.03mgcm<sup>-2</sup>の質量供給量で疎水性東レカーボン紙上に供給し、オーブンにより数時間40℃で放置乾燥させた。MnO<sub>2</sub>/カーボン紙を、上述の項目「カーボン紙基材上でのγ-MnO<sub>2</sub>の生成」で述べたように、3.5±0.5mgcm<sup>-2</sup>のマンガン供給量で作製した。触媒材料の堆積後、その表面を、追加量のナフィオン（登録商標）で被覆した（カソード及びアノードに対してそれぞれ、0.6mgcm<sup>-2</sup>及び1.0mgcm<sup>-2</sup>）。得られたPt/カーボン及びMnO<sub>2</sub>/カーボンのサンプルの両方を、オーブンにより数時間40℃で放置乾燥させた。その後、135℃、5MPaのモールドクランプ力で、10分間、市販のN117膜の両側にPt/カーボン紙及びMnO<sub>2</sub>/カーボン紙を熱圧着することにより、MEAを作製した。MEAの有効面積は、2cm×2cm（4cm<sup>2</sup>）であった。

[0052] 電解試験は、シングルセルPEM電解装置（FC-R&D、PEM-3036、神奈川、日本）を使用して行った。ステンレス鋼メッシュを、アノード及びカソードの両方のための気体拡散層として使用した。MEAは、ゴムガスケットを用いてPEM電解装置に組み付けた。測定は、ポテンショスタット（HZ-7000、北斗電工）を使用して行った。PEM電解動作中、セルには、セルのアノード側において脱イオン水を供給した。セルの40mA及び400mAでの電流-電圧曲線及び定電流安定性を、25℃で試験した。電圧効率は、以下の式を用いて計算した〔引用文献21 参照〕。

$$\eta_{\text{voltage}} = E_{\text{eq}} / E_{\text{cell}} \times 100\% = 1.23 \text{ V} / E_{\text{cell}} \times 100\% \quad (25^\circ\text{C})$$

式中、 $E_{\text{cell}}$ はセル電圧、 $E_{\text{eq}}$ は平衡電圧である。

## [0053] (実施例1)

$\gamma$ - $MnO_2$ は、乾電池のカソード材料として周知であり、その工業規模の合成は、歴史的に濃硫酸 ( $pH < 1$ ) 中で行われており、酸性環境における固有の化学安定性を示唆している [引用文献9 参照]。本実施例において、 $\gamma$ - $MnO_2$ は、空气中  $220^\circ C$  で硝酸マンガンを経過酸化スズ (FTO) 又は炭素系基材上に生成した。図には示さないが、透過電子顕微鏡法 (TEM) 画像から、直径が  $15\text{ nm}$  程度の  $MnO_2$  ナノ粒子が多孔質凝集物内に結合していたことが明らかにされた。 $N_2$  吸脱着等温線測定によって、メソ多孔質構造体 (平均孔径:  $10.3\text{ nm}$ ) により生じる、 $\gamma$ - $MnO_2$  の高い表面積 ( $71.2\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) が示されている。

[0054]  $\gamma$ - $MnO_2$  の顕著な構造的特徴は、軟マンガン鉱 (対称8面体ユニットからなる  $\beta$ - $MnO_2$ ) 相とラムスデル鉱 (対称8面体ユニットからなる  $R$ - $MnO_2$ ) 相との連晶であり、高分解能透過電子顕微鏡法 (HRTEM) 画像から分かるように一重及び二重の  $[MnO_6]$  単位格子の交互構造体を生み出す (図1A) [引用文献10 参照]。(110) 及び (130) 面のXRDピークの分割 (図1B)、並びに、 $400\sim 800\text{ cm}^{-1}$  の領域における  $Mn-O$  伸縮振動のラマンシフト (図1C) から、軟マンガン鉱の割合 (Pr比) が約70%であることが示唆される [引用文献9b、11 参照]。

[0055]  $\gamma$ - $MnO_2$  の電気化学的挙動を、 $1.0\text{ M}$  硫酸中、 $1\text{ mV s}^{-1}$  の電位掃引速度で、リニアスイープボルタンメトリー (LSV) により評価した (図2A及びB)。 $\gamma$ - $MnO_2$  は、FTO基材上で  $10\text{ mA cm}^{-2}$  の電流密度 (幾何学的領域) に達するために、 $489 \pm 5\text{ mV}$  の過電圧を必要とした。オンラインガスクロマトグラフィ測定によって、酸素発生 of ファラデー効率及び  $H_2/O_2$  比がそれぞれ約100%及び2であったことから、酸化電流が水の酸化のみから引き出されていることが明らかになった。単に基材を多孔質カーボン紙に変更するだけで、過電圧は  $428 \pm 5\text{ mV}$  に下がった。これは、酸性環境においてこれまで報告されている3d-金属OER触媒の中で最も低い値である [引用文献3b、7b-e、12 参照]。ターフェル傾斜が

約  $80 \text{ mV dec}^{-1}$  のままであった (図 2 B) ことから、電流密度の 5 倍の向上は表面積の増加によるものであると予想する。

[0056] (実施例 2)

酸化マンガンが、水電解中特に酸性条件下において溶解することは周知である。電着酸化マンガンのような安定的であると報告されている材料でも、比較的低い電流密度 ( $1 \text{ mA cm}^{-2}$  未満) で短時間のうちに過電圧が目立った増加を示す [引用文献 12 a、b 参照]。マンガンの浸出は、チタンがドーパされた酸化マンガンや三元系酸化物  $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sb}_{1.7}\text{O}_y$  においても観察された [引用文献 7 d、7 b 参照]。現在、数か月の期間に亘って酸性電解質中 OER 条件下で安定な Mn 酸化物の報告はない。

[0057] 酸性条件下での  $\text{MnO}_2$  の不安定化に繋がるメカニズムを明らかにするために、本発明者らは、pH 2 での水電解中の  $\gamma\text{-MnO}_2$  電極及び電解質の両方の *in situ* UV/Vis 分光電気化学測定 (図 3 A) を行った。図には示さないが、電極の *in situ* UV/Vis スペクトルは、酸化マンガンの他の相を用いた本発明者らの過去の研究と一致しており、表面付着  $\text{Mn}^{3+}$  に起因すると思われる吸収ピーク ( $480 \text{ nm}$ ) が、OER 電流の開始前に観察された [引用文献 13、14 参照]。対照的に、電解質の UV/Vis スペクトルは、OER の開始電位近傍において吸収に変化が観察されず、著しく異なる電位依存を示した (図 3 B)。電位を約  $1.8 \text{ V vs. RHE}$  まで増加させたときだけ (以下、全ての電位は *vs. RHE* にて示す)、 $\text{MnO}_4^-$  に起因すると思われる新たな吸収特性が  $525$  及び  $545 \text{ nm}$  で観察された [引用文献 15 参照]。

[0058] 図 3 C は、どのように電位が OER 触媒としての  $\gamma\text{-MnO}_2$  の活性及び安定性に影響を及ぼすかを示す。電位をプラス側に走査すると、電極の UV/Vis スペクトルにおいて  $480 \text{ nm}$  ピークで特徴付けられる  $\text{Mn}^{3+}$  が  $1.4 \text{ V}$  において発生する [引用文献 14 参照]。この中間体の発生が、他の Mn 酸化物と同様に、 $1.6 \text{ V}$  での OER 電流の開始に繋がる [引用文献 13、16 参照]。最も注目すべきは、 $1.8 \text{ V}$  から顕著となる第 3 の電位

依存プロセスが存在することである。このプロセスは、電解質のUV/Vi sスペクトルにおける $MnO_4^-$ の吸収ピークの発生であり、 $MnO_2$ 電極の主要な溶解経路が、 $MnO_4^-$ を経由していることを示している。従って、これらの結果は、 $\gamma-MnO_2$ によってOERを持続的に促進できる1.6Vと1.75Vとの間における安定した電位窓の存在を示している。注目すべきことに、実験的に測定した電位窓は、溶解の過電圧( $MnO_4^-$ 形成)のために、図4に示すプールベダイアグラム(熱力学的プールベ図) [引用文献7a、17 参照] から予測されるものよりも、220mVだけ広い。

[0059] これらの知見に鑑み、本発明者らは、酸安定 $MnO_2$ の可能性を探求するために、定電流密度下で水電解を行った(図5A~C)。電解の電極電位は、 $10\text{mA cm}^{-2}$ の電流密度で、約1.73V vs. RHEであった。これは $MnO_4^-$ 発生の開始時よりも低い。実際、その触媒は、8000時間を超える動作時間(>11か月)後も明らかな活性の低下を示しておらず、これらの電気化学条件下での $\gamma-MnO_2$ の驚くべき安定性を実証した(図3D、曲線a)。長期間の水電解もpH1で確認した。 $Mn^{2+}$ イオンの電解質への初期溶解が誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)により検出されたが、250時間後に可溶性 $Mn^{2+}$ イオンは観察できなかった。これは、ラマン分光法、XRD及びXPSにより証拠付けられるように、溶解液中のMnイオンが $\gamma-MnO_2$ として再堆積したためである。これは、 $Mn^{2+}$ が $H_2SO_4$ 中で $\gamma-MnO_2$ として優先的に堆積するという従来知見 [引用文献9a、b 参照] に一致する。

[0060] 対照的に、 $MnO_2$ は、 $100\text{mA cm}^{-2}$ で120時間以内に完全に失活し(図3D、曲線b)、電解質は、 $MnO_4^-$ の形成のために強いピンク色を呈した。これは、初期の電解電位である1.8Vは前述の電位窓をわずかに50mVだけ外れているものの、 $MnO_4^-$ を発生させるのに十分アノード性であり、最終的に電極の溶解及び失活へと繋がったためである。そのため、これらの結果は、単に印加される電気化学電位が特定の動作窓内にあることを確実にすることによって、高い酸性条件下でも、 $\gamma-MnO_2$ を長期間のO

ER触媒として利用することが可能であることを示している。このシステムでの8000時間という連続酸素発生は、これまで報告されている最も性能のよい地球上に豊富に存在する金属酸化物〔引用文献7b-e、12d 参照〕について報告されている値のほぼ50倍の長さであり、1日当たりの動作を8時間と想定した1年間の動作に概ね対応する3000時間のベンチマークを超えている。in situ分光法により得られる電位上限は、プールベ図から熱力学的に計算されるよりも約220mV高い(図4)〔引用文献7a、17 参照〕。この差は、ターフェル傾斜が $80\text{ mV dec}^{-1}$ である(図2B)ことを考慮すると重要であり、この追加の駆動力が、ほぼ3桁のOER電流における向上に対応していることを示している。したがって、これまで報告されている最も高いレベルの安定性及び活性の両方を同時に実現することができた。

[0061] (実施例3)

分光技術を用いて安定した電位窓を正確に測定することのメリットは、PEM電解の結果にも明示されている(図5A~C)。この機構は、電極に酸性環境を作り出す、間にナフィオン層を介在させた2電極システムを伴う〔引用文献2c、18 参照〕。セル抵抗や触媒の搭載量等の様々な要因を最適化するのに残っているが、図6Aに示す電流-電圧曲線は、駆動電位が安定した電位窓内であれば、PEMの機構において効率的なOER触媒としての $\gamma\text{-MnO}_2$ の利用可能性を明らかにしている。 $10\text{ mA cm}^{-2}$ の電流密度での動作時のアノード及びカソードの過電圧の合計は、オーミック補正後の室温で480mV程度であり、これは3電極システムの結果(図2A)とも一致している。 $\gamma\text{-MnO}_2$ の高い安定性は、350時間後に観測された動作電圧の増加がわずか30mVという $10\text{ mA cm}^{-2}$ での電解中のセル電圧の時間依存性から明らかである(図6B、曲線a)。350時間の動作を通しての平均電圧効率は、70.12%であった。 $100\text{ mA cm}^{-2}$ で電解を行うと、12時間以内に電圧効率が直ちに低下することに繋がり(図6B、曲線b)、 $\gamma\text{-MnO}_2$ の失活を抑制するためには電位窓以内に維持することの

重要性を実証している。

[0062] これまで、4d/5d希少金属のみが十分な安定性を発揮しOER用の触媒として働くと報告されていたが、本発明者らはここで、 $\gamma\text{-MnO}_2$ がいかに酸性条件下で8000時間超もの間連続して働くことができるかを示している。一方で、約50mVという駆動電位の小さなずれが、120時間以内に $\gamma\text{-MnO}_2$ を完全に失活させ、地球上に豊富に存在する $\text{MnO}_2$ を、酸性電解質における安定したOER触媒として利用することが困難な理由をハイライトしている。Ir系PEM電解装置を3接合光電池(PV)と組み合わせた技術水準の太陽燃料発生システムでは、30%を超える平均太陽光-水素(STH)変換効率を生み出すと報告されており[引用文献2e 参照]、したがって、PV-電気駆動水電解は、再生可能水素を製造する最も実行可能な手段の一つである。本発明者らは、酸におけるOERのための安定した電位窓を同定する分光電気化学的アプローチが、再生可能な水素の製造のための貴金属フリーのPEMシステムを開発する合理的な起点であると期待している。

[0063] 他の金属(鉄、コバルト、ニッケル等)を触媒として用いた水の酸化分解系においても、上記実施例と同様の方法で、さらに必要によって組み合わせる固体高分子電解質膜の性質(アノード側pH等)に応じて、安定駆動が可能な電位窓(電位範囲)を決定し得る。

[0064] (実施例4)

CoとMnとのモル比を種々変更して、コバルトマンガン酸化物層を、FTO基板( $\leq 7 \Omega \text{sq}^{-1}$ , SPD Laboratory, Inc製)上にそれぞれ形成した。具体的には、以下の通りである。

[0065] <Co<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>層付きFTO電極の作製>

Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(JISスペシャルグレード,  $\geq 98.0\%$ , 富士フィルム和光純薬社から入手)及びMn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(JISスペシャルグレード,  $\geq 98.0\%$ , シグマ-アルドリッチから入手)を、Co:Mnが2:1のモル比でそれぞれ水に溶解して、全カチオン濃度が2.5

Mであるプレカーサー溶液を調製した。このプレカーサー溶液25 $\mu$ Lを、清浄なFTO基板上に滴下して（以下、「滴下キャスト工程」という。）、ホットプレート上で12時間 大気中で焼成し（以下、「焼成工程」という。）、層を形成した。これをミリQ水（25 $^{\circ}$ Cにおいて18.2M $\Omega$ cm, メルクミリポアから入手）でリンスし、10秒間超音波洗浄して、表面に軽く付着した不純物等の粒子を除去した（以下、「洗浄工程」という。）。上記滴下キャスト工程、焼成工程、及び洗浄工程を再度繰り返し、FTO基板表面を完全に被覆した層を形成した。測定前に、この電極基板を40 $^{\circ}$ Cのオーブン中で、数時間乾燥した。

[0066] 得られた層が、Co/Mnモル比が2:1のスピネル型コバルトマンガン酸化物から構成されていることを、以下の分析によって確認した（以下、この層を「Co<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>層」と表現する）。この様にして、Co<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>層付きFTO電極を作製した。

[0067] 上記で形成した層について、X線回折（XRD）パターンを測定した。測定条件は、Cu-K $\alpha$ 線（ $\lambda=1.5418\text{ \AA}$ ）照射、動作電圧40kV、及び電流200mAとした。また、測定には、全自動多目的X線回折装置SmartLab（株式会社リカガク）を用いた。スキャン速度0.5 $^{\circ}$ /minで、10-80 $^{\circ}$ （2 $\theta$ ）の範囲で、0.01 $^{\circ}$ ごとに、スキャン速度0.5 $^{\circ}$ /minで測定した。得られたXRDパターンから、得られたコバルトマンガン酸化物は、立方スピネル構造の結晶系を形成していることが理解できた。

[0068] また、作製した触媒層について、AlK $\alpha$ （1486.6eV）照射装置を備えたULVAC-PHI分光分析装置（PHI 5000 Versa Probe II）を用いて、X線光電子分光分析（XPS）を測定した。

[0069] XPS測定結果は、Co<sup>2+</sup>及びCo<sup>3+</sup>のいずれも存在し、その平均価数は約2.5であり、並びに、Mn<sup>3+</sup>及びMn<sup>4+</sup>のいずれも存在し、その平均価数は約3.6であった。一般的に、Co/Mn比が2:1のコバルトマンガンスピネル酸化物の化学式は、(Co<sup>2+</sup>)<sub>tet</sub>(Mn<sup>x+</sup>Co<sup>3+</sup>)<sub>oct</sub>O<sub>4+ $\delta$</sub> （

$\delta = 0.1 \sim 0.4$ ) で示され、 $\text{Co}^{2+}$  はテトラヘドラルサイトに存在し、 $\text{Mn}^{x+}$  及び  $\text{Co}^{3+}$  はオクタヘドラルサイトに存在する。XPS 測定結果によれば、 $x$  は約 3.6 及び  $\delta$  は約 0.3 であり、従前報告されている  $\text{Co}/\text{Mn}$  比が 2 : 1 のコバルトマンガンスピネル酸化物の値と一致した。

[0070] また、触媒層の元素マッピングを、TEM (JEM-2100F) を備えた、エネルギー分散型 X 線 (EDX) 分光装置で実施したところ、 $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  ナノ粒子として均一に存在していることを確認した。

[0071] さらに、TEM 画像 (電界放出型電子顕微鏡 (JSF-7800F; 5 kV 走査) を利用。200 kV) により、 $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  の一次粒子サイズが、10 ~ 15 nm であることを確認した。

[0072] < $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  層、 $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  層、又は  $\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_4$  層付き FTO 電極の作製>

Co と Mn とのモル比を 1 : 1、1 : 2、及び 1 : 9 にしてプレカーサー溶液をそれぞれ調製し、各プレカーサー溶液を用いた以外は、上記と同様にして、 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  層、 $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  層及び  $\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_4$  層を FTO 上にそれぞれ形成した。なお、それぞれの層中の複合酸化物が、Co と Mn とのモル比がそれぞれ 1 : 1、1 : 2、及び 1 : 9 であるスピネル型コバルトマンガン複合酸化物であることは、 $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  層と同様にして確認した。

[0073] この様にして、 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  層付き FTO 電極、 $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  層付き FTO 電極、及び  $\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_4$  層付き FTO 電極をそれぞれ作製した。

[0074] <OER 触媒能の強酸性下における安定性評価>

各層の酸素発生反応 (OER) 触媒能の強酸性下での安定性を、クロノポテンシオメトリー測定を行うことで評価した。具体的には以下のとおりである。

[0075] 上記で作製した各層付き FTO 電極について、強酸性条件 ( $\text{pH} = 1$  の  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 下、 $100 \text{ mA cm}^{-2}$  の電流密度におけるクロノポテンシオメトリー

をそれぞれ測定した。測定には、市販の三電極式ポテンショスタット（HZ-7000；北斗電工社製）を用いた。対向電極は、Ptワイヤー電極（99.98%，PT-351325， $\Phi 0.30\text{mm}$ ，ニラコ社製）、及び参照電極はAg/AgCl（3.5M KCl，World Precision Instruments社製， $0.205\text{V vs. NHE at } 25^\circ\text{C}$ ）をそれぞれ用いた。電流密度は、電解液に曝されているFTO基板の面積（ $0.28\text{cm}^2$ ）に基づいて算出した。なお、いずれの測定も温度 $25^\circ\text{C}$ で行った。

[0076] なお、上記（FTO基材上での $\gamma\text{-MnO}_2$ の生成）と同様にして作製した $\gamma\text{-MnO}_2$ 層付きのFTO電極、及び公知の方法で作製した $\text{Co}_3\text{O}_4$ 付きFTO電極もそれぞれ準備して、同一条件で、クロノポテンシオメトリーを測定した。結果を図7Aに示す。

[0077] 図7Aに示す結果から、マンガン酸化物をコバルトとマンガンとの複合酸化物とすることにより、強酸性条件下でのOER触媒能の安定性が顕著に改善したことが理解できる。このことは、コバルト酸化物の触媒能が、強酸性条件下、短時間で失活（ $\text{Co}_3\text{O}_4$ のデータ参照のこと）したことを考慮すると、予測不可能な結果であると言える。

[0078] なお、 $\gamma\text{-MnO}_2$ の触媒能失活が急峻だったのは、安定な駆動が可能な電位窓外の $1.8\text{V}$ の電位で駆動したことによると考えられる。このことから、マンガン酸化物をコバルトと複合化したコバルトマンガン酸化物とすることにより、安定駆動が可能な電位窓を拡張（具体的には、上限電位P2を上げることが）できることが理解できる。

[0079] 上記結果から、強酸性条件下での安定性が最も高いことが明らかになった $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ 層付きFTO電極について、電解水を $\text{H}_2\text{SO}_4$ （ $\text{pH}=1$ ）から $\text{H}_3\text{PO}_4$ （ $\text{pH}=1$ ）に替えた以外は、同様にして、クロノポテンシオメトリーを測定したところ、 $1200$ 時間以上にわたって安定な駆動が可能であった。結果を図7Bに示す。なお、参照のため、図7Aから、 $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ 層付きFTO電極の曲線を抜き出したものを併せて示す。

[0080] また、 $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ 層付きFTO電極についても、安定性に対する電解水の影響を確認するため、電解水を $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH=1) から $\text{H}_3\text{PO}_4$  (pH=1) 及び $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH=2) にそれぞれ替えた以外は、同様にして、クロノポテンシヨメトリーを測定した。結果を図7Cに示す。なお、参照のため、図7Aから、 $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ 層付きのFTO電極の曲線を抜き出したものも併せて示す。

[0081] 図7B及び7Cの結果から、電解水中にリン酸イオンが存在することによっても、安定駆動可能な電位窓を拡張できることが理解できる。

[0082] (引用文献)

[1]

a) R. E. Smalley, Bull. Mater. Res. Soc. 2005, 30, 412-417;

b) N. S. Lewis, D. G. Nocera, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2006, 103, 15729-15735;

c) N. Muradov, T. Veziroglu, Int. J. Hydrogen Energy 2008, 33, 68046839;

d) M. Gotz, J. Lefebvre, F. Mors, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, Renew. Energy 2016, 85, 1371-1390;

e) B. Pivovar, N. Rustagi, S. Satyapal, Electrochem. Soc. Interface 2018, 27, 47-52.

[2]

a) J. A. Turner, Science 2004, 305, 972-974;

b) A. Ursua, L. M. Gandia, P. Sanchis, Pro

- c. IEEE 2012, 100, 410–426 ;
- c) M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, Int. J. Hydrogen Energy 2013, 38, 4901–4934 ;
- d) K. Fujii, S. Nakamura, M. Sugiyama, K. Watanabe, B. Bagheri, Y. Nakano, Int. J. Hydrogen Energy 2013, 38, 14424–14432 ;
- e) J. Jia, L. C. Seitz, J. D. Benck, Y. Huo, Y. Chen, J. W. Ng, T. Bilir, J. S. Harris, T. F. Jaramillo, Nat. Commun. 2016, 7, 13237.
- f) C. Tang, N. Cheng, Z. Pu, W. Xing, X. Sun, Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 9351–9355 ; Angew. Chem. 2015, 127, 9483–9487 ;
- g) C. Tang, R. Zhang, W. Lu, L. He, X. Jiang, A. M. Asiri, X. Sun, Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 1064–1068 ; Angew. Chem. 2017, 129, 1084–1088 ;
- h) G. Maayan, N. Gluz, G. Christou, Nat. Catal. 2018, 1, 48–54 ;
- i) H. Liu, X. Gao, X. Yao, M. Chen, G. Zhou, J. Qi, X. Zhao, W. Wang, W. Zhang, R. Cao, Chem. Sci. 2019, 10, 191–197.

[3]

- a) J. R. McKone, N. S. Lewis, H. B. Gray, Chem. Mater. 2014, 26, 407–414 ;
- b) C. C. McCrory, S. Jung, I. M. Ferrer, S.

M. Chatman, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 4347–4357;  
c) L. C. Seitz, C. F. Dickens, K. Nishio, Y. Hikita, J. Montoya, A. Doyle, C. Kirk, A. Vojvodic, H. Y. Hwang, J. K. Norskov, T. F. Jaramillo, *Science* 2016, 353, 1011–1014;

d) S. Geiger, O. Kasian, M. Ledendecker, E. Pizzutilo, A. M. Mingers, W. T. Fu, O. Diaz–Morales, Z. Li, T. Oellers, L. Fruchter, A. Ludwig, K. J. J. Mayrhofer, M. T. M. Koper, S. Cherevko, *Nat. Catal.* 2018, 1, 508–515.

e) O. Kasian, J. –P. Grote, S. Geiger, S. Cherevko, K. J. J. Mayrhofer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 2488–2491; *Angew. Chem.* 2018, 130, 2514–2517.

[4] P. C. K. Vesborg, T. F. Jaramillo, *RS C Adv.* 2012, 2, 7933.

[5] E. A. Paoli, F. Masini, R. Frydendal, D. Deiana, C. Schlaup, M. Malizia, T. W. Hansen, S. Horch, I. E. L. Stephens, I. Chorkendorff, *Chem. Sci.* 2015, 6, 190–196.

[6]

a) I. Roger, M. A. Shipman, M. D. Symes, *Nat. Rev. Chem.* 2017, 1, 0003;

b) C. Spori, J. T. H. Kwan, A. Bonakdarpour, D. P. Wilkinson, P. Strasser, *Angew. C*

hem. Int. Ed. 2017, 56, 5994–6021. Angew. Chem. 2017, 129, 6088–6117.

[7]

a) M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Pergamon, New York, 1966, pp. 286–292.

b) I. A. Moreno–Hernandez, C. A. MacFarland, C. G. Read, K. M. Papadantonakis, B. S. Brunshwig, N. S. Lewis, Energy Environ. Sci. 2017, 10, 2103–2108;

c) J. S. Mondschein, J. F. Callejas, C. G. Read, J. Y. C. Chen, C. F. Holder, C. K. Badding, R. E. Schaak, Chem. Mater. 2017, 29, 950–957;

d) R. Frydendal, E. A. Paoli, I. Chorkendorff, J. Rossmeisl, I. E. L. Stephens, Adv. Energy Mater. 2015, 5, 1500991;

e) M. Huynh, T. Ozel, C. Liu, E. C. Lau, D. G. Nocera, Chem. Sci. 2017, 8, 4779–4794;

f) R. Pokhrel, M. K. Goetz, S. E. Shaner, X. Wu, S. S. Stahl, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 8384–8387;

g) M. Blasco–Ahicart, J. Soriano–Lopez, J. J. Carbo, J. M. Poblet, J. R. Galan–Mascaros, Nat. Chem. 2018, 10, 24–30.

[8]

J. K. Norskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl

, C. H. Christensen, *Nat. Chem.* 2009, 1, 37–46.

[9]

a) S. Bodoardo, J. Brenet, M. Maja, P. Spinelli, *Electrochim. Acta* 1994, 39, 1999–2004;

b) Y. Chabre, J. Pannetier, *Prog. Solid State Chem.* 1995, 23, 1–130;

c) D. K. Walanda, G. A. Lawrance, S. W. Donne, *J. Power Sources* 2005, 139, 325–341.

[10]

a) P. M. de Wolff, *Acta Crystallogr.* 1959, 12, 341–345;

b) S. Turner, P. R. Buseck, *Nature* 1983, 304, 143146.

[11]

C. Julien, M. Massot, S. Rangan, M. Lemal, D. Guyomard, *J. Raman Spectrosc.* 2002, 33, 223–228.

[12]

a) M. Huynh, D. K. Bediako, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 6002–6010;

b) M. Huynh, C. Shi, S. J. Billinge, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 14887–14904;

c) L. Han, P. Tang, A. ReyesCarmona, B. Rodriguez-Garcia, M. Torrens, J. R. Moran

te, J. Arbiol, J. R. Galan-Mascaros, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 16037–16045;

d) M. Blasco-Ahicart, J. Soriano-Lopez, J. J. Carbo, J. M. Poblet, J. R. Galan-Mascaros, Nature chemistry 2018, 10, 24–30.

[13]

a) T. Takashima, K. Hashimoto, R. Nakamura, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 1519–1527;

b) K. Jin, H. Seo, T. Hayashi, M. Balamurugan, D. Jeong, Y. K. Go, J. S. Hong, K. H. Cho, H. Kakizaki, N. Bonnet-Mercier, M. G. Kim, S. H. Kim, R. Nakamura, K. T. Nam, J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 2277–2285.

[14]

G. Davies, Coord. Chem. Rev. 1969, 4, 199–224.

[15]

N. V. Klassen, D. Marchington, H. C. E. McGowan, Anal. Chem. 1994, 66, 2921–2925.

[16]

a) C. H. Kuo, W. Li, L. Pahalagedara, A. M. El-Sawy, D. Kriz, N. Genz, C. Guild, T. Ressler, S. L. Suib, J. He, Angew. Chem., Int. Ed. 2015, 54, 2345–2350;

b) I. Zaharieva, P. Chernev, M. Risch, K.

Klingan, M. Kohlhoff, A. Fischer, H. Dau, Energy Environ. Sci. 2012, 5, 7081;

c) B. Zhang, H. Chen, Q. Daniel, B. Philippe, F. Yu, M. Valvo, Y. Li, R. B. Ambre, P. Zhang, F. Li, H. Rensmo, L. Sun, ACS Catal. 2017, 7, 6311–6322.

[17]

a) A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, Standard Potentials in Aqueous Solution, CRC Press, New York, 1985, pp. 429–439.

b) J. M. Dick, Geochem. Trans., 2008, 9, 10.

[18]

N. F. Bunkin, P. S. Ignatiev, V. A. Kozlov, A. V. Shkirin, S. D. Zakharov, A. A. Zinchenko, Water 2013, 4, 129–154.

[19]

M. Maneva, N. Petroff, J. Therm. Anal. 1990, 36, 2511–2520.

[20]

S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 309–319.

[21]

E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 373–380.

[22]

K. Zeng, D. Zhang, Progr. Energy Combust

. Sci. 2010, 36, 307–326.

[23]

a) T. Takashima, K. Hashimoto, R. Nakamura, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 18153–18156;

b) Y. Gorlin, B. Lassalle-Kaiser, J. D. Benck, S. Gul, S. M. Webb, V. K. Yachandra, J. Yano, T. F. Jaramillo, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 8525–8534;

c) Z. Morgan Chan, D. A. Kitchaev, J. Nelson Weker, C. Schnedermann, K. Lim, G. Ceder, W. Tumas, M. F. Toney, D. G. Nocera, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2018, 115, E5261E5268.

[24]

G. Mattioli, I. Zaharieva, H. Dau, L. Guidoni, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 10254–10267.

[25]

O. Schilling, J. R. Dahn, J. Appl. Crystallogr. 1998, 31, 396–406.

[26]

J. E. Post, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 1999, 96, 3447–3454.

[27]

W. H. Baur, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1976, 32, 2200–2204.

[28]

J. E. Post, P. J. Heaney, Am. Mineral. 2004, 89, 969–975.

[29]

a) E. Silvester, A. Manceau, V. A. Drits, Am. Mineral. 1997, 82, 962–978;

b) Y. Tanaka, M. Tsuji, Y. Tamaura, Phys. Chem. Chem. Phys. 2000, 2, 1473–1479; c)

S. Tu, G. J. Racz, T. B. Goh, Clays Clay Miner. 1994, 42, 321–330.

[30]

a) J. S. Mondschein, et al., Inorg. Chem. 2018, 57, 6010–6015.

b) Delgado et al. Sci. Rep. 2015, 5, 15208.

[31]

J. G. Vos, T. A. Wezendonk, A. W. Jeremiasse, M. T. M. Koper, J. Am. Chem. Soc., 2018, 140, 10270–10281

### 産業上の利用可能性

[0083] 以上説明したように、本発明によれば、第一遷移金属を含む酸化触媒が、安定して水を電気分解することが可能となる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 固体高分子電解質膜、及びそれを挟持して配置されたアノード及びカソードを備えた電気分解セル中に、少なくとも水を供給すること、前記アノード及びカソード間に電位  $P$  を供与して、アノードから酸素を発生させること、を含む水の電気分解方法であって、前記アノードの表面の少なくとも一部に、第一遷移金属の少なくとも1種を含む酸化触媒が存在し、電位  $P$  が、 $P_1 < P < P_2$  を満足する、水の電気分解方法（但し、 $P_1$  は、前記アノードから酸素が発生する最低電位を示し、 $P_2$  は、前記酸化触媒由来の溶解化学種の量的指標が電位依存性を示し始める最低電位  $P_2$  を示す）。
- [請求項2]  $P_1$  及び  $P_2$  をそれぞれあらかじめ測定することを含む、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 固体高分子電解質膜と、第一遷移金属の少なくとも1種を含む酸化触媒を有するアノードと、カソードとを備えた水の電気分解用電解セルの駆動電位  $P$  を決定する方法であって、前記アノードから酸素が発生し始める、前記アノード及び前記カソード間の最低電位  $P_1$  をあらかじめ決定すること、前記酸化触媒由来の溶解化学種の量的指標が電位依存性を示し始める、前記アノード及び前記カソード間の最低電位  $P_2$  をあらかじめ決定すること、駆動電位  $P$  を  $P_1 < P < P_2$  の条件を満足する値に決定することを含む、方法。
- [請求項4] 固体高分子電解質膜と、第一遷移金属の少なくとも1種を含む酸化触媒を有するアノードと、カソードとを備えた水の電気分解用電解セルの駆動電位  $P$  を決定する方法であって、前記アノードからの酸素発生量を、前記アノード及び前記カソード間の電位に対してプロットした第1の曲線を取得すること、

前記酸化触媒由来の溶解化学種の量的指標を、前記アノード及び前記カソード間の電位に対してプロットした第2の曲線を取得すること、

前記第1の曲線と第2の曲線との対比に基づいて、駆動電位Pを決定すること、  
を含む、方法。

[請求項5] 前記量的指標が、前記化学種に帰属される吸収ピークの強度Iである、請求項1～4のうちのいずれか一項に記載の方法。

[請求項6] 前記第一遷移金属が、マンガン、鉄、コバルト及びニッケルから選ばれる少なくとも1種の金属である、請求項1～4のうちのいずれか一項に記載の方法。

[請求項7] 前記酸化触媒が、第一遷移金属から選ばれる少なくとも1種の酸化物又は水酸化物である、請求項1～4のうちのいずれか一項に記載の方法。

[請求項8] 前記酸化触媒が、酸化マンガン(2+, 3+, 4+)、酸化鉄(2+, 3+)、水酸化コバルト(2+, 3+)及び酸化ニッケル(2+, 3+, 4+)から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物又は金属水酸化物である、請求項1～4のうちのいずれか一項に記載の方法。

[請求項9] 前記酸化触媒が、酸化マンガンであり、水素電極(RHE)に対してPが $1.65V < P < 1.75V$ を満足する、請求項1～4のうちのいずれか一項に記載の方法。

[請求項10] 固体高分子電解膜と、前記固体高分子電解膜を挟持して配置されるアノード及びカソードと、前記アノード及びカソード間に電位を与える電源部と、前記電位を $P_1 < P < P_2$ を満足するPに制御する制御部と、を備えた水電気分解装置であって、

前記アノードの表面の少なくとも一部に、第一遷移金属の少なくとも1種を含む酸化触媒が存在し、

P<sub>1</sub>は、前記アノードから酸素が発生する最低電位であり、且つP

2 は、前記酸化触媒由来の溶解化学種の量的指標が電位依存性を示し始める最低電位  $P_2$  を示す、  
水電気分解装置。

[請求項11]  $P_1$  及び  $P_2$  があらかじめ入力された値である、請求項 10 に記載の装置。

[請求項12] 前記酸化触媒由来の溶解化学種の量的指標を *in-situ* で測定する測定手段をさらに備え、前記制御手段が、前記測定手段が検出した量的指標の値に基づいて、 $P$  を制御する、請求項 10 に記載の装置。

[請求項13] 前記量的指標が、前記化学種に帰属される吸収ピークの強度  $I$  である、請求項 10 に記載の装置。

[請求項14] 前記第一遷移金属が、マンガン、鉄、コバルト及びニッケルから選ばれる少なくとも 1 種の金属である、請求項 10 に記載の装置。

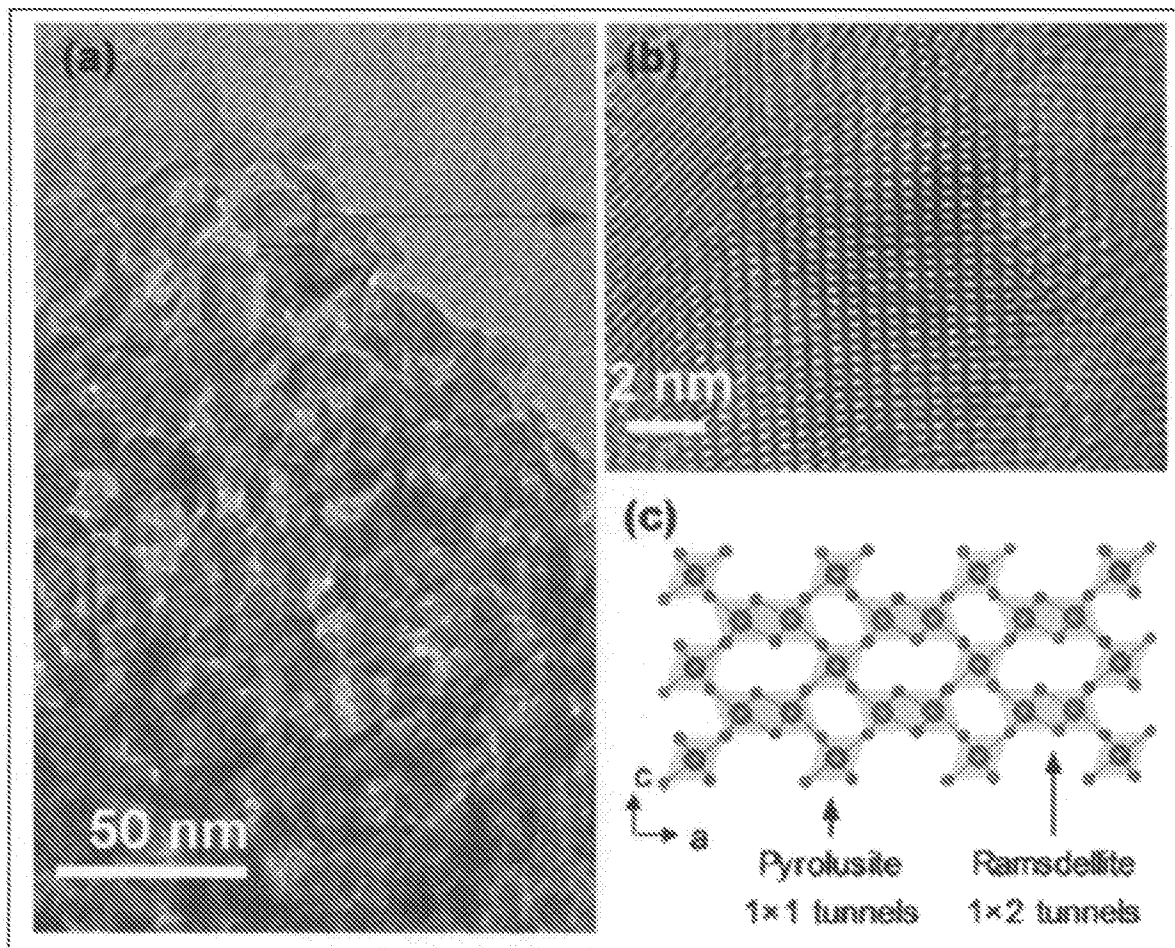
[請求項15] 前記酸化触媒が、第一遷移金属から選ばれる少なくとも 1 種の酸化物又は水酸化物である、請求項 10 に記載の装置。

[請求項16] 前記酸化触媒が、酸化マンガン ( $2+$ 、 $3+$ 、 $4+$ )、酸化鉄 ( $2+$ 、 $3+$ )、水酸化コバルト ( $2+$ 、 $3+$ ) 及び酸化ニッケル ( $2+$ 、 $3+$ 、 $4+$ ) から選ばれる少なくとも 1 種の金属酸化物又は金属水酸化物である、請求項 10 に記載の装置。

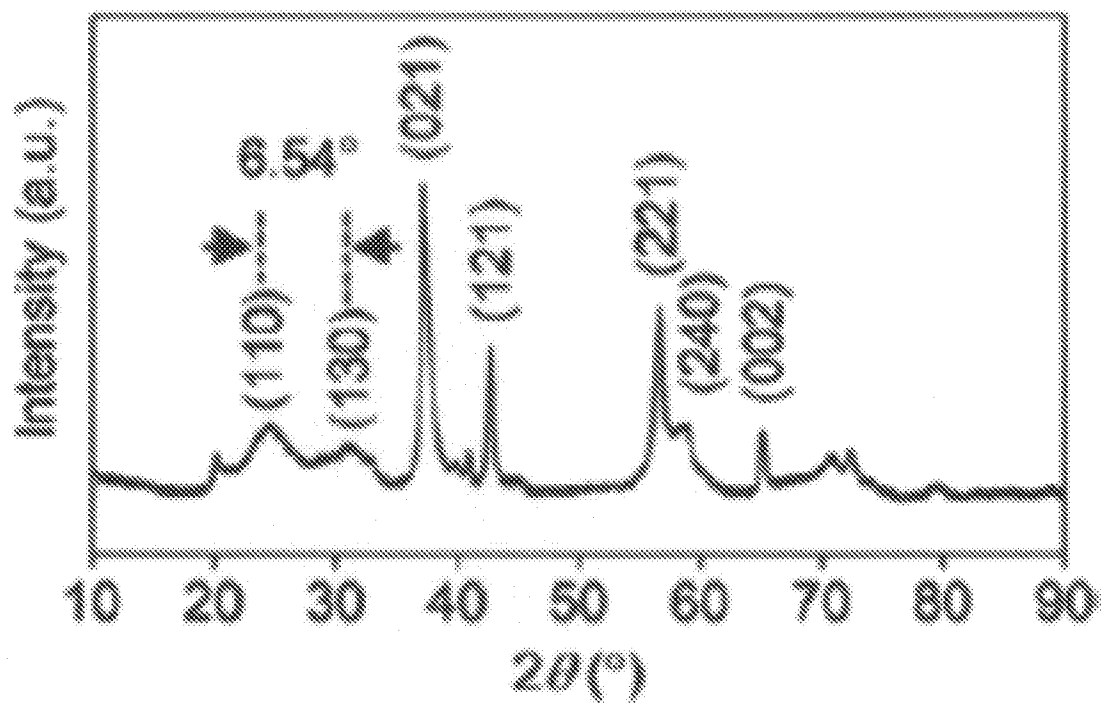
[請求項17] 前記酸化触媒が、酸化マンガンであり、水素電極 (RHE) に対して  $P$  が  $1.65\text{ V} < P < 1.75\text{ V}$  を満足する、請求項 10 に記載の装置。

[請求項18] 固体高分子電解膜と、前記固体高分子電解膜を挟持して配置されるアノード及びカソードと、前記アノード及びカソード間に電位を与える電源部と、を備えた水電気分解装置であって、前記アノードの表面の少なくとも一部に、コバルトとマンガンのスピネル型複合酸化物を含む酸化触媒が存在する、水電気分解装置。

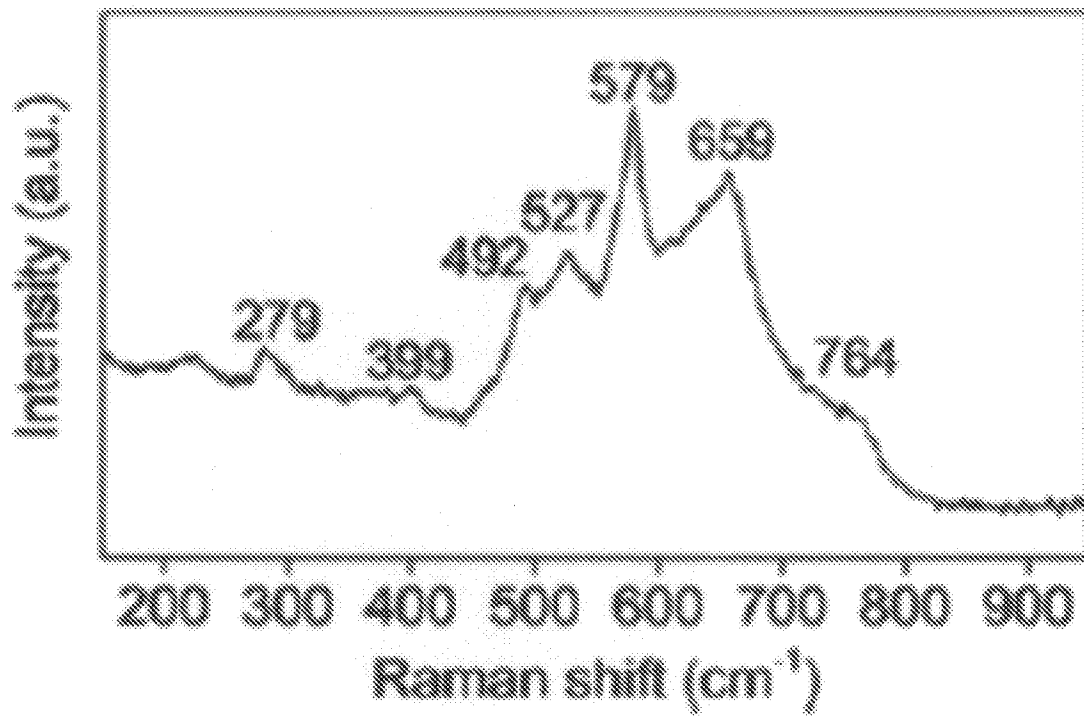
[図1A]



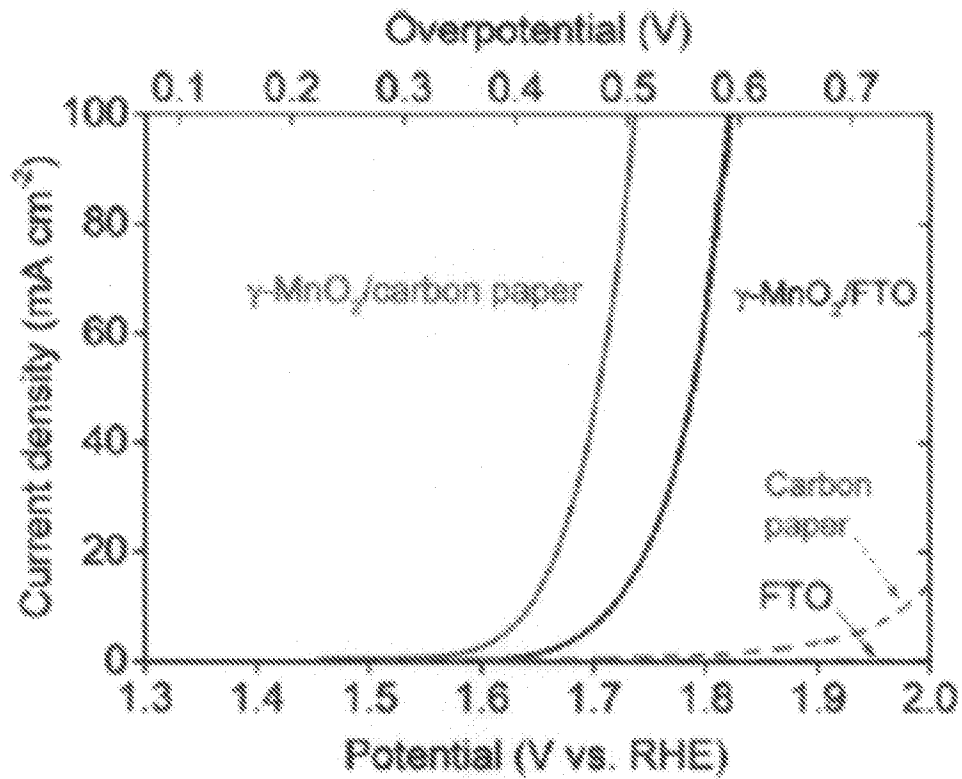
[図1B]



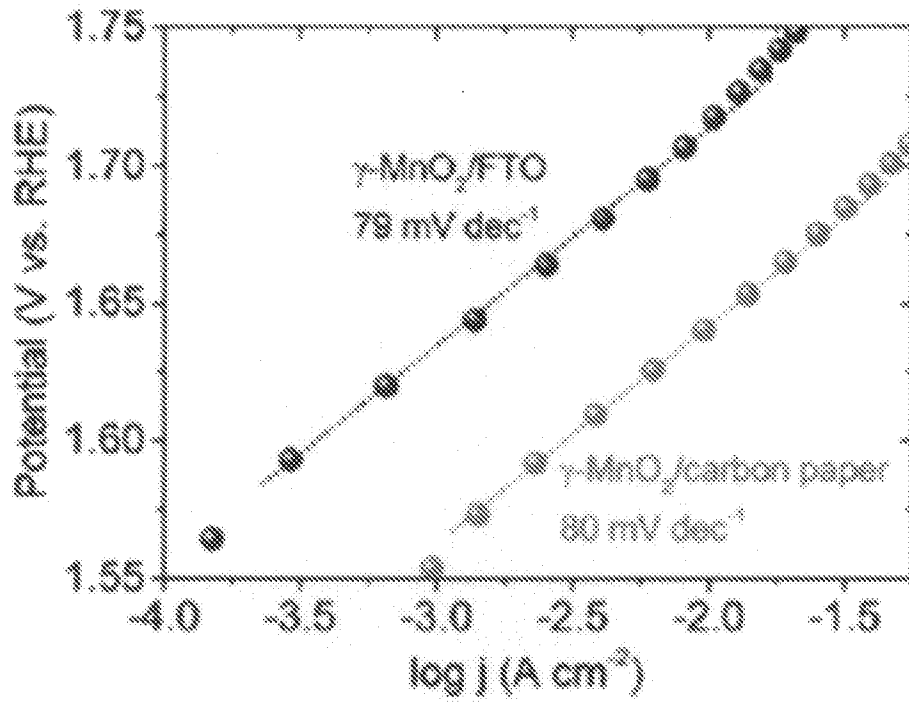
[圖1C]



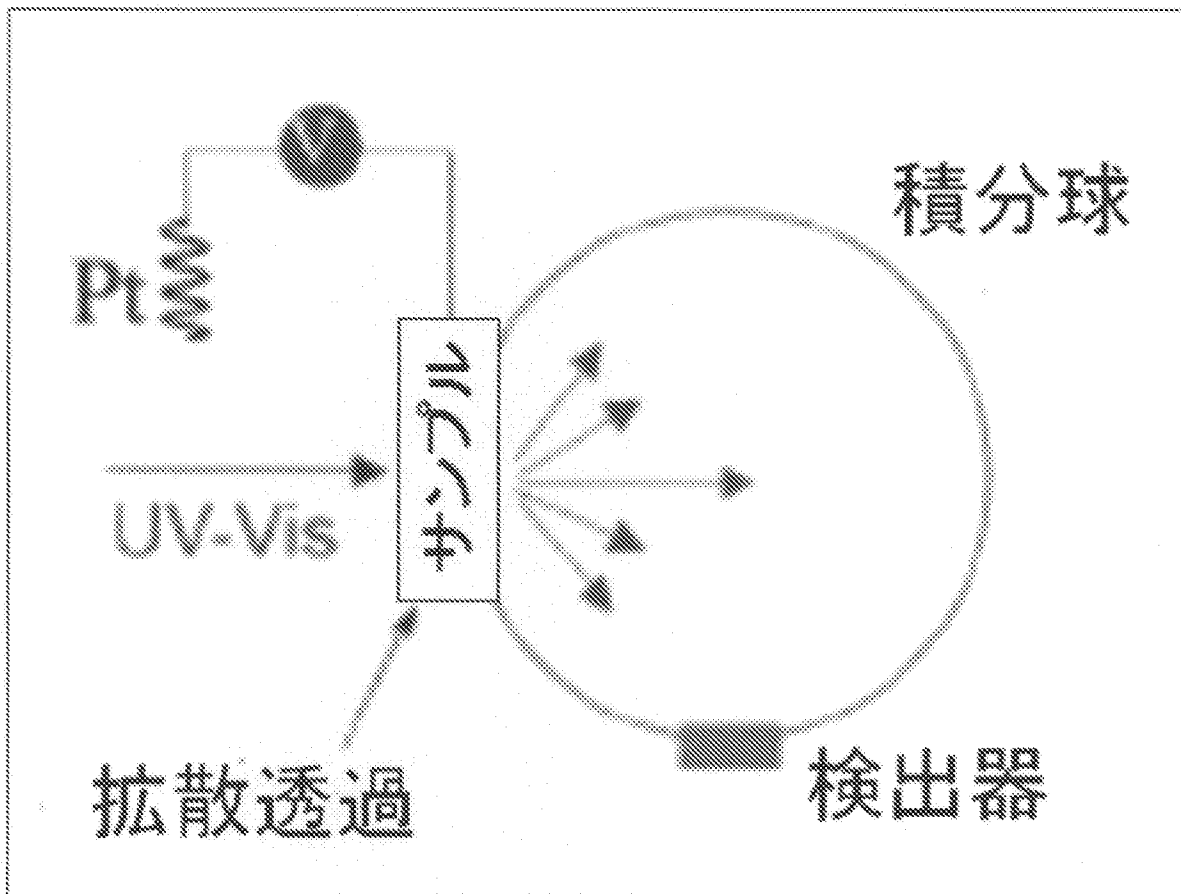
[圖2A]



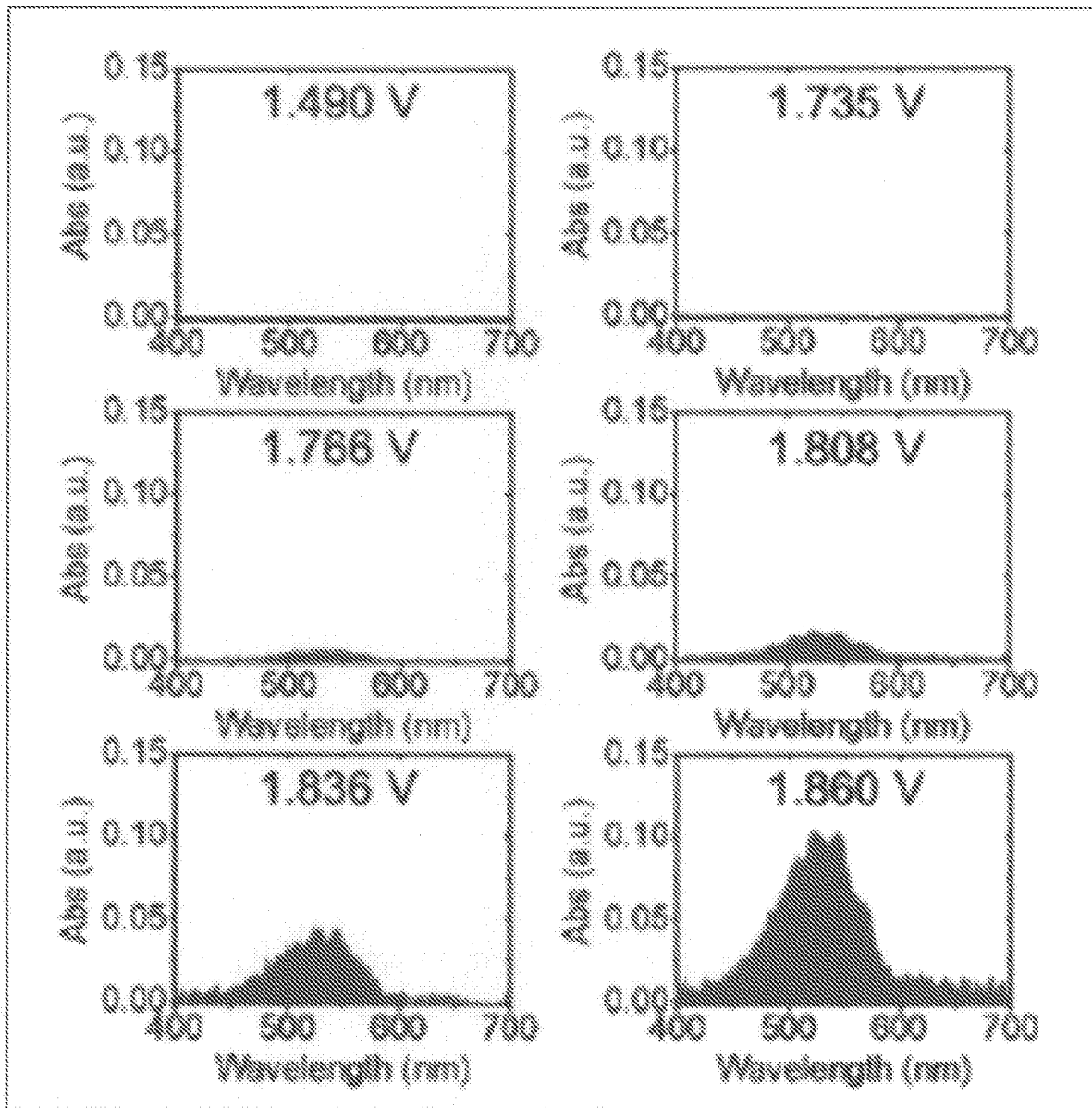
[図2B]



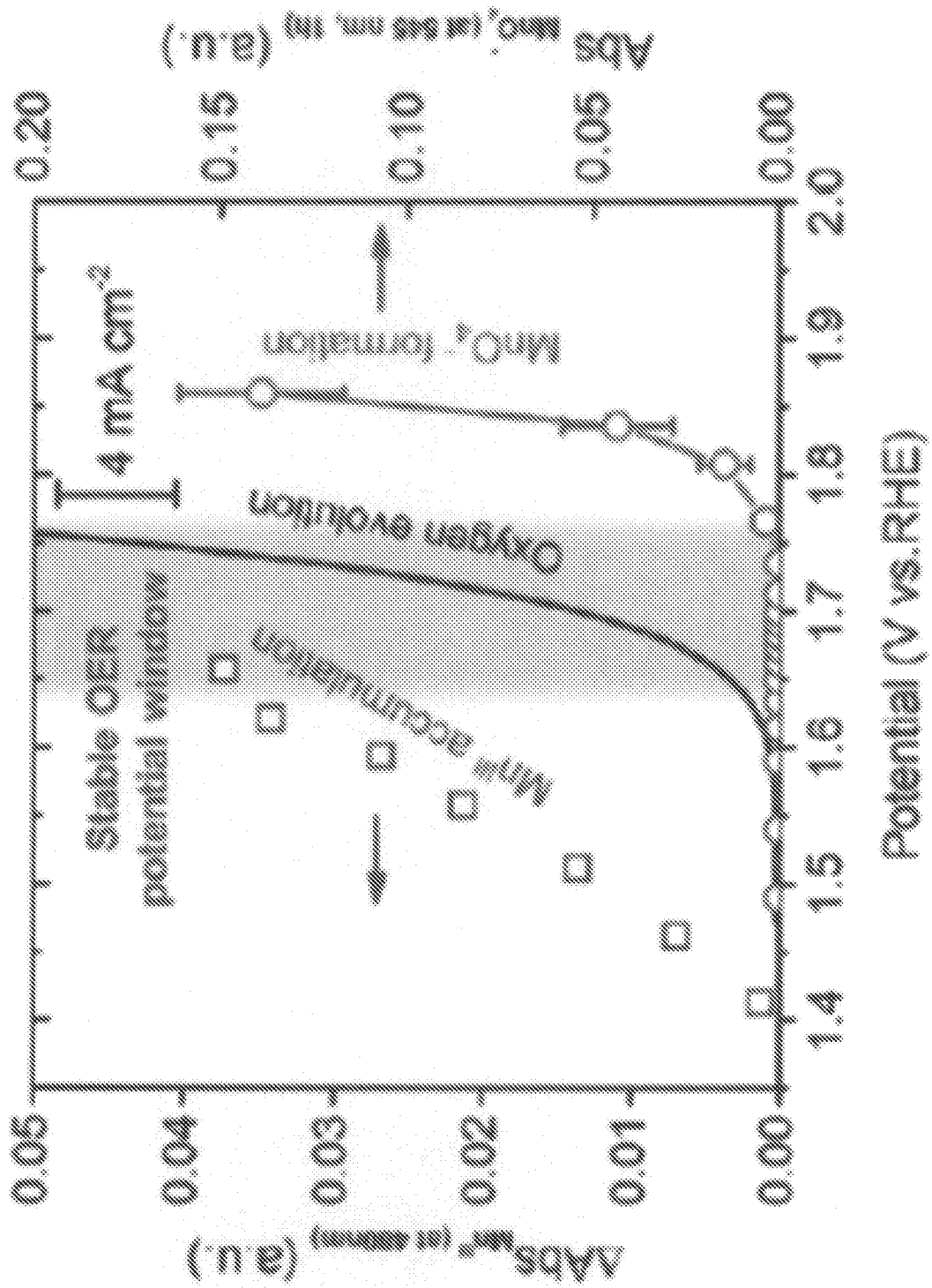
[図3A]



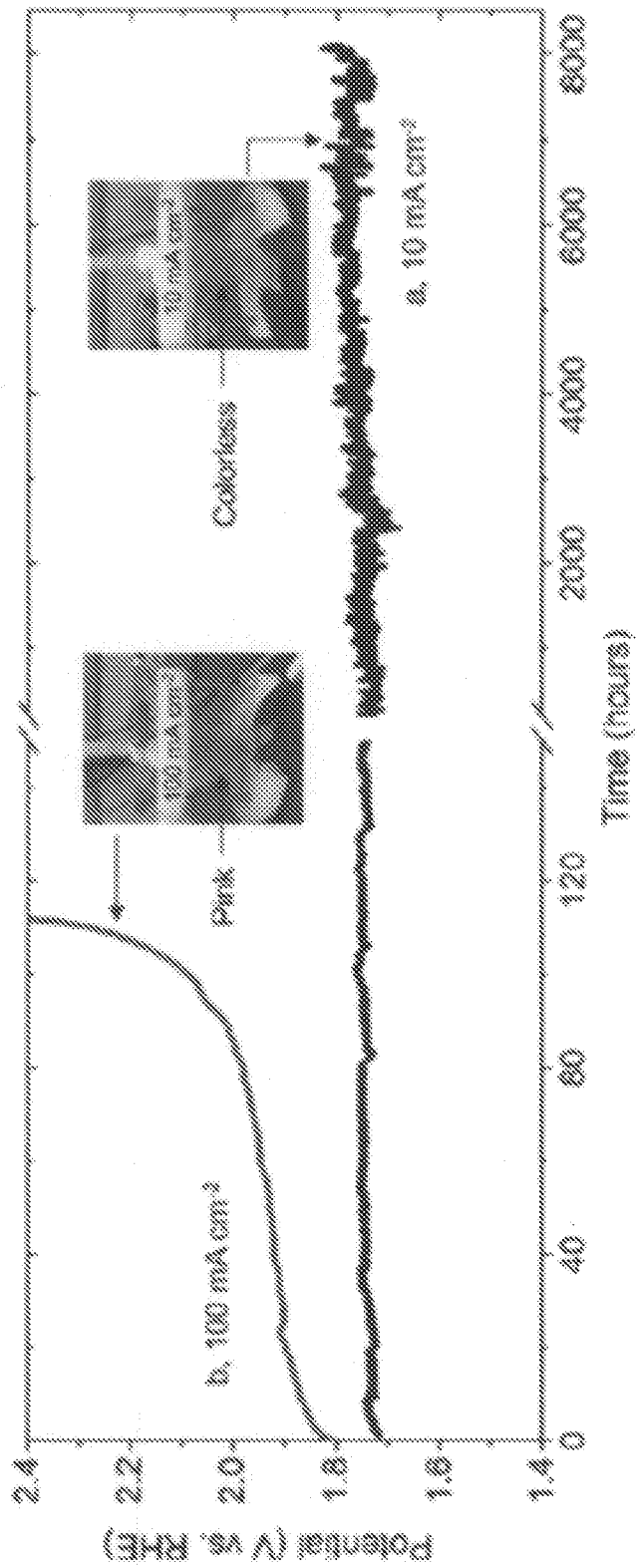
[図3B]



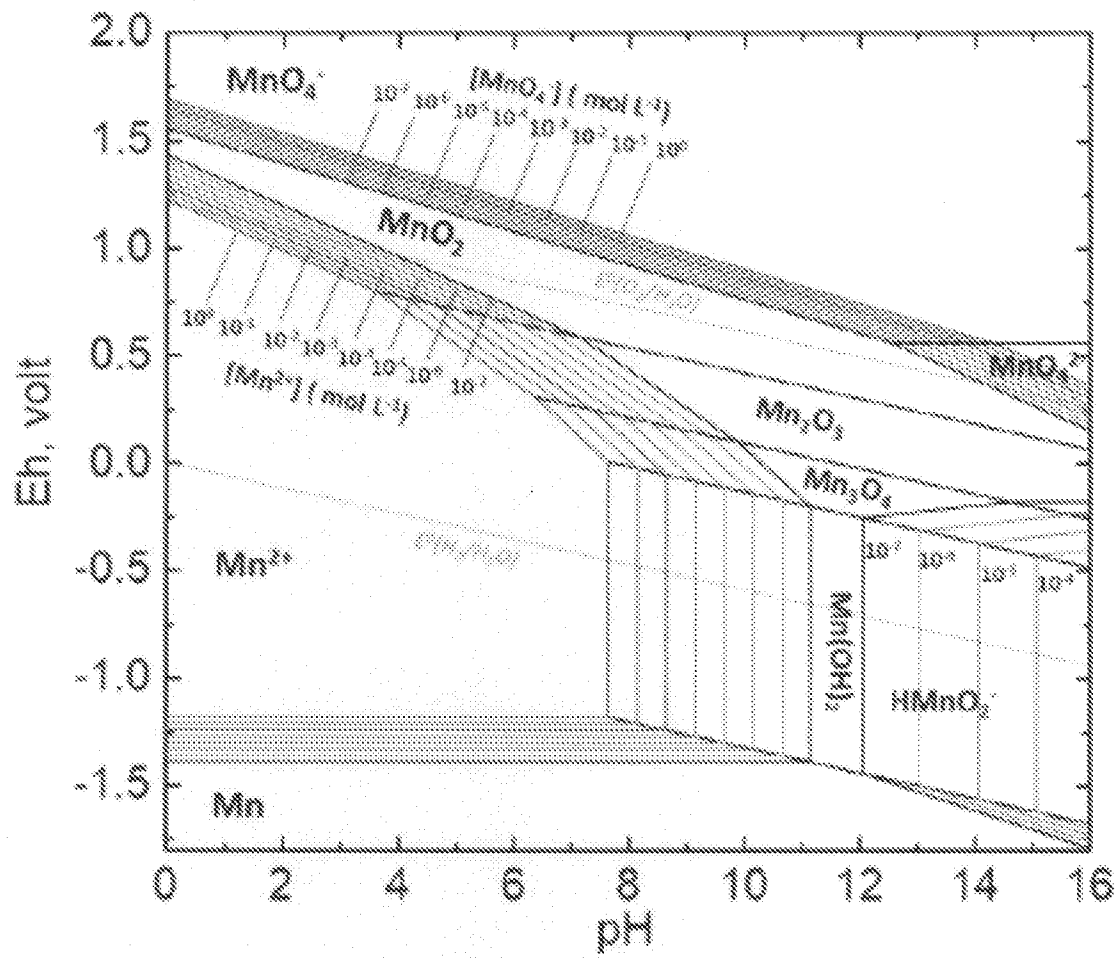
[Fig. 3C]



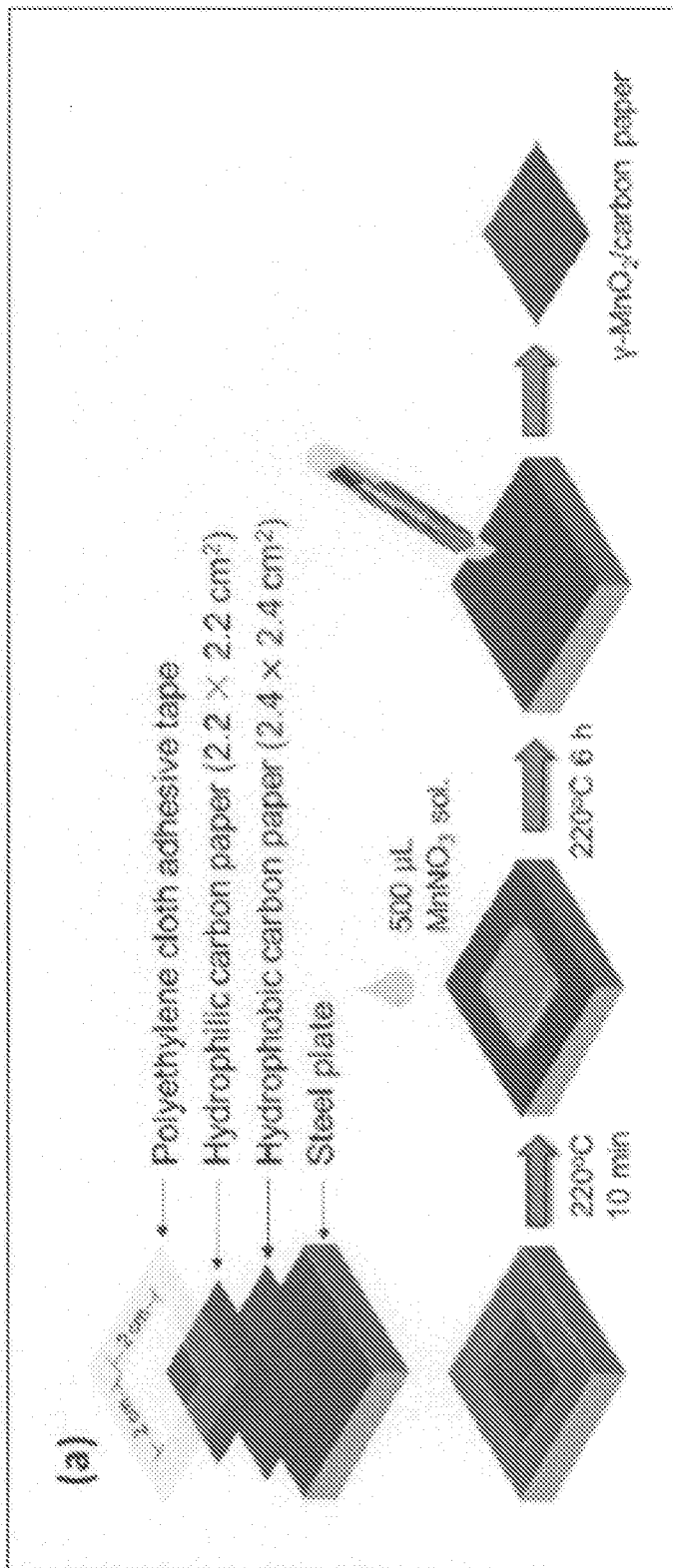
[3D]



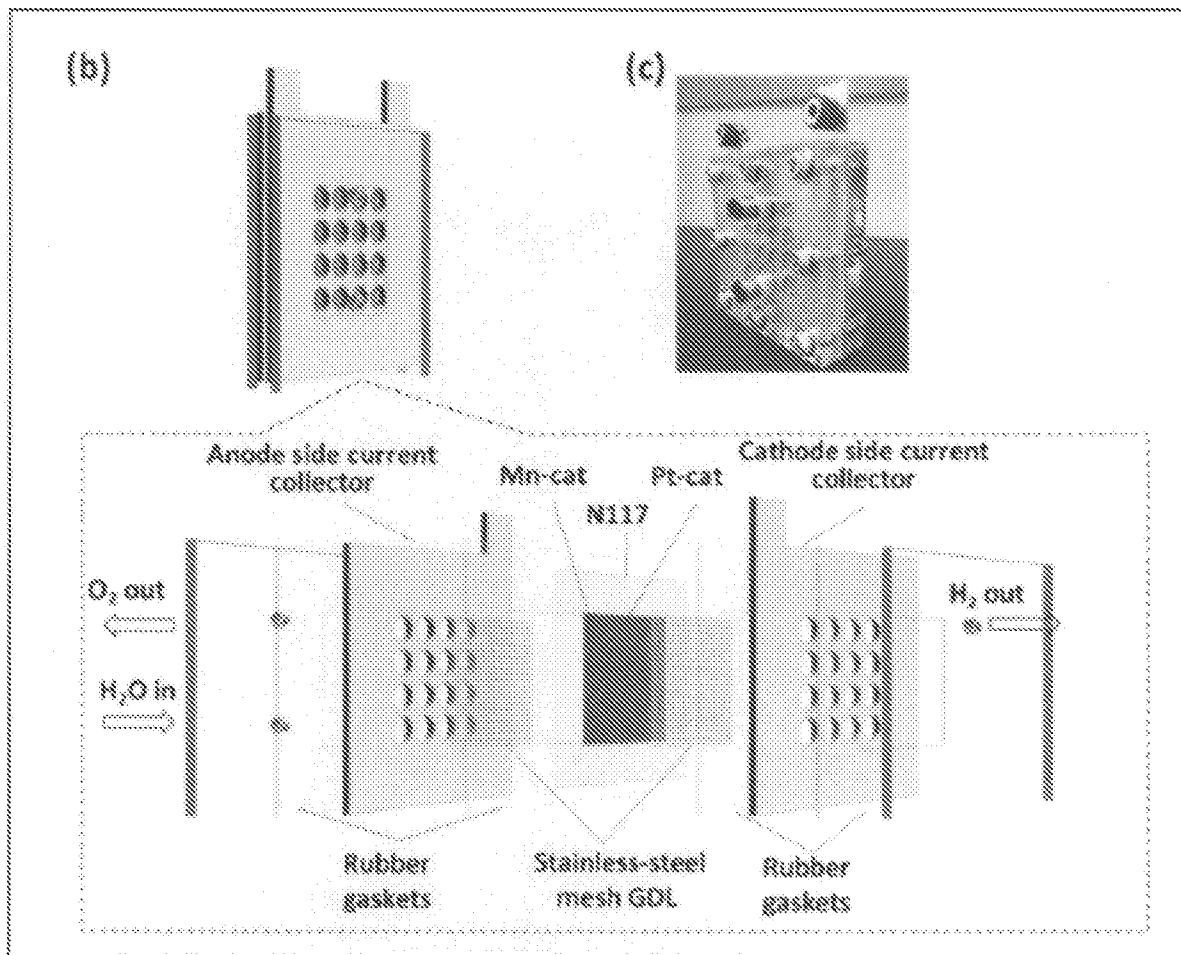
[図4]



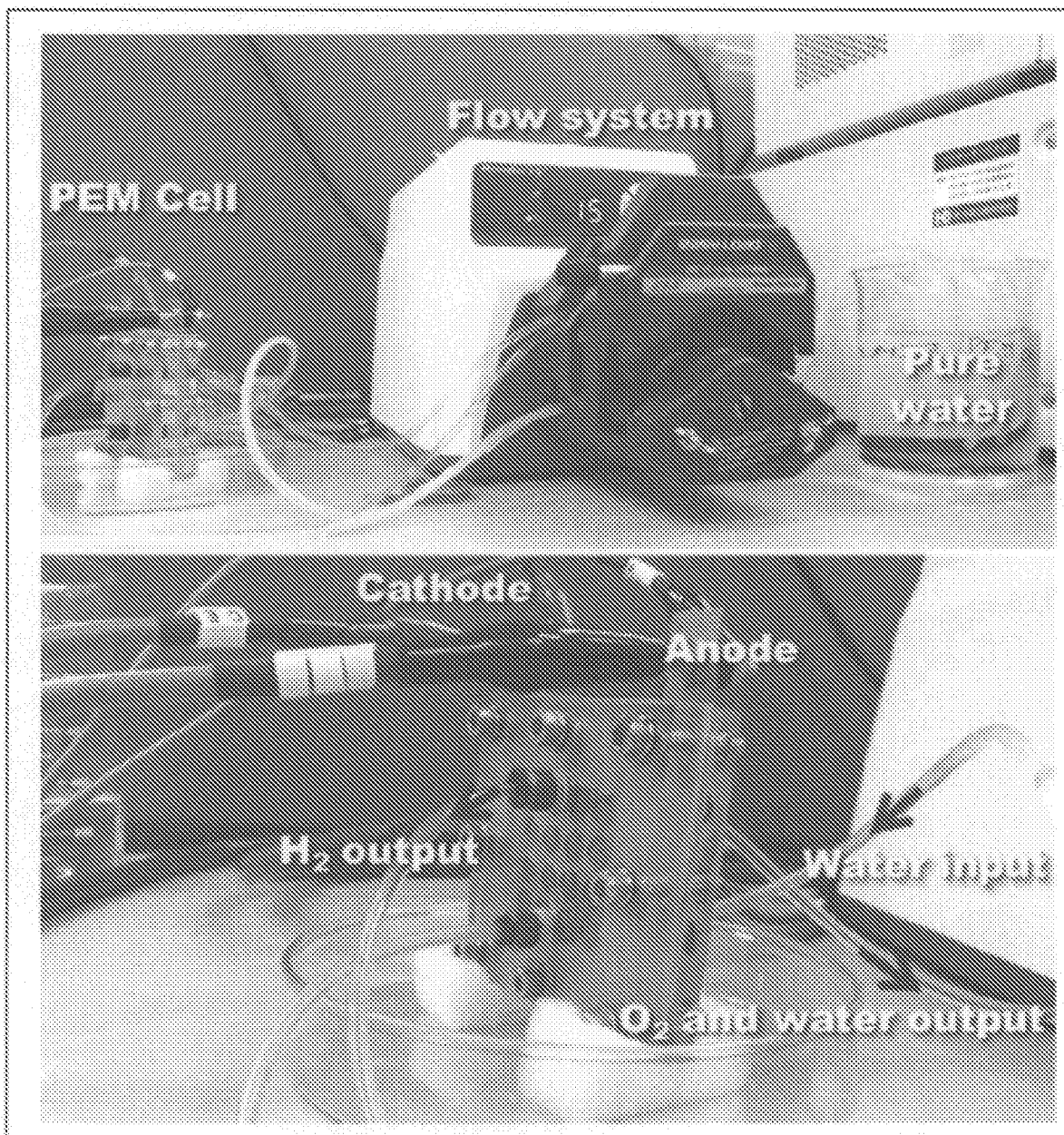
[5A]



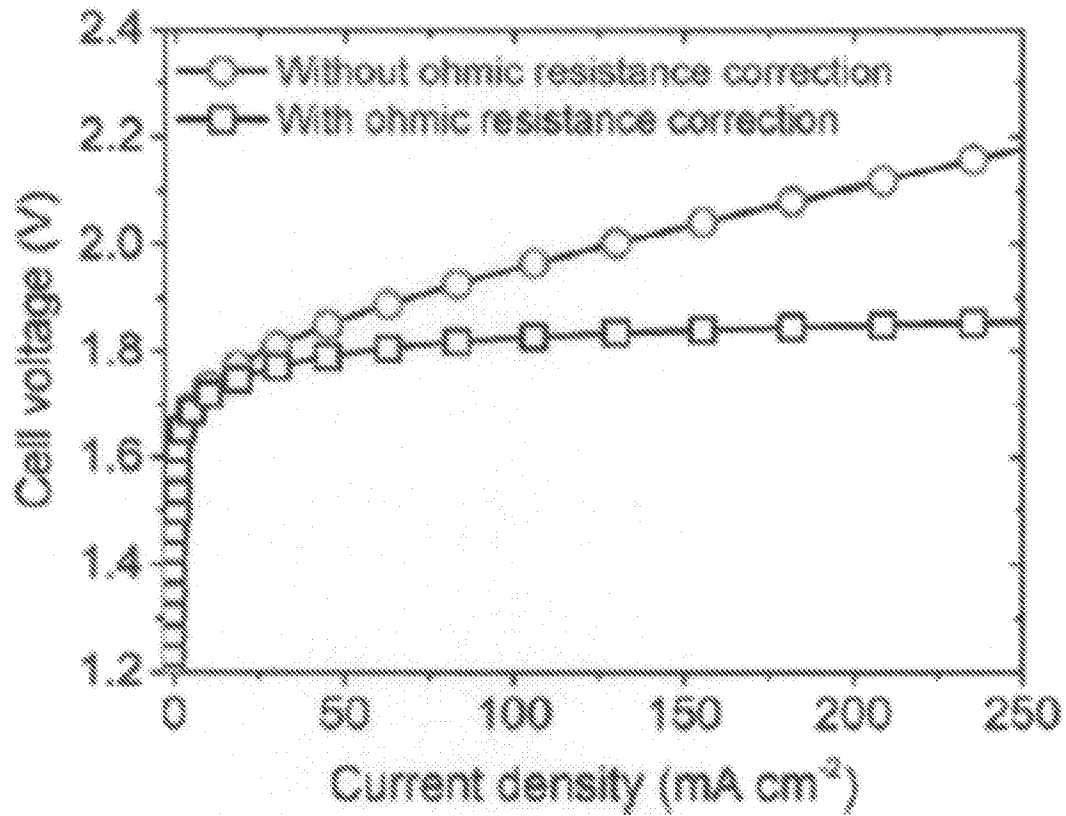
[5B]



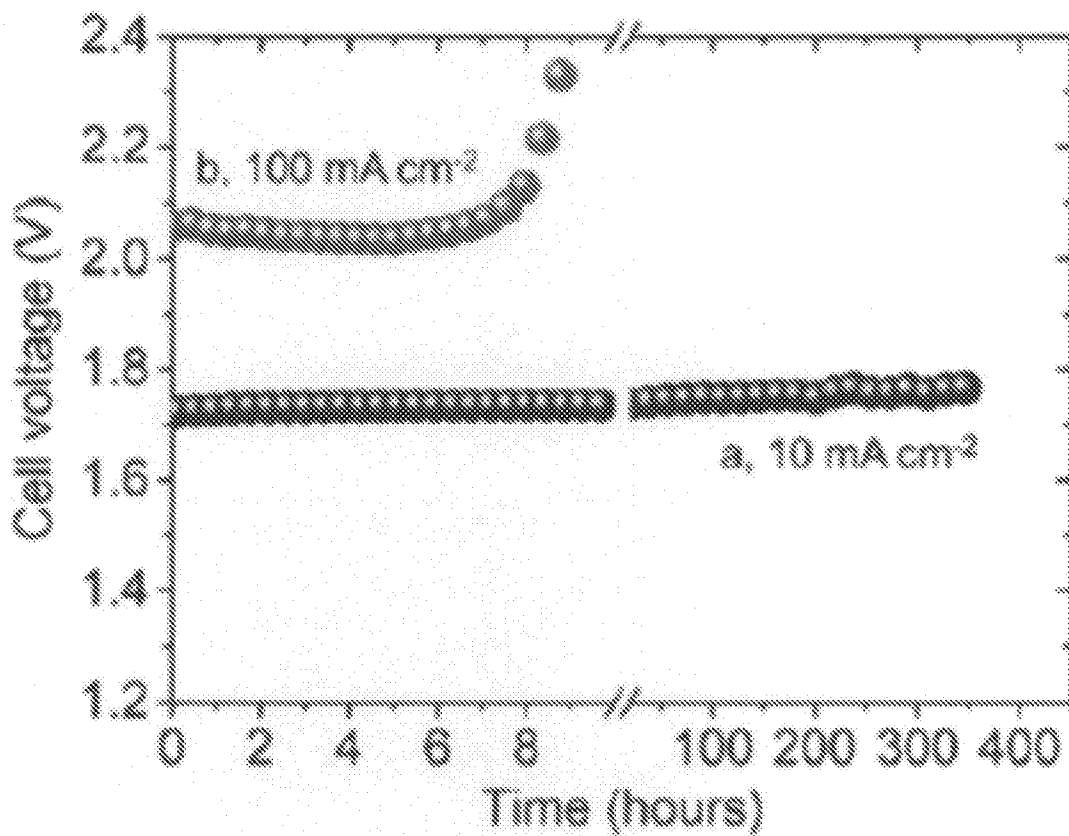
[図5C]



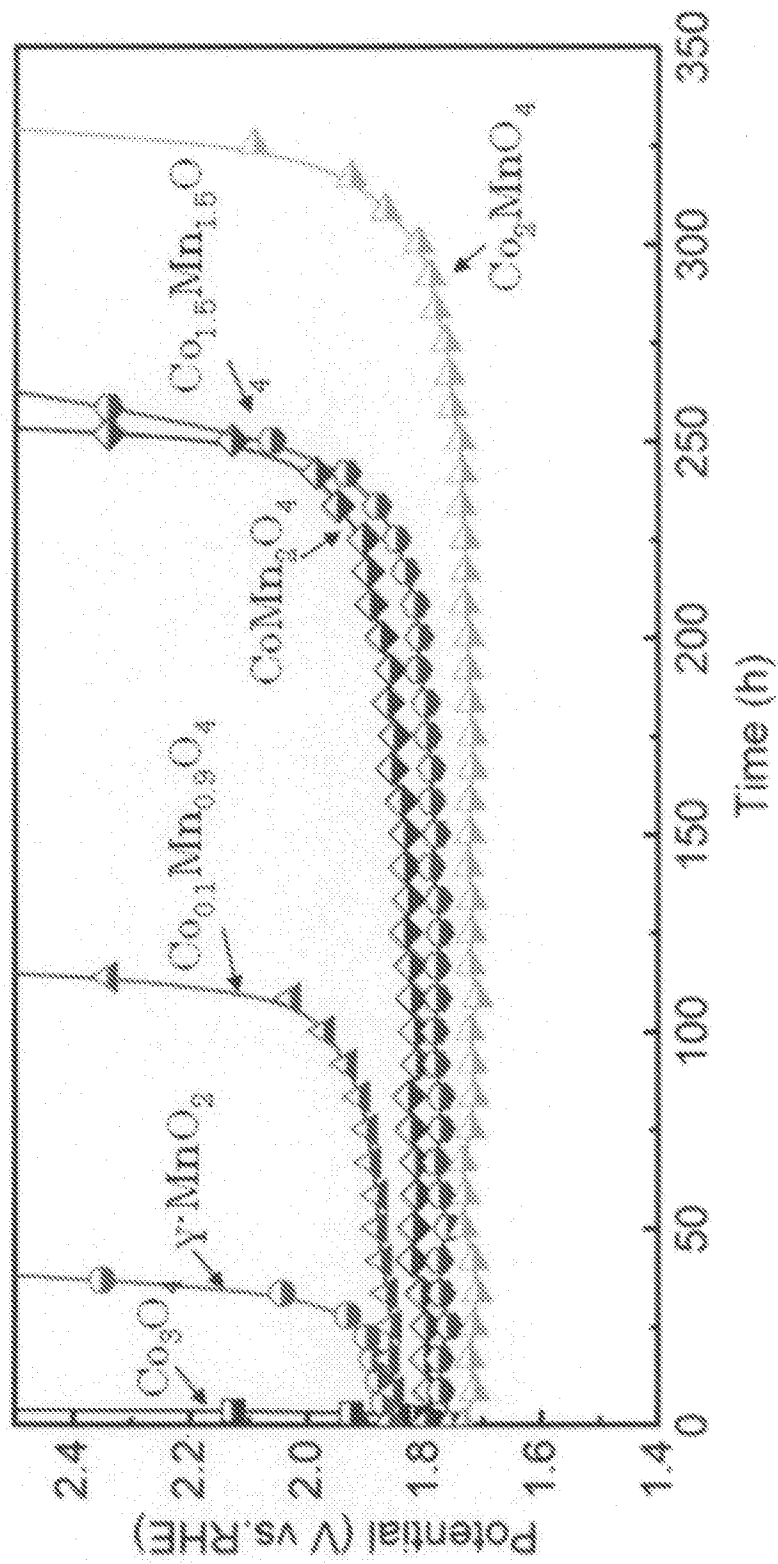
[圖6A]



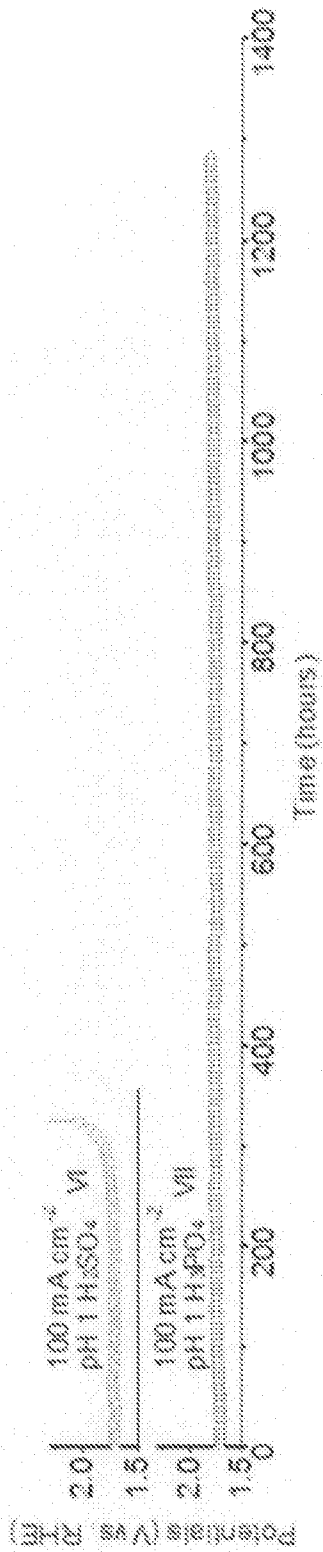
[圖6B]



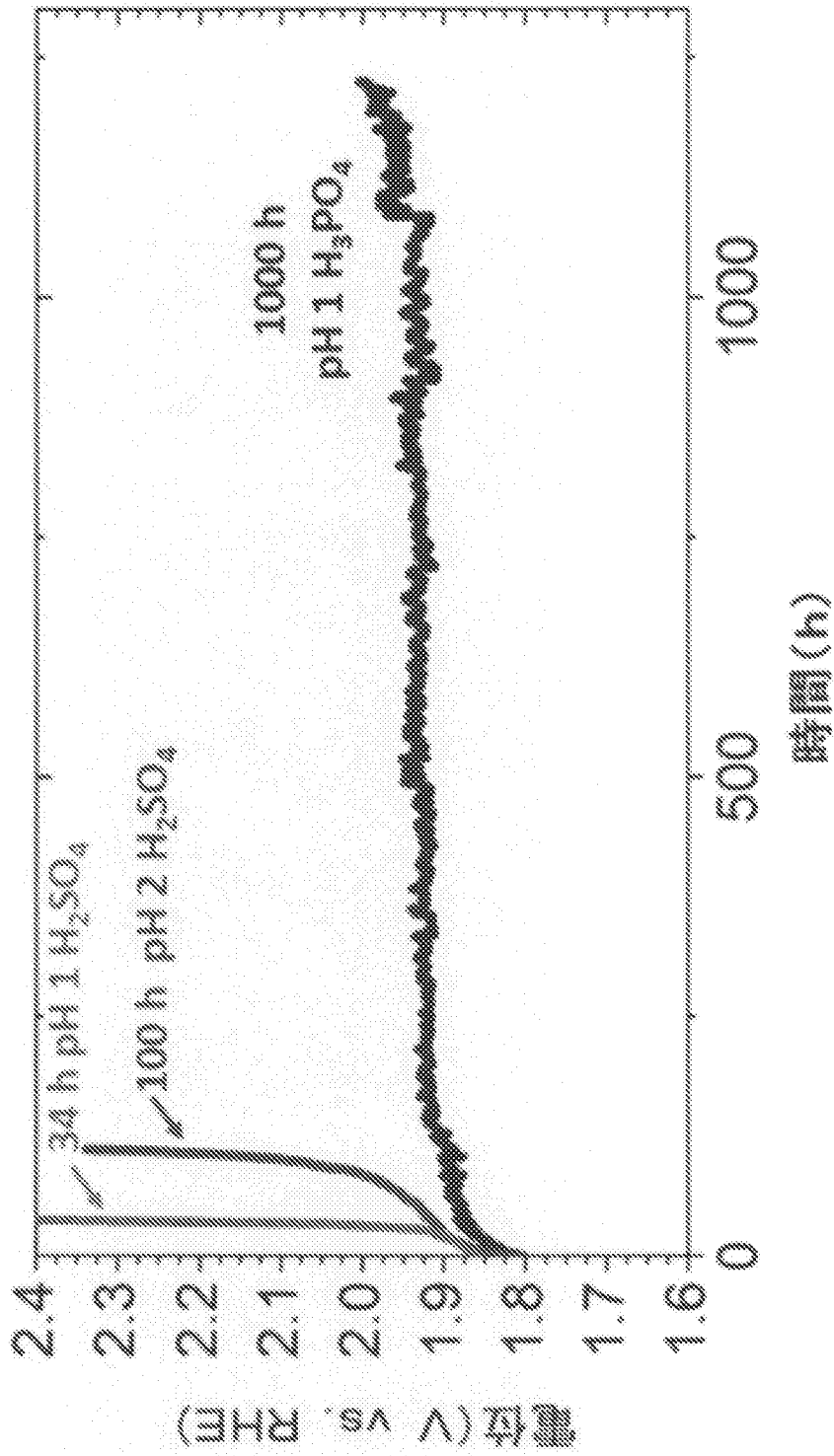
[7A]



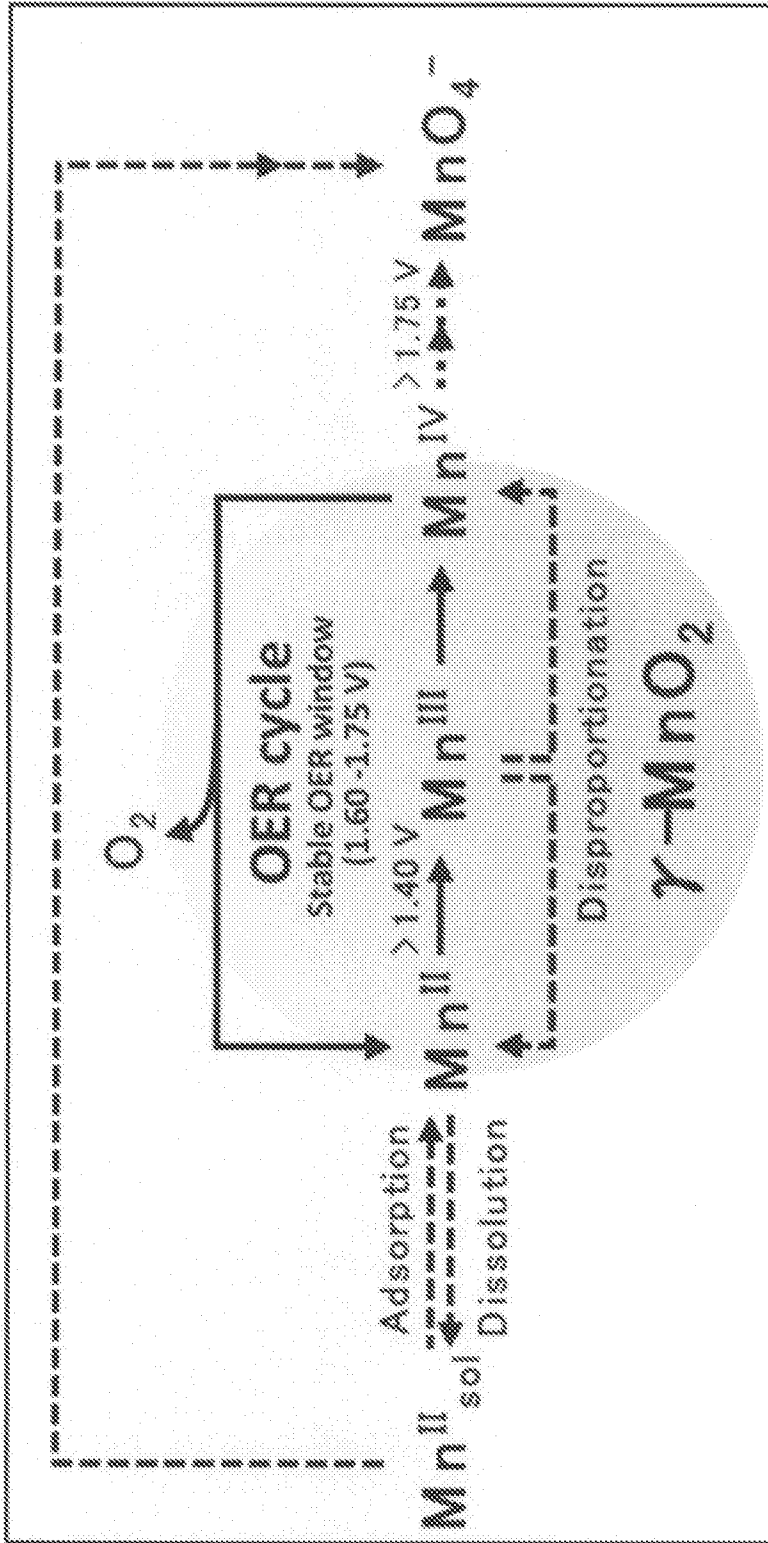
[7B]



[図7C]



[8]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/031640

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. C25B11/06 (2006.01) i, C25B1/06 (2006.01) i, C25B9/00 (2006.01) i,  
C25B9/10 (2006.01) i, C25B15/02 (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)

Int.Cl. C25B1/00-15/08

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

|  |           |
|--|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2019 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2019 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2019 |

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | JP 2003-166093 A (HONDA MOTOR CO., LTD.) 13 June 2003, claims, paragraph [0012] & US 2003/0057088 A1, claims, paragraph [0014]   | 1, 5-6, 10, 13-14     |
| Y         |  | 18                    |
| X         | JP 2015-148010 A (PANASONIC IP MANAGEMENT CORP.) 20 August 2015, claims, paragraph [0029], fig. 2 & US 2015/0197866 A1, claims, paragraph [0051], fig. 2 & EP 2894125 A1 | 1, 5-7, 10, 13-15     |
| Y         |  | 18                    |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "I" 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  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "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   |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date   | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family  |
| "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  |  |

Date of the actual completion of the international search  
16 October 2019 (16.10.2019)

Date of mailing of the international search report  
29 October 2019 (29.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer  
  
Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/031640

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X         | JP 57-500513 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 25 March 1982, claims & US 4289591 A & WO 1981/003185 A1  | 1, 5-8, 10, 13-16     |
| Y         | claims & EP 40031 A1  | 18                    |
| Y         | CN 105396599 A (ANHUI NORMAL UNIV.) 16 March 2016, abstract, claims, paragraphs [0068]-[0071] (Family: none)  | 18                    |
| A         | JIN, Kyoungsuk et al., "Mechanistic Investigation of Water Oxidation Catalyzed by Uniform, Assembled MnO Nanoparticles", Journal of the American chemical society, 2017, vol. 139, no. 6, pp. 2277-2285 | 1-18                  |

| <p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C25B11/06(2006.01)i, C25B1/06(2006.01)i, C25B9/00(2006.01)i, C25B9/10(2006.01)i, C25B15/02(2006.01)i</p>  |   |   |      |                 |                                   |                |            |   |                    |             |            |    |   |   |                    |   |  |    |
|---|---|---|------|-----------------|-----------------------------------|----------------|------------|---|--------------------|-------------|------------|----|---|---|--------------------|---|--|----|
| <p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C25B1/00 - 15/08</p>  |   |   |      |                 |                                   |                |            |   |                    |             |            |    |   |   |                    |   |  |    |
| <p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2019年</td> </tr> </table>  |   |   |      | 日本国実用新案公報       | 1922-1996年                        | 日本国公開実用新案公報    | 1971-2019年 | 日本国実用新案登録公報   | 1996-2019年         | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2019年 |    |   |   |                    |   |  |    |
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年  |   |      |                 |                                   |                |            |   |                    |             |            |    |   |   |                    |   |  |    |
| 日本国公開実用新案公報   | 1971-2019年  |   |      |                 |                                   |                |            |   |                    |             |            |    |   |   |                    |   |  |    |
| 日本国実用新案登録公報   | 1996-2019年  |   |      |                 |                                   |                |            |   |                    |             |            |    |   |   |                    |   |  |    |
| 日本国登録実用新案公報   | 1994-2019年  |   |      |                 |                                   |                |            |   |                    |             |            |    |   |   |                    |   |  |    |
| <p>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）</p>   |   |   |      |                 |                                   |                |            |   |                    |             |            |    |   |   |                    |   |  |    |
| <p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の<br/>カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">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</th> <th style="width:20%;">関連する<br/>請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align:center;">X</td> <td>JP 2003-166093 A（本田技研工業株式会社）2003.06.13, 特許請求の範囲、段落0012 &amp; US 2003/0057088 A1, 請求の範囲、段落0014</td> <td style="text-align:center;">1,5-6,<br/>10,13-14</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">Y</td> <td></td> <td style="text-align:center;">18</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">X</td> <td>JP 2015-148010 A（パナソニックIPマネジメント株式会社）2015.08.20, 特許請求の範囲、段落0029、図2 &amp; US 2015/0197866 A1, 請求の範囲、段落0051、図2 &amp; EP 2894125 A1</td> <td style="text-align:center;">1,5-7,<br/>10,13-15</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">Y</td> <td></td> <td style="text-align:center;">18</td> </tr> </tbody> </table> |   |   |      | 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 | X          | JP 2003-166093 A（本田技研工業株式会社）2003.06.13, 特許請求の範囲、段落0012 & US 2003/0057088 A1, 請求の範囲、段落0014 | 1,5-6,<br>10,13-14 | Y           |            | 18 | X | JP 2015-148010 A（パナソニックIPマネジメント株式会社）2015.08.20, 特許請求の範囲、段落0029、図2 & US 2015/0197866 A1, 請求の範囲、段落0051、図2 & EP 2894125 A1 | 1,5-7,<br>10,13-15 | Y |  | 18 |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号  |      |                 |                                   |                |            |   |                    |             |            |    |   |   |                    |   |  |    |
| X   | JP 2003-166093 A（本田技研工業株式会社）2003.06.13, 特許請求の範囲、段落0012 & US 2003/0057088 A1, 請求の範囲、段落0014                               | 1,5-6,<br>10,13-14  |      |                 |                                   |                |            |   |                    |             |            |    |   |   |                    |   |  |    |
| Y   |   | 18  |      |                 |                                   |                |            |   |                    |             |            |    |   |   |                    |   |  |    |
| X   | JP 2015-148010 A（パナソニックIPマネジメント株式会社）2015.08.20, 特許請求の範囲、段落0029、図2 & US 2015/0197866 A1, 請求の範囲、段落0051、図2 & EP 2894125 A1 | 1,5-7,<br>10,13-15  |      |                 |                                   |                |            |   |                    |             |            |    |   |   |                    |   |  |    |
| Y   |   | 18  |      |                 |                                   |                |            |   |                    |             |            |    |   |   |                    |   |  |    |
| <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p>   |   | <p><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>   |      |                 |                                   |                |            |   |                    |             |            |    |   |   |                    |   |  |    |
| <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>  |   | <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p> |      |                 |                                   |                |            |   |                    |             |            |    |   |   |                    |   |  |    |
| <p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align:center;">16.10.2019</p>  |   | <p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align:center;">29.10.2019</p>  |      |                 |                                   |                |            |   |                    |             |            |    |   |   |                    |   |  |    |
| <p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align:center;">日本国特許庁（ISA/J P）<br/>郵便番号100-8915<br/>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>  |   | <p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p style="text-align:center;">▲辻▼ 弘輔</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3425</p>  |      |                 |                                   |                |            |   |                    |             |            |    |   |   |                    |   |  |    |
|   |   | 4E  | 3239 |                 |                                   |                |            |   |                    |             |            |    |   |   |                    |   |  |    |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                      |
|-----------------------|---|----------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号       |
| X                     | JP 57-500513 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー)<br>1982.03.25, 特許請求の範囲 & US 4289591 A & WO 1981/003185 A1   | 1, 5-8,<br>10, 13-16 |
| Y                     | 請求の範囲 & EP 40031 A1   | 18                   |
| Y                     | CN 105396599 A (ANHUI NORMAL UNIV.) 2016.03.16, 要約、特許請求の範囲、段落0068~0071 (ファミリーなし)  | 18                   |
| A                     | JIN, Kyoungsuk et al., Mechanistic Investigation of Water Oxidation Catalyzed by Uniform, Assembled MnO Nanoparticles, Journal of the American chemical society, 2017, Vol.139, No.6, p.2277-2285 | 1-18                 |