

「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」

平成 10 年度採択研究代表者

小久見 善八

(京都大学大学院工学研究科 教授)

「エネルギーの効率的変換を目指した界面イオン移動の解明」

1. 研究実施の概要

電気化学反応を利用した電気化学的エネルギー変換・貯蔵システムはエントロピー生産の最も少ない高効率のエネルギー変換システムであり、環境負荷の最も低いシステムである。代表的で実用化への期待が大きいシステムがリチウム二次電池と燃料電池である。リチウム二次電池は小型電子携帯機器用からバックアップ電源、電気自動車用電源さらには電力負荷調整への、また燃料電池は電気自動車用電源から火力発電に代わる発電システムまでへの応用が考えられており、世界中で多くの努力が傾注されている。

燃料電池、リチウム電池の内部で起こる反応を考えた時、これらの系の多くの電気化学反応で単に電子だけでなくイオンも同時に界面を移動する。一般的にイオンの移動速度は電子の移動速度よりも遅く、電子、イオンとも界面を移動する場合にはその反応速度は電子移動速度よりもむしろイオン移動速度によって決定されることになる。リチウム二次電池、燃料電池などの電気化学的エネルギー変換・貯蔵のさらなる高効率化には界面イオン移動反応の解明が不可欠である。本研究ではこれまで見過ごされてきたイオンの固体界面移動を解明し、電気化学的エネルギー変換反応の飛躍的高効率化をはかり、エネルギー消費のミニマム化に資することを目的とする。

本研究では、理想的な固／固、固／液、液／液モデル界面の形成、及び薄膜を用いた界面のモデル化により、界面を移動するイオンの平衡論ならびにダイナミクスの理論的解明を進める。これらの結果を実際のリチウム二次電池、燃料電池に含まれる電極(界面)反応に結び付け、高性能化をめざす。更にこれらの研究を通して得られた知見に基づいて、高速界面イオン移動が可能なリチウム電池、燃料電池の新規電極材料、電解質材料の開発を進めている。

2. 研究実施内容

(1) 固体界面

① リチウム二次電池反応における界面イオン移動のその場透過電子顕微鏡観察

これまで、固／固界面における高速イオン移動に関する知見を得ることを目的として、レーザーアブレーション法により α - MoO_3 正極薄膜を作製し、リチウムイオン挿入反応に伴うホストの結晶格子変化を透過型電子顕微鏡(TEM)により観察し、相変化初期に規則的構造をもたないランダムな挿入層の存在が示唆された。現在、この現象の速度論的解明を行うためのその場 TEM

観察の準備と、この結果を基にした高速界面イオン移動が可能なモデル電極の作製を進めている。その場 TEM 測定に関しては、今年度は無機系固体電解質薄膜の作製と、そのマイクロセルの支持台の改良を試みた。現在、室温で 10^{-6} S/cm² オーダーのイオン伝導性を有するガラス電解質薄膜の作製に成功しており、これを用いたマイクロセルの作製を進めている。また、集束イオンビームで TEM 試料台に数 μ m の幾何的な穴をあけてマーキングされたマイクロセルの作製も行い、同一場所で起こる格子像の変化を試料台から試料を取りはずしても可能となるように最適化を行っている。

また、 α -MoO₃ を用いた界面イオン移動の成果に基づき、層状構造を有する LiCoO₂ をモデル電極に用いて、表面をレーザーアブレーション法等で酸化物或いはガラス修飾し、この材料の界面イオン移動抵抗の減少とこれによる高速イオン移動の発現を狙った研究も開始している。

② イオン導電体固体—固体接合界面におけるイオン移動

銀イオン導電体固体接合界面を介するイオン移動に及ぼすバルク構造の影響を明らかにするために、AgI-Ag₂MoO₄ ガラスと結晶系の銀イオン伝導性固体である Ag- β "-Al₂O₃ や RbAg₄I₅ を接合したガラス／結晶接合界面のイオン移動挙動を測定した。その結果、ガラス／結晶接合界面における活性化エネルギーはバルク結晶と近い挙動を示すことが分かった。また、この界面インピーダンスは直流バイアスを印加すると減少し、これまで行ってきた結晶／結晶接合系 (AgI/Ag- β "-Al₂O₃) とは異なるバイアス依存性を示すことが分かった。ガラス／結晶接合界面の場合、バイアス印加による界面インピーダンスの変化には界面分極の効果は現れずに異なる二相間の電荷移動過程が大きな影響を及ぼしていると考えられ、その詳細を検討中である。

また、リチウムイオン伝導性の La_{2/3-x}Li_{3x/3-2x}TiO₃ (は空孔を示す。) 粉末をポリエチレンオキッド系ポリマー電解質に分散させた複合電解質を作製し、リチウムイオン伝導性酸化物粉末の分散によるリチウムイオン伝導性の向上を確認した。リチウムイオン移動挙動の詳細を交流インピーダンス法により測定したところ、この複合体のイオン伝導性の向上は La_{2/3-x}Li_{3x/3-2x}TiO₃ 粉末とポリマー電解質の界面を介したイオン伝導によるものでなく、接合による界面近傍のポリマー電解質部分のイオン伝導性の向上に起因することが明らかになった。

③ イオン導電体固体—液体接合界面におけるイオン移動

高いリチウムイオン伝導性を有する結晶性固体 (La_{0.55}Li_{0.35}TiO₃) およびガラス (結晶化ガラス) 電解質を用い、これをリチウムイオン伝導性電解液で挟み、電子による酸化還元反応を伴わない電解質／電解質界面を構築した。その界面でのイオン移動反応を交流インピーダンス測定により調べた結果、イオン移動に起因する抵抗を得ることができた。このリチウムイオン移動抵抗に対する活性化エネルギーを調べた結果、モデル界面を構築する電解質中をリチウムイオンが伝導する活性化エネルギーよりも高いことが分かった。すなわち、界面をリチウムイオンが移動するときに大きな活性化障壁が存在することが示唆された。ここで得られた活性化エネルギーは電解質中の溶媒に依存することが分かった。また、本研究で用いた溶媒のリチウムイオンに対する溶媒和能を密度汎関数法を用いた理論計算により明確にしたところ、モデル界面をリチウムイオンが移動する活性化エネルギーと電解質中の溶媒のリチウムイオンに対する溶媒和能との間に良

い相関関係があることを見出した。すなわち、界面の活性化障壁には脱溶媒和の寄与が高いことが分かった。

④ 酸素ポテンシャルとイオン移動

酸化物イオン並びにプロトン導電性セラミックスの欠陥構造の評価のためにラマン分光法を適用する方法を確立した。酸化物イオン導電性セラミックスである酸化セリウム系材料について、ラマンスペクトルに見られる酸素空孔の存在を示すバンドや、酸素-酸素間の振動を表すバンド、さらには電子遷移を表すバンドに注目し、酸素不定比性並びにセリウムの酸化状態を決定することができた。またプロトン導電性セラミックスである SrCeO₃ 系酸化物について、同様の手法を適用し、この酸化物内部に生ずる酸素欠損量の評価にも成功した。また、プロトン導電性セラミックスに溶解するプロトンの濃度もこの手法から評価できることを明らかにした。現在、ラマン分光法を用いた固体電解質の欠陥構造評価が適用できる範囲の明確化と、気相/電解質界面での欠陥濃度、酸素ポテンシャルに与える電極種・電流密度の依存性、更に、気相/固相界面を横切る際の酸素溶解やプロトン溶解に関する反応抵抗と、その速度論的な知見に関して検討中である。

⑤ 多孔性電極内のイオン移動の評価

これまで、固体高分子型燃料電池のガス拡散電極微細構造の最適化に必要な基礎的知見を得るため、微小電極をつけた絶縁性基板上に高分子電解質のキャスト薄膜を作成し、温度・湿度制御下で界面に沿った方向のプロトン伝導度を交流4端子法にて測定し、バルク電解質よりも伝導度が低い結果を得た。今年度は、その原因を明らかにするため、キャスト膜の膜厚の影響を測定した結果、膜厚が約1 μm以下の領域で、膜厚の減少に伴いイオン伝導度が急激に低下する結果が得られた。このことから、界面の影響が予想よりも深くまで及んでいると考えられる。界面には、基板との界面、気相との界面の2つがあるため、現在、基板表面を疎水性に処理することによる影響を検討中である。

(2) 液体界面

① 液/液界面でのイオン移動の理論的研究

水との相互溶解性が低いイミダゾリウム系イオン性液体を合成し、イオン性液体 | 水界面の分極性を調べた結果、イオン性液体と水との界面は非分極性界面として振る舞い、その相間電位差は無関係電解質の濃度に依存しないことを明らかにした。また、単結晶金属表面に形成した有機単分子膜の構成分子の鎖長によるパッキング状態の違いを非線形分光法である和周波発生(SFG)によって検出することに成功した。現在、イオン性液体 | 水界面の性質をさらに詳細に検討する一方で、イオン性液体を用いたエマルション系や薄膜系を構築してイオン性液体 | 水界面のイオン移動を明らかにしていくための研究を進めている。

(3) 酸化物界面グループ

① 酸化物/酸化物接合界面におけるイオン移動の解明と高速化

単結晶ジルコニア電解質基板上にレーザーアブレーション法によって析出させたペロブスカイト型酸化物薄膜電極を用いて電極反応の解析を行った。単結晶ジルコニア基板として結晶方

位の異なる 100, 110, 111 の三種類を用いた。薄膜 X 線回折測定により、ペロブスカイトのエピタキシャル膜が成長していることが分かった。酸素還元反応の分極の大きさは結晶配向性の違いに大きな依存性を示した。LaMnO₃ 系電極で 111,110,100 の順、LaCoO₃ 系電極で 111,110,100 の順に大きくなった。LaMnO₃ 系電極の複素インピーダンススペクトルにおいて、3つの半円が確認され、高周波側より電極・電解質界面移動、電極内の拡散、そして電極表面の吸着解離反応と帰属した。この中でも吸着解離の抵抗が膜配向性に大きく依存した。しかしこの依存性自体が膜厚に依存するので、今後さらに詳細な膜のキャラクタリゼーションが必要であり、現在検討中である。

② 新規高速イオン伝導性酸化物を用いる酸素ポンプの開発

酸化ビスマス(Bi₂O₃)と五酸化バナジウム(V₂O₅)系の相平衡を再検討し、新化合物 Bi_{3.5}V_{1.2}O_{8.25}(25.53 mol% V₂O₅)を見出した。その結果、これまで安定な相であると信じられていた Bi₄V₂O₁₁ は準安定であり、さらに Bi₄V₂O₁₁ に相当する組成には単一相は存在せず、790°C 以下では平衡相として Bi_{3.5}V_{1.2}O_{8.25} と BiVO₄ の二相混合物となることを明らかにした。新化合物 Bi_{3.5}V_{1.2}O_{8.25} は面心立方晶を副格子とする超格子構造を有することから、酸化物イオン伝導性が期待されたが、低電気伝導度しか示さなかった。そのため、これまでの結果を総括すれば、Bi₂O₃-V₂O₅ 系で安定で有望な酸化物イオン伝導体は Bi₂₃V₄O_{44.5}(14.815 mol%V₂O₅)であることが判明した。そこでこの化合物 Bi₂₃V₄O_{44.5} を用いて酸素ポンプの性能を検討した結果、550°C の中温領域で 7.5 V の印加電圧で 400mA 程度のイオン電流が流れ、毎分約 1.3 ml の酸素ガスの移動が確かめられた。また、Bi₂O₃-WO₃ 系で知られている酸化物イオン伝導体 7Bi₂O₃・2WO₃(22.22 mol% WO₃)の結晶構造を単結晶を用いて確定した。本構造では化学的性質の大きく異なる Bi³⁺と W⁶⁺の2種の陽イオンが等価なサイトを占めることが特徴であり、このことが酸化物イオン伝導に寄与している可能性を見いだした。

(4) 界面構造

① プロトン導電性人工格子の作製と評価

プロトン導電性人工格子の O-D 伸縮振動スペクトルを減衰全反射(ATR)法で計測し、格子ひずみとO-D(O-H)結合との関係を考察した。SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O₃(SCO)とSrZr_{0.95}Yb_{0.05}O₃(SZO)で、SCO の比率が大きいと O-D の結合の強いサイトが優勢で、SZO の比率が増加すると弱い結合の数が増える。また、積層周期の減少に伴ってO-Dの結合は弱くなった。したがって、人工格子の周期と比率で O-D のサイトの割合と強さが変えられることが見出された。一方、積層周期が 5nm 以下と短くなると O-D の結合の強いサイトの数が再び増加した。このような短い周期ではナノサイズ効果も含めて検討する必要があると考えられる。また、弱い結合のサイトのプロトンは高いプロトン伝導に寄与すると考えられており、人工格子によってより高いプロトン導電性を実現する可能性が期待される。

② フッ化物イオン導電体多層膜界面の空間電荷効果と界面構造

空間電荷理論を実験的に検証するために、CaF₂-BaF₂ ナノ多層膜を作製し、イオン伝導度の周期構造依存性を調べ、多層膜界面で生じた空間電荷が 2~3 桁もの伝導度の上昇に寄与す

ることを明らかにした。この現象を構造的観点から考察するため、界面構造について更に詳しく調べた。TEM 像では界面は若干波打っており、欠陥構造が見られるものの、明確な層状構造が観測された。成長方向は立方晶螢石型構造の[111]方向により配向性を示す。高分解能電子顕微鏡像でこの面間隔を分析すると、界面近傍の 1~2nm では変化が大きいものの、層の内部ではバルクと同程度であった。これらの性質は、 CaF_2 , BaF_2 の格子定数の不整合が 10%以上と非常に大きいことに起因すると考えられ、これが構造歪などを起こすよりも、空間電荷効果が顕著に観測された原因であると推察される。

③ 薄膜形成による構造と欠陥平衡の変化

固体酸化燃料電池の電極として用いられる $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の緻密薄膜を $(\text{Ce,Gd})\text{O}_2$ 電解質焼結体上に形成し、インピーダンス測定により膜中の酸素空孔量および表面反応速度を評価した。薄膜を構成する粒子をナノサイズ化(40nm)した試料では、従来のもの(約 400nm)と比較して、表面反応速度が約 1 桁上昇した。一方、酸素空孔量は薄膜化によって減少したが、その変化量は粒子径に依存しなかった。これらの機構についてはさらに検討を要するが、実用電極の設計指針として、電極の粒子径を小さくすることで電極内部の輸送過程とは独立に表面反応速度を向上させ得ることがわかった。さらに、電解質/電極の固-固界面についての知見を得るために、電解質側を安定化ジルコニア(YSZ)単結晶として同様の評価を行った。この結果、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3/(\text{Ce,Gd})\text{O}_2$ 界面とは異なり、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3/\text{YSZ}$ 界面にはイオン移動を阻害する抵抗が存在し、特に、表面反応速度が大きい高酸素分圧下では、この抵抗が電極特性を決定することがわかった。

④ ガラス界面におけるイオン移動

リチウムイオン伝導性ガラスとリチウム金属負極との界面での電荷移動特性を検討するために、熱蒸着法により $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3, \text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラス薄膜を作製し、その熱物性、光学物性、およびイオン導電性を測定した。更に、金属リチウム表面への $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 薄膜の形成を行い、表面保護膜としての機能と金属リチウムとの反応性について検討した。現在、負極・ガラス界面での電気化学反応について検討を進めている。

3. 研究実施体制

(1) 固体界面グループ

① 研究代表者

小久見 善八 京都大学大学院工学研究科 教授

② 研究項目

- ・ チウム二次電池反応における界面イオン移動のその場透過電子顕微鏡観察
- ・ イオン導電体固体—固体接合界面におけるイオン移動
- ・ イオン導電体固体—液体接合界面におけるイオン移動
- ・ 酸素ポテンシャルとイオン移動
- ・ 多孔性電極内のイオン移動の評価

(2) 液体界面グループ

① 研究代表者

垣内 隆 京都大学大学院工学研究科 教授

② 研究項目

- ・ 液／液界面でのイオン移動の理論的研究

(3) 酸化物界面グループ

① 研究代表者

武田 保雄 三重大学工学部分子素材工学科 教授

② 研究項目

- ・ 酸化物／酸化物接合界面におけるイオン移動の解明と高速化
- ・ 新規高速イオン伝導性酸化物を用いる酸素ポンプの開発

(4) 界面構造グループ

① 研究代表者

服部 武志 東北大学多元物質科学研究所 教授

② 研究項目

- ・ プロトン導電性の人工格子の作製と評価
- ・ フッ化物イオン導電体多層膜界面の空間電荷効果と界面構造
- ・ 薄膜形成による構造と欠陥平衡の変化
- ・ ガラス界面におけるイオン移動

4. 研究成果の発表

(1) 論文発表

- S.-K. Jeong, M. Inaba, T. Abe, and Z. Ogumi, "Surface film formation on graphite negative electrode in lithium-ion batteries", J. Electrochem. Soc., 148, A989-A993 (2001).
- T. Fukutsuka, T. Abe, M. Inaba, and Z. Ogumi, "Electrochemical properties of carbonaceous thin films prepared by plasma CVD", J. Electrochem. Soc., 148, A1260-A1265 (2001).
- Z. Ogumi, A. Sano, M. Inaba, and T. Abe, "Pyrolysis/gas chromatography/mass spectroscopy analysis of the surface film formed on graphite negative electrode", J. Power Sources, 97-8, 156-158 (2001).
- S.-K. Jeong, M. Inaba, R. Mogi, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, "Surface film formation on a graphite negative electrode in lithium-ion batteries: Atomic force microscopy study on the effects of film-forming additives in propylene carbonate solutions", Langmuir, 17, 8281-8286 (2001).
- S.-K. Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe and Z. Ogumi, "Surface film formation on a graphite negative electrode in lithium-ion batteries: AFM study on the effects of co-solvents in ethylene carbonate-based solutions", Electrochimica Acta, 47, 1975-1982 (2002).

- Z. Siroma, T. Ioroi, N. Fujiwara, and K. Yasuda, "Proton conductivity along interface in thin cast film of Nafion", *Electrochem. Commun.*, 4, 143 (2002).
- D. Hobara, M. Yamamoto, and T. Kakiuchi, "Reconstruction of Au(111) following the reductive desorption of self-assembled monolayers of 2-mercaptoethanesulfonic acid studied by in situ scanning tunneling microscopy", *Chem. Lett.*, 4, 374-375 (2001).
- T. Kakiuchi and Y. Teranishi, "A.c. voltammetric evidence for the transient adsorption of asymmetric ions in the transfer across the nitrobenzene-water interface", *Electrochem. Commun.*, 3, 168-171 (2001).
- N. Nishi, K. Izawa, M. Yamamoto, T. Kakiuchi, "Ac-modulated voltfluorometric study of the transient adsorption of rose bengal dianions in the transfer across the 1,2-dichloroethane|water Interface", *J. Phys. Chem. B*, 105, 8162-8169 (2001).
- D. Hobara, Y. Uno, T. Kakiuchi, "Immobilization of horseradish peroxidase on nanometre-scale domains of binary self-assembled monolayers formed from dithiobis-N-succinimidyl propionate and 1-tetradecanethiol on Au(111)", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 3437-3441 (2001).
- Q. Li, H. Y. Sun, Y. Takeda, N. Imanishi, J. Yang and O. Yamamoto, "Interface Properties between a Lithium Metal Electrode and a Poly(ethylene Oxide) based Composite Electrolyte", *J. Power Sources*, 94, 201-205 (2001).
- N. Imanishi, M. Hujii, A. Hirano, Y. Takeda, M. Inaba and Z. Ogumi, "Structure and Electrochemical Behaviors of LiCoO_2 ($x > 1$) treated under High Oxygen Pressure", *Solid State Ionics*, 140, 45-53 (2001).
- Y. Arachi, T. Asai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishi, K. Kawate and C. Tamakoshi, "Electrical Conductivity of ZrO_2 - Sc_2O_3 Doped with HfO_2 , CeO_2 , and Ga_2O_3 ", *J. Electrochem. Soc.*, 148, A520-A523 (2001).
- J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi and O. Yamamoto, "Novel Composite Anodes based on Nano-oxides and $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ for Lithium Ion Batteries", *Electrochimica Acta*, 46, 2659-2664 (2001).
- J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, J. Y. Xie and O. Yamamoto, "Morphology Modification and Irreversibility Compensation for SnO Anodes", *J. Power Sources*, 97-98, 216-218 (2001).
- Y. Takeda and J. Yang, "New Composite Anode Systems combined with $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ ", *J. Power Sources*, 97-98, 244-246 (2001).
- N. Imanishi, M. Fujii, A. Hirano and Y. Takeda, "Synthesis and Characterization of Nonstoichiometric LiCoO_2 ", *J. Power Sources*, 97-98, 287-289 (2001).
- J. Yang, Y. Takeda, Q. Li, N. Imanishi and O. Yamamoto, "Solid Polymer Electrolyte Cells using SnSb/ $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ Composite anodes", *J. Power Sources*, 97-98, 779-781 (2001).
- N. Imanishi, M. Yamade, T. Ichikawa, A. Hirano, and Y. Takeda, "Characterization and Electrode Behavior of Li_xCoO_2 ($x > 1$)", *Ionics*, 8, 100-107 (2002).

- T. Hirata and A. Watanabe, "Raman and Infrared Spectroscopic Study of $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ ($M=Pb, Sr, \text{ and } Ca$) and $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ Solid Solutions," *J. Solid State Chem.*, 158, 254 (2001).
- T. Hirata and A. Watanabe, "A Comparison between the Raman Spectra of $Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ ($0 < x < 0.41$) and $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ ($0 < x < 0.68$)," *J. Solid State Chem.*, 158, 264 (2001).
- A. Watanabe, "Preparation and Characterization of a New Triclinic Compound $Bi_{3.5}V_{1.2}O_{8.25}$ to Show the Known Phase $Bi_4V_2O_{11}$ to Be Nonexistent as a Single Phase," *J. Solid State Chem.* 161, 410 (2001).
- A. Watanabe and K. Das, "Time-Dependent Degradation Due to the Gradual Phase Change in BICUVOX and BICOVOX Oxide-Ion Conductors at Temperatures below About 500C," *J. Solid State Chem.*, 163, 224 (2002).
- M. Nespolo, A. Watanabe, and Y. Suetsugu, "Re-Investigation of the Structure of $7Bi_2O_3 \cdot 2WO_3$ by Single-Crystal X-Ray Diffraction," *Cryst. Res. Technol.*, 37, 414 (2002).
- O. Kamishima, K. Ohta, Y. Chiba and T. Hattori, "Local Structure around Yb in $SrZr_{1-x}Yb_xO_3$," *J. Phys.: Condens. Matter* 13, 2455-2466 (2001).
- J. Kawamura, K. Morota, N. Kuwata, Y. Nakamura, H. Maekawa, T. Hattori, N. Imanaka, Y. Okazaki, and G. Adachi, "High temperature ^{31}P NMR study on Mg^{2+} ion conductors," *Solid State Commun.* 120, 295-298 (2001).
- T. Higuchi, T. Tsukamoto, N. Sata, K. Hiramoto, M. Ishigame and S. Shin, "Protonic Conduction in the Single Crystals of $SrZr_{0.95}M_{0.05}O_3$ ($M=Y, Sc, Yb, Er$)," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, 4162-4163 (2001).
- K. Yasumoto, N. Mori, J. Mizusaki, H. Tagawa and M. Dokiya, "Effect of Oxygen Nonstoichiometry on Electrode Activity of $La_{1-x}AxMnO_3$ Cathode," *J. Electrochem. Soc.*, 148(1), A105-A111 (2001).
- K. Yasumoto, N. Mori, J. Mizusaki, H. Tagawa and M. Dokiya, "Effect of Oxygen Nonstoichiometry on Electrode Activity of $La_{1-x}AxMnO_3$ Cathode," *Phys. Rev. B* 64, 224114 (2001).
- K. Yasumoto, H. Tagawa, M. Dokiya, M. Shiono, K. Hirano, J. Mizusaki, "Effect of Oxygen Non-stoichiometry on $La_{1-x}AxMnO_{3 \pm d}$ Cathode at Electrode Polarized State," *Electrochem. Soc. Proc.* 2001-16, 492-500 (2001).
- T. Kawada, M. Sase, J. Suzuki, K. Masuda, K. Yashiro, K. Kawamura, A. Kaimai, Y. Nigara, J. Mizusaki, and H. Yugami, "Surface Reaction Kinetics of Oxygen on $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-d}$ Cathode," *Electrochem. Soc. Proc.* 2001-16, 529-538 (2001).
- T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, T. Kato, T. Kawada, "Imaging and Analysis of Active Sites for Oxygen Reduction at Cathode/Electrolyte Interfaces," *Electrochem. Soc. Proc.* 2001-16, 539-546 (2001).

(3) 特許出願