

「エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製」
平成14年度採択研究代表者

金村 聖志

(東京都立大学大学院工学研究科 教授)

「高次規則配列複合構造体を用いたエネルギー変換デバイスの創製」

1. 研究実施の概要

電気化学的なエネルギー変換デバイス(リチウム電池、燃料電池、キャパシタ)を固体系で創製することで、新しい市場を開拓し未来社会への貢献を目指し、固体系電気化学デバイスの創製に関する研究を推進している。本プロジェクトの特徴は、規則的な孔を有する材料を作製し、その孔内部に異なる性質を有する材料を三次元的に規則化された状態で充填・複合化させる点にある。この材料設計概念に基づき、リチウム電池の電極、燃料電池の膜・電極接合体(MEA)、キャパシタ用電極の創製を目指し研究を行ってきた。これまでに、いくつかの新規多孔体の作製に成功したことを報告してきたが、本年度は多孔体に機能性材料を充填し、リチウム電池の電極システムや燃料電池用の電解質膜の作製を行い、興味深い結果を得た。具体的には以下の項目において大きな進展が見られた。

- (1) 全固体型リチウム電池用電極創製に関する研究
- (2) プロトン伝導性複合電解質膜を用いた燃料電池に関する研究
- (3) 逆オパール構造を有する多孔質材料の作製
- (4) イオンゲルを用いた低電圧大気下駆動アクチュエータ
- (5) 100 ° C以上でプロトン伝導を示すイオン性液体の創製
- (6) ジブロックポリマーの自己組織化を利用したリチウム二次電池用ゲル電解質の作製
- (7) リチウム電池用新規合金系負極材料の開発
- (8) メソポーラス金属触媒を用いた μ -DMFCの開発
- (9) Al電解コンデンサ電極の開発
- (10) 電池用規則ナノポーラス構造材料の作製

2. 研究実施内容

2.1 全固体型リチウム電池用電極創製に関する研究

2.1.1 三次元規則配列多孔体を用いたリチウム電池用電極・電解質複合構造の創製

リチウムイオン伝導性を有するセラミックス系多孔体の孔に正極あるいは負極活性物質を充填した複合電極を作製することを目的とし、昨年度からの引き続き、リチウムイオン伝導性を有するセラミックス系多孔体の作製プロセスに関する検討を行っている。平成16年

度は、実用電池用電解質として利用可能なリチウムイオン導電性（室温で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ）を示す固体電解質 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ の多孔体を作製することに成功した。現在までに直径1 cm程度の多孔性固体電解質膜の作製に成功しているが、平成17年度は直径5 cm程度の電解質膜の作製を目指す。

また、平成16年度は多孔性固体電解質中と正極活材料（ LiCoO_2 ）および負極活材料（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）との複合化を行い、この複合体が全固体電極として動作することを確認した（Fig. 1）。

しかし、多孔体内部への充填率は50%程度と低かったため、多孔性固体電解質中への電極材料の充填プロセスを検討することにより、電極の高密度化を図る。

2. 1. 2 電極材料の微小球状粒子の合成と高分子電解質との複合化

平成15年度までにリチウム電池用負極材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の0.3~0.4 μm 程度の微小球状粒子の作製方法を確立し、この $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 球状粒子金属基板の上に集積化することにより、オパール構造を有する三次元規則配列多孔性電極を成功している。平成16年度は、この多孔性電極内部に高分子固体電解質を含浸、全固体複合電極の作製方法について検討した。日本曹達株式会社の高イオン伝導性高分子電解質を用いて $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 多孔性電極との複合化を行い、室温で動作可能な全固体電極の作製に成功した（Fig. 2）。また、正極材料である LiMn_2O_4 の球状粒子の合成法について検討を行い、均一な粒径（3 μm 程度）の LiMn_2O_4 球状粒子の合成に成功した。平成17年度中には正極・高分子固体電解質複合体の作製方法を確立し、高分子電解質を用いた全固体電池の試作を行う。

2. 1. 3 新規合金系多孔性負極材料の合成

平成16年度は、ポリスチレンの単分散球状粒子（1 μm ）のコロイド結晶を鋳型に用いて、逆オパール構造を有する多孔性Sn-Ni合金負極の作製方法を確立した。また、このような多孔性電極が充放電に伴う合金の体積変化を緩和するのに有効であることが分かった。平成17年度はSn-Ni合金の最適化を図り、高容量かつ長寿命な合金負極材料の開発を目指す。

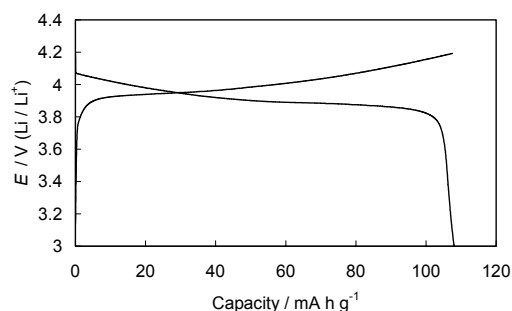


Fig. 1. 固体電解質 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ と正極材料 LiCoO_2 の複合体の充放電特性

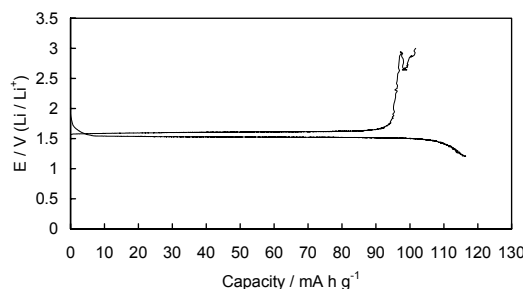
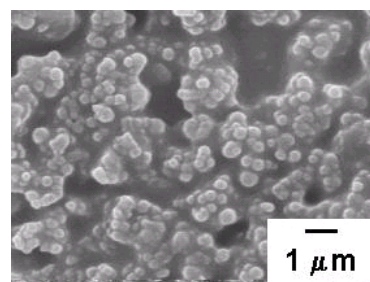


Fig. 2. 高分子固体電解質と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の複合体の電子顕微鏡写真と充放電特性

2.2 プロトン伝導性複合電解質膜を用いた燃料電池に関する研究

2.2.1 シリカ多孔質膜を用いたプロトン伝導性コンポジット膜の作製

我々はこれまでに三次元的に規則配列した孔を有するシリカ多孔質膜をマトリクスの孔内にプロトン伝導性の電解質を導入した無機・有機コンポジット電解質膜について検討してきた。これまでにマトリクスにより電解質の膨潤が機械的に抑制され、メタノールのクロスオーバーを大幅に低減できることを見出した。Fig. 3に示すように作製したシリカ多孔質膜は、機械的強度が高く自立膜として用いることが可能である。本年度はAMPSゲルおよびスルホン化ポリエーテルエーテルスルホン(S-PEES)を電解質として導入し、高いプロトン伝導性と低メタノール透過性を有するコンポジット膜を得ることに成功した。(Fig. 4) また、イオン液体等の液体材料を導入し、自立した電解質膜として利用できることも明らかにした。今後は、この多孔質膜内部に充填するポリマーの種類を変化させ、より高温での作動が可能なコンポジット膜の開発を行う。

2.2.2 表面スルホン化処理による新規プロトン伝導パスの創製

シリカ多孔質膜の表面にスルホン酸基を導入し、マトリクス自体にプロトン伝導性を付与した。スルホン酸基の導入には3-mercaptopropyltrimethoxysilaneを用いた。スルホン化処理によりシリカ多孔質膜のプロトン伝導性が約二桁向上した。また、コンポジット膜ではスルホン化処理の効果がより顕著に現れることを見出した。(Fig. 5) 今後、表面修飾された多孔体のプロトン伝導機構を明らかにし、高性能な電解質膜の作製を行う。

2.2.3 ポリイミドを用いた三次元規則配列多孔体

我々は新規マトリクスとして機械的強度が高く柔軟性に富むポリイミドの多孔質膜について検討してきた。本年度は作製条件の最適化を行い、孔が内部まで規則的に配列した多

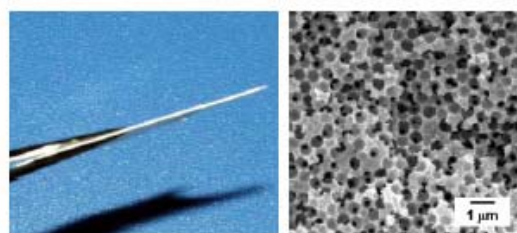


Fig. 3 作製したシリカ多孔質膜の外観と断面構造

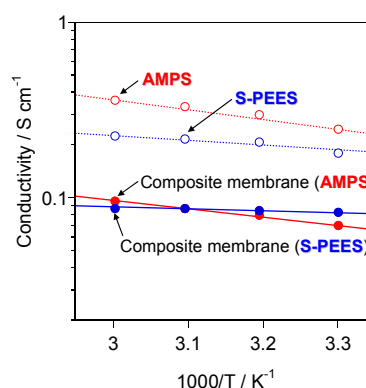


Fig. 4 AMPSゲルおよびS-PEESを導入して作製したシリカコンポジット膜のプロトン伝導性

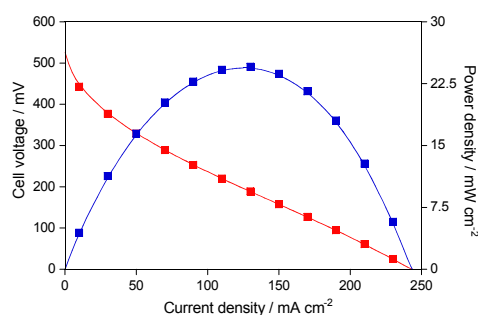


Fig. 5 ポリイミドマトリクスを用いたダイレクトメタノール形燃料電池の発電特性 (80° C, アノード : 2 mol dm⁻³ メタノール水溶液 5 ml min⁻¹, カソード : O₂ 135 ml min⁻¹)

孔質膜を得ることに成功した。さらにゲル電解質を導入したコンポジット膜の作製を行い、ダイレクトメタノール形燃料電池の電解質膜として機能することを明らかにした。今後はポリイミド基材の化学修飾、あるいは基材自体に新規材料を用いて多孔質膜を作製し、電解質材料との適合性を考慮したマトリクスの作製を行う。

2.2.4 電気泳動法を用いた電極層の作製

従来の膜・電極接合体 (MEA) 作製法であるホットプレス法では、触媒層を電解質膜に熱圧着するため、触媒層の微細構造が破壊され白金触媒の利用率が低いという問題があった。

また、セラミックス多孔質マトリクスにより構成されているコンポジット電解質膜の場合は、ホットプレス法を用いて優れたMEAを得ることは困難である。そこで我々は電気泳動法を用いた電極層の接合について検討してきた。本年度は電気泳動条件の最適化を図り、白金利用率を従来法の約二倍にすることに成功した。Nafion[®]117を用いたMEAを作製し燃料電池特性を調べた結果をFig. 6に示す。非常に高い性能を有することが分かった。今後、電気泳動条件のさらなる最適化、および他の基材材料への触媒層の接合について検討し、優れた触媒利用率を生かした高性能燃料電池を作製する。

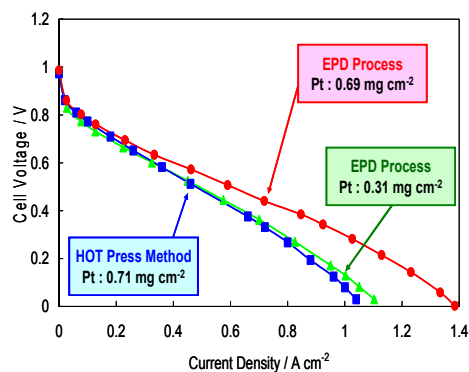


Fig. 6 電気泳動法で作製したMEAの発電特性 (80° C, アノード : H₂ 135 ml min⁻¹, カソード : O₂ 30 ml min⁻¹)

2.3 逆オパール構造を有する多孔質材料の作製

本年度は、シリカコロイド結晶を鋳型に用いて逆オパール構造を有する多孔材料の電気化学特性を検討した。Fig. 7に作製した逆オパール型炭素材料の電子顕微鏡写真を示す。この炭素を電極に用いて、電気二重層容量やリチウムイオン吸蔵・放出特性を検討した。鋳型であるシリカ微粒子の粒径を小さくするにつれて、大きな電気二重層容量を有すること

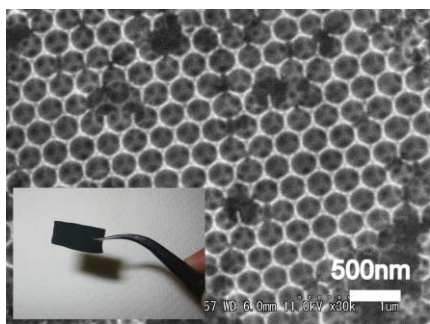


Fig. 7 逆オパール型炭素材料SEM写真

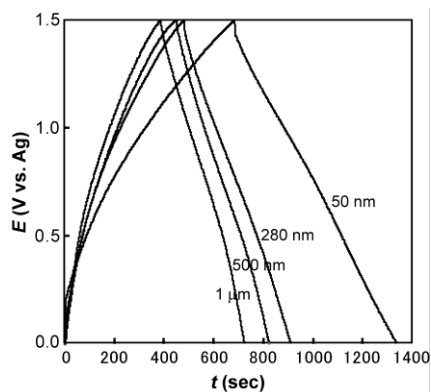


Fig. 8 逆オパール型炭素材料の定電流充放電測定の結果 (TFABF₄/PC系、電流密度:200 mA/g)

がわかった (Fig. 8)。また、リチウムイオンの充放電容量も大きくなることも確認できた。今後は、この逆オパール型炭素と、イオン液体または高分子固体電解質を用いて、三次元規則配列構造を有する電極/電解質界面を構築しその電子移動反応を検討する。化学酸化法により作製した逆オパール型導電性高分子 (ポリピロール) の電気化学特性の検討も行なった。電気化学的にドーピング・脱ドーピングさせることにより構造色の変化を確認することができた。

2.4. イオンゲルを用いた低電圧大気下駆動アクチュエータ

イオン液体を相溶した高分子であるイオンゲルを用いて、大気下で $\pm 1.5\text{V}$ という従来にない低電圧で駆動可能な、電気エネルギーを力学エネルギーに変換するアクチュエータを実現した。このアクチュエータは低電圧駆動が可能でありながら、高分子中に相溶しているイオン性液体が揮発しないため大気下でも乾燥しない。本年度は、様々な電気化学測定を用いてこのアクチュエータの駆動メカニズムの解析を行なった。今後は、様々な炭素材料を用いて電極/電解質界面にナノ構造制御を施すことで更に大きな変位量や速い応答の実現を目指す。

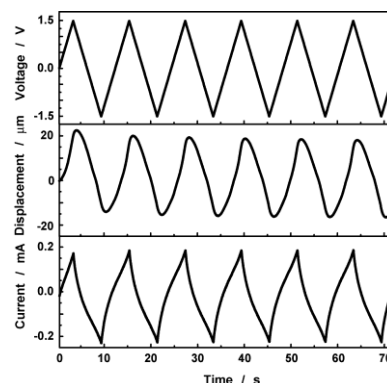


Fig. 9 イオンゲルを用いたアクチュエータの変位と電流応答 (走印速度: 4Vs^{-1})

2.5 100°C以上でプロトン伝導を示すイオン性液体の創製

これまでに我々は、有機アミンと超強酸を特定の割合で混合することでプロトン伝導性イオン液体が得られることを報告している。ベンズイミダゾールとHTFSAからなるイオン液体の、100°C以上の中温領域における様々な電極の水素・酸素の酸化還元反応を電気化学測定で評価した。このイオン液体は炭素をはじめとする白金以外の電極上でも酸素還元反応を起こすことが確認され、新しい燃料電池系構築の可能性が示唆された。

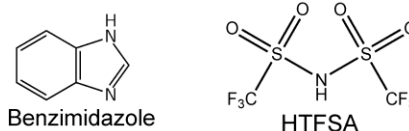


Fig. 10 新規プロトン伝導性イオン性液体を構成する酸と塩基の構造

2.6 ジブロックポリマーの自己組織化を利用したリチウム二次電池用ゲル電解質の作製

高いイオン導電率、十分な機械的強度を併せ持つゲル電解質の作製を目的に、Polyethyleneoxide (PEO) と Polystyrene (PS) から成るジブロックポリマーの自己組織化によるナノ相分離を用いたリチウム二次電池用ゲル電解質の検討を行った。ジブロックポリマーと電解質、およびPEO相に対する可塑剤を混合し生膜したところ、図に示すようなナノオーダーでのマイクロ相分離構造を示した。添加する可塑剤 (電解液) の Li^+ 濃度を変化させることにより最大で $6.24 \times 10^{-4}\text{S cm}^{-1}$ のイオン導電率を示し、また、Li金属を用いた半電池の充放電試験より、ポリマーを

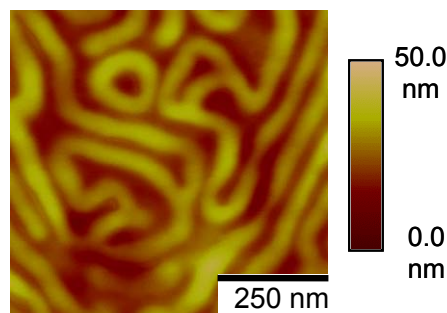


Fig. 11 電解質膜のAFM像

用いずに電解液を用いた半電池に比べ低い過電圧を示し、安定な電極電解質界面を形成することが示唆された。この電解質は約4.2Vvs. Li/Li⁺までの酸化に対する安定性を示すことが確認されており、現在、正極・負極を組み合わせることで全電池の検討を進めている。

2.7 リチウム電池用新規合金系負極材料の開発

前年度までに見出した高容量リチウムイオン二次電池用Ni₃₈Sn₆₂合金負極は、高い充放電容量およびサイクル特性を示し、その特徴として合金内の充放電作動中の可逆的な相変化が重要であると予想された。本年度はさらにその特性を引き出しているマイクロ相状態を詳細に検討するため、充放電状態が異なる負極の微小部電子線回折による観察を行った。得られた結果より充放電前には合金薄膜の高い結晶性が確認されたが、薄膜へのリチウムの挿入脱離を繰り返す

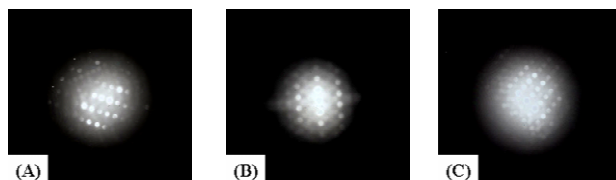


Fig. 12 Sn₆₂Ni₃₈ の微小部電子線回折 (a) 充放電前, (b) 初期充電後, (c) 初期放電後.

ことにより原子配列の規則性が損なわれ、薄膜中のナノ微結晶ではアモルファス化が進行し始めていることが示唆された。相分離状態を視覚的に明らかにすることはできなかったが、上記の検討よりNi-Sn合金とリチウムとの合金化により生成すると考えられるNiリッチ相とLi-Snリッチ相が明確に分離している状態ではないことが示唆された。また熱処理によりNi₃₈Sn₆₂合金負極の劣化抑制が確認されたが、これは熱処理により合金薄膜とCu基板(集電体)の間で原子の相互拡散が起こり、密着性を向上させたためだと考えられる。今後は充放電時に伴う膜の内部応力の変化や電極・電解液界面のインピーダンス変化を*in situ*で追跡し、今年度までに得られた知見と融合させ、高エネルギー密度、高出力密度を実現するための負極材料の設計指針へとまとめていく。また、薄く、安全な電池へとつなげるための電極を電解質と組み合わせた電池システムの特長評価も並行して行っていく所存である。

2.8 メソポーラス金属触媒を用いたμ-DMFCの開発

昨年度までに、比表面積が大きく高い活性が期待できるメソポーラス金属触媒電極の合成法の開発を行った。本年度は、得られるメソポーラス金属材料のデバイスへの適用を目的として、微小なメタノール直接型燃料電池(μ-DMFC)の触媒層への応用を目的とし、メソポーラス白金の合成、およびμ-DMFCの流路内への直接形成手法の確立を試みた。金属骨格を有するメソポーラス金属は、従来の無機酸化物型メソポーラス物質と比較して高い電気伝導

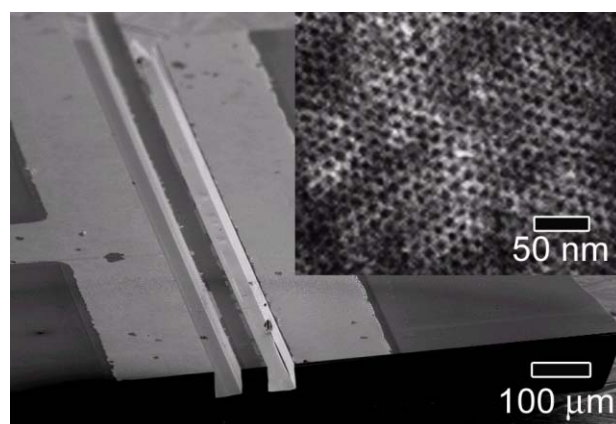


Fig. 13 2D-hexagonal構造を有するメソポーラス白金のHR-SEM像

性を有するため、電気化学・磁気記録・金属触媒などへの幅広い応用が期待できる。当グループでは、高濃度の界面活性剤によって形成されるリオトロピック液晶（LLC）を、直接鋳型とした合成法に着目してきており、金属析出反応を制御することで、LLC液晶の構造を反映した高規則性のメソ構造体を合成できることを示してきた。本研究では、様々なタイプのデバイスへの直接組み込み手法として必要となる、微細凹凸部位へのメソポーラス金属の合成法について検討した。リソグラフィーによって作成したマイクロチャンネル流路内にメソポーラス金属の析出を行うためのLLC溶液の埋め込みについて、揮発性有機溶媒にて希釈した前駆溶液をマイクロチャンネル内部に充填させ、溶媒の揮発後とともに液晶構造を形成させ、その後電析法により白金の析出を行うことで、白金メソ構造体の形成が可能であることを見出した。FE-SEM観察から、マイクロチャンネルの底部と側部において、全体にわたり白金が均一に析出していることが観察された。さらに、析出した白金をHR-SEMで観察することで、LLC液晶の構造に由来する規則的な2D-hexagonal構造が生成していることが確認できた（Fig. 13）。今後はチャンネル内に作製した金属触媒を用いた μ -DMFCを構成し、発電特性の評価を行う予定である。

2.9 Al電解コンデンサ電極の開発

Al電解コンデンサ用電極箔の面積拡大効率の向上を目的とし、アノード電解にともなうトンネル状ピット形成反応におけるピット形成位置の高精度制御を試み、高容量Al電解コンデンサの実現をはかる。平成16年度は、以下の2通りの手法を用い任意のピット配列を形成する手法について検討を行った。

〔1〕ポリマーマスクを用いるトンネルピット位置制御

平成16年度は、主にトンネルピット配列の微細化についての検討を加えた。その結果、これまでの $5\mu\text{m}$ 周期に対し、実用的な周期である $2\mu\text{m}$ 周期で広範囲にわたり規則的なピット配列の形成を行うことができた。

〔2〕インクジェットプリンティングにもとづくトンネルピット位置制御

平成16年度は、新たにインクジェットプリンティングによりAl箔上に有機物層によるパターンを形成し、それをもとにトンネルピット位置の制御を行う手法に関して検討を加えた。その結果、インクのドット周期($200\mu\text{m}$)に対応したピットの配列が得られた。高精細なインクジェットプリンタでは数 μm 周期でのドット配列の形成が行われていることから、電解コンデンサとして実用となるサイズでのピット配列の形成も可能と考えられる。

2.10. 電池用規則ナノポーラス構造材料の作製

燃料電池をはじめとし、電池の高性能化をはかる上で、ナノスケールで構造が制御された材料の開発が重要な課題とされる。平成16年度は、自己組織化的に高アスペクト比ナノポーラス構造を形

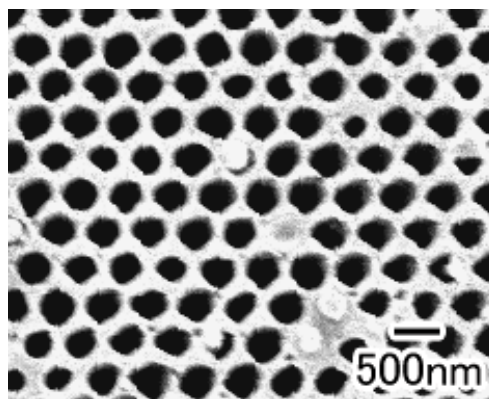


Fig. 14 ポーラスアルミナを鋳型として得られたポーラステフロン[®]のSEM像。

成可能な陽極酸化ポーラスアルミナにもとづく電池用ナノポーラス構造材料の形成に関して検討を開始した。

500nm周期の理想細孔配列を有する陽極酸化ポーラスアルミナを出発構造とし、テフロン溶液を用いた鋳型プロセスによりポーラステフロンを作製した。得られたポーラステフロンをSEM像をFig. 14に示す。テフロン溶液の濃度を最適化することにより、出発材料として用いたポーラスアルミナの細孔構造に対応した高密度規則細孔配列を有するテフロンを形成することができた。

3. 11半導体のエッチングプロセスにもとづくナノポーラス構造の形成

微細な規則突起配列を有するモールドを用いて表面のテクスチャリング処理を施し、その後アノードエッチングを施してポーラスメンブレンを形成する手法をSiに適用し、ナノスケールで規則的な細孔配列を有するSiポーラス構造を得た。得られたナノポーラス構造材料は、電池用隔膜材料等への応用が期待される。

3. 研究実施体制

セラミックス系リチウム電池・燃料電池グループ

- ① 研究分担グループ長：金村聖志（東京都立大学大学院工学研究科、教授）
- ② 研究項目：リチウムイオン伝導性三次元規則配列多孔体と電池活物質のコンポジット化による全固体型リチウム電池の作製、および絶縁性多孔体とプロトン伝導性ポリマーのコンポジット化による燃料電池用電解質膜の作製とその特性評価

ポリマー系リチウム電池・燃料電池グループ

- ① 研究分担グループ長：渡邊正義（横浜国立大学大学院工学研究院、教授）
- ② 研究項目：リチウムイオン伝導性およびプロトン伝導性を有するイオン性液体、イオンゲルの開発と高次規則配列多孔体内への充填による新規イオン伝導性膜の作製とその特性評価

金属系キャパシタグループ

- ① 研究分担グループ長：益田秀樹（東京都立大学大学院工学研究科、教授）
- ② 研究項目：二次元規則配列ポーラスアルミナの孔の周期構造の適正化とキャパシタ特性の評価および新規メソポーラス金属電極の合成手法の検討

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

- Yusuke Yamauchi, Tokihiko Yokoshima, Toshiyuki Momma, Tetsuya Osaka, Kazuyuki Kuroda, “Fabrication of Magnetic Mesostuctured Nickel-Cobalt Alloys from Lyotropic Liquid Crystalline Media by Electroless Deposition”, *Journal of Materials Chemistry*, **14**(19), 2935-2940 (2004).
- Takahiro Shimizu, Toshiyuki Momma, Mohamed Mohamedi, Tetsuya Osaka, Srinivasan Sarangapani, “Design and fabrication of pumpless small direct

methanol fuel cells for portable applications” , *Journal of Power Sources*, **137**(2), 277-283 (2004).

- Shinji Motokawa, Mohamed Mohamedi, Toshiyuki Momma, Shuichi Shoji, Tetsuya Osaka, “MEMS-based design and fabrication of a new concept micro direct methanol fuel cell μ -DMFC” , *Electrochemistry Communications*, **6**(6), 562-565 (2004).
- Keisuke SHIRAIISHI, Young Ho RHO, Kiyoshi. KANAMURA, “Synthesis of LiFePO_4 cathode active material for Rechargeable Lithium Batteries by Hydrothermal Reaction” , *Journal of the Ceramic Society of Japan, Supplement*, **112-1**(PacRim5 Special Issue), S58-S62 (2004).
- Y. H. Rho, K. Kanamura, “ Li^+ Ion Diffusion in LiCoO_2 Thin Film Prepared by Poly(vinylpyrrolidone) Sol-Gel Method” , *Journal of The Electrochemical Society*, **151**(9), A1406-A1411 (2004).
- Hiroshi Morikawa, Natsumi Tsuihiji, Toshinori Mitsui, Kiyoshi Kanamura, “Preparation of Membrane Electrode Assembly for Fuel Cell by Using Electrophoretic Deposition Process” , *Journal of The Electrochemical Society*, **151**(10), A1733-A1737 (2004).
- Y. H. Rho, K. Kanamura, “Interfacial Control Between Electrode and Electrolyte for the Fabrication of All Solid-State Rechargeable Lithium Battery with $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3\text{-AlPO}_4$ (LTP)” , *Key Engineering Materials*, **269**, 143-146 (2004).
- Jun-ichi Hamagami, Kazuhiro Hasegawa, Kiyoshi Kanamura, “Assembly of Monodisperse Silica Spheres by Micro-Electrophoretic Deposition Process” , *Key Engineering Materials*, **269**, 169-172 (2004).
- Y. H. Rho, K. Kanamura, “ Li^+ Ion Diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Thin Film Electrode Prepared by PVP Sol-Gel Method” , *Journal of Solid State Chemistry*, **177**(6), 2094-2100 (2004).
- Hiroyuki Tokuda, Sei-ichiro Tabata, Md. Abu Bin Hasan Susan, Kikuko Hayamizu, Msayoshi Watanabe, “Design of Polymer Electrolytes Based on a Lithium Salt of a Weakly Coordinating Anion to Realize High Ionic Conductivity with Fast Charge-Transfer Reaction “ , *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**(32), 11995-12002 (2004).
- S. Passerini, M. Lisi, T. Momma, H. Ito, T. Shimizu, T. Osaka, “Gelified Co-continuous Polymer Blend System as Polymer Electrolyte for Li Batteries” , *Journal of The Electrochemical Society*, **151**(4), A578-A582 (2004).
- Kiyoshi Kanamura, Jun-ichi Hamagami, “Innovation of novel function

material processing technique by using electrophoretic deposition process” , *Solid State Ionics*, **172**, 303-308 (2004).

- H. Shoubukawa, H. Tokuda, S. Tabata, M. Watanabe, “Preparation and Transport Properties of Novel Lithium Ionic Liquids” , *Electrochimica Acta*, **50**(2-3), 304-308 (2004).
- S. Seki, S. Tabata, S. Matsui, M. Watanabe, “Effect of Binder Polymer Structures Used in Composite Cathodes on Interfacial Charge Transfer Processes in Lithium Polymer Batteries” , *Electrochimica Acta*, **50**(2-3), 379-383 (2004).
- Kiyoshi Kanamura, Kaoru Dokko, Takahiro Kaizawa, “Novel Synthesis of Spinel LiMn_2O_4 by a Hydrothermal Process in Supercritical Water with Heat-Treatment” , *Journal of The Electrochemical Society*, **152**(2), A391-A395 (2005).
- H. Mukaibo, T. Momma, M. Mohamedi, T. Osaka, “Structural and Morphological Modifications of a Nanosized 62 Atom Percent Sn-Ni Thin Film Anode during Reaction with Lithium” , *Journal of The Electrochemical Society*, **152**(3), A560-A565 (2005).
- Takahiro Shimizu, Mohamed Mohamedi, Toshiyuki Momma, Tetsuya Osaka, “The Development of A Passive Direct Methanol Fuel Cell Stack for Portable Applications” , *Electrochemistry*, **72**(9), 637-640 (2004).
- Yusuke Yamauchi, Tokihiko Yokoshima, Hitomi Mukaibo, Masato Tezuka, Tetsuro Shigeno, Toshiyuki Momma, Tetsuya Osaka, Kazuyuki Kuroda, “Highly Ordered Mesoporous Ni Particles Prepared by Electroless Deposition from Lyotropic Liquid Crystals” , *Chemistry Letters*, **33**(5), 542-543 (2004).
- Yusuke Yamauchi, Yokoshima Tokihiko, Toshiyuki Momma, Tetsuya Osaka and Kazuyuki Kuroda, “Platinum Thin Film with a Highly Ordered Mesostructure by Contact Plating” , *Chemistry Letters*, **33**(12), 1576-1577 (2004).
- Kaoru Dokko, Tadashi Matsushita, and Kiyoshi Kanamura, “Studies on Electrochemical Oxidation of Propylene Carbonate Electrolyte on LiMn_2O_4 Thin Film Electrode” , *Electrochemistry*, **73**(1), 54-59 (2005).

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：2件（CREST研究期間累積件数：3件）