

「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

(首都大学東京大学院工学研究科 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] ポリマー電解質を用いたリチウム二次電池に関する研究
- [3] 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
- [4] 逆オパール構造を有する多孔質材料の作製とリチウム電池およびキャパシタへの応用
- [5] イオンゲルを用いた低電圧大気下駆動アクチュエータの開発
- [6] 100 °C以上でプロトン伝導を示すイオン性液体の創製と燃料電池電解質への応用
- [7] リチウム電池用新規合金負極材料の開発と充放電機構の解明
- [8] メソポーラス金属触媒を用いたマイクロ DMFC の開発と高性能化
- [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

全固体型のリチウム二次電池、燃料電池、キャパシタの創製を目指し研究を行ってきた。おおむね当初計画していたとおりのスケジュールで研究が進展してきたと考えている。平成 17 年度の研究実施内容について以下に記述する。

### (1) 全固体型リチウム電池用電極創製に関する研究

全固体リチウム二次電池に関しては、三次元規則配列多孔構造を有するリチウムイオン伝導性酸化物( $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ )の作製技術を確認し、この三次元多孔質電解質中に電極活物質(正極: $\text{LiCoO}_2$ 、負極材料: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )を充填する方法について検討を行っている。ゾルゲル法を用いることにより、多孔質固体電解質と電極活物質の複合化が可能であり、全固体電極として動作することを確認した。正極複合材( $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ と $\text{LiCoO}_2$ からなる全固体電極)は $110 \text{ mA h g}^{-1}$ の充放電容量を示し、目標値(理論値)の50%を達成した。負極複合材( $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ からなる全固体電極)の充放電容量は目標値の65%程度を達成している。しかしながら、活物質の充填率が50~70%程度と充分ではないため、充填率の向上が課題である。今後、充填率の改善とともに正極複合材と負極複合材の接合技術を確認し、全固体電池の実現を図る。また、新規固体電解質および新規作製方法についても検討を開始した。

### (2) ポリマー電解質を用いたリチウム二次電池に関する研究

0.3 mmの粒子径を有するリチウム電池用負極材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の微小球状粒子の作製方法を確認し、この $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 球状粒子を金属基板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の作製に成功した。この $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 多孔性電極と日本曹達(株)製のマイクロ相分離構造を有する高イオン伝導性高分子電解質を複合化し、室温で動作可能な全固体電極を作製した。この多孔質電極とポリマー電解質からなる負極複合体は充放電容量 $140 \text{ mA h g}^{-1}$ を示し、理論容量の80%程度を達成した。また、正極材料である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の球状粒子の合成法について検討を行い、均一な粒径(3 $\mu\text{m}$ 程度)を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 球状粒子の合成に成功した。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 球状粒子を金属基板上に集積化することにより、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 多孔性電極を作製した。この多孔性電極とポリマー電解質からなる正極複合体の作製(図1)、電気化学特性を評価した結果、充放電容量 $110 \text{ mA h g}^{-1}$ を達成した。今後、正極複合体と負極複合体の接合技術を確認し、全固体ポリマー電池を試作する。

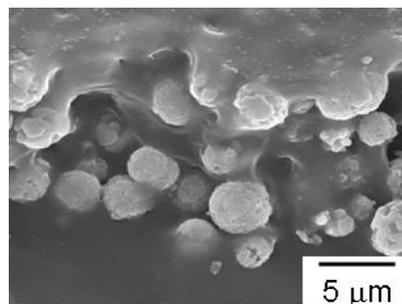


図1 球状 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ からなる多孔性正極とポリマー電解質複合体の電子顕微鏡写真。

### (3) 高容量リチウムイオン二次電池負極材料 Ni-Sn 合金の特性評価

次世代の高容量リチウムイオン二次電池用負極として、従来の材料である炭素材料を凌駕する新たな負極の開発を行っている。平成16年度までの研究で電気化学的に形成される $\text{Ni}_{38}\text{-Sn}_{62}$ 合金では、 $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 相とLiの反応が優れた可逆性を示し、現行の負極材料よりも高いエネルギー密度に示すことを明らかにした。平成17年度は、 $\text{Ni}_{38}\text{-Sn}_{62}$ の充放電に伴う結晶構造の変化を解析し、構造変化が可逆的に起きることを明らかにした。また、インピーダンス測定により、合金中での $\text{Li}^+$ イオンの拡散係数が $8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 程度であることが分かった。また、この組成の逆オパール構造の

負極を作製することによりサイクル特性に優れ炭素負極以上の容量を示す新規電極の構築に成功した。

#### (4) 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

燃料電池の特性、及び安定性の向上を目的として、三次元的に規則配列した孔を有する多孔質膜を作製し、その孔内にプロトン伝導性の電解質を充填したコンポジット膜について検討を進めてきた。現在までにシリカ、及びポリイミドの多孔質膜を得ることに成功した。多孔質膜により機械的強度と化学的安定性が付与されるため、作製したコンポジット膜は導入する電解質にかかわらず優れた形態安定性を示し、且つ目標値である Nafion<sup>®</sup>膜のプロトン伝導性 ( $0.1 \text{ S cm}^{-1}$ ) を超える高い値を示した。また、コンポジット膜は Nafion<sup>®</sup>膜の 4 倍以上のメタノール透過抑止能を示し、ダイレクトメタノール燃料電池の電解質膜としての特性も高いことが分かった。発電特性は  $135 \text{ mW cm}^{-2}$  を達成したが、さらなる特性の向上が今後の課題である。最近の研究で無機基材であるシリカと触媒層の接触性に問題があることが明らかになり、接触性の良い触媒層を形成するための技術開発が今後の課題である。

また、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することにより、コンポジット電解質膜のプロトン伝導性の向上を図った。スルホン化処理により AMPS ゲル電解質を導入したコンポジット膜のプロトン伝導性が大きく向上し、その効果はシリカ多孔質膜の孔サイズが小さくなることでより顕著となった。本結果はシリカ表面へ導入したスルホン酸基とゲル電解質の界面相互作用による新規プロトン伝導パスが形成されたことを示唆している。

#### (5) 100 °C 以上でプロトン伝導を示すイオン性液体の創製と燃料電池電解質への応用

これまでに我々は、有機アミンと超強酸との混合によりプロトン伝導性を示すイオン液体が得られること、また本系は白金電極上で水素と酸素の酸化還元活性を有しており、無加湿中温領域で  $\text{H}_2/\text{O}_2$  燃料電池発電できることを報告している。このプロトン伝導性イオン液体は白金以外の安価なカソードを用いても燃料電池発電が可能であり、特に炭素電極でも比較的高い電流密度が得られることを確認した。また、多孔性ポリフッ化ビニリデン膜や  $\text{SiO}_2$  多孔体に含浸させた固体薄膜は、無加湿 130 °C で燃料電池用電解質膜として作動することを見出した。

#### (6) 超小型燃料電池 ( $\mu$ -DMFC) の作製と高性能化

超小型燃料電池の実現を目指し、MEMS 技術を用いてシリコン基板上へ直接メタノール型燃料電池 ( $\mu$ -DMFC) の作製を試みている。従来の膜電極複合体 (MEA) 構造の微小化ではなく、2つの電極を同一平面へ形成する平面型構造を用いることで、微小化のみならず二次元的なシステム設計が可能であり、さらに既存の問題点の解決策となりうるセルの作製およびその最適化を試みた。酸化剤溶液として過酸化水素溶液を用いることを提案し、それにより発電特性が1桁近く向上することが明らかとなった。

また、白金および白金ルテニウム合金を各々マイクロチャンネル内に形成し、マイクロ DMFC の

作動確認を行った。メソポーラス金属触媒を適用したマイクロ DMFC は、白金黒あるいは白金ルテニウム黒を用いたマイクロ DMFC とほぼ同等の発電出力が認められ、この結果から、メソポーラス金属電極が電気化学的発電デバイスへ応用可能であることが示された。

#### (7) Al 電解コンデンサ電極の開発

細孔配列を有するポリマーマスクを Al 箔表面に形成した後、Al に対して貴な金属を表層に薄く形成することにより、電解エッチング時にトンネルピットの深さ方向の成長が促進されることを見出された。これにより、理想容量を有する電解コンデンサーを作製するための基盤技術の確立が終了した。

#### (8) 電池用規則ナノポーラス構造材料の作製

ポーラスアルミナのスルーホール細孔に樹脂を充填しアルミナを溶解することにより、上下が支持された、形状安定性に優れる高アスペクト比ピラーアレーを形成した。ピラーアレーの空隙を金属めっきで充填し、樹脂のピラーを溶解することにより、スルーホール化された金属のポーラスメンブレンを得た。図2にこの手法により得られた Ni ポーラスメンブレンを示す。鋳型の構造を忠実に再現し、直行細孔が高規則配列したメタルメンブレンの作製が可能であることがわかった。

ポーラスアルミナをもとに金属のピラーアレーを作製し、これにテフロン溶液を充填してポーラステフロンを作製した結果、陽極酸化ポーラスアルミナに対応した細孔周期 500 nm、細孔径 350 nm、細孔深さ 6 $\mu\text{m}$  のポーラステフロン膜を作製することができた。今後、燃料電池用電解質膜、リチウム電池用セパレーターなどに応用展開を図る。

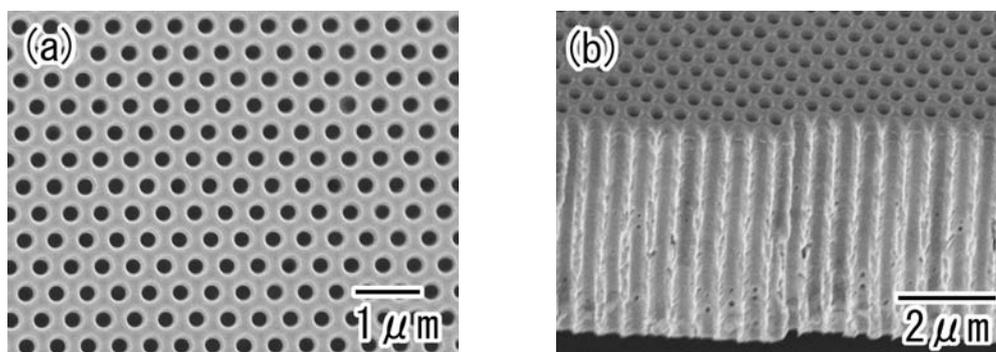


図2 陽極酸化ポーラスアルミナにもとづく鋳型プロセスにより作製された Ni ホールアレー。(a)表面, (b)破断面。

#### (9) 逆オパール構造を有する多孔質材料のキャパシタへの応用

これまでに最密充填型コロイド結晶を鋳型に用いて、その空隙中でフルフリルアルコールの重合、炭素化、および鋳型の除去をすることにより、規則的な連通孔を有する炭素材料の合成に成功している。様々な非水系電解液を用いた充放電測定から、逆オパール型炭素の孔径が小さくなるにつれて高い充放電容量を与えることを確認した。特に  $\text{LiPF}_6$  を用いた EC/DMC 混合溶液系を

用いた際には、逆オパール型炭素へのリチウムイオンの吸蔵・放出に由来する容量のみならず、電気二重層の充放電容量が全容量に対して大きく寄与することが見出され、リチウムイオン電池と電気二重層キャパシタの双方の長所を併せ持つデバイス(ハイブリッドキャパシタ)として機能する可能性が示唆された。また、逆オパール型炭素の孔内に白金を電析させたところ傾斜的白金修飾が可能となった。さらに、逆オパール型炭素の空隙内をイオン液体、ビニルモノマー、架橋剤および開始剤の混合溶液で満たし、その場でラジカル重合することによりイオンゲル/逆オパール型炭素複合体を合成することに成功した。得られた複合体の電気二重層容量はイオン液体を用いた際と同程度もしくはそれ以上の値を示した(図 3)。

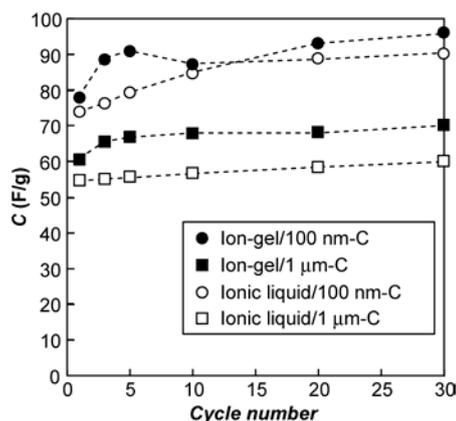


図 3 逆オパール型炭素/イオンゲル複合体およびイオン液体を電解質として用いた際における電気二重層容量のサイクル特性依存性

#### (10) イオンゲルアクチュエータ

昨年度までに、イオンゲルと金箔からなる素子が±1.5 Vという低電圧かつ大気下でソフトアクチュエータとして機能することを見出している。本年度は、電極の電子伝導性の増加や電極表面積を増大させることで、高い周波数応答特性や最大で数 mm 程度の変位が得られることを明らかにした。

### 3. 研究実施体制

「金村」グループ

①研究分担グループ長：金村 聖志（首都大学東京、教授）

②研究項目：“セラミックス系三次元規則配列多孔体を利用した全固体リチウム電池および燃料電池の創製”

- [1] 全固体型リチウム電池用電極創製に関する研究
- [2] ポリマー電解質を用いたリチウム二次電池に関する研究
- [3] リチウム二次電池電極活物質の球状粒子の合成とこれを用いた三次元多孔質電極の作製
- [4] 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

「渡邊」グループ

①研究分担グループ長：渡邊 正義（横浜国立大学、教授）

②研究項目：“機能性イオン液体やイオンゲル、それらと三次元構造規制電極とを組み合わせた複合構造体の創製と電気化学的特性評価”

- [1] イオン液体およびイオンゲル中のイオンダイナミクスの解明
- [2] 特定のイオン種を可動できる機能性イオン液体およびイオンゲルの創製
- [3] 三次元規則構造を有する炭素電極材料(逆オパール型炭素)の創製
- [4] 機能性イオン液体・イオンゲル電解質と逆オパール型炭素電極とのハイブリッド化によるエネルギーの高度利用原理の確立

#### 「益田」グループ

- ①研究分担グループ長：益田 秀樹（首都大学東京、教授）
- ②研究項目：金属規則ポーラス構造形成にもとづく大容量コンデンサの作製、ポーラスアルミナを出発構造とする高効率電池材料の開発
  - [1] Al 電解コンデンサ電極の開発
  - [2] 電池用規則ナノポーラス構造材料の作製

#### 「門間」グループ

- ①研究分担グループ長：門間 聰之（早稲田大学大学院、客員助教授）
- ②研究項目：新規メソポーラス電極材料の合成手法の検討、小型発電デバイス作製のための電極の形成プロセスの検討
  - [1] メソポーラス金属電極の作製と燃料電池用電極への応用
  - [2] リチウム二次電池用新規高分子電解質材料の設計と評価
  - [3] リチウム二次電池用新規負極材料の設計と評価
  - [4] マイクロ DMFC の設計と特性評価

## 4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

- (1) 論文（原著論文）発表
  - 本川慎二、小幡裕之、Mohamed Mohamedi, 門間聰之、庄子習一、逢坂哲彌, “ $\mu$ -DMFC 用マイクロチャンネル電極作製条件の考察”, *Electrochemistry*, **73**, No.5, 352-355 (2005).
  - 金村 聖志、伴 明彦、獨古 薫, “規則的多孔構造を有する合金系負極に関する基礎的検討”, *電池技術*, 第 17 巻, 98-109, (2005).
  - 徳田浩之、田畑誠一郎、関 志朗、渡邊正義, “高いリチウムイオン伝導性と迅速な界面電子移動反応の実現に向けた高分子固体電解質設計”, *高分子論文集*, Vol. **63**, No.1, 1-10 (2006).
  - 川野竜司、徳田浩之、片伯部 貫、中本博文、小久保 尚、今林慎一郎、渡邊正義, “イオン液体およびイオンゲル中の特異的電荷輸送とその材料科学的重要性”, *高分子論文集*, Vol. **63**, No.1, pp.31-40 (2006).
  - Takeshi Niitani, Mikiya Shimada, Kiyoshi Kawamura, Kaoru Dokko, Young-Ho Rho, and Kiyoshi Kanamura, “Synthesis of  $\text{Li}^+$  Ion Conductive PEO-PSt Block Copolymer Electrolyte

- with Microphase Separation Structure”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. **8**(8), pp. A385-A388 (2005).
- Yusuke Yamauchi, Toshiyuki Momma, Tokihiko Yokoshima, Kazuyuki Kuroda and Tetsuya Osaka, “Highly ordered mesostructured Ni particles prepared from lyotropic liquid crystals by electroless deposition: the effect of reducing agents on the ordering of mesostructure”, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. **15**, No.20, pp. 1987 - 1994 (2005).
  - Y. Yamauchi, S. Sadasivan Nair, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka and K. Kuroda, “Synthesis and Characterization of Mesostructured Alloys with Controlled Compositions”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. **156**, pp. 457-464 (2005).
  - Shinji Motokawa, Mohamed Mohamedi, Toshiyuki Momma, Shuichi Shoji, Tetsuya Osaka, “A Micro Direct Methanol Fuel Cell Using Platinum and Platinum Ruthenium Electroplated Microchannel Electrodes”, *Electrochemistry*, vol. **73**, No.5, pp. 346-351 (2005).
  - Shiro Seki, Md. Abu Bin Hasan Susan, Taketo Kaneko, Hiroyuki Tokuda, Akihiro Noda, and Masayoshi Watanabe, “Distinct Difference in Ionic Transport Behavior in Polymer Electrolytes Depending on the Matrix Polymers and Incorporated Salts”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. **109**, pp. 3886-3892 (2005).
  - Hiroyuki Tokuda, Kikuko Hayamizu, Kunikazu Ishii, Md. Abu Bin Hasan Susan, and Masayoshi Watanabe, “Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. **109**, pp. 6103-6110 (2005).
  - Md. Abu Bin Hasan Susan, Taketo Kaneko, Akihiro Noda, and Masayoshi Watanabe, “Ion Gels Prepared by in Situ Radical Polymerization of Vinyl Monomers in an Ionic Liquid and Their Characterization as Polymer Electrolytes”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. **127**, pp. 4976-4983 (2005).
  - Toru Katakabe, Taketo Kaneko, Masayoshi Watanabe, Takanori Fukushima, and Takuzo Aida, “Electric Double-Layer Capacitors Using “Bucky Gels” Consisting of an Ionic Liquid and Carbon Nanotubes”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. **152**, pp. A1913-A1916 (2005).
  - Hitoshi Shobukawa, Hiroyuki Tokuda, Md. Abu Bin Hasan Susan, and Masayoshi Watanabe, “Ion Transport Properties of Lithium Ionic Liquids and Their Ion Gels”, *Electrochimica Acta*, vol. **50**, pp. 3872-3877 (2005).
  - Hideyuki Matsuoka, Humihiro Nakamoto, Md. Abu Bin Hasan Susan, and Masayoshi Watanabe, “Bronsted Acid-Base and –Polybase Complexes as Electrolytes for Fuel Cells Under Non-humidifying Conditions”, *Electrochimica Acta*, **50**, 4015-4021 (2005).
  - Seiji Tsuzuki, Hiroyuki Tokuda, Kikuko Hayamizu, and Masayoshi Watanabe, “Magnitude and Directionality of Interaction in Ion Pairs of Ionic Liquids: Relationship with Ionic

- Conductivity”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. **109**, pp. 16474-16481 (2005).
- Kazuyuki Nishio, Kenji Yasui, Futoshi Matsumoto, Kenji Kanezawa, and Hideki Masuda, “Direct Nanoimprinting of Si Single Crystals Using SiC Molds for Ordered Anodic Tunnel Etching”, *Advanced Materials*, vol. **17** (10), pp. 1293-1295 (2005).
  - Takashi Yanagishita, Kazuyuki Nishio, and Hideki Masuda, “Fabrication of Metal Nanohole Arrays with High Aspect Ratios Using Two-Step Replication of Anodic Porous Alumina”, *Advanced Materials*, vol. **17** (18), pp. 2241-2243 (2005).
  - Kenji Yasui, Hideki Masuda, Yasuhisa Sakamoto, and Kazuyuki Nishio, “Preparation of Anodic Porous Alumina Mask with Ideally Arranged Holes on InP Single Crystals”, *Chemistry Letters*, **34** (3), 342-343 (2005).
  - Kenji Yasui, Kazuyuki Nishio, and Hideki Masuda, “Fabrication of Nanocomposites by Filling Nanoholes in Highly Ordered Anodic Porous Alumina by Vacuum Deposition of Metal”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **44** (37), L1181-L1183 (2005).
  - Kiyoshi Kanamura, Toshinori Mitsui, and Hirokazu Munakata, “Preparation of Composite Membrane between a Uniform Porous Silica Matrix and Injected Proton Conductive Gel Polymer”, *Chemistry of Materials*, vol. **17**, pp. 4845-4851 (2005).
  - Hirokazu Munakata, Dai Yamamoto and Kiyoshi Kanamura, “Properties of composite proton-conducting membranes prepared three-dimensionally ordered macroporous polyimide matrix and polyelectrolyte”, *Chemical Communications*, pp. 3986–3988 (2005).
  - Yusuke Yamauchi, Tokihiko Yokoshima, Toshiyuki Momma, Tetsuya Osaka, and Kazuyuki Kuroda, “Direct Physical Casting of the Mesostructure in Lyotropic Liquid Crystalline Media by Electroless Deposition”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. **8**, pp. C141-C144 (2005).
  - Kaoru Dokko, Keigo Hoshina, Kiyoshi Kanamura, “Preparation of TiO<sub>2</sub> Thin-film Electrode on Li<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Solid Electrolyte”, *Phosphorus Research Bulletin*, vol. **19**, pp. 130-135 (2005).
  - Kiyoshi Kanamura, Keisuke Shiraishi, Kaoru Dokko, “Hydrothermal Synthesis of LiFePO<sub>4</sub> for Rechargeable Lithium Batteries”, *Phosphorus Research Bulletin*, vol. **19**, pp. 152-157 (2005).
  - Kiyoshi Kanamura, Nao Akutagawa, Kaoru Dokko, “Three dimensionally ordered composite solid materials for all solid-state rechargeable lithium batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. **146**, pp. 86–89 (2005).
  - Tadashi Matsushita, Kaoru Dokko, Kiyoshi Kanamura, “In situ FT-IR measurement for electrochemical oxidation of electrolyte with ethylene carbonate and diethyl carbonate on cathode active material used in rechargeable lithium batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. **146**, pp. 360–364 (2005).

- Keisuke Shiraishi, Kaoru Dokko, Kiyoshi Kanamura, “Formation of impurities on phospho-olivine  $\text{LiFePO}_4$  during hydrothermal synthesis”, *Journal of Power Sources*, vol. **146**, pp. 555–558 (2005).
- H. Mukaibo, T. Momma, T. Osaka, “Changes of electro-deposited Sn–Ni alloy thin film for lithium ion battery anodes during charge discharge cycling”, *Journal of Power Sources*, vol. **146**, pp. 457–463 (2005).
- Kaoru Dokko, Jun-ichi Sugaya, Hirokazu Munakata, and Kiyoshi Kanamura, “Micro-patterning of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Electrode Using Sol-Gel Process for Lithium Micro-batteries”, *Chemistry Letters*, vol. **34**, No.7, pp. 984-985 (2005).
- Keigo Hoshina, Kaoru Dokko, and Kiyoshi Kanamura, “Investigation on Electrochemical Interface between  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  NASICON-Type Solid Electrolyte”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. **152** (11), pp. A2138-A2142 (2005).
- Kaoru Dokko, Keisuke Shiraishi, and Kiyoshi Kanamura, “Identification of Surface Impurities on  $\text{LiFePO}_4$  Particles Prepared by a Hydrothermal Process”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. **152** (11), pp. A2199-A2202 (2005).
- Tadashi Matsushita, Kaoru Dokko, and Kiyoshi Kanamura, “Comparison of Electrochemical Behavior of  $\text{LiCoO}_2$  Thin Films Prepared by Sol-Gel and Sputtering Processes”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. **152** (11), pp. A2229-A2237 (2005).
- Kaoru Dokko, Nao Akutagawa, Yasuhiro Isshiki, Keigo Hoshina, Kiyoshi Kanamura, “Preparation of three dimensionally ordered macroporous  $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$  by colloidal crystal templating process”, *Solid State Ionics*, vol. **176**, pp. 2345–2348 (2005).
- Hirokazu Munakata, Hiroto Chiba, Kiyoshi Kanamura, “Enhancement on proton conductivity of inorganic–organic composite electrolyte membrane by addition of sulfonic acid group”, *Solid State Ionics*, vol. **176**, pp. 2445–2450 (2005).
- Hiroyuki Tokuda, Seung-Jo Baek, and Masayoshi Watanabe, “Room-Temperature Ionic Liquid-Organic Solvent Mixtures: Conductivity and Ionic Association”, *Electrochemistry*, vol. **73**, pp. 620-622 (2005).
- Kaoru Dokko, Jun-ichi Sugaya, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura, “Preparation of micro-dot electrodes of  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  for lithium micro-batteries”, *Electrochimica Acta*, vol. **51**, pp. 966–971 (2005).
- Yusuke Yamauchi, Toshiyuki Momma, Minekazu Fuziwara, Sivakumar Sadasivan Nair, Tetsu Ohsuna, Osamu Terasaki, Tetsuya Osaka, and Kazuyuki Kuroda, “Unique Microstructure of Mesoporous Pt (HI-Pt) Prepared via Direct Physical Casting in Lyotropic Liquid Crystalline Media”, *Chemistry of Materials*, vol. **17**, pp. 6342-6348 (2005).
- Yusuke Yamauchi, Toshiyuki Momma, Hiroki Kitoh, Tetsuya Osaka, Kazuyuki Kuroda, “Fabrication of mesoporous Pt inside micrometer channels via

- “solvent-evaporation-mediated direct physical casting”, *Electrochemistry Communications*, vol. **7**, pp. 1364–1370, (2005).
- Hiroyuki Tokuda, Kunikazu Ishii, Md. Abu Bin Hasan Susan, Seiji Tsuzuki, Kikuko Hayamizu, and Masayoshi Watanabe, “Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 3. Variation of Cationic Structures”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. **110**, pp. 2833-2839 (2006).
  - Kiyoshi Kanamura, Wataru Hoshikawa, “Electrochemical reaction of 5V cathode  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ”, *Solid State Ionics*, vol. **177**, pp. 113-119 (2006).
  - Jun-ichi Hamagami, Kazuhiro Hasegawa and Kiyoshi Kanamura, “3D Particle Assembly in Micro-Scale by Using Electrophoretic Micro-Fabrication Technique”, *Key Engineering Materials*, vol. **314**, pp. 7-12 (2006).
  - Jun-ichi Hamagami, Kazuhiro Hasegawa and Kiyoshi Kanamura, “Micropatterning of Monodisperse Spherical Particles by Electrophoretic Deposition Process Using Interdigitated Microarray Electrode”, *Key Engineering Materials*, vol. **301**, pp. 243-246 (2006).
  - Yasuhiro Issiki, Kaoru Dokko, Jun-ichi Hamagami, Takashi Takei, Kiyoshi Kanamura, “Preparation of Lithium Ion Conductive  $\text{Li}_{4.2}\text{Al}_{0.2}\text{Si}_{0.8}\text{O}_4$  Thin Films Using Sol-Gel Process”, *Key Engineering Materials*, vol. **301**, pp. 91-94 (2006).
  - Hirokazu Munakata, Hiroto Chiba, Kaoru Dokko, Jun-ichi Hamagami, Takashi Takei, Kiyoshi Kanamura, “Enhancement on Proton Conductivity of Three-Dimensionally Ordered Macroporous Silica Membrane by Surface Sulfonation”, *Key Engineering Materials*, vol. **301**, pp. 143-146 (2006).
  - Kiyoshi Kanamura, Takeshi Chiba, Kaoru Dokko, “Preparation of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spherical particles for rechargeable lithium batteries”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. **26**, pp. 577-581 (2006).
  - Tetsuya Osaka, Toshiyuki Momma, and Satoshi Tominaka, “New Proposal of Evaluation Method for DMFC Catalyst Layers by Means of Electrochemical Impedance Spectroscopy”, *Chemistry Letters*, vol. **35**, No.1, pp. 10-11 (2006).
  - Kaoru Dokko, Shohei Koizumi, and Kiyoshi Kanamura, “Electrochemical Reactivity of  $\text{LiFePO}_4$  Prepared by Hydrothermal Method”, *Chemistry Letters*, vol. **35**, No.3, pp. 338-339 (2006).
  - Md. A. B. H. Susan, Migyung Yoo, Hirofumi Nakamoto, and Masayoshi Watanabe, “A Novel Brønsted Acid–base System as Anhydrous Proton Conductors for Fuel Cell Electrolytes”, *Chemistry Letters*, Vol. **32**, No.9, pp. 836-837 (2003).
  - Akihiro Noda, Md. Abu Bin Hasan Susan, Kenji Kudo, Shigenori Mitsushima, Kikuko Hayamizu, and Masayoshi Watanabe, “Brønsted Acid-Base Ionic Liquids as Proton-Conducting Nonaqueous Electrolytes”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol.

- 107**, No. 17, pp. 4024-4033 (2003).
- Md. Khalilur Rahman, Gentaro Aiba, Md. Abu Bin Hasan Susan, Yuko Sasaya, Ken-ichiro Ota, and Masayoshi Watanabe, "Synthesis, Characterization, and Copolymerization of a Series of Novel Acid Monomers Based on Sulfonimides for Proton Conducting Membranes", *Macromolecules*, vol. **37**, pp. 5572-5577 (2004).
  - Hiroyuki Tokuda, Kikuko Hayamizu, Kunikazu Ishii, Md. Abu Bin Hasan Susan, and Masayoshi Watanabe, "Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. **108**, pp. 16593-16600 (2004).
  - Seiichiro Tabata, Takuro Hirakimoto, Hiroyuki Tokuda, Md. Abu Bin Hasan Susan, and Masayoshi Watanabe, "Effects of Novel Boric Acid Esters on Ion Transport Properties of Lithium Salts in Nonaqueous Electrolytes Solutions and Polymer Electrolytes", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. **108**, pp. 19518-19526 (2004).
  - Md. Khalilur Rahman, Gentaro Aiba, Md. Abu Bin Hasan Susan, Masayoshi Watanabe, "Proton exchange membranes based on sulfonimide for fuel cell applications", *Electrochimica Acta*, vol. **50**, pp. 633-638, (2004).

(2) 特許出願

H17 年度出願件数 : 0 件 (CREST 研究期間累積件数 : 9 件)