

領域評価用資料 添付資料（CRESTタイプ）（提出版）

研究領域「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」

1. 応募件数・採択件数

採択年度	応募件数	面接件数	採択件数
平成 14 年度	67	14	9
平成 15 年度	28	3	0
平成 16 年度	13	3	1
採択数 計			10

2. 主要業績

2-1 論文及び特許

研究領域「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」
(H14.11～H20.3)

(年度毎)

年度	論文		口頭発表		特許	
	国内	海外	国内	海外	国内	海外
H14年	1	32	123	11	7	0
H15年	15	176	414	229	31	1
H16年	13	245	502	307	41	6
H17年	16	298	591	365	25	10
H18年	12	262	692	371	21	6
H19年	13	257	455	229	15	3
合計	70	1270	2777	1512	140	26

チーム別外部発表集計表(藤嶋領域(H14.11~H20.3) ver.2

チーム	年度	論文		学会発表		特許	
		国内	海外	国内	海外	国内	海外
金村	H14年	0	1	1	0	1	0
	H15年	1	12	33	16	3	0
	H16年	0	20	64	27	5	0
	H17年	4	43	89	35	0	0
	H18年	2	15	131	31	1	0
	H19年	0	27	64	19	0	0
	小計	7	118	382	128	10	0
木島	H14年	0	0	5	0	0	0
	H15年	0	3	14	7	1	0
	H16年	1	12	31	9	7	0
	H17年	4	11	39	16	6	1
	H18年	1	13	38	8	3	0
	H19年	1	18	11	11	2	0
	小計	7	57	138	51	19	1
工藤	H14年	0	4	15	2	1	0
	H15年	1	18	55	9	4	0
	H16年	1	15	73	21	2	0
	H17年	0	20	69	39	3	0
	H18年	1	17	62	41	0	0
	H19年	0	19	80	11	1	0
	小計	3	93	354	123	11	0
鯉沼	H14年	0	4	36	2	1	0
	H15年	0	36	35	36	6	0
	H16年	0	49	41	70	9	3
	H17年	0	46	49	57	3	1
	H18年	0	39	38	39	2	2
	H19年	0	62	36	38	0	0
	小計	0	236	235	242	21	6
河本	H14年	0	10	15	4	0	0
	H15年	7	16	61	34	3	0
	H16年	0	26	56	23	4	1
	H17年	1	18	72	49	1	4
	H18年	1	32	79	49	2	0
	H19年	0	34	30	51	0	2
	小計	9	136	313	210	10	7
佐々木	H14年	0	5	12	1	4	0
	H15年	0	35	50	44	4	1
	H16年	0	45	68	31	7	0
	H17年	0	45	53	41	6	0
	H18年	0	35	69	31	4	2
	H19年	0	38	43	23	10	1
	小計	0	203	295	171	35	4
中戸	H14年	1	7	33	2	0	0
	H15年	3	33	96	49	2	0
	H16年	3	32	57	45	3	1
	H17年	2	36	91	43	0	2
	H18年	1	47	98	40	2	0
	H19年	0	25	60	21	2	0
	小計	10	180	435	200	9	3
松本	H14年	0	0	4	0	0	0
	H15年	3	10	35	16	5	0
	H16年	6	18	52	44	1	1
	H17年	2	34	48	43	0	1
	H18年	3	22	39	56	1	0
	H19年	5	33	50	23	0	0
	小計	19	117	228	182	7	2
山木	H14年	0	1	2	0	0	0
	H15年	0	13	35	18	3	0
	H16年	2	28	56	37	3	0
	H17年	3	40	64	31	6	1
	H18年	3	40	100	46	6	2
	H19年	7	15	79	22	0	0
	小計	15	137	336	154	18	3
池庄司	H14年	0	0	0	0	0	0
	H15年	0	0	0	0	0	0
	H16年採択	0	0	4	0	0	0
	H17年	0	5	17	11	0	0
	H18年	0	2	38	30	0	0
	H19年	0	9	23	26	0	0
	小計	0	16	82	67	0	0
合計		70	1293	2798	1528	140	26

2-2 代表的な論文

研究課題名：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

研究代表者：金村 聖志（首都大学東京）

- (1) Kiyoshi Kanamura, Nao Akutagawa and 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). [I. F.=3.521]

全固体リチウム二次電池用固体電解質である $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ の 3 次元規則配列多孔体を作製し、この多孔体内部に電池活物質である正極活物質 LiMn_2O_4 および負極活物質 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を複合化させる手法を開発した。本論文で確立した手法は、金村チームの研究の基本コンセプトを実現するための手法であり、非常に重要であると考えられる。本手法を用いて全固体複合電極を作製し、全固体型リチウム二次電池を作製することができる。

- (2) Kiyoshi Kanamura, Toshinori Mitsui, Hirokazu Munakata, “Preparation of Composite Membrane between Uniform Porous Silica Matrix and Injected Proton Conductive Gel Polymer”, *Chemistry of Materials*, Vol. **17**(19), pp. 4845-4851 (2005), [I. F.=5.104]

コロイド結晶鑄型法を用いることにより、シリカの 3 次元規則配列多孔膜を作製し、この多孔多膜とプロトン伝導性高分子ゲルを複合化することにより、燃料電池用電解質膜を作製した。シリカマトリックスによる電解質の膨潤収縮の抑制と規則配列孔による均一なプロトン伝導パスの創成をコンセプトとし、形態安定性(低メタノール透過性)とプロトン伝導性に優れた電解質膜の開発に成功した。

- (3) 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). [I. F.=7.696]

イオン液体中で高分子をビニルモノマーをラジカル重合することにより、イオン液体と高分子からなるイオンゲルを開発した。このイオンゲルは、蒸気圧が低く高いイオン伝導率を有するといったイオン液体の特徴を維持しつつ、これを固体化させたものであり、新たな高分子電解質として非常に有望である。本論文の手法を用いることにより、燃料電池用電解質やキャパシタ用電解質などの応用研究を現在活発に行っている。

研究課題名：高機能ナノチューブ材料の創製とエネルギー変換技術への応用

研究代表者：木島 剛（宮崎大学）

- (1) T. Kijima, T. Yoshimura, M. Uota, T. Ikeda, D. Fujikawa, S. Mouri, S. Uoyama, “Noble Metal Nanotubes (Pt, Pd, Ag) from Lyotropic Mixed Surfactant Liquid-Crystal Templates”,

Angewandte Chemie International Edition, 143, 228-232 (2004).

2種類の界面活性剤を用いる複合鋳型法を独自に開発し、これを白金塩の還元に適用的により外径 6nm、内径 3nm の白金ナノチューブを合成することに成功するとともに、構造モデルの計算により、C12E09 と Tween60 から成る円筒状ミセルがヘキサゴナル状に配列した液晶が形成され、そのミセル水和殻内で Pt 塩の還元とチューブ状白金への成長が起こることを明らかにした。この成果は、世界で最も細い白金チューブの発見として米国化学会の Chemical & Engineering News (2004)にも紹介された。

- (2) G. Sakai, T. Yoshimura, S. Isohata, M. Uota, H. Kawasaki, T. Kuwahara, D. Fujikawa, T. Kijima, "Synthesis of Nanogroove-Network-Structured Platinum Nanosheets and Their Carbon-Supported Forms Using a Mixed-Surfactant Templating Approach", Adv. Mater., 19, 237-241 (2007).

C12E09 と Tween60 から成るヘキサゴナル液晶にドーピングした白金塩の水素化ホウ素ナトリウム還元により厚さ約 3.5nm で、幅約 1nm の溝ネットワーク構造をもつシート状単結晶である白金ナノグループを新規に合成し、さらに加熱濃縮法により調製した白金ナノグループ担持カーボンが市販の燃料電池用ナノ粒子型触媒に比べて高い酸素還元活性を発現することを見いだした。

- (3) D. Fujikawa, M. Uota, G. Sakai, T. Kijima, "Shape-Controlled Synthesis of Nanocarbons from Resorcinol-Formaldehyde Nanopolymers Using Surfactant-Templated Vesicular Assemblies", Carbon, 45, 1289-1295 (2007).

陽イオン界面活性剤と NaOH および2種類の助剤を添加したレゾルシノール-ホルムアルデヒド系会合場で重合させたポリマーは形態を保持したまま炭化され、スフィア、ワイヤを含む多様な形態をもつナノカーボンが生成することを見いだすとともに、単分散カーボンナノスフィアと 1700m²/g 超の高比表面積をもつ単分散カーボンナノワイヤの合成に成功した。

研究課題名：可視光水分解を目指したナノ構造体光触媒の創製

研究代表者：工藤 昭彦（東京理科大学）

- (1) R. Kouta, T. Ishii, H. Kato, and A. Kudo, "Photocatalytic Activities of Noble Metal Ion-doped SrTiO₃ Under Visible Light Irradiation," J. Phys. Chem. B, 108 [26], 8992-8995 (2004).

可視光照射下で水素を生成するロジウムをドーピングしたチタン酸ストロンチウム光触媒を開発した。これにより、可視光応答性酸化物光触媒の開発における遷移金属ドーピングの有用性を示すことができた。さらに、後に可視光水分解が可能な Z スキーム光触媒系の構築に貢献した。

- (2) I. Tsuji, H. Kato, and A. Kudo, "Visible-Light-Induced H₂ Evolution from an Aqueous Solution Containing Sulfide and Sulfite over a ZnS-CuInS₂-AgInS₂ Solid Solution Photocatalyst," Angew. Chem., Int. Ed., 44, 3565-3568 (2005).

固溶体形成によるバンドエンジニアリングにより、 $\text{ZnS-CuInS}_2\text{-AgInS}_2$ 光触媒を開発した。この触媒は、硫黄系の還元剤を含む水溶液からの水素生成反応に高活性を示す。さらに、太陽光を使っても効率良く水素生成が起こることが実証された。

- (3) P H. Kato, Y. Sasaki, A. Iwase, A. Kudo, "Role of Iron Ion Electron Mediator on Photocatalytic Overall Water Splitting under Visible Light Irradiation using Z-Scheme Systems," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 80 [12], 2457-2464 (2007).

先に開発したロジウムをドーピングしたチタン酸ストロンチウム光触媒とバナジウム酸ビスマス光触媒を組み合わせることにより、水の可視光全分解光触媒系を開発した。さらに、この Z スキーム系の構築に必要な電子伝達剤である鉄イオンの役割を明確にした。

研究課題名：電界効果型ナノ構造光機能素子の集積化技術開発

研究代表者：鯉沼 秀臣（東京大学）

- (1) K. Itaka, M. Yamashiro, J. Yamaguchi, M. Haemori, S. Yaginuma, Y. Matsumoto, M. Kondo, H. Koinuma, "High-mobility C60 field-effect transistors fabricated on molecular-wetting controlled substrates", *Advanced Materials*, 18(13), 1713, 2006. [IF:7.896]

基板のぬれ性の観点から、単分子層ペンタセンバッファ層を用いることを提案した。これによって高品質の C60 薄膜の作製に成功し、さらに結晶性有機・ π 共役半導体トランジスタの中では世界最高の n 型移動度をもつ C60 電界効果トランジスタを作製できた。近年有機・ π 共役系エレクトロニクスは注目を浴びているが、薄膜の品質が低いために十分な特性を引き出すことが困難であったが、この論文で提案したバッファ層はかなり幅の広い材料で用いることが可能であり、有機デバイスの更なる可能性を広げる要素技術である。

- (2) M. Katayama, S. Ikesaka, J. Kuwano, Y. Yamamoto, H. Koinuma, Y. Matsumoto, "Field-effect transistor based on atomically flat rutile TiO_2 ", *Applied Physics Letters*, 89(24), 242103, 2006. [IF:3.977]

酸化チタン表面を原子レベル平坦化することによって、電界効果トランジスタとして動作させることに世界で初めて成功した。また酸化チタンの結晶方位に起因する移動度の異方性を観測した。ワイドギャップ半導体酸化チタンは光触媒材料としてよく知られているが、電子材料としての研究は非常に少なかったが、これに前後して酸化チタンのエレクトロニクス研究が盛んとなっている。本論文で得られた結果より、これまでに知られている光触媒やコバルトドーパの室温透明磁性などとエレクトロニクスを結びつけた新機能デバイスの可能性が開けた。

- (3) A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki, "Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO ", *Nature Materials*,

4(1), 42-46, 2005. [IF:19.194]

ワイドバンドギャップ半導体である酸化亜鉛(ZnO)は、非常に大きな励起子エネルギーをもち、窒化ガリウムに置き換わる新しい青色・紫外域発光素子として注目されている。発光素子として利用するためのボトルネックとして、p型ドーピングが困難であったが、レーザー基板加熱によって温度コンビ法によって膜中の窒素ドーパント量の系統的な知見を得るとともに、新しい製膜方法である反復温度変調法によって高い結晶性と酸素欠損を抑えつつ、十分な窒素をドーピングすることに成功し、実際にバンド端からの青色発光に成功した。窒化ガリウムに置き換わる新青色・紫外域発光素子としての酸化亜鉛の可能性を示した。また、レーザー基板加熱法は、本論文で非常に有効な手段であることが示され、今後の薄膜成長におけるコア技術となるべき手法である。

- (4) Yaginuma, K. Itaka, M. Haemori, M. Katayama, K. Ueno, T. Ohnishi, M. Lippmaa, Y. Matsumoto, H. Koinuma, "Molecular Layer-by-Layer Growth of C60 Thin Films by Continuous-Wave Infrared Laser Deposition", to be appeared in Applied Physics Express.

有機・ π 共役系半導体の新しい製膜方法である連続波赤外線レーザー堆積法と高感度 RHEED システムを組み合わせることにより、有機・ π 共役系半導体であるフラーレン C60 について、RHEED の強度振動に世界で初めて成功した。これまで懸案であった有機系材料についても分子レベルで制御しながら薄膜を作製できることを立証し、有機・ π 共役系半導体においても超格子などの量子ナノ構造デバイスへの道を拓いた。JST のプレス発表、日経産業新聞(2008.1.16)などに紹介されたものです。

研究課題名：ナノブロックインテグレーションによる層状酸化物熱電材料の創製

研究代表者：河本 邦仁 (名古屋大学)

- (1) H. Ohta, S-W. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto, "Giant Thermoelectric Seebeck Coefficient of a Two-dimensional Electron Gas in SrTiO_3 ", Nature Mater. 6, 129 (2007).

資源が豊富で、毒性がなく、高温に耐える酸化物 SrTiO_3 を用いて、厚さ 0.4 nm の SrTiO_3 超極薄シート内に電子を生成させ(二次元電子ガス)、二枚の絶縁体で挟み込んだところ、電池電圧に相当する熱起電力が、室温でバルク SrTiO_3 の約 5 倍に上昇し、従来の熱電変換材料 Bi_2Te_3 の約 2 倍の熱電変換性能指数 ZT が得られることを発見した。

- (2) R. Funahashi, S. Urata, K. Mizuno, T. Kouuchi and M. Mikami, $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9/\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_3$ thermoelectric devices with high output power density", Appl. Phys. Lett., 85, 1036 (2004)

熱電発電を実現するためには素子の性能に加え、モジュールにおける接合技術を開発しなければならない。酸化物熱電発電は高温応用を想定しているため、発電時の熱応力が非常に大きくなり接合部で強い強度が重要となる。さらに電極材料の金属と酸化物間の電氣的な接続もショットキー障壁の形成により高くなってしまう。本論文で

はこれらの問題を銀ペーストに酸化物粉末を混合した複合ペーストを用いることで解決できることを示しており、高性能モジュール製造の道を拓いた。

- (3) A. Satake, H. Tanaka, T. Ohkawa, T. Fujii and I. Terasaki, "Thermal conductivity of the thermoelectric layered cobalt oxides measured by the Harman method", J. Appl. Phys., 96, 931 (2004).

3つの代表的な層状コバルト酸化物の単結晶試料による熱伝導率の測定と解析。熱伝導率は、重い元素を含むほど、ブロック層が厚いほど低いことがわかった。本論文は、本プロジェクトであるナノブロック・インテグレーションの物性物理的基礎を提案しており、層状コバルト酸化物の単結晶の面内熱伝導率としては、現在でももっとも包括的な論文である。

研究課題名：光機能自己組織化ナノ構造材料の創製

研究代表者：佐々木 高義（物質・材料研究機構）

- (1) K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, and T. Sasaki, "Superconductivity in Two-Dimensional CoO_2 Layer", Nature 422, 53-55 (2003).
【Times cited: 627】

層状コバルト酸化物にソフト化学的酸化処理を行って水和膨潤させると 4.7K で超伝導性を発現することを報告した論文。コバルト酸化物として、また水和物として初の超伝導体であること、また膨大な研究が行われている銅酸化物超伝導体との対比との観点から世界的にホットなトピックスとなった。

- (2) Y. Omomo, T. Sasaki, L. Z. Wang, and M. Watanabe, "Redoxable Nanosheet Crystallites of MnO_2 Derived via Delamination of a Layered Manganate", J. Am. Chem. Soc. 125, 3568-3575 (2003). 【Times cited: 67】

層状マンガン酸化物に 4 級アンモニウムイオンを作用させると大きな膨潤が誘起され、特定の条件の下で単層剥離が達成されることを報告した論文。これによりレドックス機能を持ったナノシートが得られ、電極材料やエネルギー貯蔵材料の合成などの展開がもたらされた。

- (3) N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, and T. Sasaki, "Electronic Band Structure for Titania Semiconductor Nanosheets Revealed by Electrochemical and Photoelectrochemical Studies", J. Am. Chem. Soc. 126, 5851-5858 (2004). 【Times cited: 53】

酸化チタンナノシートの電気化学的および光電気化学的測定によってバンドギャップやフラットバンド電位などを定量的に決定し、ナノシートの極薄 2 次元構造によって量子サイズ効果が発現することを報告した論文。ワイドギャップ半導体としての酸化チタンナノシートの基本特性値が明らかになったことで、アナターゼ、ルチルとの対比の上で基礎科学的な観点から高い関心を集めるとともに、本ナノシートをビルディングブロックとした様々な光化学反応デバイスを設計する上で重要な

知見を提供した。

研究課題名：界面ナノ制御による高効率な太陽光水分解システムの創製

研究代表者：中戸 義禮（大阪大学） 研究課題名：ナノ組織制御による高臨界電流超伝導材料の開発

- (1) S. Takabayashi, R. Nakamura, Y. Nakato, "A nano-modified Si/TiO₂ composite electrode for efficient solar water splitting", J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 166, 107-113, (2004)

多結晶シリコンと可視光応答性の他元素ドーピング二酸化チタンとの複合電極による高効率な太陽光水分解を世界で初めて提案し、可能性を実験的に検討した。また表面メチル化・白金ナノ粒子担持 n-Si 電極によるヨウ化水素の太陽光分解を実行し 7.4%という世界最高の効率を達成した。

- (2) S. Yae, T. Kobayashi, M. Abe, N. Nasu, N. Fukumuro, S. Ogawa, N. Yoshida, S. Nonomura, Y. Nakato, H. Matsuda, "Solar to chemical conversion using metal nanoparticle modified microcrystalline silicon thin film photoelectrode", Sol. Energy Mater. Solar Cells, 91, 224-229 (2007)

ヨウ化水素の太陽光分解に、世界で初めて低コストの微結晶シリコン (mc-Si) 薄膜電極を適用した。Hot-wire CVD 法で n-mc-Si:H/i-mc-3C-SiC:H/Pt-nanoparticles の構造の電極を作製し、ヨウ化水素の太陽光分解を実行した結果、2.3%という薄膜 Si 電極としては世界最高の効率を達成した。

- (3) A. Imanishi, T. Okamura, N. Ohashi, R. Nakamura, Y. Nakato, "Mechanism of Water Photooxidation Reaction at Atomically-Flat TiO₂ (Rutile) (110) and (100) Surfaces - Dependence on Solution pH", J. Am. Chem. Soc. 129, 11569-11578 (2007)

n 型 TiO₂ 上における水の光酸化分解反応の分子論的機構の解明を進め、原子レベルで平坦な TiO₂ 表面の作製や in situ 表面分光法の開発に成功して、この反応が、表面正孔に水分子が求核攻撃することにより開始されることを世界ではじめて明らかにした。これにより従来では理解の困難であった可視光応答性金属酸化物上の光水分解の理解が可能となり、新しい理論指針を提供した。

研究課題名：ナノ組織制御による高臨界電流超伝導材料の開発

研究代表者：松本 要（京都大学）

- (1) K. Matsumoto, T. Horide, K. Osamura, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii, "Enhancement of Critical Current Density of YBCO Films by Artificial Pinning Centers due to the Distributed Nano-Scaled Y₂O₃ Islands on Substrates", Physica C 412-414, p.1267-1271, 2004

最初に APC 法として、世界に先駆けて原理証明を行った論文。表面デコレーションで転位密度が制御されることを示した。

- (2) Masashi Mukaida, Masashi Ito, Ryusuke Kita, Shigeru Horii, Ataru Ichinose, Kaname Matsumoto, Yutaka Yoshida, Atsushi Saito, Kunihiro Koike, Fumihiko Hirose, Shegetoshi Ohshima, "Reduction of surface resistance of $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films by BaZrO_3 nano-particle inclusion", Jpn. J. Appl. Phys., 43, p.L1623-L1625, 2004

最初に BaZrO_3 がナノロッドになることを示した論文。題名は nano-particle だが、TEM はナノロッドを示している。

- (3) Yutaka YOSHIDA, Kaname MATSUMOTO, Masashi MIURA, Yusuke ICHINO, Yoshiaki TAKAI, Ataru ICHINOSE, Shigeru HORII and Masashi MUKAIDA, "High-Critical-Current-Density $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Films Induced by Surface Nanoparticle", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 44, L 546-L 548, 2005

世界で最初に高温超伝導薄膜が 77K において、4.2 K の NbTi の特性を超えることを示した論文。

研究課題名：ナノ構造単位材料から構成される電力貯蔵デバイスの構築

研究代表者：山木 準一（九州大学）

- (1) Tetsuya Kawamura, Masami Makidera, Shigeto Okada, Kazumichi Koga, Norio Miura and Jun-ichi Yamaki, "Effect of nano-size LiCoO_2 cathode powders on Li-ion cells" Journal of Power Sources (2005), 146(1-2), 27-32.

本論文では、正極活物質をナノサイズの微粒子にする事により、リチウムイオン電池の高出力が達成できる事を報告した。これにより、電気自動車などの高出力が要求される分野へのリチウムイオン電池の適用が可能となる。実用電池の正極は、正極活物質微粒子（約 5 nm）を固めた多孔体電極であり、正極活物質をナノサイズ化すると電極全体の表面積の増加と活物質中のリチウムイオンの拡散距離の短縮により、大電流で放電しても容量の低下が小さい事が予想された。この予想を定量的に把握するため、最も一般的に実用リチウムイオン電池で用いられている LiCoO_2 を正極活物質としてとりあげ、ナノサイズ化の手法（リチウム過剰法）を新規に考案し、25 nm 程度の LiCoO_2 を焼成により合成する事に成功した。リチウム過剰法は過剰のリチウム源を加えた原料を焼成することによりナノサイズの LiCoO_2 を得る方法で、過剰のリチウム源が焼成中に LiCoO_2 粒子間に存在するため粒成長を抑制できる。これを用いて多孔体電極を作成しリチウムイオン電池の出力特性が向上することを実験事実より証明した。

- (2) Bui Thi Hang, Shigeto Okada, Jun-ichi Yamaki "Fe₂O₃-filled carbon nanotubes as a negative electrode for an Fe-air battery" Journal of Power Sources, in press

金属空気電池は理論エネルギー密度がリチウムイオン電池の 3 倍と大きく、ポストリチウムイオン電池として有望であるため、基礎研究を行った。アルカリ水溶液を電解液に用いるため水の電気分解による水素発生が問題となるので、亜鉛に比べて電位の高い鉄を負極に選んだ。鉄負極の問題点は電池の放電で生じる Fe(OH)_2 の電子伝導率

が非常に小さく、電池の内部抵抗が増加し鉄負極の容量が理論値に比べて非常に小さいことであつた。これを克服するため、ナノサイズの鉄を用いて $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の厚みを薄くし、実効上の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の電子伝導性を上げる手法を選んだ。その結果、ナノ酸化鉄担持炭素電極を用いる事で初期容量 300–500 mAh/g と大きな容量を得たが、充放電にともない急激に容量が低下した。本論文では、この欠点を改善するため、カーボンナノチューブ内部に酸化鉄を入れた試料の検討を行った。この試料の充放電特性を測定し充放電に伴う容量減少が少なくなる傾向がある事を報告した。

- (3) V. Gupta, S. Gupta, N. Miura, “Potentiostatically Deposited Nanostructured $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ Layered Double Hydroxides as Electrode Materials for Redox-supercapacitors”, *Journal of Power Sources*, 175, 680-685 (2008)

(概要) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ との混合比を変化させた硝酸塩水溶液を電解液として用い、 Ag/AgCl に対して -1.0 V に設定してステンレススチール上に定電位電析した。XRD や EDX 分析の結果、電析物として Co と Ni との複合水酸化物が形成されており、その表面形態は、Co/Ni 組成比により大きく変化することが分かった。特に、 $\text{Co}_{0.72}\text{Ni}_{0.28}$ 組成の複合水酸化物においては、最もポーラスなナノ構造を示しており、それに対応して、1 M KOH 中で測定した充放電曲線から算出した比容量は、この組成の時に極大値をとり、2104 F/g という非常に高い値を示した。

(重要性) この電極の充放電サイクル安定性については今後の検討を要するが、得られた最大比容量値は、これまでに報告された酸化物系電極の比容量の中で最も高い部類に属し、高価な材料である RuO_2 の場合よりもかなり高い値を示している。この点は、今後、新規で高性能な酸化物系レドックスキャパシタ用電極を開発する上で、重要な示唆を与える結果であると思われる。

研究課題名：電極二相界面のナノ領域シミュレーション

研究代表者：池庄司 民夫（産業技術総合研究所）

- (1) Minoru Otani¹, Ikutaro Hamada², Osamu Sugino¹, Yoshitada Morikawa^{2,4}, Yasuharu Okamoto³, and Tamio Ikeshoji⁴ (1Univ. Tokyo, 2Osaka Univ., 3NEC, 4AIST), “Electrode Dynamics from First Principles”, *Journal of the Physical Society of Japan*, 77(2), 024802 (2008). [IF: 1.926]

燃料電池などの電気化学系の解析やその電極などの材料開発では第一原理シミュレーションが有効であると期待されているが、電気化学特有の電位を制御する点に難しさがある。さらに、電極界面での複雑な溶媒効果をも同時に取り入れる必要がある。これまでにそのような試みはいくつかなされてきたが、モデル化に問題があった。本研究では、Otani-Sugino が開発した有効遮蔽体(ESM)法を、Morikawa らが開発してきた平面波基底擬ポテンシャルの密度汎関数法コード STATE に組み込んで、水素極を対象に有限温度、電位制御というリアルな第一原理分子動力学計算を世界で初めて成

功させた。

地球シミュレータやその他のスーパーコンピュータを駆使して、白金(電極)とプロトンを含む水溶液の間にかかる電圧を大きくしながら第一原理分子動力学を行ったところ、電極とプロトン間で電荷移動し、水素発生の第一段階であるフォルマー反応(水素原子の電極上への吸着)が起こったことがわかった。

これにより、電極反応をリアルな条件で定量的に予測することができることがわかった。今後は、白金電極の種々の面、欠陥、テラスやキンク、さらに合金元素などの影響をシミュレーションすることで、どのような電極材料が適するかがわかるであろう。さら燃料電池開発で実用上より重要な酸素極に本方法を適用することで、燃料電池の開発を促進できる。

今回の計算では、白金 36 原子、水 32 分子に水素原子を 1 個入れた系を 1 ユニットセルに入れ、これを周期境界条件下で ESM を使って、白金と水溶液の間に電場をかけた。全シミュレーション時間は、6ps 程度である。なお、本論文は発表論文誌の“Papers of Editors' Choice”に選ばれ、物理学会よりプレスリリースされた。

- (2) Minoru Otani and Osamu Sugino (Univ. Tokyo) , "First-principles calculations of charged surfaces and interfaces: A plane-wave nonrepeated slab approach" Physical Review B, 73, 115407 (2006). [IF: 3.107]

本論文では、表面/界面に電圧を印可した環境下において、効率的に電子状態計算を行うための処方箋を示した。

電子状態計算には、分子などの孤立系を扱う分子軌道計算と、周期境界条件下で結晶などのバルクを扱うバンド計算がある。前者においては扱える系のサイズやモデリングに非常に大きな制約があるために、半導体・金属の表面また溶液との界面などの計算では後者が適している。しかし、バンド計算では通常、系に周期境界条件を課すために、表面/界面に電圧を印加することは難しい。これまでに、電圧を印加する方法はいくつか提案されているが、従来の方法では計算サイズや電位の原点などの点で問題があった。

これまでに提案されている方法では、周期境界条件を維持するために例えば 1 ユニットセルの中に電気 2 重層が 2 個ある構造となつて、計算に必要なセルサイズが大きくなる欠点があった。本論文では、任意の誘電率を持つ有効遮蔽媒体 (ESM) を計算セルの外側に置くことが可能なことを示した。このように ESM を置いた状態で、対象とする系に電荷を与えると、反対電荷が ESM に誘起されて電気的中性が保たれると同時に電気 2 重層が形成される。このように計算セルの外側に ESM を置くことにより、従来法のようにセルサイズが増大することを回避している。また、グリーン関数を用いることにより、密度汎関数理論による電子状態計算の枠組みに本手法を自然な形で導入することが可能になっている。

本方法は、電気化学系ばかりでなく、半導体表面や金属表面など幅広い応用がある。

3. 受賞等

平成 20 年 2 月 15 日現在

受賞者名	賞の名称	授与者名	受賞日
金村 聖志	Research Award	The Electrochemical Society (ECS), Energy Technology Division	H17.5
渡邊 正義	高分子学会賞	高分子学会	H18.5
獨古 薫	進歩賞・佐野賞	電気化学会	H19.3
鯉沼 秀臣	井上春成賞	科学技術振興機構	H16.7
鯉沼 秀臣	向井賞	東京応化工業・向井財団	H18.5
鯉沼 秀臣	Japan Research Day & Research Front Award 2007	トムソンサイエンティフィック	H19.9
山本 隆一	紫綬褒章	日本	H16.10
寺崎 一郎	Best Scientific Paper Award	The 22nd International Conference on Thermoelectrics	H15.8
太田 裕道	日本セラミックス協会 進歩賞	日本セラミックス協会	H17.5
佐々木 高義	市村学術貢献賞	新技術開発財団	H16.4
高田 和典	第 9 回超伝導科学 技術賞	(社)未踏科学技術協会 超伝導科学技術研究会	H17.6
高田 和典 桜井 裕也	文部科学大臣表彰 科学技術賞	文部科学省	H18.4
佐々木 高義	日本セラミックス協会 学術賞	日本セラミックス協会	H18.5
中戸 義禮	電気化学会学会賞 武井賞	電気化学会	H16.3
今西 哲士	電気化学会進歩賞 佐野賞	電気化学会	H17.4
中西 周次	The Hans-Jurgen Engel Prize 2005	The International Society of Electrochemistry	H17.9
山木 準一	Technology Award of Battery Division	The Electrochemical Society	H15.10

4. シンポジウム等

平成 20 年 2 月 15 日現在

シンポジウム名	日時	場所	入場者数	特記事項
スタートアップ ミーティング	H14.12.27	JST 八重洲 事務所	非公開（総括、アドバ イザー、研究代表者、 JST 関係者）30名	H14年度採択 研究代表者
オンサイトミーティング 大阪	H15.8.6	大阪大学 シグマホー ル	非公開（中戸、工藤、 佐々木チーム、総括、 アドバイザー、JST 関 係者）33名	H15中間成果 報告会
オンサイトミーティング 名古屋	H15.8.7	名古屋大学 ベンチャー ビジネスラ ボ	非公開（鯉沼、松本、 河本チーム、総括、ア ドバイザー、JST 関係 者）36名	H15中間成果 報告会
オンサイトミーティング 宮崎	H15.8.22	宮崎大学 総合研究棟	非公開（金村、木島、 山木チーム、総括、ア ドバイザー、JST 関係 者）29名	H15中間成果 報告会
藤嶋研究領域 研究進捗会議	H15.12.18	化学会館	非公開（総括、アドバ イザー、研究代表者、 共同研究者、JST 関係 者）70名	H15領域成果 報告会
藤嶋領域 若手研究者個人面談	H16.5.17	J S T 八重 洲事務所	非公開（総括、CREST 若手研究者他）22名	若手研究者 モチベーショ ンアップ
オンサイトミーティング つくば	H16.8.4	NIMS 物質研究所	非公開（木島、河本、 佐々木チーム、総括、 アドバイザー、JST 関 係者）57名	H16中間成果 報告会
オンサイトミーティング すずかけ台	H16.8.6	東京工業大 学すずかけ ホール	非公開（鯉沼、工藤、 中戸チーム、総括、ア ドバイザー、JST 関係 者）71名	H16中間成果 報告会
オンサイトミーティング 京都	H16.8.10	京都大学 百周年時計	非公開（山木、金村、 松本チーム、総括、ア	H16中間成果 報告会

		記念館	ドバイザー、JST 関係者) 54名	
藤嶋研究領域 研究進捗会議	H16.12.17	学士会館	非公開 (総括、アドバイザー、研究代表者、共同研究者、JST 関係者) 115名	H16 領域成果 報告会
オンサイトミーティング 九大	H17.8.2	九州大学 総合研究棟	非公開 (鯉沼、松本、山木チーム、総括、アドバイザー、JST 関係者) 66名	H17 中間成果 報告会
オンサイトミーティング 東京理科大	H17.8.8	東京理科大学 森戸記念館	非公開 (工藤、木島、河本チーム、総括、アドバイザー、JST 関係者) 61名	H17 中間成果 報告会
オンサイトミーティング 首都大学東京	H17.8.11	首都大学東京 国際交流会館	非公開 (佐々木、金村、中戸、池庄司チーム、総括、アドバイザー、JST 関係者) 88名	H17 中間成果 報告会
藤嶋研究領域 研究進捗会議	H17.12.12	学士会館	非公開 (総括、アドバイザー、研究代表者、共同研究者、JST 関係者) 148名	H17 領域成果 報告会
CREST 研究員 研究成果報告会	H18.2.6 H18.2.9	KAST	非公開 (総括、アドバイザー、CREST 研究者、JST 関係者) 30名	CREST 研究者 モチベーションアップ
藤嶋研究領域 研究進捗会議	H19.9.3	JST 八重 洲事務所	非公開 (総括、アドバイザー、研究代表者、JST 関係者) 20名	プレ終了評価 会
ナノテック・未来への挑戦	H19.11.29	横浜新都市 ホール	公開 (一般、研究者、JST 関係者) 579名	合同公開終了 成果報告会

5. その他の重要事項 (新聞・雑誌・テレビ等)

主要報道紙は以下の通りで、その他地方紙は省略。

(1) 金村チーム

- ① 日刊工業新聞「全固体型リチウム電池用電解質・電極複合体を提案」(2003. 5. 2)
- ② 日経産業新聞「人工筋肉 1.5 ボルトで作動」(2004. 5. 25)
- ③ 化学工業日報「高分子アクチュエータ・大気下で駆動可能」(2004. 5. 31)
- ④ 日経産業新聞「微小粒子を精密配列、都立大、電池などに利用」(2004. 11. 11)
- ⑤ Chemical & Engineering News 「Ionic Liquids for Fuel Cell Electrolytes」(2003. 4. 21)
- ⑥ 日経産業新聞「燃料電池の出力向上」(2006. 7. 28)
- ⑦ 日経産業新聞「リチウム電池向け電解質 セラミックスで開発」(2006. 8. 22)
- ⑧ 日本経済新聞「リチウム電池素早く充放電」(2006. 9. 1)
- ⑨ 日経産業新聞「蓄電装置容量 1.5 倍 横国大が新技術電極に小さな穴」(2006. 12. 1)
- ⑩ 化学工業日報「電気泳動法を用いて電極触媒層を構築」(2007. 9. 11)
- ⑪ テレビ放映: NHK サイエンス ZERO 首都大学東京 金村聖志(放映日:2007. 10. 13)

(2) 木島チーム

- ① 朝日新聞「白金でチューブ合成」(2002. 11. 9)
- ② 化学工業日報「新しい白金ナノ構造体を合成」(2005. 9. 7)
- ③ 日経ナノテクノロジー「固／液界面を反応場として触媒に応用可能な単結晶質ナノシートを作製」、(2005. 5. 16)
- ④ 日経産業新聞「特殊ポリマー使い、炭素ナノ粒子を簡単作製」(2006. 11. 27)

(3) 工藤チーム

- ① 日経産業新聞「硫黄系廃液から水素」(2004. 1. 23)
- ② Spektrumdirekt (独)、Redaktion Chemie.DE (独) 及び C&EN (米) に論文紹介 (2005. 05. 24 (独)、2005. 05. 30 (米))
- ③ 「愛・地球博 (2005 年愛知万博)」の光未来展出演 (2005. 5. 12)
- ④ 「国際光触媒展 2005」出演東京ビッグサイト (2005. 9. 14)
- ⑤ 化学工業日報「太陽光照射で水から水素発生」(2006. 2. 20)
- ⑥ 化学工業日報「可視光で水を完全分解」(2006. 3. 20)
- ⑦ 日経産業新聞「発生量 2.5 倍の光触媒」(2006. 7. 20)
- ⑧ 日経産業新聞「光触媒と光で水を完全分解 水素発生量 10 倍に」(2006. 7. 27)
- ⑨ 朝日新聞社「論座」「最新! J 科学 水素を生む光」(2006. 10 月号)
- ⑩ 日経産業新聞「水から水素作る光触媒」(2007. 1. 4)
- ⑪ 日経産業新聞「光触媒で水から水素 新素材求め宝探し夢中」(2007. 2. 15)
- ⑫ 日本科学未来館企画展「65 億人のサバイバルー先端科学と、生きていく」における水分解光触媒の展示、日本科学未来館(2006. 10. 28～2007. 2. 5)
- ⑬ 「キャット・ケム実験室」(共催: 触媒学会, 国立科学博物館)における水分解光

触媒の展示、国立科学博物館 (2007. 3. 18)

- ⑭ 「化学だいすきクラブ (日本化学会主催)」における水分解光触媒の実験指導、東京理科大学 (2007. 8. 11)

(4) 鯉沼チーム

- ① 日経産業新聞「C60 製トランジスタに基本性能」(2007. 2. 2)
- ② 日本経済新聞「光触媒でトランジスタ」(2007. 2. 26)
- ③ 週刊ナノテク「東京大学 C60 を採用した有機トランジスタの新型プロセス技術を開発」(2007. 5. 7)
- ④ 日経産業新聞「レーザー顕微鏡、真空装置と融合」(2007. 5. 30)

(5) 河本チーム

- ① 朝日新聞、読売新聞、日本経済新聞、日経産業新聞、化学工業日報、日刊工業新聞、化学工業日報「温度差でどこでも発電機」(2005. 6. 1)
- ② 朝日新聞、日刊工業新聞、「家庭の湯沸器、余熱で発電」(2006. 6. 26)
- ③ 読売新聞、産経新聞「電力と過熱蒸気作る」(2006. 7. 3)
- ④ 日経産業新聞「新材料 100 種同時試作」(2006. 11. 8)
- ⑤ 化学工業日報「コバルト酸化物を開発」(2007. 1. 12)
- ⑥ 朝日新聞、日刊工業新聞、読売新聞、毎日新聞、日本経済新聞「人工ダイヤの原料 + 熱 = 発電、名大などのグループ発見、「体温充電」携帯も可能に」(2007. 1. 22)

(6) 佐々木チーム

- ① Nature「超伝導を示すコバルト酸化物の合成に世界で初めて成功」
Superconductors Cobalt Oxides Join the Party (2003. 3. 6)
- ② 上記論文は、2003 年～2004 年に物理分野で発表された全論文中第 2 位の被引用回数 (Thomson ISI 社統計)。被引用回数 600 回 (2008. 1 末現在)
- ③ 日本工業新聞「東大が強固な LB 膜」(2003. 2. 28)
- ④ 化学工業日報「低コストでナノコート実現」(2005. 5. 10)
- ⑤ 日経産業、日刊工業、化学工業日報「チタニアでナノシート」(2005. 9. 13)
- ⑥ 日刊工業、日経産業「紫外域で高磁気光学特性 次世代高速光情報通信に道」
(2005. 12. 20)
- ⑦ NHK総合 おはよう日本「高容量誘電体ナノシートを開発」長田実、佐々木高義、(2006. 2. 28 ニュース)
- ⑧ 日刊工業新聞、化学工業日報「高容量誘電体素子の開発」-モバイル機器のキー技術- (2006. 2. 28)
- ⑨ 産経新聞「ナノシートで光触媒身近に」(2007. 8. 30)
- ⑩ 日刊工業新聞「ナノシートをシード層に用いた各種結晶薄膜の配向成長」
(2007. 10. 15)

(7) 中戸チーム

- ① 日刊工業新聞「高品質薄膜多結晶シリコンの形成」(2007.4.6.)

(8) 松本チーム

- ① 日本経済新聞「高温超伝導物質、京大が世界最高性能、リニア実用での低コスト化へ道」(2004.3.13)
- ② SUPERCONDUCTIVITY COMMUNICATIONS, Vol.14, No.1, 「人工ピンニングセンター導入で表面抵抗を大幅低減」(2005.2)

(9) 山木チーム

- ① 日経産業新聞「リチウムイオン電池 放電速度5倍 ハイブリッド車に応用」(2006.7.21)
- ② 化学工業日報「リチウムイオン二次電池用正極材料をナノ化 独自合成法で大電流放電が可能に」(2006.8.16)