金属酸化物を用いる新しいエネルギー貯蔵法： 電気化学キャパシタ

Application of Metal Oxides to Energy Storage: Electrochemical Supercapacitors

杉本 渉, 高須 芳雄

Wataru Sugimoto, Yoshio Takasu

Key Words : Ultrafine particle, Electrochemical supercapacitor, Energy storage, Electroconducting oxide, Ruthenium oxide

1. 電気化学キャパシタによるエネルギー貯蔵の概念

電気化学キャパシタは、従来のコンデンサ（キャパシタ）*とも電池とも異なる大容量のエネルギー貯蔵デバイスであり、ハイブリッド自動車、ノートパソコンや携帯端末などへの搭載が展望されている¹⁻⁸⁾。図1に模式的に示したように、電気化学キャパシタはコンデンサよりも数桁高いエネルギー密度をもちつつ、電池よりも数桁高い出力密度を有する。ここで、エネルギー密度とは、いかに小型で大容量の蓄電素子であるかを示す尺度であり、出力密度はいかに高速充

図1 各種蓄エネルギーデバイスの出力密度とエネルギー密度の関係

2001年8月6日受付

信州大学繊維学部精密素材工学科

(〒386-8567 長野県上田市常田3-15-1) TEL 0268-21-5455

<著者紹介>

杉本 渉

1999年早稲田大学大学院博士後期課程修了（工学博士）。1995年4月～1996年2月（株）東芝半導体技術センター勤務。1997年4月～1999年3月日本学術振興会特別研究員。1999年4月信州大学助手。

専門：金属酸化物電極および大容量電気化学キャパシタの創製と設計、超微粒子・薄膜・繊維状遷移金属酸化物の作製と設計、導電性酸化物の合成と構造に関する研究、ペロブスカイト関連酸化物の合成と性質に関する研究

高須芳雄

1973年北海道大学大学院工学研究科博士課程修了（工学博士）。1973年山口大学講師（工学部）。1979年助教授。1988年信州大学教授

専門：金属超微粒子の物理化学、燃料電池用触媒電極の開発、金属酸化物超微粒子の合成、金属酸化物被覆電極の開発、電気自動車用スーパーキャパシタの開発

放電できるかを示す尺度である。コンデンサは電荷を高速に蓄積・放出できるため、高出力密度が得られるが、エネルギー密度は低い。逆に、電池は高エネルギー密度であるが、出力密度は低い。電気化学キャパシタはこれらの中間的な特性を有している。

電気化学キャパシタは、エネルギー貯蔵メカニズムの違いによって電気二重層キャパシタと擬似二重層キャパシタに大別される。前者の、電気二重層を利用した電気化学キャパシタ^{9, 10)}は図2aに示したように、電解液を電極材料で挟んで向き合わせた構造を基本とし、電場の印加により固/液界面に配列した電気二重層による正負電荷を利用し、電荷を蓄積する。コンデ

* 「コンデンサ」の呼称は「凝縮器」と紛らわしいので、「キャパシタ」の呼称が推奨されている。本報では便宜的に、電気化学キャパシタと混同しないよう、誘電体を用いるキャパシタに関しては旧名称の「コンデンサ」という呼称を用いる。

図2 (a) 電気二重層キャパシタと (b) コンデンサ (従来のキャパシタ) の構成

ンサは誘電体を二枚の平行板集電体で挟んだ構造を基本としており、電場の印加によって発生する誘電体の静電的な分極により電荷を蓄積し、瞬間的に電荷の貯蔵・放出が行われる (図2 b)。このように誘電体そのものの分極性を利用するコンデンサが蓄え得るエネルギーは材料の誘電率に依存し、決して大きくはない。電気二重層を利用する電気化学キャパシタは固/液界面の面積を増大させれば蓄積可能な電荷は増加するので、従来のコンデンサよりも多くの電荷を蓄積できる。電気化学キャパシタの電極材料には、炭素材料が主として用いられる。これは炭素は高表面積 (数千 m^2/g) で得られる、かさ比重が大きい、良導電体である、電気化学的に安定であるなどの理由に起因する。また、エネルギー蓄積はファラディック過程 (金属種の酸化還元などの電気化学的な反応) を伴わないため、高速な充放電特性が可能となる。

一方、擬似二重層キャパシタは電気伝導性高分子¹¹⁾や金属酸化物^{12~16)}を電極材料とし、炭素系材料を用いるものよりさらに高い出力密度・エネルギー密度が得られる可能性があるため、関心が寄せられている。金属酸化物を用いた擬似二重層キャパシタは、非ファラディック過程による固/液界面での電気二重層容量に加えて、電極材料表面、表面近傍、場合によっては内部での金属種の酸化還元をとまなうファラディック過程により電荷を蓄積できるため、炭素系の電気二重層キャパシタよりもさらに高いエネルギー密度が実現される。金属種の酸化・還元をとまなうのでLiイオン電池のようでもあるが、電極材料内部への拡散の寄与が少ないため、急速充放電が可能な点や繰り返し充放電特性に優れ (高出力密度)、放電につれて電圧がほぼ直線的に降下する、などの点で電池とは異なる。現在、金属酸化物を用いる電気化学キャパシタは試作段階であり、汎用デバイスとして用いるには更なる大容量化と低価格化に加えて、信頼性評価などの検討が

図3 理想的な電気化学キャパシタにおける模式的なサイクリックボルタモグラム

必要な状況にある^{7, 8)}。

2. ルテニウム系酸化物被覆電極の調製と特性

金属チタン表面に RuO_2 を主体とした酸化物を被覆した多元系電極は、優れた耐腐食性、導電性、触媒活性、反応選択性を有し、塩素発生用電極触媒 (食塩電解用アノード) として広く工業的に用いられてきた。後に、酸化ルテニウム系電極の特異な電気化学特性に着目し、この電極を電気化学キャパシタとして利用することが提案された^{17, 18)}。つまり、電圧の印加によりアノード電流とカソード電流が流れ、コンデンサや電気二重層キャパシタと類似した矩形のサイクリックボルタモグラム形状が得られる (図3)。なお、サイクリックボルタモグラムの面積の半分が蓄えられた電荷として計算される (図3 斜線部分)。このような酸化物被覆電極は一般的には塗布法 (ディップ・コーティング法) によって作製される。酸化物被覆電極は集電体 (チタンなど) と活物質 (RuO_2 など) と強固に密着している点で優れている^{19~21)}。

一般的に、金属酸化物系電気化学キャパシタが電極材料として十分機能するためには、活物質が電気伝導性に優れている必要がある。また、固/液界面での電極反応が関与するため、活物質が電解質溶液中 (酸性、アルカリ性水溶液) で安定であることも必須であり、10万回以上のサイクル安定性を有することが求められている。これは、Liイオン電池で求められているスペックよりも実に100倍のサイクル寿命である。さらに、電位走査領域内で数種類の連続した酸化還元対を有することも重要である。

RuO_2 は金属的な伝導性を有し (室温での抵抗率は約 $40 \text{ m}\Omega\text{m}$)^{22, 23)}、耐酸性・アルカリ性に優れている。併せて、0~1.4 V (vs. RHE) の走査範囲内で $\text{Ru}^{4+} \sim$

Ru^{7+} まで連続的に原子価が変化する。このような観点から、 RuO_2 は擬似二重層キャパシタとして理想的な酸化物である。しかしながら、酸化ルテニウムは稀少で高価であるという点は工業的には大きな障害である。ルテニウムの使用量を極力抑えるために、試料調製方法の工夫が検討され、活性酸化物種の高分散化や多孔体化などにより活性表面積の割合を増加させ、比活性（表面積あたりの活性）を増加させることがわかっている²⁴⁾。例えば、塗布法にて金属酸化物電極を作製する場合、高温での焼成により RuO_2 の結晶は成長し、表面積は小さくなる。このような結晶成長の抑制あるいは微粒子化を促進するためには、異種金属酸化物 (TiO_2 , SnO_2 , IrO_2 , Ta_2O_5 , SiO_2 , V_2O_5 , MoO_3) との複合化が考えられる^{25~29)}。とりわけ、Ru-V 二成分系塗布液を用いて作製した酸化物被覆電極は、Ru 単独系に比べて大幅に活性が増加する。本系においては、電極表面積あたりの表面電荷量は RuO_2 (33%) - VO_x (67%)/Ti で 160 mC/cm^2 (250 F/g^{-1}) となり、 RuO_2/Ti と比較すると 50 倍の増加となる²⁹⁾。

3. ゾル-ゲル法によるルテニウム系酸化物の調製と特性

初期の酸化物系電気化学キャパシタに関連する研究は、上述のような酸化物被覆電極が中心であった。しかし、多孔体や超微粒子が創製可能な、ゾル-ゲル法の適用が近年では盛んに行われている。このような酸化物粉末を電極化する際には、二次電池や燃料電池のように導電剤やバインダーの添加が必要である。粉末を活物質として用いる場合、極力内部抵抗を低減し、電解質の拡散を阻害しないようにしなければならないなど、電極設計が重要である。一般的には酸化物（活物質）を、炭素（導電材）とテフロン（バインダー）と混合し、ペーストを調製する。このペーストを集電体に塗りつけたり、ペレットやロールフィルムを成型して電極を作製する。酸化ルテニウムなど酸化物自身が良好な導電性を有する場合は炭素粉末は基本的に必要ないが、導電性に乏しい金属酸化物を活性物質として用いる場合には炭素粉末などの導電剤の混合が必要となる。混合する導電剤やバインダーの量や混合方法は活物質の導電性や性状などに影響され、電極特性に大きく影響する。したがって、活物質と電解液の濡れ性、集電体との界面接合性などを総合的に考慮に入れ設計する必要がある。

また、ゾル-ゲル法により RuO_2 超微粒子を調製す

図4 $\text{RuO}_2 - (\text{RE}_2\text{O}_3)/\text{Ti}$ 酸化物被覆電極における希土類 (RE) 種のイオン半径と表面電荷量容量の関係²⁶⁾。電解質: $0.5 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$ 、走査速度: 50 mV/s

ることにより、高比表面積を有する酸化物が得られる。筆者らは、塩化ルテニウム溶液に希土類塩化物を添加すると、表面電荷量が 20 倍に増加することを見いだした²⁶⁾。特に興味深いのは、図4に示したように表面電荷量を用いる希土類イオンのイオン半径に応じて連続的に変化することである。希土類イオンが酸性電解液中に溶出し、結果として表面積を増大させる効果があると思われる。この手法は RuO_2 以外にも、多孔質 TiO_2 や多孔質 CeO_2 など酸化物にも適用可能である。また、ゾル-ゲル反応を行う際、塩化ルテニウムを用いると加水分解時に塩素が解離し反応が不均一になるため、反応が均一に進行するルテニウムアルコキシドが通常用いられる。しかし、筆者らは、塩化ルテニウムを前駆物質として用いても、加水分解制御剤として NH_4HCO_3 を用いると、水溶液の pH が一定に保たれ、均一な RuO_2 超微粒子を調製できることを見いだした³⁰⁾。このような加水分解制御剤の利用はさらにチタン系へも適用され、反応制御、酸化物の形態制御に有効であることが見いだされた^{31~35)}。

一般に、酸化ルテニウム前駆体を $400\sim 500^\circ\text{C}$ で熱分解し、結晶化させる。しかし、ゾル-ゲル法で調製した前駆体を低温熱処理すると、非晶質水和酸化ルテニウム ($a\text{-RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) が得られ、通常の数倍の比静電容量 (700 F/g^{-1} 以上) が得られる^{36~38)}。この場合、 175°C 以上の熱処理温度では急激に活性が低下する (図5)。非晶質水和酸化ルテニウムの高活性は、優れた電子導電性に加えて、電解液の拡散を促進するプロトン導電性の付与にあると考えられている。

このように、溶液電解質を用いる電気化学キャパシタは電解質中のイオンの拡散が関与する。用いる電解

図5 種々の焼成温度により得た RuO_2 系電極のサイクリックボルタモグラム³⁶⁾。電解質：0.5 mol/l H_2SO_4 ，走査速度：2 mV/s

質にもよるが、ミクロ孔には電解質は拡散しにくいいため、電気化学キャパシタとしてはメソ孔を多く含む材料が好ましい。このように、活物質における材料設計および解析はミクロからマクロの領域におよぶ。とりわけ、複合酸化物の場合は、異種金属酸化物は別々の相として混ざりあっているのか、あるいは固溶体を形成しているのか、表面近傍の組成とバルクの組成は同じか、電気化学的測定前後において材料が変化していないか、などの評価も重要である^{39~41)}。

4. 遷移金属酸化物を用いる電気化学キャパシタ

近年、高価な酸化ルテニウムなどの貴金属酸化物を全く含有しない代替物質の探索が盛んに行われている。表1に、これまでに報告された遷移金属酸化物系電気化学キャパシタをまとめた。様々な材料系が提案されているが、一般的な傾向として二次電池やエレクトロクロミック材料として提案されている物質系は電気化学キャパシタとしても有用であると思われる。これは、充放電メカニズムや求められる性質が類似しているからである。例えば、多孔質 NiO/Ni の充放電に伴う酸化還元反応の基本的な概念^{42, 43)} は、 $\text{Ni}-\text{Cd}$

表1 酸化物系電気化学キャパシタの諸特性

電極材料	比静電容量	電解液	走査範囲	走査速度 /mV/s	備考	参考文献
NiO_x	64 F/g _(cell)	1 mol/l KOH	-0.2~0.4 V (vs. SCE)	20	260 F/g(NiO_x)	(42)
NiO	59 F/g _(cell)	3 % KOH	0.0~0.5 V (vs. Ag/AgCl)	20	240 F/g(NiO)	(43)
Ti-V-W-O	~125 F/g	0.5 mol/l H_2SO_4	0.3~1.1 V (vs. RHE)	50	一回塗布	(44)
CoO_x キセロゲル	291 F/g	1 mol/l KOH	-0.3~0.5 V (vs. SCE)	5	非晶質	(45)
MnO_2	698 F/g	0.1 mol/l Na_2SO_4	-0.0~0.9 V (vs. SCE)	50	ゾル-ゲル法	(46)
$\text{K}_x\text{MnO}_{2+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	240 F/g	2 mol/l KCl	-0.2~1.0 V (vs. SCE)	5	結晶性層状 覆水酸化物	(47)
$\alpha\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	200 F/g	2 mol/l KCl	0.2~1.0 V (vs. SCE)	5	非晶質水和 酸化物	(48)
$\alpha\text{-V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	350 F/g	2 mol/l KCl	-0.2~0.8 V (vs. SCE)	5	非晶質水和 酸化物	(49)
MoO_3/GC	1000 F/g(MoO_3)	1 mol/l NaOH	0.3~1.1 V (vs. RHE)	50	モデル電極	(50)
MoO_3/AC	170 F/g _(composite)	1 mol/l NaOH	0.3~1.1 V (vs. RHE)	50	酸化物/ 炭素複合体	(51)
$\alpha\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{CB}$	153 F/g _(composite)	1 mol/l KCl	0.05~0.85 V (vs. Ag/AgCl)	10	酸化物/ 炭素複合体	(52)

図6 RuO₂/GC および MoO₃/GC 「モデル電極」における GC 1cm² あたりの酸化物担持量 m_{oxide} と MoO₃ (○) と RuO₂ (●) 1 モルあたりの蓄積電荷量 Q_{oxide} ³⁶⁾。1.0 mol/l NaOH 中、0.3 ~ 1.1 V (vs. RHE) にて 50 mV/s で測定

二次電池 (Cd | KOH | NiOOH) のカソード反応と類似している。また、MoO₃ は、酸性溶液中でのプロトンのインターカレーション/デインターカレーションにより、エレクトロクロミズムが発現するが、その発現機構は電気化学キャパシタ材料として見た場合は電荷蓄積機構と類似している。ただし、二次電池や光機能性材料と違い、電気化学キャパシタにおいては、優れたサイクル寿命や急速充放電が要求される。そのため、電荷蓄積能だけではなく、優れた電気伝導性、化学的安定性、電解液の拡散を促進するような多孔性、イオン伝導性などが求められ、材料設計はよりシビアであるといえる。

ゾル-ゲル法にて調製した多孔質 MnO₂/Ni 電極において、 $a\text{-RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に匹敵する 700 F/g⁻¹ の擬似二重層容量が達成されている⁴⁶⁾。本系においてはサイクル特性の改善などの課題は残るものの、酸化ルテニウムに匹敵する系を開発した点において重要な意味を持つ。また、表 1 に示した物質系の多くは非晶質水和酸化物であることは特筆すべきである。これは、 $a\text{-RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 同様、電解液の拡散を促進するようなイオン伝導性が重要であることに起因すると思われる。つまり、酸化物自身が電気伝導性に乏しくても、十分なイオン伝導性があれば電気化学キャパシタとして有用であると考えられ、今後の材料設計の重要な指針となる。

筆者らは、「モデル電極法」を用いて、種々の酸化物系電気化学キャパシタ特性の検討を行った。モデル電極法は、鏡面研磨した平坦な炭素（グラッシーカーボン）上に超微粒子を高分散担持する手法であり、貴

金属電極触媒の反応機構の解明に有用である⁵³⁾。本手法を金属酸化物超微粒子に適応した結果、図 6 に示したように、RuO₂ 超微粒子を高分散担持した場合、担持量の減少に伴い比活性は増加することを見いだした⁵⁴⁾。また、導電性に乏しい MoO₃ においても同様な傾向があり、極微量担持においては金属酸化物の質量あたりに換算すると RuO₂ モデル電極や $a\text{-RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に匹敵する 1000 F/g が達成されることを見いだした⁴⁹⁾。本手法により、TiO₂、NiO など電気化学キャパシタとして有用な材料系であることがわかっている。さらに、実用電極に近い導電性炭素粉末上に微量の MoO₃ を担持することにより、キャパシタンスが増大することを見いだした（後述）。

材料系の探索や調製方法の工夫以外に、電解質の検討も進められ、通常用いられる強酸性あるいは強アルカリ性電解質以外にも、KCl 電解液を用いた電気化学キャパシタが提案されている^{47~48)}。メカニズムの解明などまだ課題は残されるが、腐食や活物質の溶解の問題が無い電解液の利用は、今後工業的利用を考えた場合大いに期待がかかる。

5. 金属酸化物-炭素複合電極を用いる電気化学キャパシタ

酸化物の材料探索や調製方法の工夫が進められる一方で、炭素と酸化物の複合化によるコンポジット型電気化学キャパシタの創製が試みられている。 $a\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を電極材料として用いる場合、従来行われてきた活物質と導電剤を物理的に混合するよりも、導電剤に活物質を溶液化学的な手法により直接担持すると良好な電極特性が得られる⁴⁷⁾。この方法により、高出力デバイスへの応用が期待される。また、 $a\text{-RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を多孔質炭素（カーボンブラック）と物理的に混合するだけでも、 $a\text{-RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の高いエネルギー密度を保持しつつ（約 27 % 減）、出力密度を大幅に増大（10 kW kg⁻¹ 以上）させられると報告されている^{36, 55)}。つまり、図 7 に示すように、炭素含有複合電極は酸化物のみと比べると高速充放電特性が良好になる。同様に、種々の活性炭に微量の酸化ルテニウムを添加することにより、活性炭の比静電容量に対して最大約 30 % の容量増加が可能である⁵⁶⁾。残念ながら現状では酸化ルテニウム/カーボン複合体では酸化ルテニウムの使用によるマテリアルコストの増大は回避できていない^{36, 55~60)}。また、金属酸化物以外にも貴金属を炭素材料に担持し、高容量化する方法も提案されている⁶¹⁾。

図7 (a) 2 mV/s および (b) 50 mV/s で走査した場合の RuO₂ 電極のサイクリックボルタモグラム⁵⁵⁾。(c) 2 mV/s および (d) 50 mV/s で走査した場合の RuO₂/C 電極のサイクリックボルタモグラム

図8 活性炭(点線)および MoO₃/活性炭複合電極(0.85 mass %)のサイクリックボルタモグラム⁵¹⁾。電解液: 1.0 mol/l NaOH 中, 走査速度: 50 mV/s

筆者らは“モデル電極法”を用いて、導電性に乏しい酸化物でも、平坦な非多孔性炭素表面に超微粒子で高分散担持すれば、電気化学キャパシタとして有効であることを見いだした⁴⁹⁾。さらに、本手法を高比表面積活性炭材料に応用したところ、微量の酸化モリブデンを担持すると図8に示したように、電荷蓄積能が約35%増加した(132→177 F/g⁻¹)⁵⁰⁾。このような複合化手法は、既に実用化されている炭素材料を用いた電気二重層電気化学キャパシタのエネルギー密度を容易に酸化物の擬似容量で補えるものと考えられ、ハイブリッド自動車などへの搭載が期待されるとともに、今後の複合化への設計指針を確立したものと考えられる。

6. おわりに

金属酸化物を用いた電気化学キャパシタについて、酸化ルテニウムの基礎的な電気化学特性から最近の遷移金属酸化物を用いた電気化学キャパシタの研究動向について述べた。金属酸化物、とりわけ遷移金属酸化物による大きな擬似二重層容量の実体(電気二重層・吸着・吸収の各寄与、プロトン導電性の寄与)は未だ十分には解明されておらず、活性金属種の高分散化・活性化・安定化に関しても不明の点が多い。金属酸化物系電気化学キャパシタの開発には、今後とも引き続き擬似二重層容量の実体解明のほかに、酸化ルテニウム系電極に関する研究、安価な金属酸化物及び非晶質水和酸化物電極の探索、導電性に乏しい金属酸化物と多孔質炭素など電気伝導性材料との複合化による金属種の拡大などが重要と思われる。

参考文献

- 1) 「電気化学キャパシタ」, 直井勝彦, 西野 敦, 森本 剛, 監訳代表, エヌ・ティー・エス, 東京 (2001) (原著, B. E. Conway, “Electrochemical Supercapacitors”, Kluwer-Plenum Pub. Co., New York (1999))
- 2) 「大容量キャパシタ技術と材料」, 西野 敦, 直井勝彦, シーエムシー, 東京 (1998)
- 3) 「電気二重層キャパシタ」, 岡村迪夫, 日刊工業新聞社, 東京 (1999)
- 4) Zheng, J. P., J. Huang and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2026 (1997)
- 5) Nishino, A., *J. Power Sources*, **60**, 137 (1996)
- 6) Faggiolo, E., P. Rena, V. Danel, X. Andrieu, R. Mallant and H. Kahlen, *J. Power Sources*, **84**, 261 (1999)
- 7) Burke, A., The 9th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, FL, USA (1999)
- 8) Burke, A., *J. Power Sources*, **91**, 37 (2000)
- 9) 森本 剛, 表面, **35**, 544 (1997)
- 10) 吉田昭彦, 電気化学, **66**, 884 (1998)
- 11) 直井勝彦, 末松俊造, 電気化学, **66**, 896 (1998)
- 12) 高須芳雄, 電気化学, **66**, 891 (1998)
- 13) 杉本 渉, 高須芳雄, 表面, **38**, 452 (2000)
- 14) Conway, B. E., *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1539 (1991)
- 15) Sarangapani, S., B. V. Tilak and C. -P. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3791 (1996)
- 16) Conway, B. E., V. Birss and J. Wojtowicz, *J. Power Sources*, **66**, 1 (1997)
- 17) Trasatti, S. and G. Buzzanca, *J. Electroanal. Chem.*, **29**,

App. 1 (1971)

- 18) Trasatti, S., *Electrochim. Acta*, **36**, 225 (1991)
- 19) Trasatti, S., *Electrochim. Acta*, **32**, 369 (1987)
- 20) Couper, A. M., D. Pletcher and F. C. Walsh, *Chem. Rev.*, **90**, 837 (1990)
- 21) Beer, H. B., *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 303C (1980)
- 22) Goodenough, J. B., *Prog. Solid State Chem.*, **5**, 145 (1972)
- 23) Trasatti, S. and G. Lodi, "Electrodes of conductive metallic oxides", Chapter 7; Ed. S. Trasatti; Elsevier Scientific Pub. Co. (1980)
- 24) Takasu, Y. and Y. Murakami, *Electrochim. Acta*, **45**, 4135 (2000)
- 25) Ito, M., Y. Murakami, H. Kaji, K. Yahikozawa and Y. Takasu, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 32 (1996)
- 26) Murakami, Y. T. Kondo, Y. Shimoda, H. Kaji, X.-G. Zhang and Y. Takasu, *J. Alloys and Compounds*, **239**, 111 (1996)
- 27) Takasu, Y., T. Nakamura and Y. Murakami, *Chem. Lett.*, **1998**, 1215 (1998)
- 28) Long, J. W., K. E. Swider, C. I. Merzbacher and D. R. Rolison, *Langmuir*, **15**, 780 (1999)
- 29) Takasu, Y., T. Nakamura, H. Ohkawauchi and Y. Murakami, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2601 (1997)
- 30) Murakami, Y., S. Ichikawa and Y. Takasu, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **66**, 992 (1997)
- 31) Murakami, Y., T. Matsumoto and Y. Takasu, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1836 (1999)
- 32) Murakami, Y., T. Matsumoto, Y. Watanabe and Y. Takasu, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn*, **24**, 425 (1999)
- 33) Matsumoto, T., Y. Murakami and Y. Takasu, *Chem. Lett.*, **2000**, 348 (2000)
- 34) Matsumoto, T., Y. Murakami and Y. Takasu, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1916 (2000)
- 35) Matsumoto, T., Y. Murakami and Y. Takasu, *Chem. Lett.*, **2000**, 177 (2000)
- 36) Zheng, J. P., P. J. Cyang and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2699 (1995)
- 37) Zheng, J. P. and T. R. Jow, *J. Power Sources*, **62**, 155 (1996)
- 38) Jow, T. R. and J. P. Zheng, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 49 (1998)
- 39) Arikawa, T., Y. Takasu, Y. Murakami, K. Asakura and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3736 (1998)
- 40) 高須芳雄, 化学と工業, **47**, 1444 (1994)
- 41) 村上 泰, 高須芳雄, 色材, **68**, 489 (1995)
- 42) Liu, K.-C. and M. A. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 124 (1996)
- 43) Srinivasan, V. and J. W. Weidner, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L210 (1997)
- 44) Takasu, Y. S. Mizutani, M. Kumagai, S. Sawaguchi and Y. Murakami, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 1 (1999)
- 45) Lin, C., J. A. Ritter and B. N. Popov, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 4097 (1998)
- 46) Pang, S.-C., M. A. Anderson and T. W. Chapman, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 444 (2000)
- 47) Lee, H. Y., V. Manivannan and J. B. Goodenough, *C. R. Acad. Sci, Paris*, t. 2, Série II c, 565 (1999)
- 48) Lee, H. Y., S. W. Kim and H. Y. Lee, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A19 (2001)
- 49) Lee, H. Y. and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **148**, 81 (1999)
- 50) Takasu, Y., T. Ohnuma, W. Sugimoto and Y. Murakami, *Electrochemistry*, **67**, 1187 (1999)
- 51) Sugimoto, W., T. Ohnuma, Y. Murakami and Y. Takasu, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A145 (2001)
- 52) Lee, H. Y. and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **144**, 220 (1999)
- 53) Takasu, Y. and X.-G. Zhang, *Current Topics in Electrochemistry*, **5**, 93 (1997)
- 54) Takasu, Y., C. Matsuo, T. Ohnuma, M. Ueno and Y. Murakami, *Chem. Lett.*, **1998**, 1235 (1998)
- 55) Zheng, J. P., *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 359 (1999)
- 56) Sato, Y., K. Yomogida, T. Nanaumi, K. Kobayakawa, Y. Ohsawa and M. Kawai, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 113 (2000)
- 57) Miller, J. M., B. Dunn, T. D. Trans and R. W. Pekala, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L309 (1997)
- 58) Miller, J. M. and B. Dunn, *Langmuir*, **15**, 799 (1999)
- 59) Lin, C., J. A. Ritter and B. N. Popov, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3155 (1999)
- 60) Ramani, M., B. S. Haran, R. E. White and B. N. Popov, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A374 (2001)
- 61) Okajima, K., N. Sakumoto, T. Toya and M. Sudoh, *Electrochemistry*, **69**, 428 (2001)