

平成 22 年度先端的低炭素化技術開発事業 課題提案書

研究開発課題名	構造化ナノ空間による電気エネルギー蓄積系		
研究開発代表者 氏名	塚田捷		
所属機関・部署・役職	東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授		
研究者番号	90011650		
研究開発課題 要旨	<p>高速かつ大容量の蓄電系を実現する「ナノ構造化電気二重層系」の理論的な基礎を解明し、系の実現法と最適化、および特性評価の指針を確立する。数十 nm 程度離れて対向する電極間に電解液を満たした薄片状の基本単位「ナノセル」を多数積層して外部電極で挟んだ「ナノ構造化電気二重層系」による蓄電系を提案し、「ナノセル」の実現に必要な分子レベルでの電気二重層構造と局所キャパシタンス、およびその充放電特性を理論的に探索する。そのため、複雑ナノ構造を持つ電極における固液界面構造、電場下での電解質イオンの静的・動的挙動、充放電と関連する過渡現象やマルチスケール拡散現象などを第一原理計算、古典および量子分子動力学計算、3次元 RISM 法、および熱統計力学理論を併用して解明する。さらに、この知見を用いてキャパシタンス系の全体構造をモデル化し、ナノ構造が連なる系全体としての電気容量や動作特性を理論的に予測することで、高速大容量キャパシタを実現する「ナノ構造化電気二重層系」の最適構造を明らかにする。</p>		
技術領域	主	3	副
キーワード	No. 071 低消費電力・高エネルギー密度、No. 211 コスト縮減、No. 212 環境対応、*レアメタルフリー		
分野	主分野：No. 0411 計算・理論・シミュレーション		
	副分野：No. 0406 エネルギー・環境応用、No. 0407 表面・界面		

研究開発構想

1. 研究開発期間（10年程度）終了以降から実用化までの展望

太陽・風力・水力などの自然エネルギーを電気エネルギーとして効率よく貯蔵し、それを必要に応じて安定に使用可能とするシステムは、エネルギー資源の枯渇に備え人類が開発すべき究極の科学技術である。このようにエネルギー資源を適時・適量・適所で快適に利用するための合理的かつ効率的なシステムの実現には、小規模で高容量な蓄電系の開発が重要である。

蓄電デバイス技術の一種である**電気二重層キャパシタ**は電解コンデンサの発展形であり、高速応答性、寿命、安全性、構成材料の調達性が良い、重金属フリーであるなどの面で二次電池と比較して優位性があるが、その一方でまだ蓄電容量が低く自己放電が大きいという課題がある。

本研究「構造化ナノ空間による蓄電系」で創出される技術は、現行の電気二重層キャパシタにおけるこれらの課題を飛躍的に改善するだけでなく、積層化の技術開発を組み合わせることでエネルギー貯蔵法に画期的なブレークスルーをもたらす得る。例えば、厚さ100nm以下の薄片状の微小デバイス単位（ナノセル）を積層化してマクロ電極ではさみ、目的に応じた形状、電圧、容量の機能を持つデバイスを形成すれば、2030年時点の蓄電デバイスのエネルギー密度の目標値（500Wh/kg）をクリアすることも十分可能である。

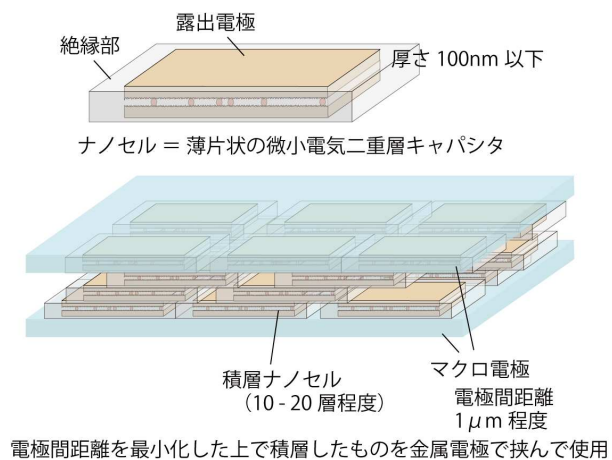
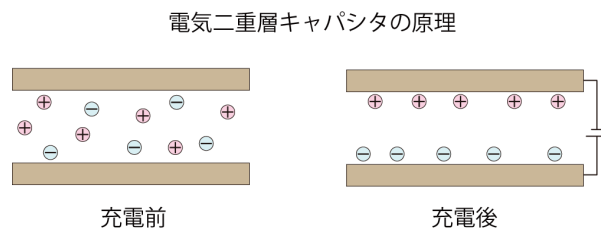
また、本技術により自己放電の抑制や内部抵抗の低減が達成されることも重要なポイントである。家庭用太陽電池などからの電気エネルギーを無駄なく蓄積できるため、利便性が大きく向上するであろう。電気自動車の電源のみならず、産業機器用のアクチュエータなどより瞬発力の要求される用途での利用も期待される。結果として、全温室効果ガス排出の大部分の割合を占める産業・運輸・民生部門それぞれにおける排出削減効果が見込まれ、生活の質を犠牲にすることなく低炭素化を実現することが可能となる。

もちろん、実用化に向けては本研究からさらに発展させて、装置の取り扱いやすさ、安定性、安全性、軽量小型化など製品化技術の開発を段階的に経る必要がある。本研究で得られる知見は、これら点についても比較的短期間に方向性を見いだす手助けとなることが期待される。

2. 今後、10年程度かけて取り組むべき課題

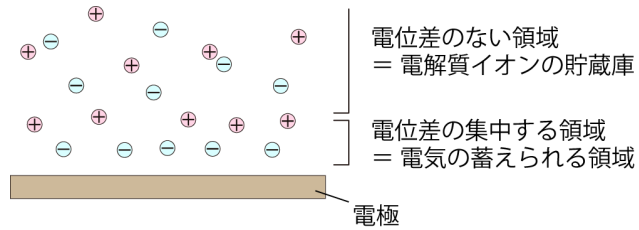
今後10年程度の間には電気二重層キャパシタの克服すべき課題は、大きく、(1)蓄電容量の増大、(2)自己放電の抑制、(3)内部抵抗の低減、(4)低コストな製造方法の開発、のようにまとめられる。本提案では(1)-(3)の課題解決について取り組む。

しかし、現在行なわれている「漸進的・経験的」なアプローチはこれらの課題のブレー



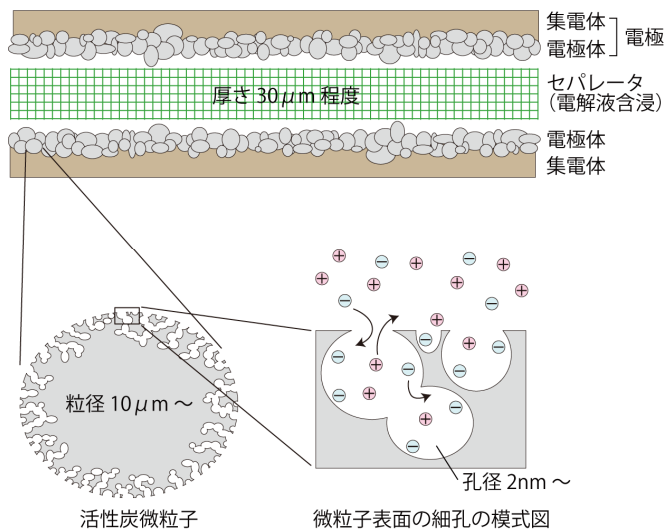
クスルーを見出すにあたって見通しが悪いので、表面科学・界面科学からのアプローチにより実際の「電解質溶液／電極」界面の構造とダイナミクスを原子・分子のスケールで理解した上で戦略を練る必要がある。そこで、(1)-(3)における当面の課題は以下のようになる。

(1) 「電解質溶液／電極」界面にはナノメートルスケールで電気二重層が形成され、電気エネルギーはそこに集中して蓄積される。一方、電気二重層領域より外側（バルク領域）には電位差がほとんどない。バルク領域は、電解質イオンが化学反応によって消費される二次電池においては「貯蔵庫」としての役割を持つが、電場を遮蔽するのに必要な量の電解質イオンがあればよい電気二重層キャパシタでは「無駄」とも言える。そこで、バルク領域の最適化を図りながら系全体に対する電気二重層の体積比を増大させるための指導原理が必要となる。



(2) 電気二重層キャパシタは急速充電可能であることが長所の一つであるが、その後の自己放電が大きいことが使い勝手を悪くしている。ここで言う自己放電とは端子間電圧の低下を指す。これについては、①時間をかけて充電すると自己放電は低減される傾向にある、②「完全放電」後しばらくすると再充電可能になるなどの報告から、充放電のプロセスに時定数の短いものと長いものが含まれていることが原因であると推測される。自己放電を改善するためには、充放電プロセスの微視的解明が必要である。

現行の電気二重層キャパシタの模式図



(3) 急速充電・急速放電を行なうためには内部抵抗が小さい方が望ましく、そのためには電解質イオンの移動や再配向が容易である必要がある。目的によっては適当な内部抵抗を持たせたいこともあるであろう。しかし、活性炭粒子の表面にあるようなナノスケールの細孔への電解質イオンの出入りやそこでの再配向はマクロな空間での挙動と全く異なるものであり、細孔の材質や形状と分子・イオンの運動との関係の微視的な理解が必要となる。

このように表面科学・界面科学からのアプローチ（特に分子シミュレーションからのアプローチ）が本課題解決の鍵となるが、固液界面の構造やダイナミクスについての微視的解明は基礎科学分野においても黎明期であり、現実系についての知見の蓄積がまだ不足している。これが本課題の困難さとタイムスケジュールを見通す上での当面の障害であろう。ただ幸いなことに、計算機の能力や分子シミュレーションの技術はこれらナノスケールの固液界面を取り扱える水準に達しつつあり、我々のグループも今後 5 年以内の飛躍的進展を目指して基礎科学的な立場からの計算手法の開発と現実系へ適用をすでに進めている。

一方、(4) は本研究において直接取り扱わないが、本研究の進展で得られた知見を検証して適切なデバイス化法を探る試みは、本研究の終了を待たずに実験・開発グループを募っ

て並行実施することが望まれる。スポンジ状ポリマーの炭化による電極の生成など、実験からのフィードバックを受けながらいろいろなアイデアを試してみたいからである。

3. 当面の研究開発目標

(1) 蓄電容量の増大について

前項に記したように、電気二重層領域の体積比を増大させることが蓄電容量の増大に寄与する。現在は、活性炭微粒子の細孔径を調節して電極の表面積を増やす、活性炭表面を化学的に改質して単位面積あたりの蓄電量を増やす、といった工夫による改良が試みられているが、対抗する電極間の距離を小さくする（バルク領域を減らす）というアプローチもなされるべきである。そこで、我々は電極表面からどのくらい沖合までが電気二重層領域となるのか、十分な電気二重層を形成するのにどのくらいの濃度・数の電解質イオンが必要なのかを評価し、ダウンサイジングの具体的目標値を提示する。もちろん単に電極間を狭くすることによる短絡の危険性には留意する。

(2) 自己放電の抑制について

電気二重層キャパシタの充放電プロセスは、基本的に電解質イオンの拡散・再配向が支配している。我々は、自己放電（＝端子間電圧の自然降下）は時定数の小さなキャパシタから時定数の大きなキャパシタへの電荷移動に伴うものと推測しており、微視的に見ると電解質イオンの拡散に対するボトルネックが存在することが原因ではないかと考えている。例えば活性炭にある一つの細孔における各イオン種の振る舞いを原子・分子レベルの計算によって調べ、特徴を抽出して粗視化し、現実的な連結細孔に対してシミュレーションすることで自己放電機構を解明する。蓄電容量の増大と自己放電の抑制を高度にバランスさせる設計指針を提示し、知的財産の獲得も積極的に目指す。

(3) 内部抵抗の低減について

これは本質的に上記項目(2)と同じであり、電解質イオンの拡散・再配向のボトルネックを排除して高速に電気二重層を生成・消滅させることが鍵となる。経験的には活性炭の細孔を大きくする（20nm程度）と内部抵抗が減ることが知られているが、同時に表面積の減少によって蓄電容量は小さくなってしまふ。表面積をなるべく減らさずに電解質イオンの移動を促すための要件解明を、(2)と同様のシミュレーションによって行う。

これらの目標へのアプローチ手順とタイムスケジュールは次のとおりである。

- (A-1) 電解質溶液／平板電極系での電気二重層の微視的構造の解明 (H22-H23)
- (A-2) 細孔などのナノ構造を持つ電極における電気二重層の構造の解明 (H23-H25)
- (A-3) ナノ構造電極における電気二重層形成のダイナミクスの解明 (H23-H26)
- (B) 現実的な多連結ナノ構造を持つ電極モデルの粗視化シミュレーション (H23-H26)
- (C) 走査プローブ顕微鏡(SPM)を用いた検証実験の提案 (H25-H26)

分子シミュレーションの手法を用いて(A-1)～(A-3)で得た科学的な知見をもとに、(B)において現実的な複雑さを持つ系の振る舞いを調べる。(A)(B)は同時進行させる。また、(A)(B)で得られた結果を検証するための実験を(C)において提案し、興味を持つ研究者に実施を働きかけて机上の空論に終わらぬよう工夫する。

4. 当面の研究開発計画とその進め方

すでに述べたように、複雑構造をとる電気二重層での大容量エネルギーの蓄積と高効率充放電にとって、外部電極からの電圧印加に伴う二重層領域への溶質イオンの素早い集

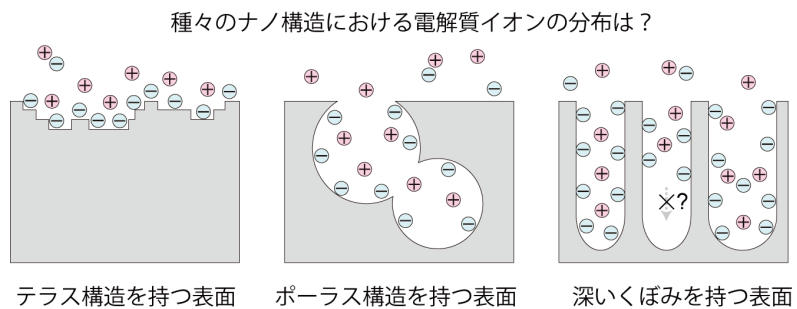
中・保持および、放電時におけるイオンの二重層領域からの拡散・脱出は、もっとも重要な要素である。このような状況下での現象は、原子・分子・電子レベルの微視的な物質間相互作用が影響を及ぼす一方、過渡的な非平衡ポテンシャル分布の駆動するイオンの局所的・および大域的拡散などメソからマクロスケールでの動的振舞いによっても影響される。これらは全体として階層横断的な現象であり、両者が互いに原因となり結果となり、系全体の性質が規定されるところに特色がある。そこで、前項に挙げた各項目について以下のような具体的なアプローチを行う。なお、(A-3)および(B)において知識財産権の発生の可能性が高く、積極的に出願を目指したい。

(A-1) 電解質水溶液／平板電極系での電気二重層の微視的構造の解明

単純な平板電極系について、固液界面における電解質イオンの水和構造・分布・ダイナミクス・電気二重層の発生を、電場下での第一原理分子動力学計算・古典分子動力学計算を組み合わせで解明する。これに基づいて系のキャパシタンスや動的応答特性を見積り、本課題全体のリファレンスとする。電極間の短絡を避けるために、電極材料としてはグラファイト・部分酸化グラファイトを、電解質としては硫酸、水酸化カリウム他、代表的な塩を用いる。界面を含む溶液の大域構造の平衡状態を効率よく求めることが問題となるため、通常のカノニカルアンサンブルではなく、マルチカノニカルアンサンブルの手法を用いて系の緩和を加速することで解決を図る。また「よい初期値」を得るために3次元RISM法を利用する。

(A-2) 細孔などのナノ構造を持つ電極における電気二重層の構造の解明

次に、テラスや細孔、井戸といったナノ構造を持つモデル電極について、電気二重層の構造や電位分布を調べる。電極材料・電解質は(A-1)と同じものを用いる。ナノ構造近傍における電気二重層の微視的な描像について



は現時点では報告がなく、狭くて電気二重層を十分に形成できない場合の電位分布や電場がどのようになるのかについては全く未知である。条件を変化させながら慎重に取り扱うべき課題項目である。

(A-3) ナノ構造電極における電気二重層形成のダイナミクスの解明

(A-2)で調べた電気二重層が、電場のON・OFFに伴ってどのように生成・消滅するのかを調べる。特に系の各領域における電解質イオンの動きに注目し、自己放電の抑制や内部抵抗の低減の手がかりとなるボトルネックを探す。また、電解質イオンを系のある場所から別の場所へと移動させながら積分的に自由エネルギーの変化を追跡し、後述の粗視化に必要な情報を抽出する。まとまった計算機資源が必要となるため、物性研究所などの共同利用施設に重点課題として申請することが時間・予算両面で妥当であると考えている。

(B) 現実的な連結ナノ構造を持つ電極モデルにおける粗視化シミュレーション

(A-2)で得たナノ構造電極系についての情報をもとに現象的なパラメータを抽出し、例えば局所的な容量分布、内部抵抗分布、イオン拡散時定数などで構成される粗視化モデルを構築する。これを現実的な連結ナノ構造を持つ対向電極系に適用し、系全体としての電気容量や自己放電特性・内部抵抗に関わる充放電の時定数といったマクロな性質を解析する。

ここではどのようなパラメータをどのように抽出するかが問題となる。

(C) 走査プローブ顕微鏡 (SPM) を用いた検証実験の提案

ここまでで得た知見を検証するために、液中 AFM や電気化学 STM・ケルビン力顕微鏡といった SPM の実験手法に対して具体的な課題を提案する。探針・試料の両方に現実的なナノ構造電極系を用いるのは困難かもしれないが、電場下での片側電極系における電極近傍の水和構造の観察やその応答性の測定は試みる価値がある。3年目に入る平成25年度頃から、関心を持つ実験グループを（できれば本事業内において）募り実施したい。我々のグループでは「SPM シミュレータ」が JST のプロジェクトとして開発の最終段階を迎えており、これを併用することで実験結果を予測・解析することも考えている。

5. 研究開発の背景・優位性

太陽光発電や風力発電といった電力源は本質的に低炭素かつ無尽蔵であるというメリットがある一方で、エネルギー密度が小さく時間的なムラが大きいというデメリットがある。そのため、電気エネルギーを「地産地消」するにしても送電網に送出するにしても、安価かつ高効率の蓄電デバイスを広く分散配置することが必要になる。

現在、蓄電デバイスとしてはリチウムイオン電池に代表される「化学デバイス」、および電気二重層キャパシタに代表される「物理デバイス」が実用化されているが、エネルギー密度が数十倍高く自然放電も少ない化学デバイスの方が広く普及している。しかし、物理デバイスには (1) 入手の困難な材料が不要、(2) 高速な充放電が可能、(3) 充放電の繰り返しによる劣化が少ない、(4) 発火や爆発の危険性が比較的少ないなどのメリットがあり、エネルギー密度や自然放電の点で改良が進めば理想的な蓄電デバイスになりうる。

電気二重層キャパシタでは電極と電解液の界面近傍のナノメートルスケールの空間に発生する電気二重層にエネルギーの殆どが蓄積されるため、単位面積当たりの界面の蓄電量と単位体積あたりの界面領域をそれぞれ増やすことがエネルギー密度向上の指導原理となる。そのために欠かせない電気二重層の微視的理解は基礎科学分野においてもまだ未開拓な分野であるが、実験的にも理論的にも手の届く範囲になってきており、この先5年間で急速に進展することは間違いない。従って、現時点から電気二重層キャパシタの抱える課題を念頭におくことで、同期間に飛躍的な性能向上に直結する概念や指導原理を獲得することは十分期待できる。一方、界面での電気化学プロセスは科学的な取り扱いが数段困難であり、二次電池の飛躍的改良をタイムスケジュールに乗せるだけの見通しが立たない。

2030年までには二次電池もエネルギー密度 500Wh/kg という目標を達成すべく電極・電解質の最適化が進むであろう。また、燃料電池も分散発電デバイスとして普及期に入っているであろう。しかし、10年という区切りで考えるのであれば、微視的理解を最大限に生かせる電気二重層キャパシタの改良を押し進めることが社会的な要請に応える上で不可欠であると思われる。現在は 10Wh/kg 程度のエネルギー密度であるが、前項までに掲げた取り組みによって電極間距離を最適化して積層すれば、水溶液系（電圧はセルあたり 0.8V 程度）を用いても単純計算で 100 倍以上のエネルギー密度向上が見込める。自己放電を抑制したり低抵抗を維持したりするにはエネルギー密度のある程度の犠牲が避けられないであろうが、得られる応用範囲の広がりにはこれを補ってあまりあるものとなるであろう。

6. マルチスケール性、構造化図における位置づけ

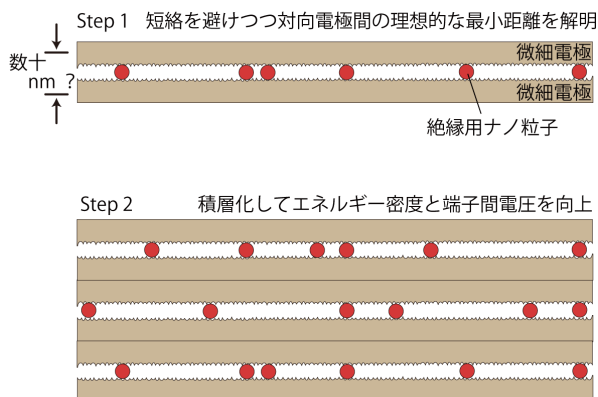
電気二重層を用いた蓄電デバイスの系で起こる現象は階層横断的であることに特徴があり、ナノスケールからメソ・マクロスケールのそれぞれで起こる現象が互いに影響して系全体の性質が規定されるため、本研究は構造化図において、「新原理・理論提案」から「ナノ・

メソスケール構造化・機能化」までの4階層にまたがる位置づけになる。

これに伴って計算科学的手法もマルチスケール対応が必要となり、ナノ空間における電解質水溶液の構造、振る舞いの解明、複雑電極形状における電気二重層の特性シミュレーションなどマイクロな現象の解明を行なう部分と、マイクロ構造を反映するマクロ、バルクスケールにおける系の振る舞いを粗視化された手法によって明らかにする部分とを組み合わせ、全系として最適な電極構造、電解質溶液の提案を行なう。

以上のように階層横断的な理論解析を進めて基礎原理を明らかにすることで、「ナノ構造化電気二重層系」のサイズや微細構造を最適化し、100 nm 程度の厚さの基本構造(ナノセル)が設計できる。「ナノセル」は一組の対向電極を持つ薄片状の安定構造体であり、バルクスケール製品の構造設計すなわちスケールアップは、「ナノセル」を積層化して外部電極で挟み、集団で動作させることで実現する。

どんな素材から電極を生成するのかによって製法は大きく変わるだろう。細孔の分布深さや孔径の制御された高分子凝集体の炭化などによって電極物質を生成するなどのアイデアはあるが、本課題終了後に別課題として実験グループとタイアップすることによって大量合成可能な手法を探りたいと考えている。



7. 研究開発実施の基盤および準備状況

計算機環境の飛躍的な向上に伴って、固液界面系の微視的性質を非経験的分子シミュレーションにより精密に解明する条件が整ってきた。このような計算科学のアプローチによって、従来、経験的かつマクロな知見しかなかった固液界面現象に関して、科学的に基礎づけられ微視的な尺度から研究開発を進めることが可能となりつつある。代表者の研究室においても、昨年度採択された科学研究補助金基盤(A)「ナノ空間における溶液物性と電気化学過程の理論的解明」により、電解質溶液/固体界面の物性とその電気化学的側面の理論研究を進めている。

代表者は固体表面・界面の理論研究を1980年代から今日に至るまで実施しており、固体表面構造と電子状態、化学吸着機構、表面の動的過程などについて開拓的な研究を行ってきた。最近では、液中走査プローブ顕微鏡(液中SPM)の理論やナノ構造の物理についても理論研究の成果を上げている。また分担者赤木は水の水素リレー型解離吸着をはじめ、半導体/水界面のマイクロ物性について多くの実績をあげている。これらの研究においては、固液界面の計算手法である第一原理分子動力学法、大規模古典分子動力学法、3次元RISM法、それらのハイブリッド化やマルチカノニカルサンプリングの導入など、本課題に応用可能な計算法ソフトウェアを整備して運用範囲を広げている。

支援グループであるアドバンストアルゴリズムシステムズ(AA&S)社は、科学的素養と優れたコンピューティング技術を持つ人材を多く有し、「その他特記事項(様式11)」に示すように、設立以来多くの研究受託実績をあげている。代表者(塚田)とは「JST産学イノベーション加速事業: 走査プローブ顕微鏡シミュレータの開発」を通して共同研究を展開しており、本課題提案の基本要素の一つである固液界面の取り扱いについても経験を積んできた。AA&S社は各種プログラムの開発という枠に止まらず、課題項目(B)の粗視化シミュレーションのように科学的な洞察を必要とする研究を展開する能力を有するため、今回「支援グループ」として代表者グループと密な連携を図る体制を構築した。

○ 研究実施項目および概要

・ 研究実施項目

1. 電気二重層における液体のマイクロ構造の解明
2. 多孔質無定形炭素やその他の複雑電極における電気二重層の性質
3. 複雑電極における二重層形成のダイナミクスと電界駆動イオン拡散の解明
4. ナノ構造化電気二重層システムのモデル設定とその解析
5. 構造化電極におけるSPM計測の理論と実験への提言

・ 研究概要

1. 単純な平板電極系について、電界液及びイオン液体界面の基本的な性質を、第一原理計算、分子動力学計算、3次元RISM法など各種の理論計算によって解明する。
2. ナノスケールで複雑な構造をとる電極物質と電解液との界面水和構造を解明し、電気二重層のイオン分布と電気容量を決定する。
3. 無定形炭素電極などの複雑電極におけるイオン拡散を不均一電界分布、マルチスケールの応答、狭いポアラス部へのイオンの拘束などの観点から理論的に解明する。
4. 要素構造である複雑電極系の粗視化モデルを設定し、全系であるヘテロ構造化電極系に適用し、マクロな全電極の性質を理論予測する。
5. 電気二重層界面のマイクロ構造や動的振舞いについての理論を、液中での非接触原子間力顕微鏡(ncAFM)やケルビン力顕微鏡(KPFM)を用いて検証する方法を提案する。

・ 研究開発構想における位置づけ

ナノ構造化電極系で必要とされる基礎理論の具体的課題を設定し、支援グループにおけるソフト開発についての方向性を検討する。全体の研究推進を統括・調整するとともに、現実の蓄電系を作成する次のステップに向けて、実験グループの協力体制を形成する。

○ **研究実施項目および概要**

・ **研究実施項目**

以下の実施により、研究開発グループの研究実施項目に対して、計算科学分野での支援とソフトウェアの開発・改良を行う。

- ① 研究開発グループによる解析方法提案に基づくシミュレータの開発、およびシミュレータの検証作業
- ② 開発したシミュレータ、及び所有のソフトウェアを用いた解析作業

・ **研究概要**

研究開発グループの各実施項目に対する支援を行う。(様式3「研究実施項目」の項を参照)

1) においては、研究開発グループにより提案されたモデルを基にシミュレータを開発する。さらに、それを用い、解析作業を実施すると同時に、シミュレータの検証作業を実施する。

2)、3)、4)、5) においては、所有する各種シミュレータ、及びそれらの改良、または新規のシミュレータ開発を行う。それらにより、第一原理計算、分子動力学計算、3次元RISM法などによる理論計算を実施する。

・ **研究開発構想における位置づけ・必要性**

本支援グループは研究開発構想において、研究開発グループにより提案された解析方法の理論を基にして、シミュレーションソフト開発、解析作業を実施、および結果の解釈の支援を行う位置づけにある。本支援グループは、上記業務を遂行するにあたり必要な能力を備え、および相応の実績を有していることから、研究開発構想の実現のために必要であると考えられる。

論文・著書リスト (研究開発代表者)

○ 主要文献

1. “Tip-Sample Interaction force Mediated by Water Molecules for AFM in Water: Three-Dimensional Reference Interaction Site Model Theory, M.Harada and M.Tsukada, Phys. Rev. **B82**, (2010) 035414
2. * Theoretical Simulation of Noncontact Atomic Force Microscopy in Liquids”, M.Tsukada, N.Watanabe, M.Harada, and K.Tagami, J. Vac. Sci. Techn. **B28** (3) (2010) C4C1-C4C4
3. * “Theoretical Analysis of Cantilever Oscillation for Dynamic AFM in Liquids”, M.Tsukada and N.Watanabe, Jpn.J.Appl.Phys, **48** (2009) 035001-1~6.
4. “Diffusion Processes in Single-Atom Electro-migration along a Gold Chain: First-Principles Calculations, M.Araidai and M.Tsukada, Phys. Rev. **B80** (2009) 045417
5. “Theoretical Study of Crystal Structures and Energy Bands of Polyacene and Pentacene Derivatives”, Y.Ohtsuka and *M.Tsukada, J. Phys. Soc. Jpn., **78** (2009) 024713-1~11
6. * “Theory of Dissipative Electron Transfer of a Molecule at the Interface”, M. Tsukada and K. Mitsutake, J. Phys. Soc. Jpn., **78** (2009) 084701-1~11
7. * 「走査プローブ顕微鏡による表面・界面の理論研究」塚田捷、田上勝規、光武邦寛、表面科学 **31**, (2009) 66
8. “Theoretical Simulations of Non-Contact Atomic Force Microscopy of 5-(4-methylthiophenyl)-porphyrin Molecule on Graphene Sheet”, M.Harada and M.Tsukada, Phys. Rev.B, **77** (2008) 205435.
9. “Simulated non-contact AFM images of an alcohol molecule in an alkanethiol self-assembled monolayer”, K.Tagami and M.Tsukada, Nanotechnology **18** (2007) 084005
10. * “Theoretical Simulations of Scanning Probe Microscopy for Organic and Inorganic Materials”, *M.Tsukada, K.Tagami, Q.Gao and N.Watanabe, Current Nanoscience **3** (2007) 57-62
11. 「Si(001)表面上の水のプロトンリレー型解離吸着」赤木和人、塚田捷 表面科学 **21** (2000) 39
12. Interaction of H₂O Clusters with Hydrogen-Terminated and Clean Si(001) Surfaces, K.Akagi and M.Tsukada, Thin Solid Films, **433-435** (1999) 910
13. Density Functional Study of Liquid Methanol, E.Tsuchida, Y.Kanada and M.Tsukada, Chem. Phys. Lett., **311** (1999) 236

○ 参考文献

1. Theoretical Calculations of Electron Transport in Molecular Junction: Inflection Behavior in Fowler-Nordheim Plot and Its Origin, M.Araidai and *M.Tsukada, Phys. Rev. **B81** (2010) 235114
2. * 「分子ナノデバイス新機能の理論的予言」、塚田捷、田上勝規、光武邦寛、機能材料、**28** (2008) 71
3. * 「ナノ構造および物性の計算機シミュレーション」塚田捷 共立出版, ナノテクのための工学入門、表面科学会編、(2007), 213
4. “First-Principles Calculations of Quantum Transport in Single Molecule”, N.Kobayashi, T.Ozaki, K.Tagami, M.Tsukada and K.Hirose, Jpn. J. Appl. Phys. **45** 3B (2006) 2151-2153