

令和 2 年 6 月 29 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K17970

研究課題名（和文）高容量・長寿命リチウム-酸素交換型新規負極材料の創製

研究課題名（英文）Conversion Anode Materials with High Capacity and Long Cycle Life

研究代表者

岩間 悦郎 (Iwama, Etsuro)

東京農工大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：90726423

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：従来では不可逆と考えられていた遷移金属酸化物のコンバージョン反応（リチウム-酸素交換反応）の可逆化に成功した新規リチウムイオン電池負極材料の反応メカニズム解析を行った。金属酸化物SnO<sub>2</sub>およびMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>をモデル材料とし、5-10nm程度の金属酸化物を中空構造炭素材料中に完全内包担持することが、コンバージョン反応の可逆に大きく寄与することが明らかとなった。EXAFS解析より、充放電過程におけるSn-OないしMn-O結合の消失・再生が可逆的に起こる事を確認した。さらに、内包構造なしに長期サイクルを可能とする新規遷移金属化合物としてLi<sub>3</sub>V<sub>04</sub>に着目し、複合体合成と反応メカニズム解析を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来は可逆化が困難であった遷移金属酸化物のコンバージョン反応（リチウム-酸素交換型反応）の長期充放電サイクルを達成したこと、これを達成するために重要な要素を明らかとしたことで、電池の高容量化への寄与、ひいては低CO<sub>2</sub>環境社会の構築への貢献が期待される。

研究成果の概要（英文）：This study was mainly focused on an elucidation of reaction mechanism for conversion-type anode materials which enables anomalous long cycles. Using SnO<sub>2</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as model materials, the complete encapsulation of 5-10 nm metal oxides nanoparticles is the essential factor to attain the reversible conversion reaction. in situ EXAFS analysis confirmed that disappearance and reappearance of Sn-O or Mn-O bonding during charge-discharge process occurred reversibly. Furthermore, Li<sub>3</sub>V<sub>04</sub> and its reaction mechanism were studied as another model material which enables long cycle life without any encapsulation.

研究分野：電気化学、材料科学

キーワード：リチウムイオン電池負極 長寿命 リチウム-酸素交換反応 金属-酸素結合制御

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19(共通)

### 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池の負極材料である黒鉛系炭素(理論容量  $372 \text{ mAh g}^{-1}$ )の代替材料として、高い理論容量( $700\text{--}1500 \text{ mAh g}^{-1}$ )を持ち、体積膨張率が比較的小さく、卑な反応電位を持ったコンバージョン反応(リチウム-酸素交換反応;  $\text{M}_x\text{O}_y + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{xM} + \text{yLi}_2\text{O}$ ,  $\text{M} = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mo}$ , および  $\text{Sn}$ )を伴う遷移金属酸化物が現在注目されている。しかしながら、この反応は熱力学的に安定な酸化リチウム( $\text{Li}_2\text{O}$ )の生成を伴い、これが高抵抗成分として存在するため、可逆化には難があるとされてきた。(可逆な合金化反応及びコンバージョン反応を併せ持つ  $\text{SnO}_2$  の例)。可逆性を向上させる手法として、金属酸化物粒子のナノ粒子化や、導電性付与を目的とした導電性カーボンとの複合化等が従来報告されているが、その充放電寿命特性は、例えば  $\text{SnO}_2$  では 500 サイクル以下、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  では 100 サイクル以下に留まっている。これはナノ粒子同士の凝集、金属酸化物粒子-炭素間の不十分な接合等が要因と考えられる。これに対し申請者等は、独自開発した超遠心ナノハイブリッド処理により電池材料とカーボンのナノ複合体を作製し、リチウムイオン電池用電極材料として優れた電池特性を報告していた。例えば  $\text{SnO}_2$  と中空構造を持つナノカーボンであるケッチエンブラック(KB)の複合体の場合、 $1400 \text{ mAh g}^{-1}$  という高容量( $\text{SnO}_2$  の理論容量 =  $1480 \text{ mAh g}^{-1}$ )かつ 1200 サイクル という稀に見る長寿命特性を得ている。 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{KB}$  の場合、 $2000 \text{ mAh g}^{-1}$  という  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  の理論容量( $987 \text{ mAh g}^{-1}$ )を超えた値で 350 サイクル以上安定で充放電を得た。こうした特異的な値が出る要因として、従来は不可逆と考えられていたコンバージョン反応の可逆化、加えて電解液の可逆な分解・生成などコンバージョン以外の反応、すなわち、 $\text{Li}$ ,  $\text{M}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{C}$  が複雑に絡み合った反応メカニズムが予想された。一方で、その詳細なメカニズムは未解明のままであった。またナノ複合材料にも、担持媒体であるカーボンを多量(50wt.%以上)に必要とする等の問題があり、性能向上の余地が存在した。

### 2. 研究の目的

従来では不可逆と考えられていた遷移金属酸化物のコンバージョン反応(リチウム-酸素交換反応)の可逆化に成功した新規リチウムイオン電池負極材料の反応メカニズム解析を目的としている。これは酸化錫( $\text{SnO}_2$ )や酸化マンガン( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ )を、申請者等の独自基盤技術メカノケミカル・超遠心ナノハイブリッド処理により導電性ナノ炭素材料との複合材料であり、現行負極材料である黒鉛の2倍以上( $700\text{--}1500 \text{ mAh g}^{-1}$ )の理論容量と、既存研究では例を見ない充放電寿命特性(1000 サイクル以上)を有する物である。この新規物質に対する詳細な *in-situ*(その場)測定を駆使する事で、その特異な可逆化メカニズムを明らかとし、形態・空間制御された新たな大容量ナノ複合蓄電(リチウム)負極材料の創製へ繋げる。

### 3. 研究の方法

本研究では、まず超遠心力処理  $\text{SnO}_2/\text{KB}$  及び  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{KB}$  の反応メカニズム解明を目的として、各種複合比を変化させて調製した  $\text{SnO}_2/\text{KB}$  および  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{KB}$  の一次構造・粒子サイズ・分散状態、結晶化具合、炭素への担持形態を High-resolution 透過型顕微鏡による観察を中心に、種々の解析を行った。各電位や反応電荷量ごとの詳細な価数変化、および金属種に対する酸素の配位数変化を明らかにするために、*in situ* X線吸収微細構造(XAFS)測定から詳細に解析を行った。各電位ごとの複合体の表面形態変化や電解液分解によって形成される皮膜の組成変化・厚み変化を追うために XPS 測定および HRTEM 観察を行った。溶媒として使用する炭酸カーボネート由来の皮膜( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、電解質塩として使用するフッ化無機リチウム塩由来の皮膜( $\text{LiF}$ )、そして  $\text{Li}_2\text{O}$  のそれぞれの生成電位と、複合体の反応過程のモデルを構築を行った。さらに、反応時の金属-酸素結合間をより制御することで、内包構造なしに長期サイクルを可能とする新規遷移金属酸化物の探索を行い、 $\text{Li}_3\text{VO}_4$  をモデル化合物として選択し、多層カーボンナノチューブ(以下 MWCNT)複合体の合成ならびに反応メカニズム解析を行った。

### 4. 研究成果

#### 1)超遠心力処理 $\text{SnO}_2/\text{KB}$ 及び $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{KB}$ の反応メカニズム解明

これまでに可逆化に成功した遷移金属酸化物(MO)の内、二酸化錫( $\text{SnO}_2$ )および四酸化マンガン( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ )に着目、各々を中空型構造のナノカーボン(ケッチエンブラック、以下 KB)中に複合化した物をモデル材料として、物性評価・電気化学評価を行った。MO/KB 重量比率 50/50 の複合体の High resolution 透過型顕微鏡(HRTEM)観察より、 $\text{SnO}_2$  の場合は直径 2-4nm のナノ粒子が、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  の場合は直径 5-20 nm のナノ粒子が、それぞれ高分散に KB 中空構造内に担持されている事を確認された。合成したモデル材料を電極化し、*in situ* X線吸収微細構造(XAFS)測定を行い、遷移金属イオンの価数評価を確認した。 $\text{SnO}_2/\text{KB}$ (50/50)では  $\text{Sn}^{+4.0}$  から  $\text{Sn}^{-4.3}$  の間、 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{KB}$ (50/50)では ( $\text{Mn}^{+2.66}$ ) から ( $\text{Mn}^{+0.1}$ ) の間で可逆に変化している事が分かった。さらに直径 100nm の市販品  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (バルク  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ )を用い、導電補助剤不使用の電極を作製し、同様の評価を行った。*in situ* XAFS 測定よりバルク  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  の Mn の価数は還元反応により Mn(0)までは減少する事、一方で、反応は不可逆である事(逆反応である酸化反応がほぼ発現しない)を確認した。一方、HRTEM 観察より、還元反応の進行につれ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  結晶内部に歪みが生じて結晶がナノグレインに分解し、Mn と  $\text{Li}_2\text{O}$  への還元分解が進行する事が分かった。また結晶表面は分厚い SEI に覆われ、Mn ナノ

グレインが絶縁性である  $\text{SEI}$  と  $\text{Li}_2\text{O}$  内に埋もれており、これがバルク  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  の不可逆性の要因である事を突き止めた(図 1)。

次に  $\text{SnO}_2$ /ケッチエンブラック(KB) および  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ /KB の組成比を変化させ、複合体の形態・分散状態を変化させることで、コンバージョン反応の可逆化(長期サイクル化)に必要な条件を見出した。 $\text{SnO}_2$ /KB では  $\text{SnO}_2$  の割合を 50-75wt%(複合体中含有 KB は 25-50wt%)、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ /KB では  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  の割合を 50-70% (複合体中含有 KB は 30-50wt%) と変化させた複合体を

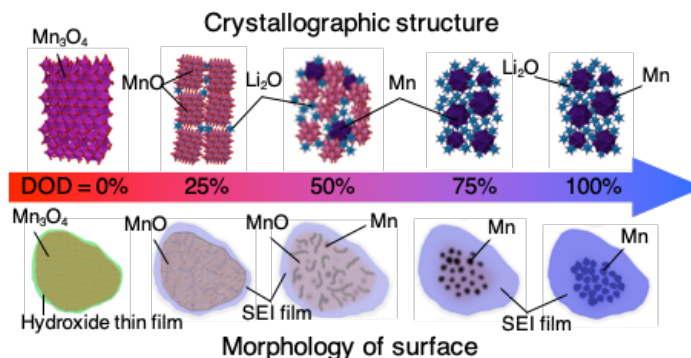


図 1.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  の反応メカニズムモデル図

合成し、電気化学測定(主に長期充放電サイクル試験)を行い評価を行った(図 2)。結果、初期 60 サイクル程度の充放電試験において、KB50wt% および 40wt% のサンプル(図 2a, b)では劣化は確認されなかったが、KB30wt% サンプル(図 2c)の比較では、KB30wt% サンプルが 30 サイクル程度での劣化を確認した。KB40wt% のサンプルすなわち、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ /KB (60/40) は、約 500 サイクルで 90% 以上の初期容量維持率を維持した。 $\text{SnO}_2$ /KB でも同様の結果を確認しており、結果として、長期サイクルを実現するためには、 $\text{SnO}_2$  では 50wt% 以上、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  では 40wt% 以上の KB を含有する必要がある事が明らかとなった。各々の複合体の HRTEM 観察より、長期サイクルが保たれた複合体組成では、全て 5-10 nm 以下の結晶が KB 内に内包担持されているか外表面に存在する場合も凝集せず高分散状態であった(図 2a, b)。一方、含有 KB 量が一定割合以下となると、特に KB 外表面に凝集担持する事が確認された(図 2c)。これより、コンバージョン反応の可逆性を担保するためには、ナノ粒子の導電性カーボンによる完全内包が効果的であるが、外表面部に高分散担持する事も有効である事が確認された。また、*in situ* XAFS 測定より、充放電過程における Sn-O ないし Mn-O 結合の消失・再生が可逆的に起こる事を確認した(図 3:

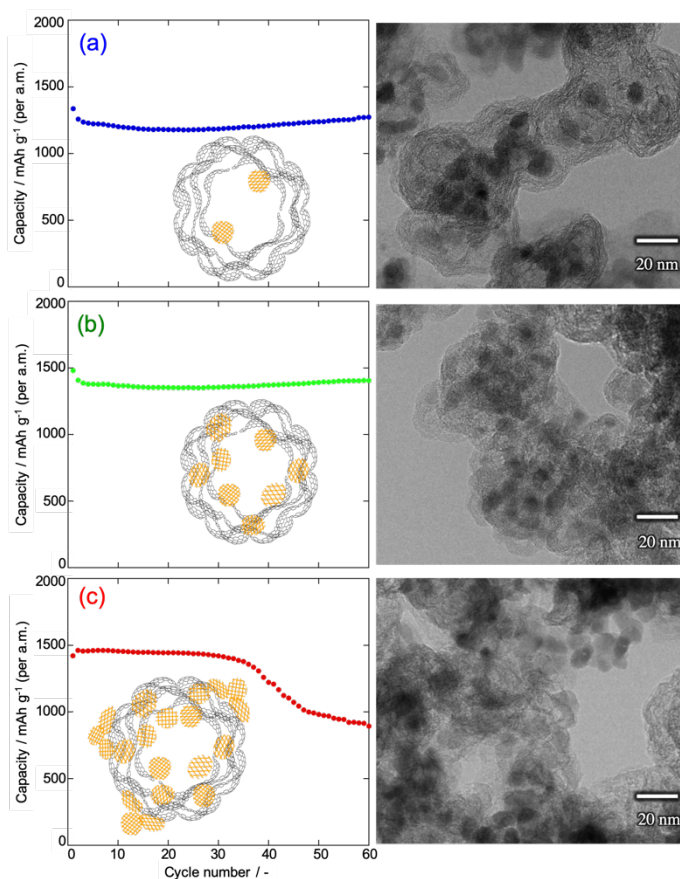


図 2.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ /KB の組成比 (a) 50/50, (b) 60/40, (c) 70/30 とその充放電サイクル特性。

$\text{SnO}_2$ /KB *in situ* EXAFS スペクトル)。XPS 測定および HRTEM 測定より、コンバージョン反応の進行とともに金属酸化物より離脱した酸素が Li と結合し、 $\text{Li}_2\text{O}$  を形成している事が示唆され、 $\text{Li}_2\text{O}$  を主体とする SEI 成分が金属種を覆う事で絶縁化に繋がりサイクル特性の劣化に繋がる事が分かり、先に述べた導電性カーボン中への内包構造および外表面への高分散担持による導電性確保の重要性を改めて確認する事に成功した。

## 2)内包構造なしに長期充放電サイクル可能な新規遷移金属化合物の探索

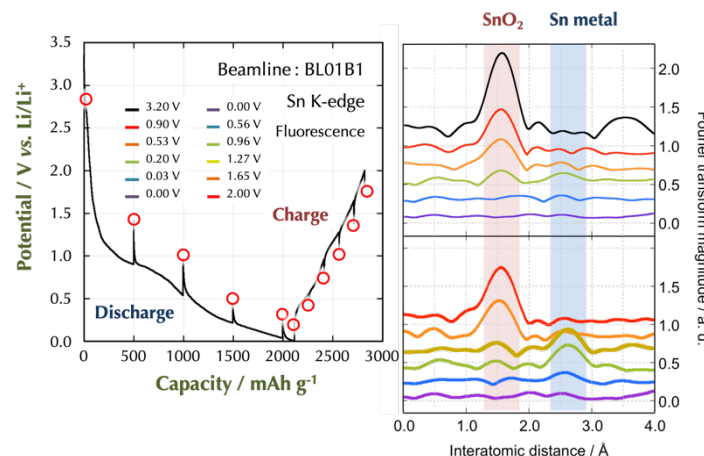


図 3. 充放電中の *in situ* EXAFS スペクトル ( $\text{SnO}_2$ /KB)

さらに反応時の金属-酸素結合間をより制御することで、内包構造なしに長期サイクルを可能とする新規遷移金属化合物の探索を行った。具体的には、 $\text{Li}_3\text{VO}_4$  (LVO, 理論容量 =  $394 \text{ mAh g}^{-1}$ ) をモデル化合物として選択し、多層カーボンナノチューブ (以下 MWCNT) 複合体の合成・ならびに反応メカニズム解析を行った。まずは MWCNT 20-40 wt% を含有した、 $\text{Li}_3\text{VO}_4$  ナノ粒子 (10-50 nm) が高分散担持したナノ複合体化合物の合成を行った。複合体の HRTEM 観察図 (図 4a, b) から、MWCNT 中に高分散担持された LVO ナノ粒子は、直径 50 nm 以下の粒子径を有しており、LVO の典型的な格子縞 ((010) および (002) 面) をはっきりと示す高結晶性のナノ粒子であることを確認した。

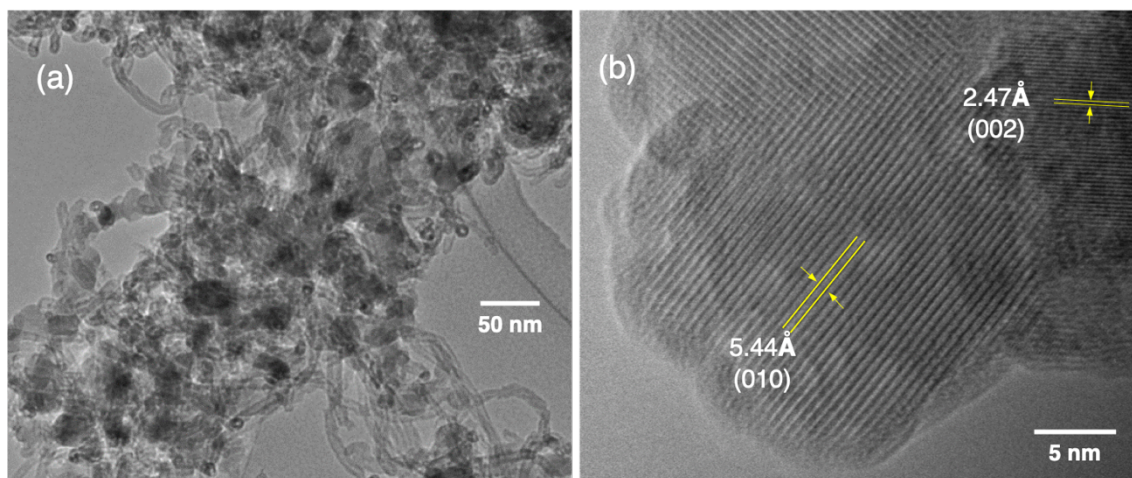


図 4a, b.  $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{MWCNT}$  40 wt% の HRTEM 観察図.

電位範囲 0.1-2.5 V における充放電試験では、複合体当たり  $330 \text{ mAh g}^{-1}$  という高い可逆容量を示しており、さらに  $20 \text{ A g}^{-1}$  においても容量維持率 50% 以上 ( $0.1 \text{ A g}^{-1}$  との比較) という高い出力特性が確認された。この  $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{MWCNT}$  は、ナノ粒子が内包されず外部に露出した複合形態を取っているにも関わらず、1000 サイクル以上の長期サイクルにおいて 95% 以上の容量維持率を保つことに成功した (図 5)。

一方で、LVO 自体は当時新規の化合物であり、LVO 中への Li 脱挿入メカニズムは全くの未知の領域であったため、*in situ* 測定を中心とした詳細な充放電解析を行った。*in situ* XANES 解析より  $\text{V}^{3+}$  と  $\text{V}^{5+}$  間で可逆な価数変化が起こること、また *in situ* EXAFS 解析より、充放電に伴う金属 (V)-酸素 (O) 結合間の変化が 1-2 Å 間でも可逆的に変化することを確認し、長期サイクルにおける金属-酸素結合間制御の重要性が示された。さら

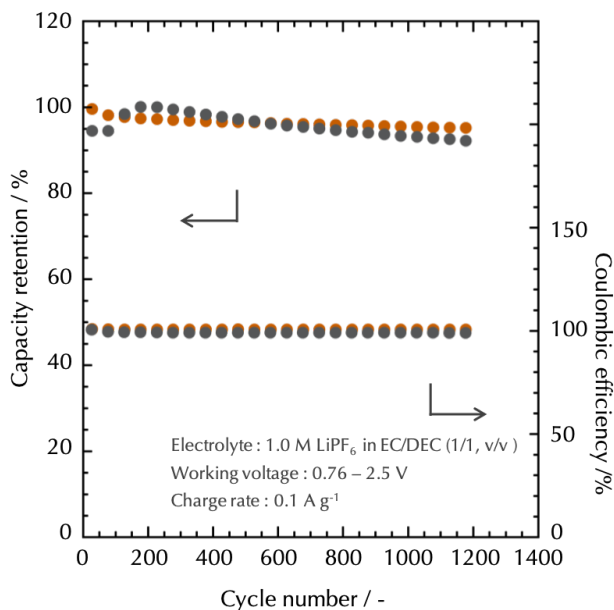


図 5.  $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{MWCNT}$  40 wt% の充放電サイクル特性

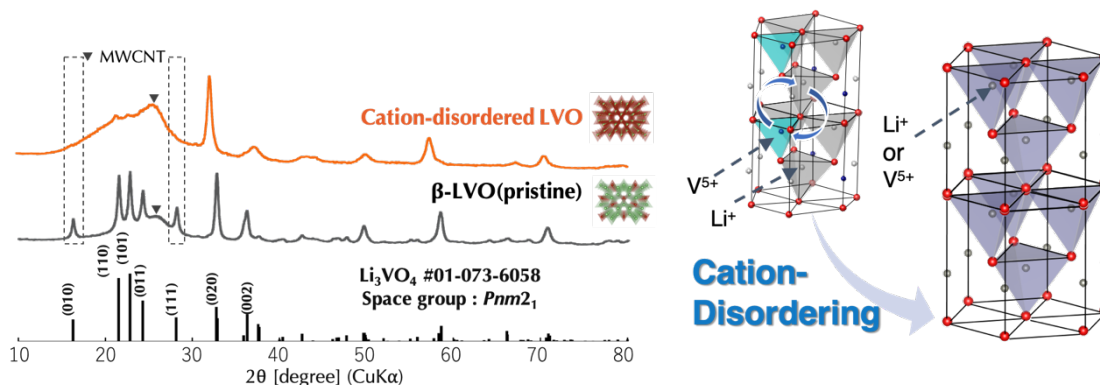


図 6. Cation-disordered  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  の *ex-situ* XRD パターン (pristine = cation-ordered).  
に、*ex situ* / *in situ* XRD 解析 (図 6) より、初期充放電過程において化合物中のカチオン ( $\text{Li}^+$  や  $\text{V}^{5+}$ )

が乱雑配列するカチオン・ディスオーダー（カチオン無秩序構造）に変化し、この構造によって可逆的にLiを脱挿入可能となる反応機構を明らかとした。

一方で、電気化学的な制御には様々な工程（電極化・セル組み立て・充放電）が必要不可欠であり、非常に煩雑な手法を必要であった。そこで、LVO粉末の状態での活性化処理を行う活性化LVOの直接合成に着手した。具体的には、あらかじめ固相で合成したLVOに対し、遊星ボールミルを用いて粉砕することで活性化（メカニカル活性化）させることを試みた。ボールミル処理時間に応じて、徐々にXRDパターンが変化していき、36時間後の粉砕処理サンプルでは、電気化学処理で得られたサンプルに近いXRDパターンへ変化したことが確認できた（図7）。また、V K-edgeのXAFS測定結果からXANES領域のピークのプロード化が確認され、V原子が様々なエネルギー準位を持つようになっていることがわかった。これより、メカニカル処理によって、電気化学処理と同様にLVO結晶中のカチオン配列を無秩序化（cation-disorder化）したcation-disordered LVOを「直接合成」することに成功した。また、電極化にあたり、加えるカーボン量も20wt%以下に抑えた安定な充放電にも成功した。課題申請当初の化合物（ナノカーボン内包型構造）は50wt%以上のカーボン使用を前提としており、カーボン使用量の削減により、体積あたりの電極実容量や電極塗工面の向上にも繋がった。

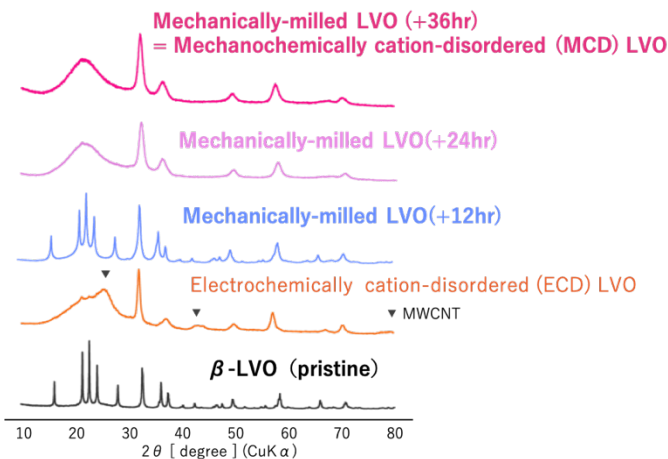


図7.  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ 粉末のメカノケミカル処理によるcation-disorder化(XRDパターン変化)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 6件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Rozier Patrick, Iwama Etsuro, Nishio Nagare, Baba Kazuhisa, Matsumura Keisuke, Kisu Kazuaki, Miyamoto Junichi, Naoi Wako, Oriyasa Yuki, Simon Patrice, Naoi Katsuhiko	4. 巻 30
2. 論文標題 Cation-Disordered Li <sub>3</sub> V <sub>0</sub> O <sub>4</sub> : Reversible Li Insertion/Deinsertion Mechanism for Quasi Li-Rich Layered Li <sub>1+x</sub> [V <sub>1/2</sub> Li <sub>1/2</sub> ] <sub>2</sub> (x = 0.21)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 4926 ~ 4934
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.8b00721	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Kisu Kazuaki, Aoyagi Shintaro, Nagatomo Haruka, Iwama Etsuro, Reid McMahon Thomas Homer, Naoi Wako, Naoi Katsuhiko	4. 巻 396
2. 論文標題 Internal resistance mapping preparation to optimize electrode thickness and density using symmetric cell for high-performance lithium-ion batteries and capacitors	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 207 ~ 212
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2018.05.083	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Iwama Etsuro, Ueda Tsukasa, Ishihara Yoko, Ohshima Kenji, Naoi Wako, Reid McMahon Thomas Homer, Naoi Katsuhiko	4. 巻 301
2. 論文標題 High-voltage operation of Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> /AC hybrid supercapacitor cell in carbonate and sulfone electrolytes: Gas generation and its characterization	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 312 ~ 318
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2019.01.088	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Iwama Etsuro, Simon Patrice, Naoi Katsuhiko	4. 巻 6
2. 論文標題 Ultracentrifugation: An effective novel route to ultrafast nanomaterials for hybrid supercapacitors	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Current Opinion in Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 120 ~ 126
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.coelec.2017.10.011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Katsuhiko Naoi, Takayuki Kurita, Masayuki Abe, Takumi Furuhashi, Yuta Abe, Keita Okazaki, Junichi Miyamoto, Etsuro Iwama, Shintaro Aoyagi, Wako Naoi, and Patrice Simon	4. 巻 28
2. 論文標題 Ultrafast Nanocrystalline-TiO <sub>2</sub> (B)/Carbon Nanotube Hyperdispersion Prepared via Combined Ultracentrifugation and Hydrothermal Treatments for Hybrid Supercapacitors	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Advanced Materilas	6. 最初と最後の頁 6751-6757
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.201600798	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Etsuro Iwama, Nozomi Kawabata, Nagare Nishio, Kazuaki Kisu, Juichi Miyamoto, Wako Naoi, Patrick Rozier, Patrice Simon, Katsuhiko Naoi	4. 巻 10
2. 論文標題 Enhanced Electrochemical Performance of Ultracentrifugation-Derived nc-Li <sub>3</sub> V <sub>0.4</sub> /MWCNT Composites for Hybrid Supercapacitors	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 5398-5404
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.6b01617	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Orikasa Yuki, Kisu Kazuaki, Iwama Etsuro, Naoi Wako, Yamaguchi Yusuke, Yamaguchi Yoshitomo, Okita Naohisa, Ohara Koji, Munesada Toshiyuki, Hattori Masashi, Yamamoto Kentaro, Rozier Patrick, Simon Patrice, Naoi Katsuhiko	4. 巻 32
2. 論文標題 Noncrystalline Nanocomposites as a Remedy for the Low Diffusivity of Multivalent Ions in Battery Cathodes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 1011 ~ 1021
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.9b03665	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 OKITA Naohisa, IWAMA Etsuro, TATSUMI Satoyuki, V? Trang Nguy?n H?ng, NAOI Wako, REID McMahon Thomas Homer, NAOI Katsuhiko	4. 巻 87
2. 論文標題 Prolonged Cycle Life for Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> /[Li <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /Multiwalled Carbon Nanotubes] Full Cell Configuration via Electrochemical Preconditioning	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 148 ~ 155
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.18-00095	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計28件(うち招待講演 4件/うち国際学会 8件)

1. 発表者名 E. Iwama, K. Naoi
2. 発表標題 Hybrid Supercapacitors and their Future Outlook
3. 学会等名 2018 MRS SPRING MEETING & EXHIBIT (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 近岡 優・白根朋英・奥野雄太・上田 司・岩間悦郎・直井和子・直井勝彦
2. 発表標題 PGSE-NMRを用いたハイブリッドキャパシタ用デュアルカチオン電解液のイオン輸送挙動解析
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奥野雄太・白根朋英・近岡 優・上田 司・岩間悦郎・直井和子・直井勝彦
2. 発表標題 デュアルカチオン電解液によるLi4Ti5O12負極ハイブリッドキャパシタの高電圧化に向けたガス発生の抑制
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 工藤安未・秋山大智・青柳真太郎・岩間悦郎・宮本淳一・直井和子・直井勝彦
2. 発表標題 遷移金属酸硫化物Y2Ti2O5S2のハイブリッドキャパシタ負極材料としての電気化学特性評価
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 松村圭祐・馬場一久・岩間悦郎・直井和子・直井勝彦
2. 発表標題 メカノケミカル法を用いたCation-Disordered Li3V04の合成と負極特性評価
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩間 悦郎、馬場 和久、松村 圭祐、高木 健太、植田 雄大、折笠 有基、ロジエ パトリック、シモン パトリース、直井 和子、直井 勝彦
2. 発表標題 Cation-Disordered Li3V04 パナジン酸リチウム負極の充放電メカニズム解析
3. 学会等名 第59回電池討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 白根 朋英、奥野 雄太、近岡 優、上田 司、 岩間 悦郎、直井 和子、直井勝彦
2. 発表標題 デュアルカチオン電解液による Li4Ti5O12/活性炭系ハイブリッドキャパシタの劣化抑制
3. 学会等名 第59回電池討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 秋山 大智、工藤 安未、青山 達郎、青柳 真太郎、岩間 悦郎、宮本 淳一、直井 和子、直井 勝彦
2. 発表標題 ハイブリッドキャパシタ用負極材料 Y2Ti2O5S2 の電気化学特性
3. 学会等名 第59回電池討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩間 悦郎、秋山 大智、工藤 安未、青山 達郎、青柳 真太郎、宮本 淳一、直井 和子、直井 勝彦
2. 発表標題 ハイブリッドキャパシタ負極材料Y2Ti2O5S2 の容量劣化メカニズムとその制御
3. 学会等名 2019電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 近岡 優・奥野雄太・上田 司・岩間悦郎・直井和子・直井勝彦
2. 発表標題 ハイブリッドキャパシタ用デュアルカチオン電解液による Li4Ti5O12負極反応の物質輸送パラメータ解析
3. 学会等名 2019電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松村圭祐・馬場一久・高木健太・岩間悦郎・直井和子・直井勝彦
2. 発表標題 メカノケミカル法を用いたCation-Disordered構造を有する Li3V04負極の合成と高速充放電反応の実現
3. 学会等名 2019電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩間悦郎
2. 発表標題 Li-Insertion/Deinsertion Mechanism for Ultracentrifugation-Derived Li3V04
3. 学会等名 第58回電池討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 馬場一久
2. 発表標題 ハイブリットキャパシタ負極材料バナジン酸リチウムノカーボンナノ複合体の充放電メカニズム
3. 学会等名 第58回電池討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 江川 慶彦
2. 発表標題 ナノ結晶TiO <sub>2</sub> (B)におけるハイブリットキャパシタの負極特性向上メカニズム
3. 学会等名 第58回電池討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 秋山大智
2. 発表標題 遷移金属酸硫化物Y <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> のハイブリッドキャパシタ負極特性
3. 学会等名 第58回電池討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岩間悦郎
2. 発表標題 Li <sub>3</sub> V <sub>0</sub> O <sub>4</sub> のリチウム脱挿入メカニズムとハイブリッドキャパシタ負極特性
3. 学会等名 電気化学会第85回大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岡崎敬太, 阿部佑太, 江川慶彦, 青柳真太郎, 宮本淳一, 岩間悦郎, 直井和子, 直井勝彦
2. 発表標題 超遠心ナノハイブリッド技術を用いたナノ結晶TiO <sub>2</sub> (B)の電気化学特性
3. 学会等名 第57回電池討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 西尾 流, 馬場一久, 川端 望, 岩間悦郎, 直井和子, 直井勝彦
2. 発表標題 リチウムイオン電池負極材料 パナジウム酸リチウム/カーボン複合体の充放電機構解析
3. 学会等名 第57回電池討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Etsuro Iwama, Takumi Furuhashi, Yuta Abe, Keita Okazaki, Shintaro Aoyagi, Junichi Miyamoto, Patrick Rozier, Patrice Siomon, Wako Naoi, and Katsuhiko Naoi
2. 発表標題 Ultrafast TiO <sub>2</sub> (B)/Carbon Composites for Negative Electrode of Asymmetric Capacitor
3. 学会等名 5th International Conference on Advanced Capacitors (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Etsuro Iwama, Nozomi Kawabata, Nagare Nishio, Kazuhisa Baba, Kazuaki Kisu, Junichi Miyamoto, Wako Naoi, Patrick Rozier, Patrice Simon, and Katsuhiko Naoi
2. 発表標題 High Power Lithium Vanadate/Carbon Composites For the Hybrid Supercapacitors Application
3. 学会等名 PRIME2016/ECS230th Meeting (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Keisuke Matsumura, Kazuhisa Baba, Kenta Takagi, Etsuro Iwama, Wako Naoi, Yuki Oriksa, Patrick Rozier, Patrice Simon, Katsuhiko Naoi
2. 発表標題 Mechanochemical synthesis of high capacity and ultrafast anode material; cation-disordered Li3V04
3. 学会等名 International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Etsuro Iwama, Keisuke Matsumura, Kenta Takagi, Wako Naoi, Yuki Oriksa, Patrick Rozier, Patrice Simon, Katsuhiko Naoi
2. 発表標題 Cation-Disordered Li3V04 as a Negative Electrode for Hybrid Capacitors
3. 学会等名 International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Etsuro Iwama, Keisuke Matsumura, Kenta Takagi, Wako Naoi, Yuki Oriksa, Patrick Rozier, Patrice Simon, Katsuhiko Naoi
2. 発表標題 Cation-Disordered Li3V04 : Transformation from Battery to Pseudocapacitive Materials
3. 学会等名 6th International Conference on Advanced Capacitors (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keisuke Matsumura, Kenta Takagi, Etsuro Iwama, Wako Naoi, Yuki Oriksa, Patrick Rozier, Patrice Simon, Katsuhiko Naoi
2. 発表標題 Crystallographic approaches to enhance kinetics of Li3V04 as a pseudocapacitive negative electrode
3. 学会等名 6th International Conference on Advanced Capacitors (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高木健太、松村圭祐、岩間悦郎、直井和子、直井勝彦
2. 発表標題 Si-dopingにより常温安定化した $-Li_3V_2O_4$ のリチウムイオン二次電池負極特性評価
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩間 悦郎, 松村 圭祐, 高木 健太, 折笠 有基, Patrick Rozier, Patrice Simon, 直井 和子, 直井 勝彦
2. 発表標題 メカノケミカル法を用いたカチオンディスオーダー型バナジウム酸リチウムの合成と負極特性評価
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松村 圭祐, 高木 健太, 岩間 悦郎, 直井 和子, 直井 勝彦
2. 発表標題 高速Li+拡散を可能とするSi <sup>4+</sup> 置換型バナジウム酸リチウム $Li_{3+x}V_1-xSi_xO_4$ の負極特性評価
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松村 圭祐, 高木 健太, 瀧澤 樹, 椎名 猛, 岩間 悦郎, 直井 和子, 直井 勝彦
2. 発表標題 キャパシタ級の高速反応に向けたSi置換型バナジウム酸リチウムのLi+拡散性向上アプローチ
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----