

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20360430

研究課題名（和文） ガンマ酸化鉄（III）／炭素複合体の電気化学的特性及び高速充放電電極への適用

研究課題名（英文） Electrochemical property of composite of gamma-ferric oxide and carbon as rapidly dischargeable and chargeable batteries.

研究代表者

日比野 光宏 (HIBINO MITSUHIRO)

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号：20270910

研究成果の概要（和文）：リチウムイオン電池正極として、電流密度  $10 \text{ A g}^{-1}$  の高負荷作動時においても  $125 \text{ mA h g}^{-1}$  という高い容量を示す  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  とケッチェンブラックの複合体電極を作製することができた。交流インピーダンス解析から、複合体の示した全容量のうち、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のファラデー反応による容量と、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  およびケッチェンブラックの非ファラデー反応による容量（電気二重層容量）との寄与を分離することができた。同時に、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子中でのリチウムの化学拡散係数が決定できた。また、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の高速電気化学反応特性を生かすことで、電気化学キャパシタ電極の疑似容量物質として利用可能となることを実証した。

研究成果の概要（英文）：A composite of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and ketjenblack was successfully fabricated to exhibit  $125 \text{ mA h g}^{-1}$  of specific capacity in rapidly discharging and charging at the current density of  $10 \text{ A g}^{-1}$ . From ac-impedance measurements the contribution of a faradaic reaction and a non-faradaic reaction, which forms electric double layer, to observed total capacity was separately estimated. At the same time, chemical diffusion coefficient of lithium in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  was also determined. Furthermore,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  was found to serve as an active material originating pseudo-capacitance for a cathode of electrochemical capacitors.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	11,200,000	3,360,000	14,560,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：固体電気化学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：リチウムイオン電池、正極材料、高速充放電、酸化鉄、複合体電極、水溶液法、電気化学キャパシタ

## 1. 研究開始当初の背景

電気自動車の加速用補助電源や分散型発電の負荷変動対策のため、高出力かつ高エネルギーの電池が望まれている。本研究の申請時点で高出力用途に使用されていた電気二重層キャパシタは、エネルギー密度不足のため僅かな放電量での使用に限られて

おり、原理的に高エネルギー密度化が期待できない状況であった。米国エネルギー省が掲げていた高速充放電デバイスへの要求性能は出力密度  $1.7\sim 3.1 \text{ kW kg}^{-1}$ 、エネルギー密度  $14\sim 21 \text{ Wh kg}^{-1}$  であった。一方、当時のリチウムイオン二次電池の典型的な値は、出力密度は  $0.2 \text{ kW kg}^{-1}$ 、エネルギー密

度は約  $50 \text{ Wh kg}^{-1}$  程であったことから、上記の要求出力密度の達成に向けて、エネルギー密度は半分程度まで下がっても許される状況であり、高出力（高速充放電）デバイスの実現に対して、リチウムイオン二次電池方式が効果的なアプローチと考えられていた。遡ること 10 年ほど前の時点で既に、高速充放電デバイス実現に対する二次電池方式への期待について 1999 年に米国の Smyrl らが酸化バナジウムゲルの研究で強調していた。同時期に日本でも工藤（東大名誉教授）らがスーパーキャパシタ研究を行い、酸化バナジウムゲル電極を用いたリチウムイオン電池を作製し、出力密度およびエネルギー密度の初期特性として、それぞれ  $5.2 \text{ kW kg}^{-1}$ 、 $16 \text{ Wh kg}^{-1}$  という結果を得ていた。しかし、電極の劣化が激しく実用化は困難であった。本研究者は当時工藤研究室の助手であり電極材料を開発した。以降、米国や特に中国で活物質微細化あるいはナノチューブなどの単一粒子の形状を工夫した材料が高速充放電リチウムイオン電池の電極材料として多く発表された。本研究者はその後、産業技術総合研究所に移り、単一粒子ではなく、導電性及びリチウムイオン拡散を考慮して構造を設計した複合体電極の開発を目指し、酸化チタン-炭素複合体や酸化マンガン-炭素複合体による高速充放電電極の開発を行った。特に超音波を利用した手法（ソノケミカル合成）により導電助剤炭素の表面を厚さ 2-10 nm の酸化マンガんでコートすることにより、超高速充放電が可能となることを見出した。しかし、これもサイクル性能が悪く実用レベルとはならなかった。

H16 年 10 月に京都大学准教授に着任し、申請時までには萌芽研究「高速充放電が可能な電極材料の超音波化学法による作成（代表 八尾 健）」（H17-18 年度）の分担者としてソノケミカル合成を用いて種々の材料を探索し、さらに若手研究 A「高効率イオン輸送のための酸化物複合体微粒子のソノケミカル合成」（H18-19 年度）によって複合体作製という観点で酸化マンガン以外の酸化物においても炭素との複合体を探求した。酸化マンガンについても異元素の導入による材料の安定化を行い、サイクル特性をある程度向上することができた。しかし、これら超高速充放電が可能なナノサイズ材料は表面部分の割合が大きすぎるため、リチウムイオン電池電極の安定な作動に必要な固体-電解質界面（SEI）が生成してしまうと本来の電極としての活性な部分が残らないため固体-電解質界面の形成がサイクル劣化の原因となってしまった。

リチウムイオン電池での高出力作動すなわち高速充放電は、材料に対して高速イオ

ン伝導性が要求される。固体内のリチウムの化学拡散係数  $\tilde{D}$  を  $10^{-11} \sim 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  程度とすると、数十秒で充電あるいは放電するための拡散距離  $(\tilde{D}t)^{1/2}$  は数 10～数 100 nm 程度であるため、安定性も併せ持つためには、粒子の大きさも数十から百ナノメートル程度でよく、数ナノレベルまで小さくすることは望ましくないと考えた。上記若手研究 A では、材料価格の面から、特に鉄系材料に注目し、最も単純な組成であることと、結晶構造中にリチウムが入るサイトと拡散パスが存在するためリチウムインターカレーション反応が期待できることから、欠陥スピネル構造の  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に着目した。当初超音波を利用した合成を行ったが、超音波照射を行わなくとも、pH、濃度、温度を調整し、かつ合成時に導電助剤のアセチレンブラック（炭素材料の一種）を投入することで、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  超微粒子とアセチレンブラックが複合化できた。この複合体は、高速充放電が可能であり、しかもサイクル劣化がほとんど見られなかった。以前は、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  について、リチウムインターカレーション反応によって構造が不可逆に岩塩型へと変化するためサイクル特性が悪いと報告されていた。本基盤研究では、炭素材料の含有量・種類の最適化を行うことで出力密度及びエネルギー密度のさらなる向上を目指した。同時に、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /炭素複合体における可逆なりチウム挿入引き抜きのメカニズムを、電気化学反応挙動とともに明らかにすることを目的とした。

## 2. 研究の目的

### (1) 電極材料として求められる点への対応

本基盤研究に先立った研究で、我々は既に、可逆かつ繰り返し電気化学的にリチウムイオンと反応する  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /炭素複合材料の合成に成功していたことから、リチウムイオン電池電極として実際に使用することを念頭に置いた性能の最適化条件を見つけること、また基礎的な観点から、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の電気化学的リチウム挿入引き抜き挙動の解明に向けた測定・分析を目的とした。

#### ① 電極性能の最適化

複合体の TEM 観察結果から、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子と接していない炭素粒子が多く存在することがわかっていた。したがって、炭素部分をさらに減らすことができ、導電性との兼ね合いを考慮して炭素量を最適化することで体積当たりの出力密度、エネルギー密度の向上を目指すことにした。

#### ② 電気化学的反応挙動の解明

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /炭素複合体材料の電極反応を詳しく知ることを目的として、電気化学的にリチウムイオンを挿入した  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /炭素複合体材料に対し、交流インピーダンス測定を行

い、全充放電容量のうちの、ファラデー反応による容量と非ファラデー反応による容量（電気二重層容量）を分離する。また交流法によってリチウム拡散挙動を調べる。これらによって、電極として利用する際に重要な反応特性について知見を得ることを目指した。

#### (2) 高速充放電特性の新たな展開

電気化学キャパシタは高出力密度、急速充放電、高寿命という特徴によって様々な分野への応用が期待されている。しかし、リチウムイオン二次電池に比べてエネルギー密度が低いことが最も大きな課題となっている。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は高速な電気化学反応が可能なることから、電気二重層キャパシタの電極材料である活性炭素材料との複合化によって、リチウムインターカレーション反応を擬似容量源とした高容量な電気化学キャパシタ正極材料となることが期待できる。このとき、通常の炭素材料での電気二重層キャパシタ材料に要求される高表面積（約  $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  程度）、 $3\sim 10 \mu\text{m}$  の微細粒子系、分極性、高電気伝導性などに加えて、金属酸化物には、高エネルギー密度、擬似容量の発現が高電位であること、充放電反応が可逆であること、電解液に対して安定であること、毒性のないこと、資源的に豊富で低コストであることが要求される。以上の点を踏まえて、電気二重層キャパシタの実用電極材料である活性炭素材料と  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を複合化させることで、リチウムインターカレーション反応によって擬似容量を発現させた新たな電気化学キャパシタ用正極材料を目指した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 電極材料として求められる点への対応

##### ① 電極性能の最適化

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と炭素の複合材料を水溶液法で合成し、活物質のナノサイズ化と導電助剤炭素との接触状態の改善を図り、リチウムイオン二次電池正極材料としての評価を行った。この際、合成法として (i) 空気雰囲気下での合成、(ii) 酸素雰囲気下での合成、(iii) 酸素バブリングを行いながらの合成の三つを行い、得られた材料の性質と充放電特性との相関を調べた。また、炭素材料の種類および量をコントロールし、複合体重量当たりの出力密度、エネルギー密度の向上を試みた。

##### ② 電気化学的反應挙動の解明

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /ケッチェンブラック複合体材料の電気化学的反應特性を明らかにするため、大きく分けて定常測定と非定常測定の2種類の電気化学測定を行った。定常測定としては電極上での酸化還元反応が平衡、または電極反應速度が定常を得た状態において電気化学測定を行う。一方、非定常測定では、おもに酸素雰囲気下で合成した試料に関して交流インピーダンス解析を行った。入力信号とし

て微小交流電流を用いることで、測定による電極へのダメージを小さくし、定常測定では困難な、速いプロセスと遅いプロセスに分けたスペクトル解析を行った。また、ポテンシャルステップクロノアンペロメトリ、カレントパルスボルタンメトリなども行い、リチウム拡散挙動を調べた。

#### (2) 高速充放電特性の新たな展開

実用キャパシタ用カーボンであるクラレケミカル株式会社製の RP20 あるいは YP50F と  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  との複合材料を水溶液法で合成する。これまでのアセチレンブラックやケッチェンブラックを炭素材料として用いたときと同様な合成手法とする。ただし、pH、鉄濃度、炭素量などはパラメータとして高い電気化学キャパシタ電極性能を示す条件を見出す。また活物質のナノサイズ化も図った。

### 4. 研究成果

#### (1) 電極材料として求められる点への対応

##### ① 電極性能の最適化

合成時のケッチェンブラック量を変化させることで複合体中の  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  含有比が調整できた。比表面積や充放電容量を  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  含有比に対してプロットすると直線関係となった。したがって、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  含有比 0 あるいは 1 に外挿することで比表面積および容量に対する炭素、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  それぞれの寄与を定量的に明らかにすることができた。また、高速充放電に向け、より小さな  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子を得るため、溶液中の  $\text{Fe}^{2+}$  の急速酸化を目指して酸素バブリングの方法や飽和酸素溶液への微小液滴滴下法の工夫を行った。その結果、電流密度  $0.1, 1, 10 \text{ A g}^{-1}$  のとき、容量がそれぞれ  $195, 160, 120 \text{ mA h g}^{-1}$  となる試料が得られた。すなわち、充電あるいは放電に要する時間はそれぞれ 2 時間、10 分、45 秒であり、高速充放電においても高い容量の試料を得ることができた。

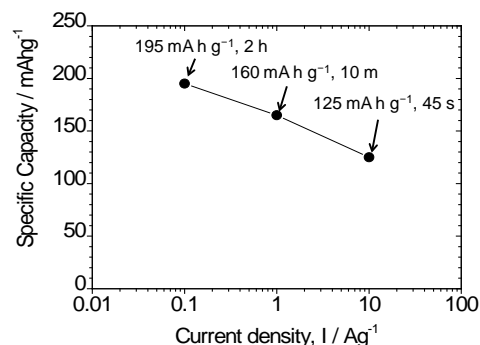


図1 炭素量を最適化した複合体の荷負特性（電流密度と容量の関係）

##### ② 電気化学的反應挙動の解明

交流インピーダンス測定結果を基にして、ファラデー反応による容量と非ファラデー反応による容量との分離に成功した。ケッチェンブラックと  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  からの非ファラデー

容量（回路成分としては容量成分）、詳細な反応は不明であるが、可逆な容量であるケッチェンブラックのファラデー容量（回路成分としては電荷移動抵抗と容量成分の並列回路）、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のファラデー容量（回路成分としては直列で接続した電荷移動抵抗と有限拡散成分に並列接続した容量成分）とを含む等価回路（図2）を用いることで、インピー

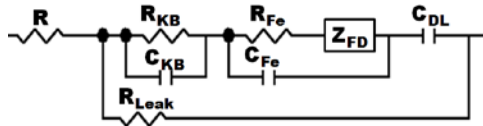


図2 インピーダンス解析に用いた等価回路

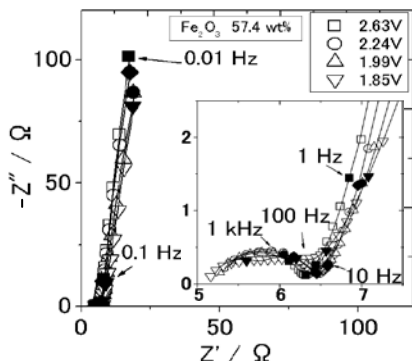


図3 複素インピーダンス測定結果とフィッティング結果の典型例

ダンス測定の結果に対して良好にフィッティングでき（図3）、等価回路中の各成分が決定できた。得られた非ファラデー反応による容量を、定電流充放電測定で求めた容量から除くと、ファラデー反応による容量分が算出でき、その値は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  含有量に対して原点を通る直線関係となる（図4）ことがわかった。

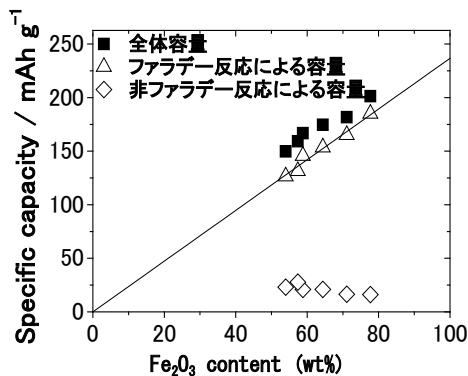


図4 複合体の放電容量に対するファラデー反応による容量と、非ファラデー反応による容量（電気二重層容量）の寄与

したがって、放電過程におけるファラデー容量は、ほぼ全て $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に起因することがわかり、直線の外挿から、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  重量当たりの放電容量は約  $235 \text{ mA h g}^{-1}$  と求められた。また、等価回路の有限拡散成分から求められたリ

チウムの化学拡散係数は、リチウム挿入量が非常に小さいとき  $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  程度であったが、リチウムイオン挿入量に伴って大きく減少し、 $\text{Li/Fe}_2\text{O}_3 \sim 1$  付近では  $10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  程度の非常に小さな値となることがわかった。

## (2) 高速充放電特性の新たな展開

図5に、エネルギー密度を向上させるために $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と複合化したキャパシタカーボン（RP-20）の放電容量におけるサイクル特性を示した。電極作製時に導電助剤のケッチェンブラックを加えない場合（図5中の▼）、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の添加によって初期容量は増大したものの、サイクルとともに容量が大きく低下した。充放電プロファイル（本報告書では図示していない）において IR ドロップによる分極が見られており、複合体の導電性の低さに起因した電流集中により劣化が進行したと考えられる。一方、電極作製時に導電助剤のケッチェンブラックを入れることで、サイクル特性が著しく向上した（図5中の☆）。

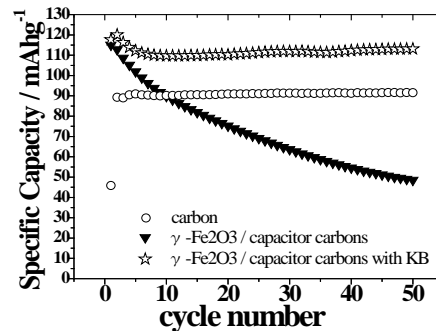


図5 キャパシタ用炭素材料のみ(○)と、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  とキャパシタ用炭素の複合体の容量. 複合体については導電助剤なし(▼)及び導電助剤あり(☆)のときの容量を示してある。

結果として、導電助剤とともに用いることによって、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  添加の効果が明らかにでき、キャパシタ容量を効果的に向上させることがわかった。数値的には $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の添加によって、 $90 \text{ mA h g}^{-1}$  から  $117 \text{ mA h g}^{-1}$  へと容量が30%増加した。また、5 サイクル目の放電容量と50 サイクル目の放電容量を比較すると、101%という高い容量維持率が得られており、サイクル特性においても良好な特性を持つことが示された。以上から、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の高速電気化学反応特性を生かすことで、電気化学キャパシタ電極の疑似容量物質として利用できることが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計3件）

- ① 八尾 健、日比野光宏 「欠陥ペロブスカイト構造酸化物  $\text{BaLaIn}_2\text{O}_{5.5}$  を電解質として用いた一室式燃料電池の開発」、燃料電池 第10巻(2010夏号) pp140-144,

- 2010.
- ② Shin-nosuke Ichikawa, Mitsuhiro Hibino, Takeshi Yao, "Lithium intercalation behavior of cobalt vanadium oxide  $\text{CoV}_3\text{O}_8$  studied on the basis of Rietveld analysis", *Journal of the Electrochemical Society*, 156, A299-A304, 2009.
- ③ Shin-nosuke Ichikawa, Mitsuhiro Hibino, Takeshi Yao, "Electrode properties of amorphous material of Li-Co-V-O system prepared by chemical lithium insertion in  $\text{CoV}_3\text{O}_8$ ", *Solid State Ionics*, 179, 27-32, 1688-1692, 2008.

[学会発表] (計 28 件)

- ① 端野 優、日比野光宏、八尾 健、「 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /KB 複合体のリチウム-空気二次電池触媒特性」、第 36 回固体イオニクス討論会、2010.11.24、仙台
- ② 小笠原圭佑、日比野光宏、八尾 健、「層状構造鉄系酸化物  $\text{AeFeO}_2$  ( $\text{Ae}=\text{Ca}, \text{Sr}$ ) のリチウムイオン電池電極としての反応特性」第 36 回固体イオニクス討論会、2010.11.26、仙台
- ③ 深見賢太、日比野光宏、八尾 健、「 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /キャパシタカーボン複合材料の電気化学キャパシタ特性」第 36 回固体イオニクス討論会、2010.11.26、仙台
- ④ 朴 陸原、織田真也、藪塚武史、日比野光宏、八尾 健、「 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のリチウム挿入後結晶構造経時解析」、第 51 回電池討論会、2010.11.9、名古屋
- ⑤ Masaya Oda, Seungwon Park, Takeshi Yabutsuka, Mitsuhiro Hibino and Takeshi Yao "Crystal Structure Change Analysis with Time for Li inserted  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ", 218th ECS Meeting, 2010.10.11, Las Vegas
- ⑥ Takeshi Yao "Study for Lithium Ion Rechargeable Battery Material", Joint International Conference Innovations for Environmental Actions Symposium and 7th Sustainable Energy and Environment (SEE) Forum Meeting "Innovations for Renewable Energy" (IRE 2010), 2010.9.21, Hanoi
- ⑦ Seungwon Park, Masaya Oda, Takeshi Yabutsuka, Mitsuhiro Hibino and Takeshi Yao "Crystal Structure Analysis with Time for Lithium Inserted  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with Various Insertion Rate", Joint International Conference Innovations for Environmental Actions Symposium and 7th Sustainable Energy and Environment (SEE) Forum Meeting "Innovations for Renewable Energy" (IRE 2010), 2010.9.21, Hanoi
- ⑧ 八尾 健、日比野光宏 「一室式燃料電池の開発」環境ビジネスシーズ発表会 (おおさか ATC グリーンエコプラザ主催)、2010.9.17、大阪
- ⑨ Seungwon Park, Masaya Oda, Takeshi Yabutsuka, Mitsuhiro Hibino and Takeshi Yao "Crystal Structure Study of  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Cathode with Time for Lithium Insertion", 第 2 回 GCOE 国際シンポジウム, 2010.8.19, Kyoto.
- ⑩ Takeshi Yao "Rietveld Crystal Structure Analysis for Lithium Ion Rechargeable Battery Material", Jananese-German President's Conference, 2010.7.30, Germany.
- ⑪ 織田真也、朴 陸原、藪塚武史、日比野光宏、八尾 健、「リチウム挿入  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の結晶構造経時解析 —リチウム挿入停止後  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /AB の構造解析—」、電気化学会第 77 回大会、2010.3.29、富山
- ⑫ 亀山恭平、端野 優、日比野光宏、八尾 健、今井義博、「リチウムイオン二次電池高容量負極としての  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /KB 複合体の開発」、電気化学会第 77 回大会、2010.3.30、富山
- ⑬ 端野 優、日比野光宏、八尾 健、「 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /KB 複合体を電極触媒として用いたリチウム-空気二次電池の充放電挙動」、電気化学会第 77 回大会、2010.3.31、富山
- ⑭ 日比野光宏、川田浩史、島 大祐、藪塚武史、八尾 健、「 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /炭素複合体へのリチウムイオン挿入における速度論的反応解析」、第 35 回固体イオニクス討論会、2009.12.07、大阪
- ⑮ 端野 優、日比野光宏、今井義博、八尾 健、「 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /KB 複合体のリチウムイオン二次電池負極特性」、2009 年電気化学秋季大会、2009.9.10、東京
- ⑯ 織田真也、日比野光宏、八尾 健、「リチウム挿入  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の結晶構造経時解析 I —リチウム挿入停止後の結晶構造変化」、2009 年電気化学秋季大会、2009.9.10、東京
- ⑰ 川田浩史、日比野光宏、八尾 健、「 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /KB 複合体リチウムイオン二次電池正極の充放電と速度論的反応解析」、2009 年電気化学秋季大会、2009.9.10、東京
- ⑱ 島 大祐、日比野光宏、八尾 健、「 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  へのリチウムインターカレーションと拡散特性」、2009 年電気化学秋季大会、2009.9.10、東京
- ⑲ 市川慎之介、日比野光宏、八尾 健、「バナジウムコバルト酸化物  $\text{CoV}_3\text{O}_8$  のリチウムインターカレーション特性」、第 34 回固体イオニクス討論会、2008.12.5、東京
- ⑳ Mitsuhiro Hibino, Naomi Okazaki, Hiroshi Kawada and Takeshi Yao, "Electrochemical

Lithiation Property of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Carbon”、第34回固体イオニクス討論会・Japan-Korea Joint Session、2008.12.4、東京

- ②① 日比野光宏、岡崎直美、川田浩史、八尾健、「 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>／炭素複合体リチウムイオン二次電池正極の高速充放電特性」、第49回電池討論会、2008.11.5、大阪
- ②② 山内 智、日比野光宏、八尾 健、「電気化学的にリチウムイオンを挿入した $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶構造解析」、第49回電池討論会、2008.11.5、大阪
- ②③ Akifumi Hasesaka、Mitsuhiro Hibino、Takeshi Yao，“Analysis of Fe Valence in Li Inserted  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by X-ray Absorption Edge Measurement”, 214th Electrochemical society Meeting, 2008.10.13, ハワイ
- ②④ Naomi Okazaki、Jumpei Terashima、Mitsuhiro Hibino、Takeshi Yao，“ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / carbon Composite Synthesized by Aqueous Solution Method as Cathode for Lithium-ion Battery”, 214th Electrochemical society Meeting, 2008.10.13, ハワイ
- ②⑤ Satoshi Yamauchi、Mitsuhiro Hibino、Takeshi Yao，“Structure Change Analysis in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Carbon Composite in the Process of Electrochemical Lithium Insertion”, 214th Electrochemical society Meeting, 2008.10.13, ハワイ
- ②⑥ Yuwa Chompoobutrgool、Hiroaki Suzuki、Mitsuhiro Hibino、Takeshi Yao，“Development of Single Chamber Solid Oxide Fuel Cell using BaLaIn<sub>2</sub>O<sub>5.5</sub> (BLI) Solid Electrolyte: Introduction of Sublimation Materials as Pore Former in Electrode Preparation”, 14th Electrochemical society Meeting, 2008.10.13, ハワイ

〔図書〕(計4件)

- ① 八尾 健「リチウム二次電池部材 写真集-表面形状、分散状態、内部構造、組成分布、劣化状態の観察-」, 第2章負極、第六節  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>／炭素複合体の高分解能観察-導電助剤との混合・接触状況-技術情報協会、2011.1
- ② 工藤徹一、日比野光宏、本間 格「リチウムイオン電池の科学-ホスト・ゲスト系電極の物理化学からナノテク材料まで」内田老鶴圃 2010.7
- ③ 日比野光宏、「リチウムイオン二次電池の電極・電池材料開発と展望」、第2章正極材料の特性と高容量化・安全性の確保 第5節 バナジウム系 (pp. 58-75)、情報機構、2010、ISBN 978-4-904080-53-5
- ④ Mitsuhiro Hibino，“Positive Electrodes: Vanadium Oxides”, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Vol 5

(Juergen Garche, Chris Dyer, Patrick Moseley, Zempachi Ogumi, David Rand and Bruno Scrosati, editors.), pp. 40-50, Amsterdam: Elsevier, 2009, ISBN 978-0444535320

〔その他〕

ホームページ

<http://fssc.energy.kyoto-u.ac.jp/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

日比野 光宏 (HIBINO MITSUHIRO)

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授  
研究者番号:20270910

(2) 研究分担者

八尾 健 (YAO TAKESHI)

京都大学・エネルギー科学研究科・教授  
研究者番号:50115953