

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360435

研究課題名(和文) 金属酸化物/炭素複合体の水溶液法による合成と金属-空気電池正極への適用

研究課題名(英文) Electrode property of the composite of metal oxides and carbon materials prepared with aqueous solution methods for metal-oxygen batteries

研究代表者

日比野 光宏 (HIBINO, Mitsuhiro)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・研究員

研究者番号：20270910

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円、(間接経費) 4,020,000円

研究成果の概要(和文)：金属-空気電池の酸化物電極の探索を行った。酸素の電気化学的出し入れが可能な酸化物を用いれば、空気中の酸素ではなく、化合物中の酸素が可能となることから、種々の酸化物で酸素の出し入れを調べた。その結果、いくつかの鉄系、ニッケル系ペロブスカイト関連構造の酸化物で可逆な酸素の出し入れが可能であることを見出した。これらの材料を用いることで、両電極間を酸素が移動する新しい電池システムが得られた。さらに、酸素の出入りする物質を正極に用いて放電時に電解質イオンの酸化物が生成する反応を利用することで、様々な負極の使用が可能な新しい電池システムが得られた。

研究成果の概要(英文)：The search of the oxides that function as electrodes in metal-oxygen batteries was performed. Since oxygen atoms in a metal oxide instead of gaseous oxygen molecules in air can be used as active materials if the metal oxide allows insertion or extraction of oxygen atoms, various oxides were investigated in terms of oxygen insertion and extraction. As a result, it was found that a few iron-based and a nickel-based oxides with perovskite-related structures allow reversible oxygen extraction or insertion. By using these materials, a new type battery in which oxygen atoms were shuttled between a cathode and an anode electrode via an aqueous alkaline electrolyte was constructed. Further another new type battery that was composed of the oxide allowing oxygen extraction for a cathode, a metal, such as Li and Na, for an anode, and an organic electrolyte was demonstrated.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：二次電池 金属-酸素電池 電極材料 ペロブスカイト関連構造化合物

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池は、高起電力かつ軽量なためエネルギー密度が高く、既に広く使用されている。一方、電気自動車や分散型発電、あるいは太陽光や風力などの新エネルギー利用に向けて、これまで以上の大容量蓄電システムが望まれている。こうした中で、正極活物質を空気中の酸素とした金属-空気電池は電池内に正極活物質を内包しないため、エネルギー密度は飛躍的に向上し、次代の電池として期待されている。

本研究者が、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)において作製した $-Fe_2O_3$ がアセチレンブラックに高度に分散した複合体は、リチウムイオン二次電池正極として高速充放電が可能であった(参考文献1)。本研究の申請時には、基盤研究(B)「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」(H20-22年度)によって、反応場への電解液のアクセスと電子伝導を確保した構造を構築することで一層高性能となっていた。これらの研究で得られた複合体においては、リチウムの拡散距離を小さくする目的で $-Fe_2O_3$ 超微粒子の高分散を目指していた。また、電解液のアクセスのための空隙構造は、高速動作時の限界電流を向上させており、この複合体は $-Fe_2O_3$ の触媒能を発揮させる構造であった。そこで予備的検討として、この $-Fe_2O_3$ /炭素複合体を正極としたリチウム-空気電池を作製し充放電試験を行ったところ、従来の報告値と比較して小さな過電圧で放電(2.8 V vs. Li/Li⁺)が進み、サイクル特性も良好であった。

2. 研究の目的

本研究では、低過電圧、高効率な金属-空気電池電極を得ることを目的として酸化物と炭素材料との複合体を電極として用いた。炭素材料は高表面積の反応場と導電性の付与、またメソスケールの構造体として機能する。特に、酸素を電気化学的に活性にする触媒探索という観点から、反応場の構築によって反応速度を上げることで、現時点では低活性であっても触媒能のある物質を見出し、触媒反応を抽出する形で新しい反応経路を見出すことを目指した。

金属酸化物を用いた場合、 Li_2O_2 の生成反応には金属酸化物中の酸素が用いられ、空気中の酸素は金属酸化物の組成を戻すために使用されるという反応メカニズムが考えられる。 $-Fe_2O_3$ においても、リチウムのインターカレーションに伴う鉄のレドックス反応とともに酸素の不定比性に基づくという可能性も考えられる。金属酸化物の酸素不定比性が利用されるならば、新しいタイプの酸素利用への発展が期待される。すなわち、電極反応に関与する酸素については、空気中からの酸素に限定せず、電解質や電極など化合

物中の酸素も検討する価値があると考えた。もし化合物中の酸素が利用できれば、開放構造にする必要がなくなるため、安全性や動作の安定性の向上につながることも期待できる。

金属負極の使用を前提とする場合、通常は非水系での反応を調べるが、本研究において金属-空気電池(上の意味では、厳密には金属-酸素電池)の反応過程を種々の酸化物を用いて調べる際には、非水系、水系いずれにおいても調べ、正極・負極及び電解質について適性の高い組み合わせを見出すための検討を行う。また、過電圧低減のために、生成物の種類および量と、放電時の電位挙動との関連を知ることが必要であるので、様々な負極を用いて実際に金属-空気(酸素)電池を作製し、電気量と電位の関係を求める。このとき、電解液の溶媒・電解質イオン濃度、酸素の活量(気相酸素ならば圧力、化合物中酸素ならば酸素の化学ポテンシャル)、温度を変えながら特性を調べ、反応機構についての知見を得る。上記を行うことで、炭素と複合化した様々な酸化物のうちで、金属-空気(酸素)電池に適した酸化物を決定あるいは見出すことを目標とした。

3. 研究の方法

(1) 様々な酸化物と炭素材料との複合体の金属-空気(酸素)電池電極特性評価

酸化バナジウムゲル、酸化マンガン、酸化鉄について、本研究者が高速充放電リチウムイオン電池電極の作製目的で以前確立した手法・条件によって炭素との複合体を合成した。反応場と、導電助剤を兼ねる炭素材料としてはアセチレンブラックあるいはケッチェンブラックを使用した。リチウム-空気電池の充放電性能評価には、参照極が別室となるガラス製三極セルを使用した。参照極にはリチウムを使用し参照極室から引き出したキャピラリの先端が試験極のすぐ近くに来るように配置した。試験極は電解液およびポンベからの酸素と接触するように設置した。充電は電位規制も併用して行った。

金属酸化物の酸素の不定比性を利用した触媒に関しては、主にペロブスカイト関連構造の鉄系酸化物を利用した。ブラウンミラーライト構造の $(Ca_xSr_{1-x})FeO_{2.5}$ は、 $x \geq 0.25$ のとき $(Ca_xSr_{1-x})FeO_3$ まで電気化学的酸化が可能で、さらにそこからの再還元反応が知られている(参考文献2)。また、 $(Ca_xSr_{1-x})FeO_{2.5}$ を還元することで、無限レイヤー構造の $(Ca_xSr_{1-x})FeO_2$ となる可能性も考えた。これらの還元反応を Li^+ イオンによる酸素の引き抜きを駆動力として Li_2O を生成させることができれば、空気中の酸素を使用しないリチウム-空気電池(正確には酸素電池)が期待できる。23年度中に、塩基性水溶液中での $Ca_xSr_{1-x}FeO_{3.5}$ の酸素挿入・引き抜きを確認したが、再現性や繰り返し性の点で安定な酸素挿入・脱離ができなかった。しかし、Caや

Sr を La で半分以上部分置換したところ、可逆性、繰り返し性が向上したため、評価を進めることが可能となり、24年度も続けてこれらの系を用いて、従来にない反応の電池電極を目指した研究を進めた。さらに、バリウム-鉄系、ニッケル系においても酸素脱挿入特性を調べたところ、酸素組成が大きく変化させられることが明らかとなったので、これらの結果を基にして、化合物内の酸素を利用した電池電極反応利用の検討を開始した。このときには水溶液電解質を利用して、正負極とも酸素の出し入れを電極反応とすることで両極間で酸素をやり取りするタイプの電池の作製を試みた。さらに25年度には、酸素を出し入れする電極を正極のみで用い、負極には金属を用いる金属-酸素電池が可能かどうか調べた。正負極間で酸素をやり取りする反応を利用した電池では、 $\text{SrFeO}_{2.5}$ や $\text{CaFeO}_{2.5}$ は水系電解質によってハイドロゲネットに分解するため使用できなかったが、有機電解液を用いる場合には、正極として使用できると考えた。多くの酸素が引き抜けることで容量が増大することから、高酸化状態の AFeO_3 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) が望ましいと考えたが、当初は電池の実験で使用できるほど大量の入手は困難であった。そこで、まず AFeO_3 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) を化学的な酸化によって得る手法を確立し、その後、これらの正極材料と組み合わせるための種々の負極、電解質を試しながら電気化学反応を評価した。

(2) 反応メカニズム解析

リチウム-空気電池の反応については、高効率（高い放電電圧と低い充電電圧）での充放電のための指針を立てようとしても、反応機構、律速段階に不明な点が多く、また酸化物触媒の作用も明らかではない。したがって、本実施項目では反応機構についての詳細な知見を得るため、放電（還元）過程及び充電（酸化）過程における反応速度と電位との関係を調べた。23年度は、以前の基盤研究(B)で評価をはじめていた $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ と炭素の複合体を中心に進めた。また、ペロブスカイト関連構造の $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{FeO}_{2.5}$ についても、有機電解質は酸素の引き抜き反応しか起こすことができないが、水酸化物イオンを用いることで酸素挿入も可能となるため、塩基性水溶液を電解質とした実験も行った。これらの電気化学反応の検討では、電流規制法、電位規制法、さらに電荷移動の抵抗を求めるため交流インピーダンス測定を行った。24年度は、前年度に新しく酸素の引き抜き・再挿入が可能なることを見出した $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_{2.863}$ 、 $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_{2.929}$ において、電気化学的酸素引き抜き・挿入の反応速度、すなわち、電荷移動抵抗、酸素拡散について詳細に調べた。手法としては、複素インピーダンス測定、電位ステップ印加後の過渡電流測定など電気化学的な速度論分析手法を用いた。また、構造的な観点から、X線回折測定による結晶構造

変化、メスbauer分光測定による鉄の状態分析を行った。25年度は、大量合成法を確立した AFeO_3 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) において、電気化学的酸素引き抜き・挿入の反応速度、すなわち、電荷移動抵抗、酸素拡散、および引き抜かれた酸素と電解質中のリチウム、ナトリウム、マグネシウムとの反応について24年度と同様の手法で詳細に調べた。さらに、電極観察については、酸素の規則配列構造や表面生成物の同定のためTEM観察を行い、電子線回折によって微小な領域の構造について調べた。

4. 研究成果

(1) 様々な酸化物と炭素材料との複合体の金属-空気（酸素）電池電極特性評価

$-\text{Fe}_2\text{O}_3$ /炭素複合体をはじめとして様々な酸化物について、リチウム-空気電池正極として評価した。また、ペロブスカイト関連構造酸化物 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{2.5}$ について、アルカリ水溶液中での酸素の挿入・再脱離が報告されていたが、電池電極レベルでの速い反応のために微粉化すると、アルカリ水溶液中ではハイドロゲネットが生成してしまい安定な酸素挿入・脱離ができなかった。そこで Ca や Sr の一部を異元素で置換することが有効であることがわかったため、Ca あるいは Sr の半分を La で部分置換した $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_{2.863}$ および $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_{2.929}$ についてアルカリ電解液中で電気化学的酸化、還元反応を調べた。その結果、酸化（酸素挿入）はほとんど進行しなかったが、参照極 Hg/HgO に対して、 -0.05 V 付近および -0.8 V 付近で還元される（酸素が引き抜ける）ことがわかった（図1）。したがって、電気化学的操作によって酸素を外に出す、すなわち外部への酸素供給源となるため、気相（空気）以外の酸素源として空気極への酸素供給物質となる可能性があると考えた。鉄系酸化物以外にも、六方晶ペロブスカイト構造の LaNiO_3 は、 $\text{LaNiO}_{2.5}$ までの可逆な酸素の引き抜き、再挿入が可能であった。このとき、定電流還元に伴い -0.60 V (vs. Hg/HgO) から -0.75 V にかけての電位変化の緩やかな領域で酸化物イオンの引き抜きとともに Ni イオンが3価から2価へ変化し、すべて2価 ($z = 2.50$) となったとき急激に電位が低下した。XRD によって構造を調べたところ、 $z = 2.8$ まで六方晶であったが、 $z = 2.6$ のときに新たなピークが現れ、 $z = 2.5$ では単相となった。立方晶から僅かに歪んだ単斜晶の $\text{LaNiO}_{2.5}$ になったと考えられる。 $\text{LaNiO}_{2.5}$ まで還元した後も LaNiO_3 までの酸化が可能であったが、再酸化時には六方晶に戻らず、以後の還元酸化の繰り返しは単斜晶のまま進行した（図1）。

また、上述の通りアルカリ水溶液中で $\text{CaFeO}_{2.5}$ や $\text{SrFeO}_{2.5}$ はハイドロゲネットに分解したが、 $\text{BaFeO}_{2.5}$ は安定であった。これは Ba を含有した鉄系ハイドロゲネット相がないためと考えられる。そこで $\text{BaFeO}_{2.5}$ を

定電流酸化したところ，単斜晶構造の $\text{BaFeO}_{2.67}$ を経由して，立方晶 BaFeO_3 となった．この間，0.26 および 0.32 V(vs. Hg/HgO) 付近で，二相共存に起因する電位平坦が見られた（図 1）．0.45 V 以上では電解液中の水の酸化分解反応も進行したために， BaFeO_3 まで酸化するためには， $\text{BaFeO}_{2.5}$ からの電気化学酸化反応 ($\text{BaFeO}_{2.5} + \text{OH}^- \rightarrow \text{BaFeO}_3 + 1/2 \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$) にしたがって予想される電気量 ($\text{BaFeO}_{2.5}$ あたり 1 個の電子) よりも多くの電気量が必要であった． BaFeO_3 生成は X 線回折測定および磁化率測定によって確認した．従来， BaFeO_3 は， CaFeO_3 や SrFeO_3 の合成と同様な高温・高酸素圧を利用した手法では単相が得られず，2011 年にオゾンを利用した $\text{BaFeO}_{2.5}$ の 200 での酸化によって初めて単相の合成が報告された（参考文献 3）．本研究によって，アルカリ電解液を利用した室温での電気化学的酸化によっても得られることが明らかとなった．

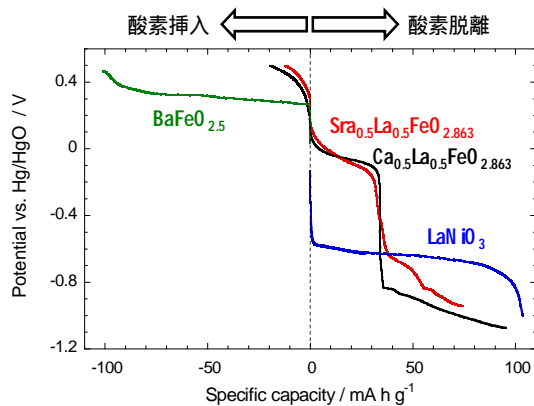


図 1 種々の酸化物の酸素挿入および脱離時の電位変化．横軸は，電池電極としての使用を想定して，重量当たりの電気量で表わしてある．

以上から LaNiO_3 も $\text{BaFeO}_{2.5}$ も電気化学的に酸素組成を大きく変えられることがわかった．したがって空気電池を含め酸素を活性物質として利用する電池の電極として期待できる．同時に，正極では酸素の引き抜き反応，負極では酸素の挿入反応を利用することで，全反応として正極と負極の間で酸素をやり取りする電池の可能性が示されたことになり，実際に， $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_{2.863}$ を正極，これと

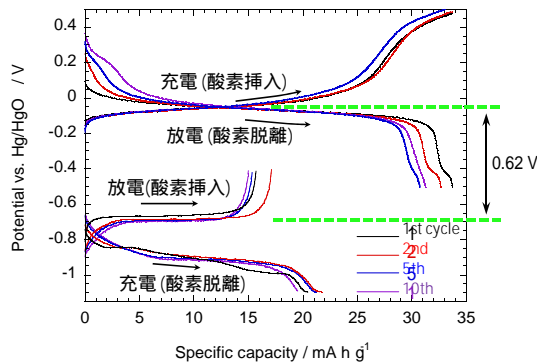


図 2 $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_{2.863}$ (0 V 付近領域) および $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_{2.58}$ (-0.8 V 付近領域) の充放電の充放電を繰り返したときの電位プロファイル．

酸素組成の異なる $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_{2.58}$ を負極とした電池が動作することが明らかになった．図 2 に，両電極の充放電時の電位を示した．放電時には正極から脱離した酸素が負極に挿入され，充電時にはその逆反応が進行した．

これらのように，酸素が速く動きかつ大きく酸素量が変わられる酸化物は空気中の酸素の還元のための触媒としてだけでなく，出入りする酸素の利用が可能，すなわち金属-酸素電池の正極として利用可能であると考えた．この場合，酸化物中の酸素量が多いほど高容量となるため，高酸化状態が望ましい．そこで，固相法でペロブスカイト関連構造の骨格を持った酸化物を合成し，本研究で他の材料合成に用いてきた水溶液合成と同様，液相を用いた手法で酸化を試みた．その結果，鉄およびコバルトの形式酸化数が +4 の AFeO_3 (A = Ca, Sr, Ba) および SrCoO_3 を合成することができ，従来高温・高酸素圧合成で得られていた CaFeO_3 や SrFeO_3 ，あるいはオゾン酸化や上述の電気化学酸化で合成された BaFeO_3 について，次亜塩素酸塩を用いることで特別な装置を使用せず容易に大量に得る手法が確立できた（図 3）．

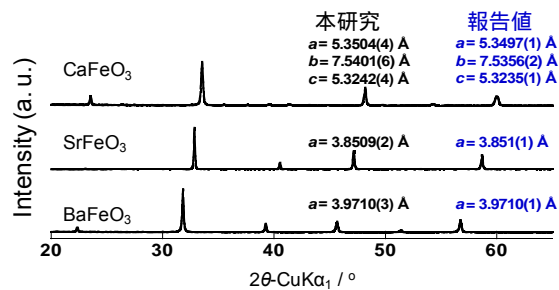


図 3 次亜塩素酸イオンを用いて $\text{AFeO}_{2.5}$ (A = Ca, Sr, Ba) を酸化することによって得られた試料の XRD プロファイル．報告値は文献 3-5 から引用．

得られた高酸化状態のペロブスカイト構造酸化物を有機電解液，リチウム，ナトリウム，マグネシウム負極と組み合わせて電池を組んだ．いずれの負極を用いた場合も，放電及び充電が可能であった．本研究の段階では，充電時に完全には初期状態には戻らず，可逆性，サイクル特性が課題として残された．ナトリウムと CaFeO_3 を組み合わせた場合，容量 90 mAh/g，平均電位 2.3 V(vs. Na/Na⁺) であり（図 4）．エネルギー密度はリチウムイオン電池の 1/3 ~ 1/2 程度であり，上述の通り

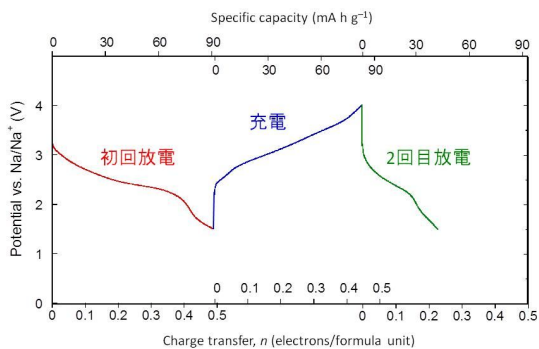


図 4 金属ナトリウムを負極として放電及び充電したときの CaFeO_3 正極の電位プロファイル．

可逆性も高くないが、今後の展開によって毒性の低い材料を用いた非常に安価な電池が期待できる。

(2) 反応メカニズム解析

$\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_{2.863}$ における -0.05V 付近での通電電気量と電流密度は直線関係となった。その傾きと SEM 観察から得られた粒子サイズとから化学拡散係数を見積もることができ、 $1.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ という高い値であることが明らかとなった。

CaFeO_3 を正極として用いたとき、ex-situ の X 線回折測定によって、 CaFeO_3 に非常に近い酸素組成を持つペロブスカイト構造の相と $\text{CaFeO}_{2.5}$ に非常に近い酸素組成のブラウンミラーライト型構造の相の二相共存で放電が進むことが明らかとなった。ナトリウム負極を用いた場合、放電とともに、電極から引き抜かれた酸素と電解質カチオンから NaO_2 , Na_2O_2 , Na_2O が順次生成することが熱力学的に予想された。また、その時の電位は、ナトリウム酸化物の生成自由エネルギーと正極材料中の酸素の化学ポテンシャル (μ) によって決まるため、電位の詳細な解析をすることで正極の μ を求めることができた。また、 CaFeO_3 を用いて 0.5 ファラデー還元した場合の TEM 観察から、予想通りに Na_2O_2 の存在が確認された。

参考文献

(1) M. Hibino et al., *J. Electrochem. Soc.* **154**, A1107 (2007), (2) A. Nemudry et al., *J. Solid State Electrochem.* **5**, 450 (1998), (3) N. Hayashi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 12547 (2011), (4) T. Takeda et al., *Solid State Sci.* **2**, 683 (2000), (5) J. B. Macchesney, et al., *J. Chem. Phys.* **43**, 1907 (1965) .

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

Y. Suga, M. Hibino, T. Kudo, N. Mizuno, Electrochemical Oxidation of $\text{BaFeO}_{2.5}$ to BaFeO_3 , 査読有, *Electrochimica Acta*, in print.

DOI: 10.1016/j.electacta.2014.05.162

Y. Ogasawara, M. Hibino, T. Kudo, N. Mizuno, Electrochemical Reactions of Perovskite-Type $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ via Topotactic Oxygen Extraction/Insertion in Aprotic Li^+ Electrolyte Solutions, 査読有, *Journal of the Electrochemical Society*, **161**, A792-A797 (2014).

DOI: 10.1149/2.063405jes

M. Hibino, R. Harimoto, Y. Ogasawara, R. Kido, A. Sugahara, T. Kudo, E. Tochigi, N. Shibata, Y. Ikuhara, N. Mizuno, A New Rechargeable Sodium Battery Utilizing Reversible Topotactic Oxygen

Extraction/Insertion of CaFeO_z ($2.5 \leq z \leq 3$) in An Organic Electrolyte, 査読有, *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 488-494 (2014).

DOI: 10.1021/ja411365z

M. Hibino, T. Kimura, Y. Suga, T. Kudo, N. Mizuno, Oxygen rocking aqueous batteries utilizing reversible topotactic oxygen insertion/extraction in iron-based perovskite oxides $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, 査読有, *Scientific Reports*, **2**, 601/1-601/4 (2012).

DOI: 10.1038/srep00601

日比野 光宏, 水野 哲孝, 酸素ロッキング電池 - 電極間で酸化物イオンの受け渡しをする新しいアニオン型電池 -, 査読無, *マテリアルステージ*, **13**, 67-69, 2013.

URL: http://www.gijutu.co.jp/doc/magazine/m_2013_08.htm

日比野 光宏, 水野 哲孝, 酸素ロッキング電池, 査読無, *未来材料* 2013, 1月号, 42-47, 2013.

URL: <http://www.nts-book.co.jp/mirai/bn.html>

日比野 光宏, リチウム - 空気二次電池 原理から最近の動向まで, 査読無, *触媒*, **54**, 203-208, 2012.

URL: <http://www.shokubai.org/jnl/cgi-bin/ccotw.cgi>

[学会発表] (計 13 件)

日比野 光宏, 張本 龍司, 工藤 徹一, 水野 哲孝, 酸化物イオン脱挿入を利用した AFeO_3 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) のナトリウム電池正極特性, 第 54 回電池討論会, 大阪 (大阪国際会議場), 2013 年 10 月 9 日.

小笠原 義之, 日比野 光宏, 工藤 徹一, 水野 哲孝, $\text{SrCoO}_{2.92}$ の電気化学的酸化物イオン脱挿入とリチウム電池正極特性, 第 54 回電池討論会, 大阪 (大阪国際会議場), 2013 年 10 月 8 日.

M. Hibino, Y. Suga, T. Kimura, T. Kudo, Y. Sumida, N. Mizuno, Oxygen rocking aqueous batteries utilizing reversible topotactic oxygen insertion/extraction in iron-based perovskite oxides $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, International Symposium on Innovation of Energy Storage Device by Interdisciplinary Synergy, 東京 (東京大学武田先端知ビル), 2013 年 1 月 18 日.

小笠原 義之, 日比野 光宏, 工藤 徹一, 水野 哲孝, リチウム系有機電解液を用いた $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ の電気化学的還元・酸化挙動, 第 38 回固体イオニクス討論会, 京都 (京都テルサ), 2012 年 12 月 4 日.

須賀 陽介, 日比野 光宏, 工藤 徹一, 水野 哲孝, $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の電気化学的酸素脱挿入を利用したリチウム電池正極としての

検討, 第 38 回固体イオニクス討論会, 京都(京都テルサ), 2012 年 12 月 4 日.

日比野 光宏, 城戸 良太, 工藤 徹一, 水野 哲孝, 鉄系複酸化物 $AFeO_3$ ($A = Ca, Sr, Ba$) と様々な負極を組み合わせた新しい電池, 第 53 回電池討論会, 福岡(ヒルトン福岡シーホーク), 2012 年 11 月 15 日.

木村 豪志, 日比野 光宏, 工藤 徹一, 水野 哲孝, 酸素欠損ペロブスカイト型 $AFeO_{2.5}$ ($A = Ca, Sr, Ba$) の有機電解液中での電気化学的酸化, 第 53 回電池討論会, 福岡(ヒルトン福岡シーホーク), 2012 年 11 月 15 日.

張本 龍司, 日比野 光宏, 工藤 徹一, 水野 哲孝, ペロブスカイト型鉄系複酸化物 $AFeO_3$ ($A = Ca, Sr, Ba$) のナトリウム電池正極特性, 第 53 回電池討論会, 福岡(ヒルトン福岡シーホーク), 2012 年 11 月 15 日.

M.Hibino, Y.Suga, T.Kimura, R.Kido, T.Kudo, N.Mizuno, Electrode property of $A_{0.5}La_{0.5}FeO_z$ ($A = Ca, Sr$) for rocking chair type oxide ion batteries, The 13th Asian Conference on Solid State Ionics, 仙台(東北大学さくらホール), 2012 年 7 月 20 日.

木村 豪志, 日比野 光宏, 須賀 陽介, 工藤 徹一, 水野 哲孝, ペロブスカイト型 $Ca_{0.5}La_{0.5}FeO_z$ の電気化学的酸素脱挿入特性, 電気化学会第 79 回大会, 静岡(アクトシティ浜松), 2012 年 3 月 31 日.

須賀 陽介, 日比野 光宏, 木村 豪志, 工藤 徹一, 水野 哲孝, $BaFeO_{2.5}$ への電気化学的酸素ドーブ, 電気化学会第 79 回大会, 静岡(アクトシティ浜松), 2012 年 3 月 31 日.

日比野 光宏, 須賀 陽介, 木村 豪志, 城戸 良太, 工藤 徹一, 水野 哲孝, 欠陥ペロブスカイト型鉄系酸化物の電気化学的酸素脱挿入と電池電極特性, 第 13 回メスバウアー分光研究会シンポジウム, 東京(東京大学本郷キャンパス), 2012 年 3 月 23 日.

日比野 光宏, 須賀 陽介, 木村 豪志, 城戸 良太, 工藤 徹一, 水野 哲孝, ブラウンミラーライト型 $AFeO_{2.5}$ ($A = Ca, Sr$) の電気化学的酸素脱挿入特性, 第 52 回電池討論会, 東京(タワーホール船堀), 2011 年 10 月 21 日.

[図書](計 2 件)

宇宙資源(宮本英昭, 津田馨編), 東京大学総合研究博物館, 発行年 2013.

酸素シャトル電池の提案と動作実証(日比野 光宏, 水野 哲孝) pp.161-164.

リチウム空気電池の最前線(周豪慎監修)シーエムシー出版, 発行年 2013.

第 6 章 5 節 酸素シャトル電池の提案と実証(日比野 光宏, 水野 哲孝) pp.153-162.

[産業財産権]

出願状況(計 2 件)

名称: Oxygen shuttle battery

発明者: 日比野 光宏, 水野 哲孝, 工藤 徹一, 須賀 陽介, 木村 豪志

権利者: 東京大学

種類: 特許

番号: US-20130260224

出願年月日: 24 年 1 月 3 日

国内外の別: 国外

名称: 酸素シャトル電池

発明者: 日比野 光宏, 水野 哲孝, 工藤 徹一, 須賀 陽介, 木村 豪志

権利者: 東京大学

種類: 特許

番号: 特許願 2012-084576 号

出願年月日: 24 年 4 月 3 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/mizuno/japanese/research.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

日比野 光宏 (HIBINO, Mitsuhiro)

東京大学・大学院工学系研究科・研究員

研究者番号: 20270910