

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289371

研究課題名(和文)ペロブスカイト構造酸化物の可逆な酸素脱挿入を正極反応として利用する金属-酸素電池

研究課題名(英文)Development of metal-oxygen batteries using reversible extraction/reinsertion from/in perovskite-type transition metal oxides for cathode reactions

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) 12,300,000円

研究成果の概要(和文)：固体内酸素が直接電極反応に関与する電池として、(1)電気化学的酸素脱挿入が可能なペロブスカイト型酸化物正極を利用して Mg電池の研究を行った。正極にSrFeO<sub>3</sub>を用いた場合80℃で放電すると室温と比較して分極は低下し酸素組成2.5となるまで酸素の引抜きが進行したが、電解質による副反応が顕著になり可逆性はかえって低下した。Al電池の研究を行った。Ca<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>FeO<sub>2.91</sub>を正極とした場合、放電時に酸素組成2.76まで酸素が引き抜かれたが、充電による酸素の再挿入は進行しなかった。(2) FeあるいはCuをドーブしたLi<sub>2</sub>Oの合成に成功し、充放電による過酸化物イオンの生成・消失を確認した。

研究成果の概要(英文)：For new batteries using reactions involving oxide ions in a metal oxide, the following results were obtained: (1) Perovskite-type metal oxides allowing electrochemical extraction and reinsertion of oxide ions were investigated as cathodes for Mg or Al batteries. (a) Discharge and charge behaviors at 80 °C of a cell containing a SrFeO<sub>3</sub> cathode and a Mg anode were investigated. Compared with the case at room temperature, while polarization drastically decreased, side reactions involving an electrolyte were promoted. As a result, reversibility between discharging and charging decreased. (b) Discharge and charge behaviors of a cell containing a Ca<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>FeO<sub>2.91</sub>(CLFO) cathode and an Al anode were investigated. CLFO underwent extraction of oxide ions to be Ca<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>FeO<sub>2.76</sub> during discharge, while no reinsertion proceeded during charge. (2) Fe- and Cu-doped Li<sub>2</sub>O were successfully synthesized. Oxide ions in them were demonstrated to be reversibly oxidized to peroxide ions during charge.

研究分野：固体電気化学

キーワード：二次電池 正極材料 ペロブスカイト型酸化物 マグネシウム負極 アルミニウム負極 過酸化物電池

### 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池は、リチウムインターカレーション反応というトポケミカル反応（出入りする原子の関与する結合以外に大きな結合の変化のない反応）の利用によって高可逆性・サイクル性を実現し、同時に低電位負極によって高起電力を得ている。一方で新しい二次電池システムの開発が、コスト・安全性とともに元素戦略の観点からも望まれている。本研究者は、室温でも酸素拡散が速くまた酸素の電気化学的脱挿入が可能なペロブスカイト型酸化物を正負両極に使用した酸素ロッキング電池を提案・実証した[1]。この電池では、両極間の、固体内酸素の化学ポテンシャル差が起電力となり、酸化物イオンのやり取りとともに電流が流れる。酸素の出入りがトポケミカルに進行することで良好なサイクル性能が得られたが、水系電解質使用によって低電圧となり高エネルギー密度用途には適さなかった。そこで酸素ロッキング電池方式の電極を正極のみで利用し、負極には金属ナトリウムを使用した新しい作動方式のナトリウム電池を考案した(図1)。次式のように、正極から引き抜かれた酸素と電解質中のナトリウムイオンとのナトリウム酸化物生成反応を正極で放電反応として利用する。

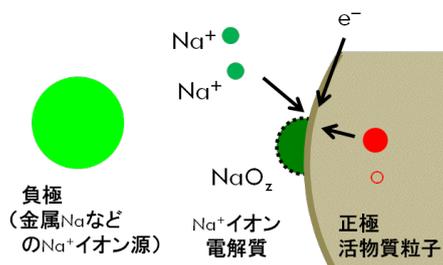
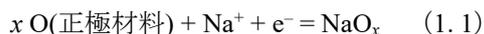


図1 デュアルイオン電池(Na 負極を用いた場合)

CaFeO<sub>3</sub> を正極として使用した場合にはCaFeO<sub>2.5</sub> までの酸素の引き抜き・再挿入によって充放電が可能であった。放電進行とともに電極-電解質界面に生成するナトリウム酸化物は超酸化ナトリウム (NaO<sub>2</sub>)、過酸化ナトリウム (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) および酸化ナトリウム (Na<sub>2</sub>O) へと変化することが熱力学的に予想され、CaFeO<sub>3</sub> 正極の酸素組成も併せて考えた通電電流量と電位の関係は、実測開回路電位と良好に対応することが明らかとなった[2]。

### 2. 研究の目的

上述電池システムは、酸化物イオンが正極材料中を、金属イオンが電解質中を移動する、「デュアルイオン電池」と呼べる新しい電池システムであり、従来のリチウムイオン電池、ナトリウム電池のようにアルカリ金属イオンのインターカレーション材料を正極として必要としない。そのため、マグネシウムやアルミニウムなどの固体内の拡散が遅い多価イオン電池で有利な方式である。またリチウム負極の体積容量密度 2046 Ah/L に対し、

マグネシウム負極は 3833 Ah/L、アルミニウム負極は 8046 Ah/L と高体積エネルギー密度型電池が期待できる。本研究は、この新しいシステムで様々な負極が使用可能であることを実証するとともに、反応機構の解明を目的とする。また固体内の酸素を利用した従来のリチウムやナトリウムなどのインターカレーション反応とは異なる反応を利用した電極反応・電池の探索も行う。

### 3. 研究の方法

本研究の開始時点で上述のデュアルイオンシステムにおいて、Na 負極[2]および Li 負極[3]の適用性が明らかになっていた。さらなる適用範囲の拡大と新たな電池系の性能を検証するため、Mg 負極、Al 負極について充放電条件探索および特性評価を行う。Mg 負極に関しては挑戦的萌芽研究「トポタクティックな酸素の脱挿入を正極反応として利用したマグネシウム電池の開発」(H26・27年度)において、室温での充放電が可能な一方で不可逆性、低い反応速度を明らかにしており、また温度を上げることで速度論的に有利な状態での充放電が可能となることが示唆されていた[4]。したがって本研究では Mg 負極については 80°Cで充放電を行い反応や特性を詳細に調べることにした。Al 負極に関しては、従来適切な電解液がほとんど知られていなかったが、本研究開始のすぐ前にトルエンを希釈材として利用するアルミニウム電解質[5]が報告されており、本研究においても同様の電解質を用いた。また、固体内の酸素を利用した新しい正極反応・電池の探索として、Li<sub>2</sub>O へ Fe や Cu のドーブを試み、電気化学特性を調べた。

### 4. 研究成果

#### (1) デュアルイオン電池

##### ① マグネシウム負極を用いた電池

SrFeO<sub>3</sub> を導電助剤のアセチレンブラック(AB)および結着剤の PTFE と重量比 100:40:5 で混合し白金網に圧着した正極、Mg 負極、1.5 M 過塩素酸マグネシウムのトリグリム溶液を電解液とした電池セルについて、80°Cで充放電した際の電圧を図2に示した。比較のため室温での結果も併せて示した。80°Cでは放電時の副反応を抑えるため 1.6 V を終端電圧とした。放電・充電とも室温よりも分極が抑えられており、放電時には 2.1 V から緩やかに 1.9 V まで電圧が低下し、プラトーを経た後カットオフ電圧の 1.6 V に達し、58 mAh g<sup>-1</sup> の容量となった。充電時には充電開始直後に 2.5 V 付近でプラトーが現れ、その後徐々に傾きが大きくなり、3.5 V 付近で再び傾きが緩やかになった。粉末 X 線回折 (XRD) パターンから見積もった充放電前後の活物質 SrFeO<sub>x</sub> の酸素組成 x の変化は、2.83(2)(放電前)→2.5(放電後)→2.74(3)(充電後)となり、放電による酸素の引き抜き、充電による再挿入の進行が示された。しかし、室温での

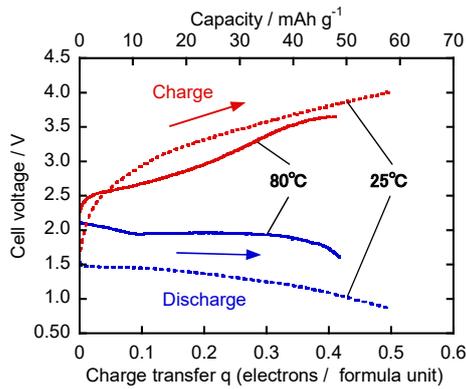


図2 SrFeO<sub>x</sub>正極およびMg負極を用いたセルの放電及び充電時の電圧

2.97(1)(放電前)→2.57(2)(放電後)→2.93(3)(充電後)[4]との比較から、大きく分極が抑えられたにもかかわらず可逆性に劣ることが判明した。80°Cではセル作製後から放電前の時点で既に活物質が  $x = 2.83(3)$  まで還元されており、電解液の安定性が不十分なために80°Cでは電解液の分解(酸化)が促進されてしまったと考えられる。(電極合材化前の試料は  $x = 2.99(2)$  であった。)したがって可逆性向上を目的とした高温での充放電にはもっと安定な電解質が必要となる。

80°Cでの充放電反応については、放電深度に対する正極活物質の還元の進行度、つまり、SrFeO<sub>x</sub>における酸素組成  $x$  を求めることで推定できる。XRD プロファイルの解析から見積もった酸素組成と放電深度の関係を図3に示した。

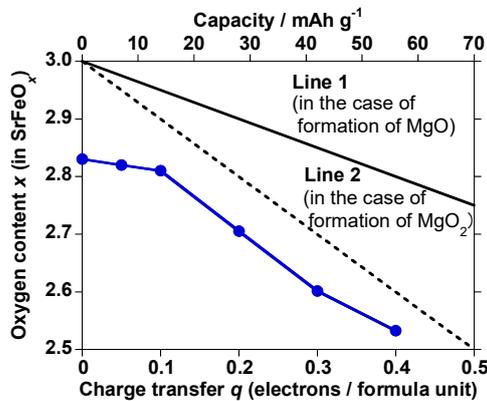


図3 SrFeO<sub>x</sub>正極の80°Cでの放電時の電荷移動量と酸素組成  $x$  の関係

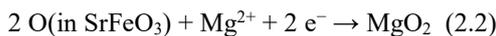
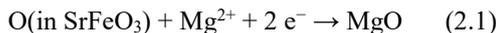


図3には反応式(2.1)あるいは(2.2)に従ってMgOあるいはMgO<sub>2</sub>の生成反応が進行するときに期待される変化も併せて示した。上述の通り移動電荷数  $q = 0$  のとき既に酸素組成  $x$  は2.83(2)であった。 $q = 0 \sim 0.1$ の領域での傾きはMgOが生成する場合よりも小さく、想定された2種類の反応とは異なる反応が進行したと考えられる。 $q = 0.1 \sim 0.4$ の領域での傾きはMgO<sub>2</sub>が生成する場合とよく一致しておりMgO<sub>2</sub>の生成が示唆された。一方でXRD

パターンからはMgO<sub>2</sub>の生成は確認されなかった。これは生成したMgO<sub>2</sub>が微量であり、また結晶性が低かったことが原因と考えられる。

## ② アルミニウム負極を用いた電池

SrFeO<sub>3</sub>は電解質によって還元されてしまったため、酸素の電気化学的脱離・挿入が可能な他の安定なペロブスカイト型酸化物を探索したところ、Ca<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>FeO<sub>2.91(2)</sub>(以下CLFO[ $x: 2.91(2)$ ])と表記)が安定であった。そこでCLFO[ $x: 2.91(2)$ ]を用いて充放電試験を行った。試料と導電助剤のABおよび結着剤のPTFEを重量比100:40:5で混合し、白金網に圧着することで正極とした。電解液は、AlCl<sub>3</sub>とジ-n-プロピルスルホン(以下DnPS)をグローブボックス中遮光下70°Cで混合後、脱水トルエンを加えて調製を行った(AlCl<sub>3</sub>:DnPS:toluene = 1:0.6:5.8, 物質質量比)。Al箔を負極として2032型コインセルを作製し充放電試験を行った。放電および充電時のセル電圧を図4に示した。放電初期(図中のa-b)は大きく電圧が低下し、プラトー(b-d)が現れた後、再び電圧は低下した。充電時には0.7Vと1.1Vにプラトーが見られた。これらの挙動について調べるため、図中a-eの各点において正極についてのXRD測定を行った(図5)。点aからbまでの放電によってCLFOの格子定数は増大しCLFO[ $x: 2.76(1)$ ]となったことから、酸素原子が引き抜かれたことが明らかになった。また点bからeにかけての0.5Vのプラトー領域では、金属Feに帰属されるピークが現れ放電深度とともに強度が増大した。コインセルのケース中に含まれるFeが腐食によって電解液に溶出し、放電時に電極上で析出したと考えられる。半反応式  $3\text{FeCl}_2 + 2\text{Al}^{3+} + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{Fe} + 2\text{AlCl}_3$  の標準電極電位は、0.61V(vs. Al/Al<sup>3+</sup>)であり、プラトー電圧と近い値である。また、まだ他の分析が十分ではないが、Feを含まない樹脂製の測定セルを用いたところ、0.5Vのプラトーは現れなかったことも析出した金属Feがコインセルケース由来であることを支持した。充電後の点fではCLFO[ $x: 2.75(2)$ ]であり点eでのCLFO[ $x: 2.76(1)$ ]と標準偏差内で酸素組成が一致しており酸素の再挿入反応は進

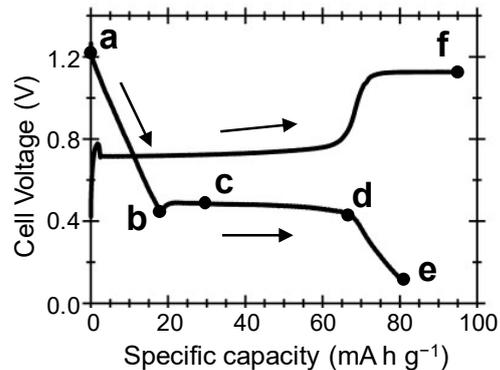


図4 CLFO[ $x: 2.91(2)$ ]正極およびAl負極を用いたセルの放電及び続く充電時のセル電圧

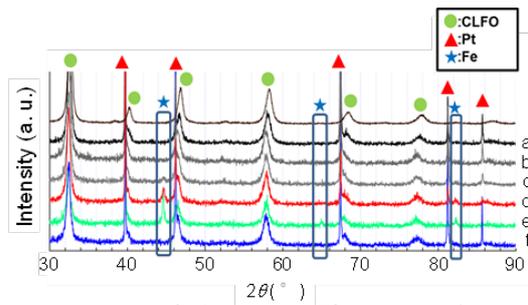


図5 図4中の各点における正極のXRDパターン(合成直後のCFLO[x: 2.91(2)]のパターンを最上部に示してある.)

まなかった. 一方で, 金属 Fe のピークは消失した. この酸化的溶解と推定される反応は 0.7 V のプラトー領域で進行したと考えられる. 1.1 V のプラトーはコインセルケース中の Fe の酸化的溶解反応 ( $\text{Fe} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{FeCl}_3 + \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ ; 1.02 V vs.  $\text{Al}/\text{Al}^{3+}$ ) の可能性も考えられるが明らかとなっていない. 以上より, 本研究の条件においては放電により CLFO 中の酸素原子は引き抜かれたが, 正極反応として想定した反応  $3\text{O}(\text{in CLFO}) + 2\text{Al}^{3+} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$  は可逆には進行しないことが判明した. したがって, 本研究のコンセプトの実現には今後の可逆条件探索が必要である.

## (2) 遷移金属ドーパ $\text{Li}_2\text{O}$ の探索と正極特性

デュアルイオン電池で Li 負極を用いた場合, ペロブスカイト型酸化物正極の表面での反応には  $\text{Li}_2\text{O}_2$  と  $\text{Li}_2\text{O}$  の間のレドックス反応が含まれる[3]が, これを抽出した形の電極反応を可能にする物質として, Co をドーパした  $\text{Li}_2\text{O}$  が知られていた[6]. 本研究では Fe や Cu をドーパした  $\text{Li}_2\text{O}$  の合成に成功し, 同様な反応が進行することを明らかにした.

### ④ 鉄ドーパ酸化リチウム (FDL) の合成および正極特性

$\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-LiFeO}_2$ ,  $\gamma\text{-LiFeO}_2$  などを Fe 源として  $\text{Li}_2\text{O}$  粉末と遊星ボールミルを用いたメカノケミカル処理を行った結果,  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  を用いて Fe 濃度を  $\text{Fe}/(\text{Li}+\text{Fe}) = 0.10$  とした場合に最も良い充放電特性を示す試料を得ることができた.

メスbauer分光および XRD のリートベルト解析から, 試料は逆蛍石型構造の  $\text{Li}_2\text{O}$  の Li サイトを部分的に Fe および空孔に置き換えた構造であると結論した. (Fe および空孔が不規則に分布した Fe-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  (d-FDL) と規則配置した Fe-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  (=HT- $\text{Li}_3\text{FeO}_4$ , o-FDL) との混合体であった.)

試料と AB および PTFE を重量比 78:20:2 で混合した正極について初回充電時に  $250\text{ mA h g}^{-1}$  を超えて充電すると酸素発生が始まった. 酸素発生は活物質の分解を伴うため, 可逆な充放電には, 充電過程を酸素発生 ( $250\text{ mA h g}^{-1}$ ) の前で終了する必要がある. 図6に, 充電容量を  $200\text{ mA h g}^{-1}$  に規定して行った充放電時のセル電圧を示した. 放電容量は初回サイクルでは  $115\text{ mA h g}^{-1}$  であったが, サイクルを繰り返すと徐々に増大し 10 サイ

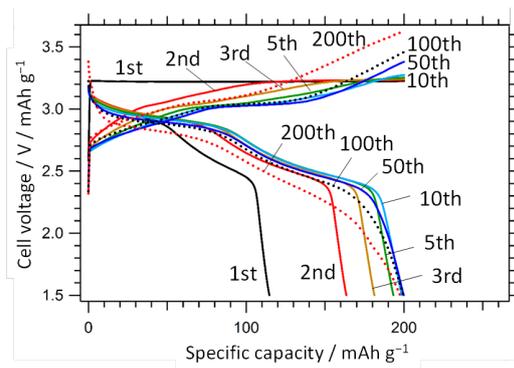


図6 FDL 正極を用いたセルの充放電時の電圧

クル目以降で  $200\text{ mA h g}^{-1}$  となった. このような初期の数サイクルでの不可逆容量は Co ドープ  $\text{Li}_2\text{O}$  では見られていない. 不可逆容量が消失した後は充放電プロファイルの変化は非常に小さくなったが 100 サイクルを超えると分極が徐々に大きくなった. また, 充放電とも, 10 サイクル目程までは徐々に電圧曲線が変化したことから, 初回サイクルと 10 サイクル目以降では, 異なる反応を含むと考えられる.

図7に, 初回および 10 サイクル目の充放電時の電極について充放電曲線とともにメスbauer分光分析によって求めた Fe の平均価数および定量分析によって求めた過酸化物量の変化を示した. 初回充電時の  $0\text{--}100\text{ mA h g}^{-1}$  の領域では主に  $\text{Fe}^{3+}$  の酸化 ( $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$ ),  $100\text{--}200\text{ mA h g}^{-1}$  の領域では過酸化物の生成 ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2^{2-}$ ) が進行した. 過酸化物量 ( $M_{\text{perox}}$ ) と電気量 ( $q$ ) の変化の割合 ( $\Delta M_{\text{perox}}/\Delta q$ ) はほぼ 1/2 であり, 素反応は未解明であるが全体としては反応  $2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2^{2-} + 2\text{e}^-$  が進んだことが示唆された. 放電時の 2.9 V プラトー領域では過酸化物の分解が, その後は主に  $\text{Fe}^{4+}$  の還元が進行した. 1.5 V まで放電した後の鉄イオンの平均価数+3.18, また  $0.2\text{ mmol g}^{-1}$  の  $\text{O}_2^{2-}$  残留は, 充電前の状態まで還元されなかったことを示しており不可逆容量を反映している. 10 回目のサイクルは, 放電容量が充電電気量と等しい  $200\text{ mA h g}^{-1}$  に達しており, 充放電時の可逆な反応が示唆された. 図7(e, f)に示した通り, 10 サイクル目の充電前の電極中の Fe の平均価数は+3.40,

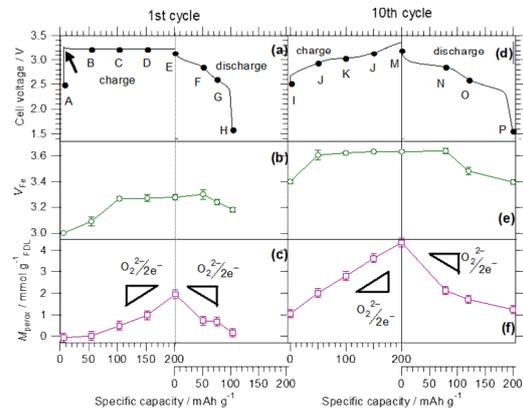


図7 初回および 10 回目充放電サイクル時のセル電圧(a, d), 鉄の平均価数(b, e), 過酸化物量(c, f)

$O_2^{2-}$ 量は  $1.0 \text{ mmol g}^{-1}$  であり、初回充電前(試料合成直後)よりも高い酸化状態となっていた。以上から、不可逆容量(の一部)は FDL を高酸化状態にするのに使われたことが明らかとなった。高酸化状態と良好な可逆性との関連については現時点では不明である。

◎ 銅ドープ酸化リチウム(CuDL)の合成および正極特性

銅源として CuO を用いて合成を行った。異なる CuO 投入量で調製した試料の放電容量を比較し、最も高い放電容量を示した Cu/(Cu+Li) = 0.09 で合成した試料について構造や充放電について詳細に調べた。Cu K 端についての広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) スペクトルの第一配位圏分析、および X 線吸収端微細構造 (XANES) スペクトルのプレエッジの解析結果を基に  $Li_2O$  にドープされた  $Cu^{2+}$  イオンは  $Li^+$  イオンの 8c サイトではなく、8c サイト近傍のより対称性の低い 48g サイトにランダムに入り、同時に  $Cu^{2+}$  イオンを取り囲む酸素イオンの配置は  $Li_2O$  中の 4a ではなく 24e サイトとなるように四面体配位から平面四配位的に歪んだ構造モデルを提案した。この構造モデルを基にしてリートベルト解析において良好なフィッティング結果が得られた。

充電時には電気量  $360 \text{ mA h g}^{-1}$  で酸素発生が開始したため、充放電サイクルを行う場合にはその手前の  $300 \text{ mA h g}^{-1}$  を充電終了の電気量とした。図 8 には初回充放電時の電圧曲線(a)および過酸化物定量結果(b)を示した。Cu K 端付近の XANES スペクトルは充電前試料、フル充電試料および  $Cu_2O$  のスペクトルの線形和でよく再現できたことから、その成分割合も図 8(c)として示した。充電曲線は電圧上昇(C1 領域)の後にプラトー(C2 領域)が見られた。過酸化物定量結果と XANES 解析結果(図 8(b)及び(c))から、前者は  $Cu^{2+}$  の酸化、後者は過酸化物種の生成領域であることが明らかとなった。放電曲線も二つの領域 D1, D2 に分けられ、ほぼ充電の逆経路を辿った。

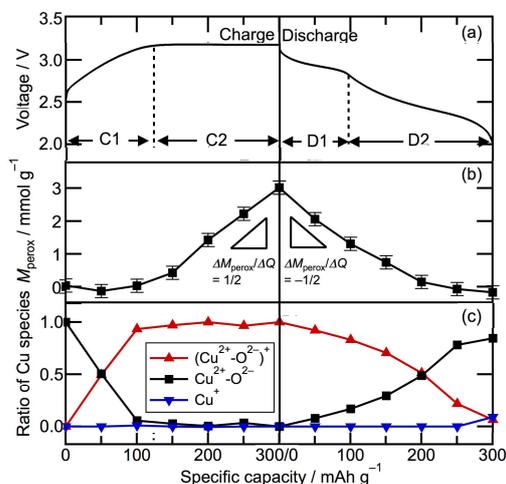


図 8 CuDL 正極の充放電電圧(a)、過酸化物定量結果(b)、および Cu K 端 XANES 解析結果(c)

図 9 には充放電サイクルを繰り返した場合の電圧変化を示した。充電は一定電流で行い、放電は一定電流と一定電圧を組み合わせで行った。一定電流の下での放電容量はサイクルとともに低下し、10 サイクル目には  $200 \text{ mA h g}^{-1}$  となった。この低下は、サイクルとともに  $Li_2CuO_2$  および  $LiCuO_2$  生成を伴う CuDL の分解によるもので、サイクルを繰り返すと現れた  $3.1 \text{ V}$  の充電プラトーも  $Li_2CuO_2$  に起因する。以上から、CuDL は酸素発生までの電気量が大きいため高容量材料として期待できるが、充放電サイクル時における  $Li_2CuO_2$  や  $LiCuO_2$  生成を抑える技術の開発が必要となる。

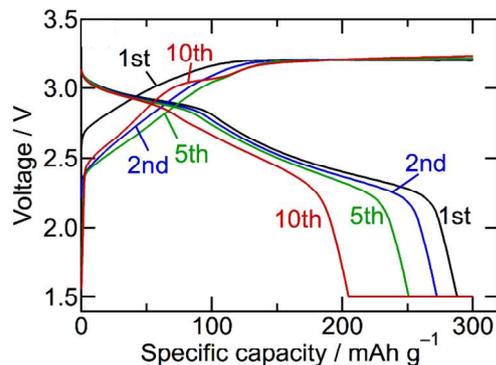


図 9 CuDL 正極を用いたセルの充放電時の電圧

<引用文献>

- ① M. Hibino et al., *Sci. Rep.*, **2**, 601/1-601/4 (2012).
- ② M. Hibino et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 488-494 (2014).
- ③ Y. Ogasawara et al., *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A792-A797 (2014).
- ④ 文部科学省科学研究費補助金, 戦略的萌芽研究, 研究成果報告書(平成 26 年度~平成 27 年度), 日比野光宏, 2016.
- ⑤ Y. Nakayama et al., *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **17**, 5758-5766 (2015).
- ⑥ S. Okuoka et al., *Sci. Rep.*, **4**, 5684/1-5684/6 (2014).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件) \*印は責任著者

- ① H. Kobayashi, M. Hibino\*, Y. Ogasawara, K. Yamaguchi, T. Kudo, S. Okuoka, H. Ono, K. Yonehara, Y. Sumida, N. Mizuno\*, "Cathode Performance of Co-Doped  $Li_2O$  with Specific Capacity ( $400 \text{ mAh/g}$ ) Enhanced by Vinylene Carbonate." *Journal of the Electrochemical Society*, **164**, A750-753 (2017). 査読有 DOI: 10.1149/2.1291704jes
- ② Y. Kubota, M. Hibino\*, Y. Ogasawara, K. Yamaguchi, N. Mizuno\*, "Properties of Perovskite-Type Strontium Ferrite for Magnesium Rechargeable Batteries." *ECS Transactions*, **75**, 73-79 (2017). 査読有 DOI: 10.1149/07552.0073ecst
- ③ H. Kobayashi, M. Hibino\*, Y. Ogasawara, K. Yamaguchi, T. Kudo, S. Okuoka, H. Ono, K. Yonehara, Y. Sumida, N. Mizuno\*, "Synthesis

of Cu-Doped Li<sub>2</sub>O and its cathode properties for lithium-ion batteries based on oxide/peroxide redox reactions." *Journal of Power Sources*, **340**, 365-372 (2017). 査読有 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.11.050

- ④ K. Harada, M. Hibino\*, H. Kobayashi, Y. Ogasawara, S. Okuoka, K. Yonehara, H. Ono, Y. Sumida, K. Yamaguchi, T. Kudo, N. Mizuno\*, "Electrochemical Reactions and Cathode Properties of Fe-doped Li<sub>2</sub>O for the Hermetically Sealed Lithium Peroxide Battery." *Journal of Power Sources*, **322**, 49-56 (2016). 査読有 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.04.141
- ⑤ H. Kobayashi, M. Hibino\*, Y. Ogasawara, K. Yamaguchi, T. Kudo, S. Okuoka, H. Ono, K. Yonehara, Y. Sumida, M. Oshima, N. Mizuno\*, "Improved performance of Co-doped Li<sub>2</sub>O cathodes for lithium-peroxide batteries using LiCoO<sub>2</sub> as a dopant source." *Journal of Power Sources*, **306**, 567-572 (2016). 査読有 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.041
- ⑥ Y. Ogasawara, M. Hibino, H. Kobayashi, T. Kudo, D. Asakura, Y. Nanba, E. Hosono, N. Nagamura, Y. Kitada, I. Honma, M. Oshima, S. Okuoka, H. Ono, K. Yonehara, Y. Sumida, N. Mizuno\*, "Charge/discharge mechanism of a new Co-doped Li<sub>2</sub>O cathode material for a rechargeable sealed lithium-peroxide battery analyzed by X-ray absorption spectroscopy." *Journal of Power Sources*, **287**, 220-225 (2015). 査読有 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.04.050
- ⑦ 日比野 光宏, 小笠原 義之, 水野 哲孝, 固体内酸素の酸化還元を利用した新しい電池, *工業材料*, 2015年3月号, **63**, 34-37 (2015). 査読無
- ⑧ 日比野 光宏, 水野 哲孝, ペロブスカイト型酸化物の酸素脱離・挿入反応を利用した新しい電池, *セラミックス*, **49**, 968-973 (2014). 査読無
- ⑨ 日比野 光宏, 小笠原 義之, 水野 哲孝, 高性能蓄電デバイス創製に向けた革新的研究, *化学工業*, **65**, 744-750 (2014). 査読無

[学会発表] (計 30 件)

- ①小笠原 義之, 日比野 光宏, 小林 弘明, 嶋田 裕太, 工藤 徹一, 山口 和也, 朝倉 大輔, 奥岡 晋一, 小野 博信, 米原 宏司, 住田 康隆, 水野 哲孝, “高容量コバルトドープ酸化リチウム正極の充放電反応追跡”, 電気化学会第 84 回大会, 2017 年 3 月 27 日, 首都大学東京 (東京・八王子)
- ②M. Hibino, H. Kobayashi, Y. Ogasawara, N. Mizuno, "Electrochemical Redox Reactions of Oxygen Species in Solid State Materials and Their Application to High Energy Rechargeable Batteries", International Battery Association Meeting 2017, 2017 年 3 月 7 日,

春日野国際フォーラム (奈良県・奈良市)

- ③ M. Hibino, H. Kobayashi, K. Harada, Y. Ogasawara, N. Mizuno, "Electrochemical Redox Reactions of Oxide Ions in Solids and Their Application to High Energy Rechargeable Batteries", The 33rd International Korea-Japan Seminar on Ceramics (KJ Ceramics 33), 2016 年 11 月 16 日, 大田 (韓国)
- ④ Y. Kubota, M. Hibino, Y. Ogasawara, K. Yamaguchi, N. Mizuno, "Cathode Properties of Perovskite-Type Strontium Ferrite for Magnesium Rechargeable Batteries", PRiME 2016, 2016 年 10 月 4 日, ホノルル (米国)
- ⑤ M. Hibino, H. Kobayashi, K. Harada, Y. Ogasawara, N. Mizuno, "Cathode Reactions and Basic Property of Lithium Peroxide Batteries", The International chemical congress of pacific basin societies 2015 (Pacifichem 2015), 2015 年 12 月 17 日, ホノルル (米国)
- ④ H. Kobayashi, M. Hibino, Y. Ogasawara, T. Kudo, S. Okuoka, H. Ono, K. Yonehara, Y. Sumida, N. Mizuno, "Charge/discharge behavior of Co-doped Li<sub>2</sub>O of a battery utilizing a redox of oxide and peroxide", The International chemical congress of pacific basin societies 2015 (Pacifichem 2015), 2015 年 12 月 17 日, ホノルル (米国)

[図書] (計 1 件)

- ①表面・界面技術ハンドブック～材料創製・分析・評価の最前線から先端産業への適用, 環境配慮まで～ ISBN 978-4-86469-075-1 分担執筆 担当部分: 第 3 編 表面・界面技術から見た日本の技術 第四章 二次電池ペロブスカイト型鉄系酸化物の酸素脱離・挿入反応を利用したデュアルイオン電池 (日比野 光宏, 水野 哲孝) 504 頁-509 頁 (全 796 頁), エヌ・ティー・エス (2016)

[その他]

- ホームページ等  
<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

### (2) 研究分担者

水野 哲孝 (MIZUNO, Noritaka)  
東京大学・大学院工学系研究科・教授  
研究者番号: 50181904