

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技
術の創出」
研究課題「固体界面を制御した全固体二次電池の
創製」

研究終了報告書

研究期間 平成22年10月～平成25年9月

研究代表者：辰巳 砂 昌弘
(大阪府立大学大学院工学研究科、教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究では、電極/電解質界面の構造解析と良好な電極/電解質界面構築手法の開発を目標に、辰巳砂グループ、森グループ、忠永グループの3つのグループで研究に取り組んだ。

辰巳砂グループでは、「固体界面を制御した全固体電池の開発」に取り組み、より具体的には以下に示す5つのテーマに従事した。①ホットソープ法を用いた高容量電極活物質の作製と固体界面構築(辰巳砂・林)、②硫黄系アモルファス電極活物質の開発と全固体電池の高容量化(林・辰巳砂)、③分子性材料による LiCoO_2 表面修飾の検討(牧浦)、④リチウム金属負極/固体電解質界面の評価(林・辰巳砂)、⑤電極/固体電解質界面の電気化学的評価(井上・知久)。括弧内には主に研究に取り組んだ研究者を示した。①では、液相法の一つであるホットソープ法を用いて、硫化ニッケルや硫化スズ、リン化ニッケルなどの高容量電極活物質のサイズや形態、結晶相の制御を行い、さらに導電剤である炭素繊維上への活物質の直接形成を行った。良好な固体界面を形成することによって、可逆容量やレート特性の向上することがわかった。②では、硫黄活物質の利用率増大に向けた検討と、新規高容量活物質としてのアモルファス遷移金属硫化物の合成と電極特性評価に取り組んだ。電極のアモルファス化が電池容量とサイクル特性の向上に有効であることを明らかにした。③では実用材料である LiCoO_2 粒子上にプルシアンブルー類似体薄膜を形成し、表面被覆が電池特性に与える影響について調べた。④については、究極の負極活物質である金属リチウムと固体電解質の界面形成手法について検討した。両者の界面に金属薄膜を挿入することによって、可逆的なリチウム析出・溶解が可能となった。⑤では、微小電極を用いた電気化学的手法を用いて、金属リチウム(合金を含む)と硫化物固体電解質の界面で生じる電荷移動反応の活性化エネルギーを評価した。その結果、有機電解液を用いた場合と比較して、固体界面における活性化エネルギーが小さくなることを明らかにした。

次に森グループ(森・戸川)では、TEM を用いた電極/固体電解質界面の構造解析に取り組んだ。電極活物質として、典型的正極活物質である LiCoO_2 や次世代高容量正極活物質である硫黄や Li_2S と硫化物電解質界面の構造を、高分解能 TEM, EDX, 電子線回折を駆使して評価した。まず硫化物電解質などの嫌気性サンプルを大気暴露せずに TEM 観察するための環境を整えた。またサンプルダメージを低減するために FIB 等の加工は行わず、充放電後の電池を解体して回収した電極-電解質複合体粉末を直接 TEM グリッド上に散布することによって、電極-電解質界面の観察を行った。可逆な充放電が行えた全固体電池中の LiCoO_2 では、 c 軸方向に積層構造が保持されており、また電極-電解質界面においても LiCoO_2 の構造はほとんど変化していないことがわかった。一方、大幅に容量が低下した全固体電池中の LiCoO_2 は、 c 軸方向への積層構造は崩壊し、一部アモルファス化していることがわかった。一方、ボールミル処理によって作製した Li_2S を含む電極複合体中において、ナノサイズの Li_2S 活物質がアモルファス構造を持った電極複合体中に高分散していることを明らかにした。また Li_2S 電極活物質は充放電に伴い、充電時にアモルファス化が生じ、放電時に微結晶化しており、この構造変化が繰り返し生じていることがわかった。以上の結果から、充放電後の電極層の高分解 TEM 観察が、電極層の構造および充放電反応メカニズムを評価するための有用な手法になりうることが明らかになった。

忠永グループ(忠永)では、電極/電解質界面構築手法の開発を目的として、主に硫化物電解質を溶解させる溶媒の探索と硫化物溶液を用いた電極活物質のコーティングについて検討した。硫化物電解質が N -メチルホルムアミドに溶解することを見出した。この溶液を用いて LiCoO_2 上にコーティングを行い、全固体電池へ適用したところ、コーティングをしていない LiCoO_2 と比較して高容量を示すことがわかった。気相法に代わる簡便な電解質コーティング手法として期待できる。

(2) 顕著な成果

< 優れた基礎研究としての成果 >

1. M. Nagao, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, “Sulfur-Carbon Composite Electrode for All-Solid-State Li/S Battery with $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ Solid Electrolyte”, *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 6055-6059, 2011. (DOI: 10.1016/j.electacta.2011.04.084)

概要:

硫黄活物質を固体電解質およびアセチレンブラックとボールミルを用いて複合化した。得られた硫黄電極複合体を用いて全固体リチウム-硫黄電池を作製したところ、室温下で 200 回の充放電を繰り返しても 1000 mAh g^{-1} 以上の高容量を保持できることがわかった。従来の有機電解液を用いたリチウム-硫黄電池では、充放電に伴う容量の低下が大きなデメリットであったが、全固体電池では本質的に優れたサイクル特性が得られることを実証した。

2. M. Chiku, W. Tsujiwaki, E. Higuchi and H. Inoue, “Microelectrode studies on kinetics of charge transfer at an interface of Li metal and $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ solid electrolyte”, *Electrochemistry*, vol. 80, pp. 740-742, 2012. (DOI: 10.5796/electrochemistry.80.740).

概要:

微小電極を用いる電気化学的手法を用いて、硫化物固体電解質と金属リチウム界面の電荷移動反応について調べた。その結果、固体界面における電荷移動の活性化エネルギーが、有機電解液・金属リチウム界面での活性化エネルギーに比べて小さいことを初めて明らかにした。よって全固体電池においては、有機電解液を用いた電池に比べて高出力化が期待できる。

3. 固体電解質層及び全固体リチウム二次電池, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, 特願 2012-067715.

概要:

究極の負極活物質である金属リチウムを用いた全固体電池の実現に向けて、固体電解質上にリチウム薄膜を蒸着し、電解質表面に存在する空隙等を埋めることによって、リチウムの析出・溶解反応が繰り返し生じることを見出した。金属薄膜層を備えた固体電解質についての検討はこれまでなされておらず、特許出願を行った。充放電に伴うリチウムデンドライト生成を抑制するための有用な技術として、全固体リチウム金属電池の実現に寄与すると考えている。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1. M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, “Electrochemical performance of all-solid-state Li/S batteries with sulfur-based composite electrodes prepared by mechanical milling at high temperature,” *Energy Technology*, vol. 1, pp. 186-192, 2013. (DOI:10.1002/ente.201200019).

概要:

硫黄融液の粘性率が最小となる 155℃でボールミル処理して得られた硫黄系正極複合体を用いることによって、電極中の活物質含量を従来の 25wt%から 50wt%まで高めても硫黄重量あたり 1000mAh/g 以上の高容量を示す全固体リチウム-硫黄電池を作製することに成功した。正極総重量あたりのエネルギー密度向上に貢献する技術として、リチウム-硫黄電池の研究開発上の重要な知見になると考えている。

2. S. Teragawa, K. Aso, K. Tadanaga, A. Hayashi, M. Tatsumisago, “Formation of $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ solid electrolyte from *N*-Methylformamide solution”, *Chem. Lett.*, 2013, in press. (DOI: 10.1246/cl.130726).

概要:

硫化物ガラス電解質がN-メチルホルムアミドに溶解し、そこから溶媒を留去することによって、硫化物結晶が析出することを明らかにした。溶液からの硫化物電解質の析出に関する報告例はこれまでにほとんどない。現状は導電率の低い結晶が析出するため、溶解前の電解質の導電率を保持することができていないが、副反応なく硫化物溶液が得られた点は重要であり、気相法に代わる低コストの電解質コーティング手法への展開が期待できる。

3. 全固体リチウム二次電池用正極及びその製造方法, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, 特願 2012-091277.

概要:

湿式ミリング処理によって、高容量電極活物質である Li_2S を微細化してから、導電剤や固体電解質と複合化することによって、活物質の利用率を増大させることが可能となった。複合化前の活物質の粒径が、導電剤や電解質との接触面積に影響することを示した点は、高エネルギー密度化に向けた全固体電池用電極複合体を作製する上で重要な知見となる。

§ 2. 研究構想

(1) 当初の研究構想

無機固体電解質を用いた全固体電池は、大型の電池を構築する上で重要となる電池の安全性、信頼性を飛躍的に向上させることができ、画期的な高性能化を図ることが期待できる。本研究においては、現段階で固体電解質として最も有望なガラス系硫化物電解質を用い、電極/電解質の固体界面を制御することによって実用を展望できる画期的な全固体リチウム二次電池を構築するための基盤技術を開発することを目指した。この目標にむけて、2つの大きなテーマを掲げて研究をすすめてきた。一つは、電極/電解質界面の構造解析、もう一つは良好な電極/電解質界面構築手法の開発である。最終的にはリチウム・硫黄電池をはじめとする高エネルギー密度・高出力・長寿命を示す全固体電池のプロトタイプの作製を目指して研究に取り組んだ。

○電極/電解質界面の構造解析

これまでに試作してきた全固体電池の特性評価の結果から、電極/電解質界面での電荷移動反応が電池の性能を制限していると考えられる。そこで、固体界面での電荷移動反応を高速化するための方策を得るために、固体界面の組織観察や構造解析を詳細に行う。具体的には、以下に示す2つの項目について研究を進めてきた。

- ・電極/固体電解質界面の評価・解析
- ・電極/電解質界面のその場(in-situ)分析

電極/電解質界面の構造解析としては、充放電後の全固体電池を解体してから界面の観察を行う ex-situ 法により、界面観察手法を確立し、それから電池を充放電させながらその反応過程で構造評価を行う in-situ 法へと研究を展開する。平成 25 年度末を目標に ex-situ 測定による電極/電解質界面分析手法を確立する。特に嫌気性の硫化物試料を大気暴露しない状況での試料観察手法を早期に実現する。電極/電解質界面の in-situ 分析については、ex-situ 分析手法を基にして主に平成 24 年度から検討を開始し、期間終了後までにはその評価手法の確立を目指す。

○良好な電極/電解質界面構築手法の開発

全固体電池の高出力化・高容量化・長寿命化を実現するためには、電極活物質/固体電解質間の固体/固体界面の設計と硫化物固体電解質との組合せに適した高容量電極活物質の開発が重要となる。本研究では以下の3つの項目について検討を行う。

- ・電極/電解質界面構築手法の開発
- ・高容量電極材料の開発
- ・全固体電池の最適化

電極/電解質界面構築手法としては、液相法や気相法を用いた電極活物質－固体電解質複合体の作製を行う。特に前駆体溶液から固相を得る液相法では、溶液状態で形成された液体/固体界面が、固体/固体界面へと変換されるので、良好な固体/固体界面の形成が期待できる。全固体電池に適した活物質の粒径や形態制御に取り組むとともに、これまでにほとんど検討されていない溶液からの硫化物固体電解質の作製を検討し、電極/電解質界面形成へと応用する。平成 26 年度末を目標に、硫化物固体電解質との界面構築に適した電極活物質の種類や形状、界面層の組成、構造、形成手法を確立する。初年度からは典型的電極活物質に対して検討を行い、平成 24 年度からは硫黄正極や金属リチウム負極などの次世代高容量活物質の全固体電池への適用を図る。最終年度である平成 27 年度末には、これまでに得られた知見を総動員して、積層化も含めて全固体リチウム－硫黄電池のプロトタイプを作製することを目指す。

(2)新たに追加・修正など変更した研究構想

①中間評価で受けた指摘や助言、それを踏まえて対応した結果について

全固体電池の実用化に向けた研究を加速するために、JST-ALCA 特別重点技術領域「次世代蓄電池」プロジェクトへ移行することとなったため、中間評価を受けることなく平成 25 年 9 月末(研究期間:3 年間)で CREST プロジェクトは終了することになった。当初の研究計画では、実用材料である LiCoO_2 などの典型的電極活物質と固体電解質との固体界面評価について研究期間前半で取り組み、その後に次世代活物質である硫黄や金属リチウムと電解質との界面評価を行う予定であった。しかしサイトビジットにおいて、全固体電池に採用される活物質が決定されていない状況では典型的活物質についても継続して評価を行うべきであるとのこと指摘を頂き、研究終了まで典型的活物質についても評価対象とした。

②上記①以外で生まれた新たな展開について

本研究を進める中で、当初の研究計画にはなかった高容量アモルファス物質群の開拓について新たに展開した。従来の電極開発は主に結晶物質に対して行われてきており、アモルファス活物質についてはほとんど検討されていないのが現状である。硫黄系高容量活物質の開発を目的として検討を進める中で、遷移金属に対する硫黄含量の大きなアモルファス化合物が、高容量と良好なサイクル性を併せ持つ活物質であることを見出した。硫黄は絶縁体であるため活物質として利用するためには導電剤の付与が必須となるが、アモルファス遷移金属硫化物は比較的高い電子伝導性を有するため、電池のレート特性向上にも有利であると考えられる。

§ 3 研究実施体制

①「辰巳砂」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
辰巳砂 昌弘	大阪府立大学 大学院工学研究科	教授	H22.10～
井上 博史	同上	教授	H22.10～
林 晃敏	同上	准教授	H22.10～
牧浦 理恵	大阪府立大学 21 世紀科学研究機構	テニュアトラック講師	H22.10～
知久 昌信	大阪府立大学 大学院工学研究科	助教	H22.10～
麻生 圭吾	同上	D3・学振 DC1	H22.10～
松山 拓矢	同上	D1	H24.4～
寺川 真吾	同上	M2	H23.4～
辻脇 亘	同上	M2	H24.4～
伊東 裕介	同上	M2	H25.4～
計 賢	同上	M2	H25.4～
惟高 直人	同上	M2	H24.4～
加藤 敦隆	同上	M1	H25.4～
原田 諒	同上	M1	H25.4～

研究項目

- ・ 固体界面を制御した全固体電池の開発

②「森」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
森 茂生	大阪府立大学 大学院工学研究科	教授	H22.10～
戸川 欣彦	大阪府立大学 21 世紀科学研究機構	テニュアトラック 准教授	H22.10～
石井 悠衣	大阪府立大学 大学院工学研究科	助教	H25.4～

尾崎 友厚	大阪府立大学 大学院工学研究科	研究員	H25.4～
小山 司	大阪府立大学 大学院工学研究科	D3・学振研究員	H23.4～

研究項目

- ・ TEM を用いた電極/固体電解質界面の構造解析

③「忠永」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
忠永 清治	北海道大学 大学院工学研究院	教授	H22.10～

研究項目

- ・ 電極/電解質界面構築手法の開発

§ 4 研究実施内容及び成果

4. 1 固体界面を制御した全固体電池の開発 (大阪府立大学 辰巳砂グループ)

(1)研究実施内容及び成果

本研究では、硫化物固体電解質に適した高容量電極活物質を開発し、活物質－導電剤－固体電解質から構成される電極複合体の作製プロセスについて検討した。また実用正極活物質である LiCoO_2 や次世代高容量負極活物質である金属リチウムの利用率向上を目的として、活物質の表面修飾が電池特性に及ぼす影響について調べた。また電極－電解質界面における電気化学評価を行い、金属リチウム(合金を含む)と硫化物電解質界面における電荷移動反応の活性化エネルギーを評価した。

4. 1. 1 ホットソーブ法を用いた高容量電極活物質の作製と固体界面構築

全固体電池の性能を向上させるためには、形状やサイズが制御された電極活物質を用いて、固体電解質との良好な界面接合を図ることが重要である。そこで高沸点溶媒を反応場にする液相法の一つであるホットソーブ法を用いて、形態の制御された電極活物質の合成に取り組んだ。本研究では、高容量負極活物質として期待される金属硫化物(SnS および NiS)と金属リン化合物(Ni_5P_4 および NiP_2)の合成を行った。また全固体電池において、電極活物質の利用率を向上させるためには、固体電解質や導電助剤との良好な固体界面を構築する必要がある。そこで、 NiS 活物質微粒子の合成を、導電剤である気相成長炭素繊維(VGCF[®])存在下で行うことによって、電極活物質と VGCF[®]間の良好な固体界面の形成を図った。さらに NiS －VGCF[®]複合体上に気相法の一つであるパルスレーザー堆積(PLD)法を用いて硫化物固体電解質を被覆することによって、 NiS 活物質－VGCF[®]導電剤－ $80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5(\text{mol}\%)$ 固体電解質から構成される電極複合体(図 1)を作製し、全固体電池へ応用した。

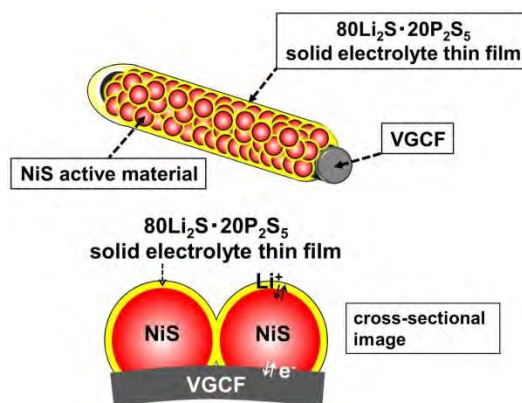


図 1. NiS 活物質－VGCF[®]導電剤－ $80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ 固体電解質から構成される電極複合体の模式図。

高容量の負極活物質として期待される SnS および NiS 電極活物質の作製条件を検討した。酢酸スズ(II)もしくはアセチルアセトナトニッケル(II)とドデカンチオールを出発物質に用い、オレイルアミンなどの高沸点溶媒中、280 °C で数時間加熱することにより金属硫化物を得た。溶媒としてオレイルアミンまたはトリオクチルホスフィンを用いた場合、それぞれ板状または針状の SnS 粒子が得られ、反応場に用いる溶媒の種類によって、形状の異なる粒子を得ることができた。また NiS については、粒径約 50 nm の微粒子が得られた。この NiS 活物質粒子を $80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ 電解質および VGCF® と乳鉢

混合した電極複合体を作製し、全固体電池の作用極へ応用した。全固体電池 $\text{Li-In}/80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5/\text{NiS}$ は図 2 に示すように良好な充放電特性を示し、20 サイクルの間 700 mAh g^{-1} の高容量を保持した。また形状の異なる SnS を用いた電池の特性を比較したところ、針状 SnS を用いた電池は板状 SnS を用いた電池よりも高容量を示したことから、電極活物質の一次元構造化が全固体電池の高容量化に有効であることが示唆された。

次にリン化ニッケルの合成条件について検討した結果を述べる。リン源としてトリオクチルホスフィン、高沸点溶媒としてトリオクチルホスフィンオキシドを用い、合成条件はアルゴン雰囲気下で 360 °C、1 時間とした。ニッケル源としてビスアセチルアセトナトニッケル(II)を用いると生成物は粒径約 500 nm の Ni_5P_4 となり、一方、酢酸ニッケル(II)四水和物を用いた場合には、生成物は粒径 200-500 nm の NiP_2 となった。ニッケル源の選択により、リン化ニッケルの結晶相を制御することができた。合成した活物質を用いて、全固体セル $\text{Li-In}/\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5/\text{Ni}_x\text{P}_y$ を作製して、室温で充放電測定を行った際のサイクル特性を図 3 に示す。ニッケルに対するリンの比が大きな NiP_2 を用いた場合に、より大きな可逆容量が得られており、結晶相を選択して合成することによって、全固体電池を高容量化することができた。

これまでの検討から、ホットゾープ法を用いることによって、形態や結晶相を制御した高容量電極活物質微粒子を作製することが可能となった。全固体電池の電極層には、電極活物質だけでなく、これにリチウムイオン伝導パスとなる固体電解質や電子伝導パスとなる導電剤を加えた電極複合体が用いられる。全固体電池における活物質の利用率やレート特性を向上させるためには、電極

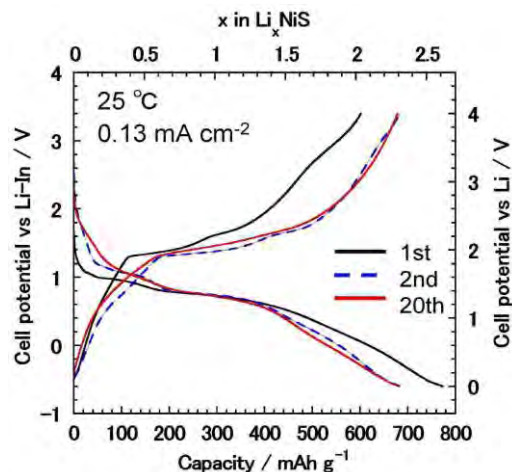


図 2. 全固体電池 $\text{Li-In}/80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5/\text{NiS}$ の充放電サイクル特性.

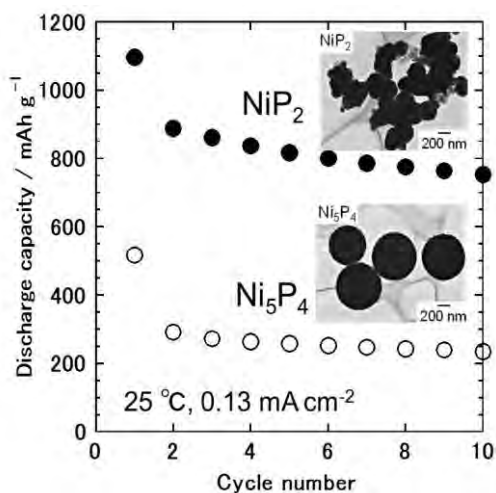


図 3. 全固体セル $\text{Li-In}/\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5/\text{Ni}_x\text{P}_y$ の室温における充放電サイクル特性. 合成した Ni_xP_y の TEM 像も図中に示した.

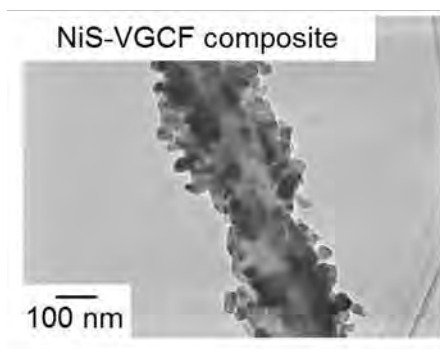


図 4. ホットソーブ法により作製した NiS-VGCF[®] の TEM 像。

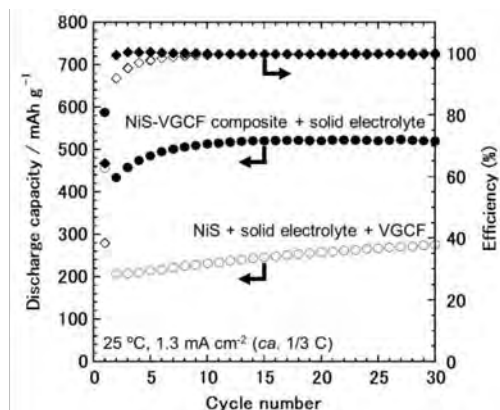


図 5. 全固体電池 Li-In/NiS の室温における充放電サイクル特性。

複合体中の固体界面接合を如何に構築するかが重要となる。そこでホットソーブ法による NiS の合成を VGCF[®]存在下で行うことによって、良好な界面を有する NiS-VGCF[®]複合体の作製を行った。図 4 には、ホットソーブ法により作製した NiS-VGCF[®]複合体の TEM 像を示す。粒径 50nm 程度の NiS 微粒子が VGCF[®]上に形成されていることがわかった。図 5 には、NiS-VGCF[®]と 80Li₂S・20P₂S₅ 固体電解質(SE)の混合物を電極層に用いた全固体電池と、NiS、VGCF、SEを乳鉢混合して得られる複合体を用いた電池のサイクル特性を示す。比較的大きな電流密度である 1.3 mA cm⁻² において、NiS-VGCF[®]を用いた電池は混合物を用いた電池と比べて大きな容量を示し、2 サイクル目以降の充放電効率ほぼ 100 %であった。また、NiS-VGCF[®]を用いた電池は、30 サイクル後も NiS の重量あたり約 520 mAh g⁻¹ の高容量を示し、良好なサイクル特性が得られた。これは、NiS ナノ粒子が VGCF[®]と密着することで、電極活物質の利用効率向上と良好な電子伝導パスの形成が同時に実現したためと考えられる。

次に NiS-VGCF[®]複合体上へ PLD 法を用いて 80Li₂S・20P₂S₅ 電解質薄膜を形成し、図 1 に示すような活物質-導電剤-固体電解質が良好な界面接合を有する電極複合体の作製に取り組んだ。NiS-VGCF 複合体への 80Li₂S・20P₂S₅ 固体電解質(SE)のコーティングには、上部にターゲットを、下部に振動装置付きの容器を設置した PLD 装置を用いた[A. Sakuda *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **13** (2010) A73.]. SE をコーティングした NiS-VGCF 複合体の TEM 像を図 6 に示す。表面を SE でコーティングした後においても、NiS 粒子は VGCF[®]上に存在しており、高分解能像(HRTEM)からは、NiS 微粒子表面に 5nm 程度の厚みを持つアモルファス SE 膜(図中の白矢印)が形成されていることがわかった。SE をコートした NiS-VGCF 複合体のみを電極層に用いた全固体電池は充放電が困難であった。これは複合体中におけるリチウムイオン伝導パスが不十分であるためと考えられる。そこでこの複合体に SE 粒子を添加した混合体を電極層に用いて全固体電池を構築した。図 7 には、この全固体電池を 3.8 mA cm⁻² (1 C)で充放電させた場合のサイクル特性を示す。図には SE をコートしていない NiS-VGCF 複合体を用いた電池を合わせて示している。図 5 と比べて三倍大きな電流密度で作動させたにもかかわらず、全固体電池は 50 サイクルの充放電が可能であった。また SE コーティングを施した NiS-VGCF 複合体を用いた電池の方がより高容量を示した。これは SE コーティングによって、NiS-SE 間の良好な

界面形成が実現したため、活物質の利用率が増加したためと考えられる。以上の結果から、全固体電池の容量やレート特性を向上させるためには、電極活物質への導電剤および固体電解質の接触面積の増大が重要であり、液相法や気相法を用いた固体界面接合が電池特性の向上に有用であることがわかった。

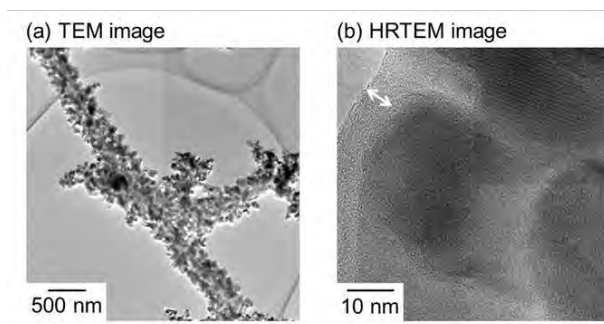


図 6. ホットソーブ法により作製した NiS-VGCF[®]の TEM 像.

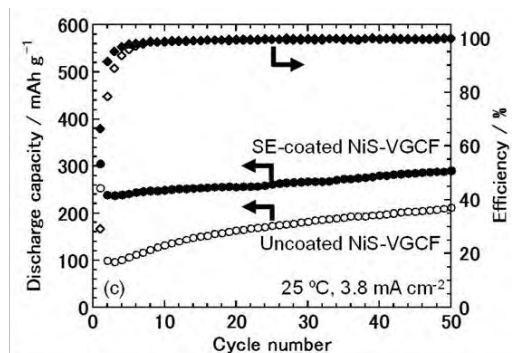


図 7 全固体電池 Li-In/NiS の室温における充放電サイクル特性.

4. 1. 2 硫黄系アモルファス電極活物質の開発と全固体電池の高容量化

硫黄やその放電生成物である Li_2S は、大きな理論容量を持つ次世代正極活物質として期待されている。これらの活物質は絶縁体であるため、電極の利用率を増加させるためには、導電剤や固体電解質との複合化による界面接触面積の増大が必要である。そこで本研究では、硫黄活物質の利用率増大に向けて、硫黄融液の粘性率が最小となる 155°C でボールミルを行うことによって、硫黄と導電剤であるアセチレンブラック(AB)との接触面積増大を図った。一方、 TiS_2 などの遷移金属硫化物結晶は高い電子伝導性を示し、リチウム二次電池の正極活物質として古くから研究されてきた。遷移金属硫化物の硫黄含量を増大させることによって、遷移金属だけでなく硫黄のレドックスも利用できれば、より高容量の活物質として機能することが期待できる。また電極をアモルファス化することによって、三次元的にリチウムイオンが脱挿入できる可能性があるだけでなく、構造中の自由体積の存在によって充放電時の体積変化の緩和が期待できる。これまで電極活物質の開発は結晶材料を中心に行われてきており、アモルファス活物質の報告例は少ない。そこで本研究では、アモルファス TiS_3 活物質を合成し、それを用いた全固体電池の作動特性について調べた。

硫黄活物質についての検討結果についてまず示す。電極層中の硫黄含量を従来の 25wt% から 50wt% まで高めることによって、電極総重量あたりの容量の増大を検討した。図 8 には、 $\text{S}:\text{AB}=50:20$ (wt ratio) の混合物に対して、室温(a)もしくは 155°C (b)でボールミル処理して得られた複合体の X 線回折パターンを示す。室温での複合化では $\alpha\text{-S}$ のパターンが確認されるが、 155°C での複合化では、硫黄がアモルファス化していることがわかった。ラマン分光測定の結果、C-S 結合の存在が確認され、硫黄と AB が密着していることが示唆される。この複合体に $\text{S}:\text{AB}:\text{80Li}_2\text{S}:\text{20P}_2\text{S}_5$ 固体電解質(SE)=50:20:30(wt ratio)となるように SE を添加し、室温でボールミル処理を行うことで電極複合体を得た。これを作用極に用いた全固体リチウム-硫黄電池 (Li-In/SE/S) の充放電曲線を図 9 に示す。S-AB の複合化を室温もしくは 155°C で行った場合の

結果をそれぞれ(a)、(b)に示す。室温でのボールミル処理で得られた複合体を用いた場合には十分な可逆容量が得られないのに対して、155℃での S-AB 複合体を用いた電池は、硫黄重量あた

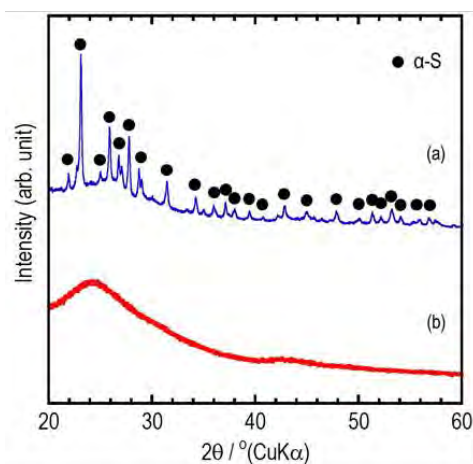


図 8. S:AB=50:20 (wt ratio)の混合物に対して、室温(a)もしくは155℃(b)でボールミル処理して得られた複合体の X 線回折パターン

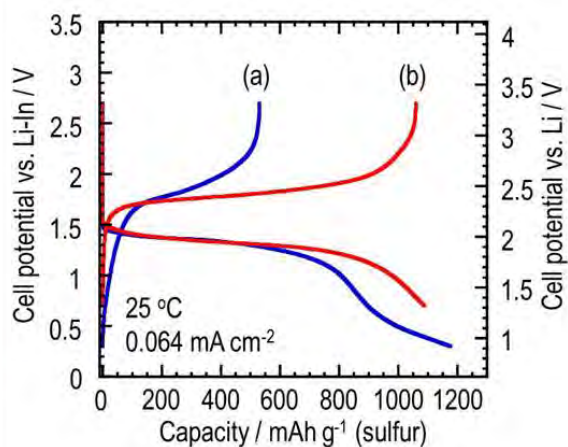


図 9. 全固体電池 Li-In/SE/S の充放電曲線. S-AB の複合化は室温(a)もしくは 155℃(b)で行った.

り 1000mAh g⁻¹ 以上の充放電容量の得られる

ことがわかった。これは 155℃でボールミルすることによって、硫黄融液-AB 間の接触面積が増大し、利用率が増大したためと考えられる。この電池は 50 サイクルの充放電が可能であることを確認している。以上の結果から、硫黄—導電剤—固体電解質の接触面積を増大させることによって、電極総重量あたりの容量を増大できれば、全固体電池のエネルギー密度のより一層の向上が期待できる。

次にアモルファス TiS₃ について述べる。アモルファス TiS₃ は、TiS₂ 結晶と S を 1:1 のモル比で混合し、メカニカルミリング処理をすることで作製した。得られたサンプルの高分解能 TEM 像には明瞭な格子縞が確認されなかったことから、アモルファスであると判断した。図 10 には、アモルファス TiS₃ を電極活物質として用いた全固体電池 Li/TiS_x の初期充放電曲線を示している。固体電解質には 80Li₂S·20P₂S₅ (mol%) ガラスセラミックスを用いた。比較として、TiS₂ 結晶と TiS₂ 結晶をミリングで微粒子化した milled TiS₂ を電極活物質として用いた全固体電池の初期充放電曲線も示している。milled TiS₂ は、TiS₂ 結晶と同様の充放電曲線を示し、容量もほぼ類似していることから、TiS₂ にミリング処理を行っただけでは電極特性に大きな違いが見られないことがわかった。一方、TiS₂ 結晶と S をミリング処理することによって作製したアモルファス

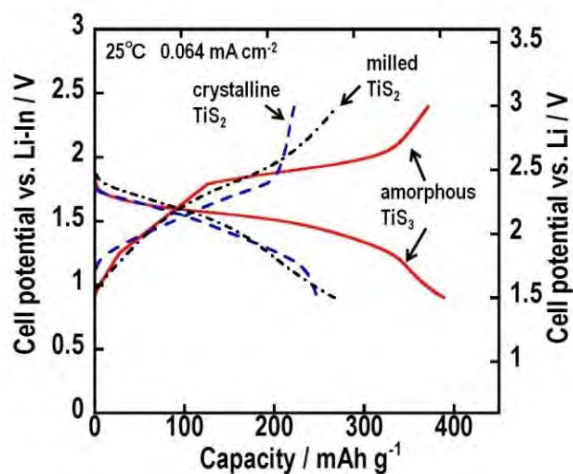


図 10. 全固体電池 Li/TiS_x の室温における充放電曲線.

TiS₃ は、TiS₂ を用いた電池に比べて大きな容量(372 mAh g⁻¹)を示した。また 10 サイクルの

間充放電が可能であることも確認した。 TiS_3 結晶は有機電解液中では 5 サイクル程度で急激に容量低下することが報告されており[M.H. Lindic *et al.*, *Solid State Ionics*, **176** (2005) 1529.]、 TiS_3 をアモルファス化することによって、高容量とサイクル性に優れた活物質が得られたものと考えている。

4. 1. 3 分子性材料による LiCoO_2 表面修飾の検討

良好な電極活物質/電解質界面の構築を目指し、分子性材料による電極活物質の表面修飾を実施しリチウムイオン電池特性への影響を調べた。分子性材料として、金属イオンと多座有機配位子が結合し無限ネットワークを形成する配位高分子に着目した。配位高分子は金属イオンと有機配位子の多様に組み合わせることができ、これらを段階的に反応させることで分子レベルでの膜厚制御が可能である。さらに、ナノメートルスケールの細孔を有する多孔性配位高分子 PCP (porous coordination polymer) もしくは MOF (metal-organic framework) と呼ばれる化合物は、細孔内をリチウムイオンの輸送場として利用することもできる。Prussian Blue に代表されるシアノ架橋配位高分子を電極活物質として適用する試みは 1990 年代後半からなされており、骨格中の遷移金属イオンの組み合わせや、空孔中のアルカリ金属イオンを変化させることで、電池性能を向上させる取り組みがなされている。

本 CREST においては、界面構築のための分子性材料として Prussian Blue 類似体 (以後 PBA と省略) を選出し、電極活物質の LiCoO_2 (LCO) 粒子表面に PBA をナノメートルスケールで構築し電池特性への影響を確認した。平面基板上に薄膜として PBA が形成された例はこれまでにいくつか報告されているが、粒子表面への被覆に関する例はない。そこで、LCO 表面に PBA を修飾するために、LCO 粒子を2種類の異なる原料溶液に交互に浸漬させる手法を検討した。原料1と原料2の反応点は限られているため、交互浸漬させることで特定の官能基のみ反応が生じ膜を形成する。弱く物理吸着した原料は溶媒で洗浄することで除去した。

交互浸漬の回数を変化させることにより PBA の被覆膜厚 (層数) の制御を行った (図 11)。

各浸漬サイクルにおいて PBA を被覆した LCO (PBA@LCO) の赤外 (IR) 吸収スペクトル測定

を行った。その結果、被覆数の増加に伴い PBA を構成するシアノ基の CN 伸縮に由来する振動吸収 ($\sim 2050 \text{ cm}^{-1}$) が増加していることから、PBA が LCO 表面に Layer-by-Layer で積層されていることが示唆された (図 12)。また、走査型電子顕微鏡を用いて PBA@LCO の観察を行った結果、被覆前後の LCO の表面状態が変化していることも確認している。さらに、エネルギー分散

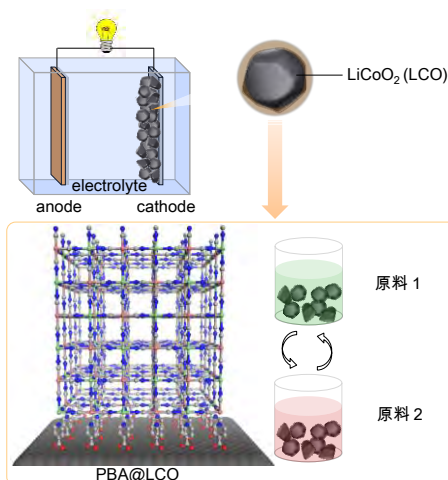


図 11. LiCoO_2 (LCO) 粒子表面への Prussian Blue 類似体 (PBA) の被覆方法の模式図

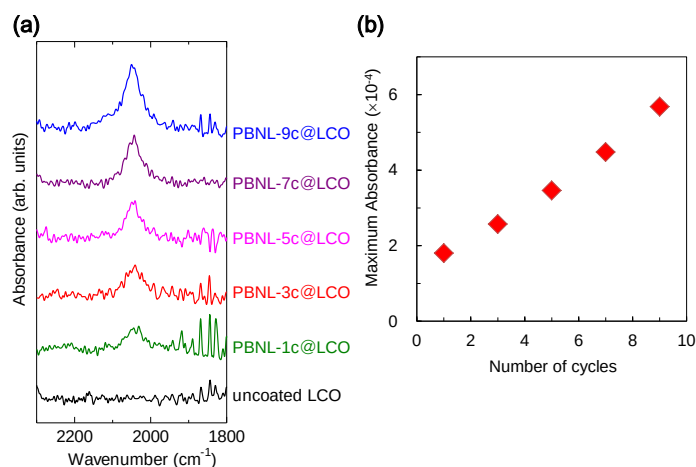


図 12 (a) PBA を被覆した LCO の赤外吸収スペクトル。(b) PBA 被覆サイクルに伴う CN 伸縮に由来する振動吸収 (2050 cm^{-1}) の変化。

型蛍光 X 線分析により、PBA に含まれる鉄の分布解析を行った結果、LCO が存在する部分のみ鉄成分が一様に観測されたため、PBA が LCO 表面を均一に被覆していることが示唆された。

PBA 被覆工程を1サイクル行った LCO 粒子を活性物質に用いてリチウムイオン電池セルの作製を行った。PBA@LCO に acetylene black と polyvinylidene difluoride を混合したものをアルミニウムメッシュに塗布して正極を作製し、負極には金属リチウム箔を密着させたニッケルメッシュを使用した。また、電解液には LiPF_6 を ethylene carbonate と diethyl carbonate に溶解した溶液を使用した。図 13 に1サイクル目の充放電曲線を示す。比較のため、未修飾の LCO を活性物質に用いた電池セルの充放電曲線も示した。PBA@LCO を活性物質に用いた場合においても未修飾の LCO と同等の充放電容量が得られることがわかった。これは、分子性材料で表面で被覆した酸化物活性物質をリチウムイオン電池に適用し動作を確認した初めての例である。また、PBA@LCO の放電曲線において 3.2 V 付近に電位ステップが見られた。報告されている PBA の放電電位と一致することから、PBA@LCO を用いたセルは LCO のみならず、PBA に関しても充放電反応が起きていることがわかった。

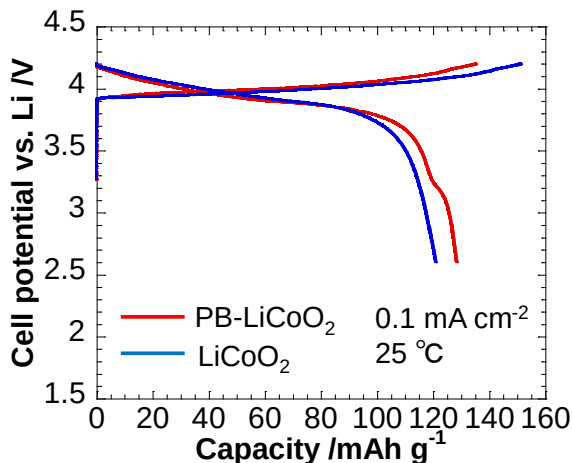


図 13 PBA 被覆を行った LCO と未修飾の LCO を正極活性物質に用いたリチウムイオン電池の1サイクル目の充放電曲線

上述の通り、良好な電極活性物質/電解質界面の構築という目的のもと、分子性物質に着目し Prussian Blue 類似体で LiCoO_2 粒子表面を均一に修飾することに成功し、リチウムイオン電池の動作を確認した。

4. 1. 4 リチウム金属負極/固体電解質界面の評価

Li 金属は負極として最大のエネルギー密度を有するため、Li 金属二次電池が究極の蓄電池として期待されている。そこで $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質を用いたバルク型全固体電池へ Li 金属負極の適用可能性について検討した。リチウム金属を用いた全固体電池を実現するためには、負極と固体電解質間の密着性が重要となる。本研究では、Li 負極－電解質界面に真空蒸着法を用いて Li 金属または Li 合金を形成する金属を介在させることを検討し、このことが Li の溶解・析出の可逆性に与える効果について調べた。 $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の粉末成形体の表面に Li を蒸着したサンプルの断面 SEM 像を図 14 に示す。固体電解質(SE)層の表面に厚み約 1 マイクロメートルの Li 層が確認され、両者の界面は密に接触していることがわかった。図 15 には Li 蒸着膜を用いた Li 対称セルの定電流サイクル測定の結果を示す。Li 蒸着膜を用いない対称セルは、Li の溶解・析出を繰り返すにつれてセル電圧が大きく減少したのに対して、Li 蒸着膜を用いた対称セルは、図 15 に示すように、サイクルを重ねても一定のセル電圧を示したことから、可逆的にリチウムの溶解・析出を行うことができたと考えられる。Li 負極－硫化物固体電解質界面の密着性が Li の溶

解・析出の可逆性の改善に効果的であることが明らかになった。

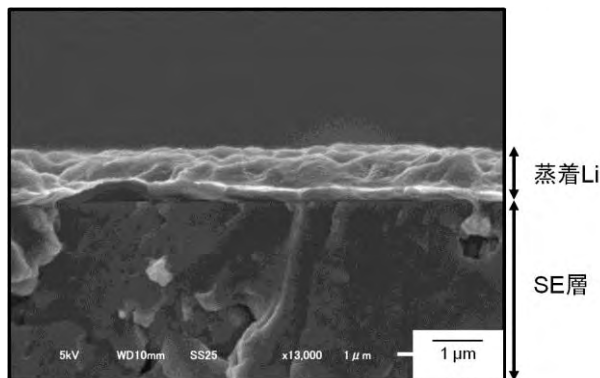


図 14. Li 蒸着膜/Li₂S-P₂S₅ 固体電解質(SE)ペレット断面の SEM 像.

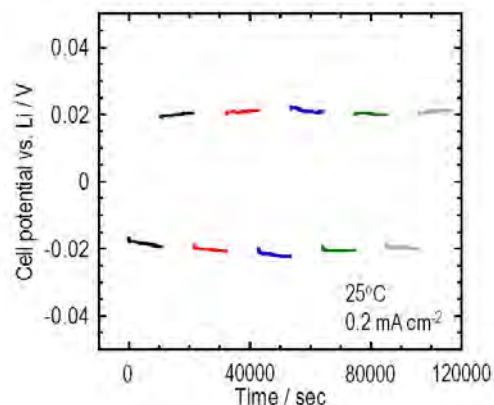


図 15. 全固体対称セル Li 箔/Li 蒸着膜/Li₂S-P₂S₅ 電解質/Li 蒸着膜/Li 箔の室温における定電流サイクル測定の結果.

次に、Li 負極－硫化物固体電解質界面にリチウムと合金化する金属薄膜(例えば In)を挿入することによって、リチウム金属負極を備える全固体電池の特性向上を図った。図 16 には、全固体電池 Li/SE/Li₄Ti₅O₁₂ の充放電曲線を示す。Li/SE 界面において、SE 側(a)もしくは Li 側(b)の表面に、真空蒸着を用いて厚み約 500nm の In 薄膜を形成した。この結果から、SE 上に In 薄膜を形成した場合(a)に、より大きな可逆容量が得られていることがわかる。また電池の作動電圧は 1.55V であり、これはリチウム金属に対する Li₄Ti₅O₁₂ の電位と一致する。よって、界面に挿入した In は電池電位には影響を与えないことがわかった。またこのセルは 1 mA cm⁻² 以上の高電流密度においても充放電可能であり、また 100 サイクル以上の充放電を繰り返しても、短絡することなく二次電池として作動することを確認した(図 17)。よって、In 薄膜で表面修飾した SE 層を用いることによって、リチウム金属負極との密着性が向上し、良好なサイクル特性が得られたと考えている。

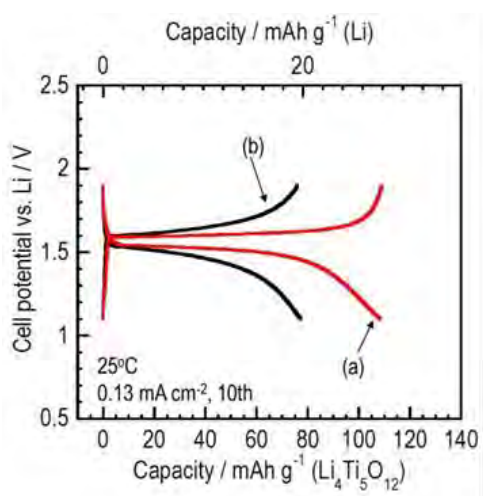


図 16. 全固体電池 Li/SE/Li₄Ti₅O₁₂ の充放電曲線.

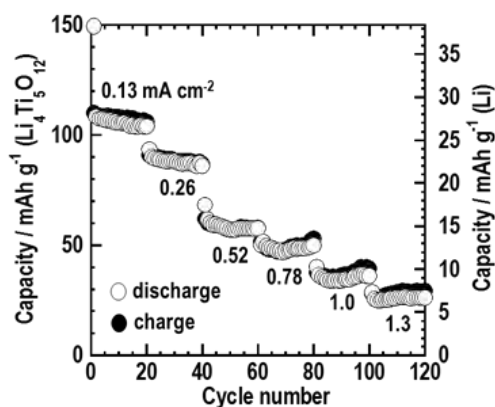


図 17. 全固体電池 Li/SE/Li₄Ti₅O₁₂ のレート特性.

4. 1. 5 電極/固体電解質界面の電気化学的評価

微小電極を使用した電気化学的手法を用いて固体電解質/電極界面における電気化学反応の解析を行った。リチウム二次電池として様々な正極材料や負極材料が研究されているが、初めに最もシンプルな金属リチウムを電極として実験を行った。微小電極を用いる電気化学的手法(電位ステップ法)によって、様々な温度において固体電解質/金属リチウム界面の交換電流密度(i_0)を求めた。固体電

解質としては、 $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{S}_5$ ($x=67, 70, 75 \text{ mol\%}$) ガラスを用いた。 i_0 のアレニウスプロットの傾きから算出した固体電解質/金属リチウム界面における電荷移動反応の活性化エネルギー(E_{a1})と、固体電解質のイオン伝導による活性化エネルギー(E_{a2})をまとめて図 18 に示す。この結果から、 E_{a1} と E_{a2} がよい一致を示していることがわかる。また、図 18 には一般的な有機電解液(1M LiPF_6 in EC+DEC)での測定結果も示しているが、固体電解質を用いた場合と比較して E_{a2} は小さいが E_{a1} は大きいことがわかる。有機電解液中では、電極近傍での脱溶媒和過程が律速反応であることが知られており、そのため E_{a1} が大きくなったと考えられる。一方、固体電解質を用いた場合には E_{a1} が小さいことから、有機電解液を用いた電池に比べて出力特性の向上が期待できる。

以上のように固体電解質/電極界面では低い活性化エネルギーで電子移動反応の進むことが示唆されたが、固体電解質/電極界面での電子移動反応をより詳しく調べるために律速段階の決定を行った。固体電解質/電極界面で生成したリチウムイオンは最初格子間に存在するが、やがてリチウムイオンの空孔へ移動する。格子間のリチウムイオンと空孔の反応が律速段階であった場合を反応分極と呼び、空孔の拡散が律速段階になった状態を拡散分極と呼ぶ(図 19)。本固体電解質/電極界面における金属リ

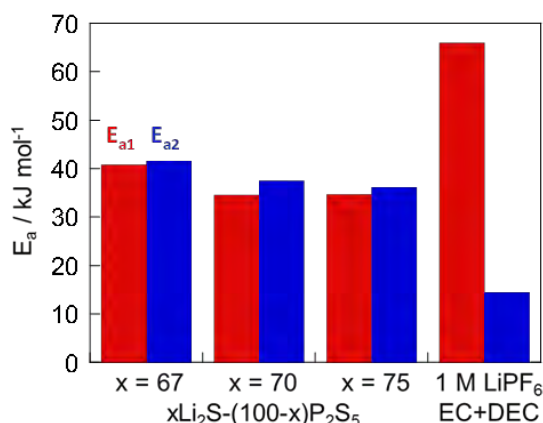


図 18. 硫化物ガラスおよび有機電解液と Li 界面における電荷移動反応の活性化エネルギー(E_{a1})と電解質中の伝導の活性化エネルギー(E_{a2})。

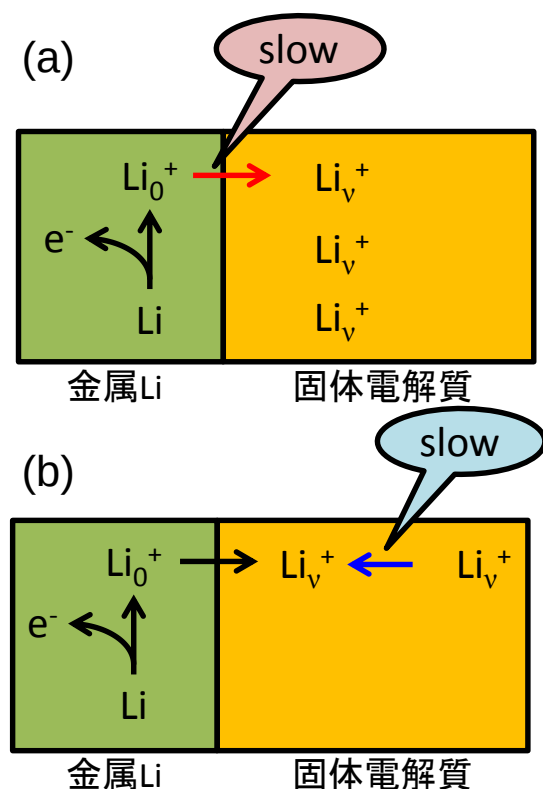


図 19. 硫化物ガラスと Li 界面における電荷移動反応の律速段階 (a)反応分極 (b)拡散分極

チウム溶解反応ではどちらの律速段階を取るのか微小電極を使用した測定により調べたところ、固体電解質/リチウム金属電極界面でのリチウム溶解反応は拡散分極となり、リチウムイオン空孔の拡散が律速段階であることが明らかになった。

金属リチウムは究極の高エネルギー密度を実現できるが、反応性が高いためより安全な負極材料として様々なリチウム合金負極の利用が考えられる。これまでもインジウム・リチウム合金が全固体型二次電池用負

極材料として用いられ高い性能を示しているが、インジウムより安価で容量の大きい負極材料が全固体型二次電池の実現には必要である。そこでリチウム合金負極として広く検討されているスズとアルミニウムについて、全固体型二次電池への応用を検討した。直径 0.5 mm のインジウム、スズ、アルミニウム微小電極を作製し、種々の温度で電位ステップ法により測定した i_0 値から E_{a1} 値を求めた。その結果、インジウムとアルミニウム電極では金属リチウム電極にほぼ等しい E_{a1} 値を示したのに対し、スズ電極では大きくなった(図 20)。この原因を調べるために、リチウム合金負極における電気化学反応の律速段階を調べた。リチウムイオンが還元された後、リチウム原子は金属内部を拡散し合金を形成する。リチウムの拡散過程と合金の形成過程のどちらが律速段階か実験を行ったところ、インジウムとアルミニウムでは合金形成過程が律速であったのに対してスズではリチウムの拡散過程が律速段階であった。これはスズとリチウムが合金を形成する過程でスズの表面近傍にリチウムイオン濃度の高い合金層が形成されてしまい、その層におけるリチウムの拡散が遅いためであると考えられる。一方、インジウムとアルミニウムの場合には、金属リチウムと同程度の E_{a1} 値であったことから、電池の負極として利用した場合、高い充放電レート特性が期待される。

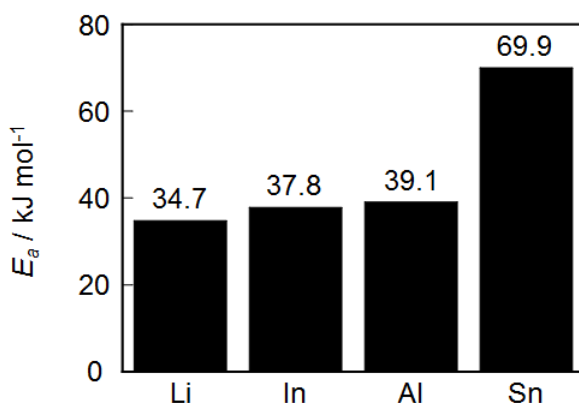


図 20. 硫化物ガラスとリチウム合金界面における電荷移動反応の活性化エネルギー

4. 2 TEMを用いた電極/固体電解質界面の構造解析 (大阪府立大学 森グループ)

(1)研究実施内容及び成果

本研究では、硫化物固体電解質を用いた全固体電池について、高分解能電子顕微鏡法、電子回折法、走査透過型電子顕微鏡法(STEM法)およびエネルギー分散X線スペクトロスコピー法(EDX法)を用いて、充放電サイクル中に生じる電極/電解質固体界面での化学組成変化や構造・組織変化を明らかにすることを目的として実施した。また、基盤技術として、不活性雰囲気中での電子顕微鏡観察試料作製技術や不活性雰囲気中対応かつ電気信号印加機能を有するTEMホルダーの開発および全固体電池の固体界面における化学反応をナノスケールで実時間・実空間観察できるその場分析手法を構築することを目指した。

4. 2. 1 充放電サイクルに伴う正極活物質 LiCoO_2 の構造変化

透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて電極/電解質界面の *ex-situ* 評価を不活性ガス雰囲気で行うための実験手法を確立し、充放電前後における電極物質 LiCoO_2 の構造変化を TEM 法により精査した。

まず、不活性ガス雰囲気における全固体電池中の $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 界面の TEM 観察用試料の作製を次のような手順で行った。 LiCoO_2 と $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質を混合した正極複合体を用いた全固体電池を所定の条件下で充放電を行った。その後、正極複合体をグローブボックス内の不活性ガス雰囲気中でかき出し、カーボン被覆されたマイクログリッド上に散布し、得られた薄片を TEM 観察試料として用いた。図 21 に $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 複合体の TEM 像を示す。 LiCoO_2 電極活物質および $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系電解質は数十から数百ナノメートルの微粒子として存在していることがわかった。

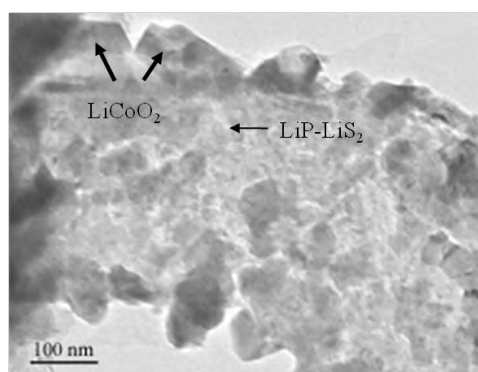


図 21. $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 複合体の TEM 像

次に、充放電前後における正電極物質 LiCoO_2 の構造変化を明らかにするために、室温における高分解能 TEM 観察を行った結果を示す。図 22 は、充放電前(a)および充放電を繰り返して容量が初期の 1/7 まで低下した後(b, c)の LiCoO_2 の高分解能格子像である。図 22(a)に示すように、層状の $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造を持つ LiCoO_2 の c 軸方向に積層構造が存在しており、積層欠陥や構造の乱れ等に由来するコントラストは観察されなかった。一方、図 22(b)および(c)に示す充放電後の高分解能像では、 c 軸方向への積層構造は崩壊し、矢印で示す領域に着目すると、 c 軸から約 85° の方向に約 $2\sim 3\text{nm}$ 程度のテラスから成る階段状のコントラストが観察された。このことは、 Li, Co, O から成る積層構造が崩れていることを示している。また、同一試料中の異なる領域では、図 22(c)の白丸内の領域に示すように、 LiCoO_2 の積層構造が崩れ、部分的に非晶質化している領域も観察された。これらは、充放電において Li の移動が繰り返されることにより LiCoO_2 の積層構造が崩壊することを示す微視的証拠であり、充放電特性を劣化させる重要な因子と考えられる。

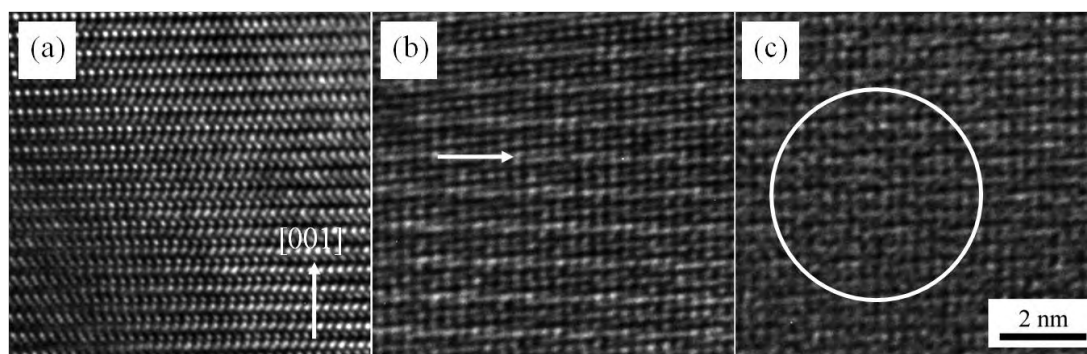


図 22. LiCoO₂ の充放電による構造変化を示す高分解能 TEM 像 (a)充放電前 (b),(c)充放電後

4. 2. 2 電極活物質 LiCoO₂ と固体電解質 Li₂S-P₂S₅ の界面評価

不活性ガス雰囲気中で電極/電解質界面の TEM による *ex-situ* 評価法を用いて、サイクル劣化の原因を明らかにするために、充放電に伴う電極物質 LiCoO₂ の構造変化および電極物質 LiCoO₂ と固体電解質 Li₂S-P₂S₅ の界面評価を行った。

充放電前後における正電極物質 LiCoO₂ の構造変化を明らかにするために、様々な条件下で充放電を行った試料を用いて、室温で高分解能 TEM 観察を行った。まず、不活性ガス雰囲気における全固体電池中の LiCoO₂/Li₂S-P₂S₅ 界面の TEM 観察用試料の作製は次のような手順で行った。LiCoO₂ と Li₂S-P₂S₅ 系固体電解質を混合した正極複合体を用いた全固体電池を所定の条件下で充放電を行った。その後、正極複合体粒子をグローブボックス内の不活性ガス雰囲気中で取り出し、カーボン被覆されたマイクログリッド上に散布し、得られた薄片を TEM 観察試料として用いた。

図 23 に、室温下、電流密度 0.13 mA cm⁻²、カットオフ電圧 3.1-4.2 V (vs. Li) の条件下における、全固体セル In / Li₂S-P₂S₅ / LiCoO₂ の充放電曲線とそのサイクル特性 (図 23(a) (b))、および 20 サイクル充放電後の LiCoO₂ 電極層の高分解能 TEM 像 (図 23(c)) を示す。図 23(a) (b) から、この充放電条件においては、全固体セルは良好なサイクル特性を示すことがわかり、20 サイクル後においても LiCoO₂ 活物質重量あたり約 80 mAh g⁻¹ 以上の容量を保持した。図 23(c) に示すように、20 サイクルの充放電後の高分解能 TEM 像には、[001] 方向に層状構造を有する LiCoO₂ と、その周りにいくつかの結晶方位の異なる Li₂S-P₂S₅ 系固体電解質が観察された。充放電を繰り返した後においても、電極-電解質間の固体界面接触が保持されている様子が観察された。また、固体電解質との界面付近において LiCoO₂ の層状構造が一部、乱れている領域が観察されたが、大部分の LiCoO₂ はその結晶構造を保持していることがわかった。よってこの充放電条件下では、全固体セルは良好なサイクル特性を示したものと考えられる。充放電に伴う LiCoO₂ 結晶の構造や固体電解質との界面接合の変化は、電池特性に大きく影響すると考えられる。これらの実験結果から、充放電後の電極層の高分解 TEM 観察が、電極層の構造を評価するための有用な手法になりうるということが明らかになった。

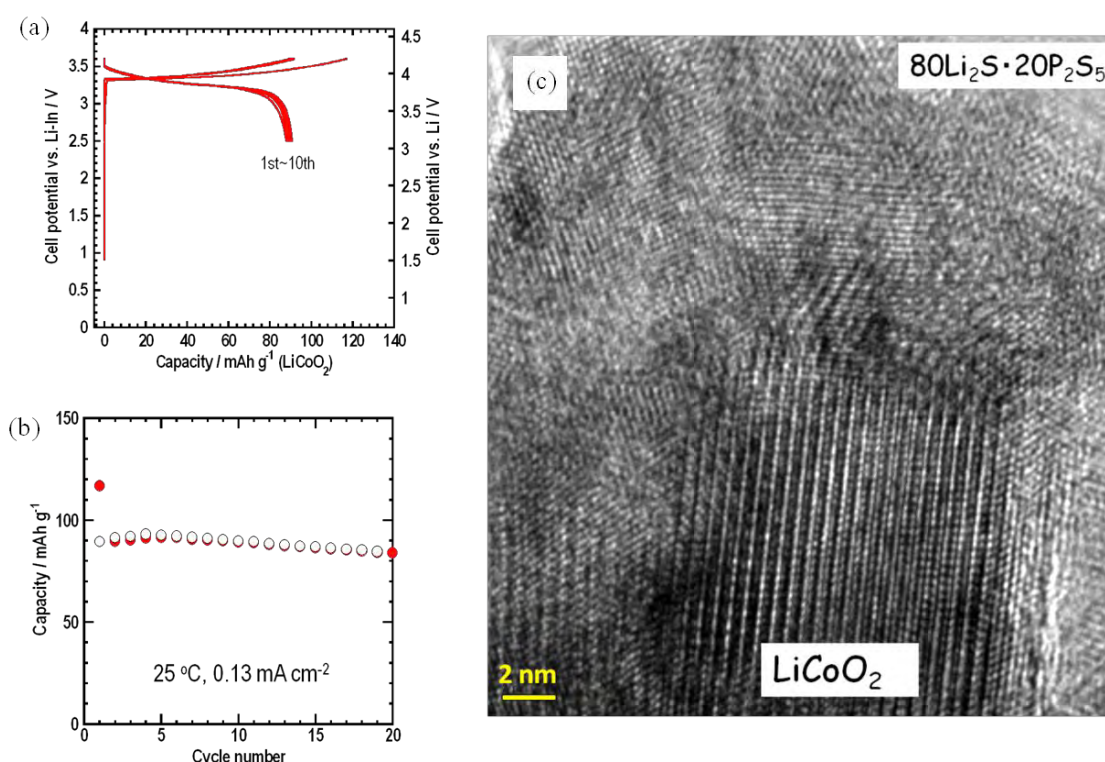


図 23. 室温下、電流密度 0.13 mA cm^{-2} 、カットオフ電圧 3.1-4.2 V (vs. Li)の条件下で行った全固体セル In / $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ / LiCoO_2 の(a)充放電曲線と(b)サイクル特性。(c)20 サイクル充放電後の LiCoO_2 電極層の高分解能 TEM 像。

4. 2. 3 Li_2S 電極複合体の充放電過程の微細構造変化

バルク型全固体電池 Li/S における硫化リチウム電極での Li_2S 電極活物質、アセチレンブラック (AB, 導電助剤)と $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラス固体電解質間の電極/電解質界面評価を行った。また、充放電サイクルに伴う Li_2S 電極活物質の構造変化について、高分解能電子顕微鏡法、電子回折法および EDX 組成分析法を用いて調べた。

Li_2S 活物質、ナノカーボン、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質をメカニカルミリング(MM)により混合して得た電極複合体を用いた全固体電池 Li/S について調べた。 Li_2S 電極活物質、アセチレンブラック(AB, 導電助剤)と $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラス固体電解質を 25:25:50 の重量比で乾式 MM 処理して電極複合体を得た。作製した電極複合体(作用極)と $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラス粉末、In 箔(対極兼参照極)の三層を加圧成型することで全固体二極式電池を構築した。充放電前、1 サイクル目の充電後・放電後、20 サイクル目の放電後に、全固体電池から不活性雰囲気下で Li_2S 電極を取り出し、直接カーボン被覆されたマイクログリッド上に散布して TEM 観察試料とした。

まず、室温、 0.064 mA cm^{-2} の電流密度において、全固体電池 $\text{In/Li}_2\text{S}$ の充放電測定を行ったところ、10 サイクルの間、 600 mAh g^{-1} の容量を保持した。図 24 は、充放電前における Li_2S 電極複合体の高分解能 TEM 像および電子回折パターンである。図 24(a)において丸印で示す領域には、約 0.33 nm の間隔で周期的な配列を持った格子縞が観察される。この格子縞の間隔は、 Li_2S 結晶の(200)面の面間隔に対応しており、 Li_2S 微結晶が約 $5 \sim 10 \text{ nm}$ サイズで存在していることを

示している。また高分解能観察により、 Li_2S 微結晶はアモルファスのマトリックス内に異なる結晶方位をもってランダムに分布していることが分かった。つまり、ナノサイズの Li_2S 活物質がアモルファス構造を持った電極複合体中に高分散していることが明らかとなった。

そこで EDX 法を用いて、各粒子での硫黄、カーボンおよびリンについて組成分析を行った。図 25(a)に示す約 10nm サイズから成る 2 つの隣り合う微粒子の組成分析を行った。その結果、図 25(b)に示すように、微粒子①では、カーボンのみが検出された一方、微粒子②では、硫黄元素が主成分である Li_2S 活物質であることがわかった。このことから、ナノサイズの Li_2S 電極活物質が固体電解質や導電助剤と密に接触しているため、メカニカルミリング法により作製した電極複合体を用いた電池では、 Li_2S の高い利用率が得られたと考えられる。

次に、 Li_2S 電極活物質の充放電サイクルに伴う構造変化について、電子回折法を用いて調べた。図 26 に(a)充放電前、(b)1 回目の充電後、(c)1 回目の放電後および(d)20 回目の放電後に得られた電子回折パターンを示す。充放電前の電子回折パターン中には、アモルファス構造によるハローパターンと Li_2S 微結晶による回折スポットが見られる。そこで、充放電サイクルに伴う Li_2S 微結晶の構造変化について調べた。図 26(b)で示すように、1 回目の充電後では、 Li_2S 微結晶による回折スポットは消失し、アモルファス構造によるハローパターンのみが観察された。さらに充放電測定を繰り返すと、放電後では微結晶の存在による回折スポットが現れ、一方、充電後には微結晶の存在による回折スポットが消失していた。このことから Li_2S 電極活物質は充放電に伴い、微結晶化(放電)とアモルファス化(充電)が起こっていることが示唆された。このような充放電に伴う Li_2S 電極活物質の構造変化によって、固体電解質と Li_2S 電極活物質間の固体界面の接触性が保持され、全固体電池 Li/S は良好なサイクル特性を示したと考えられる。

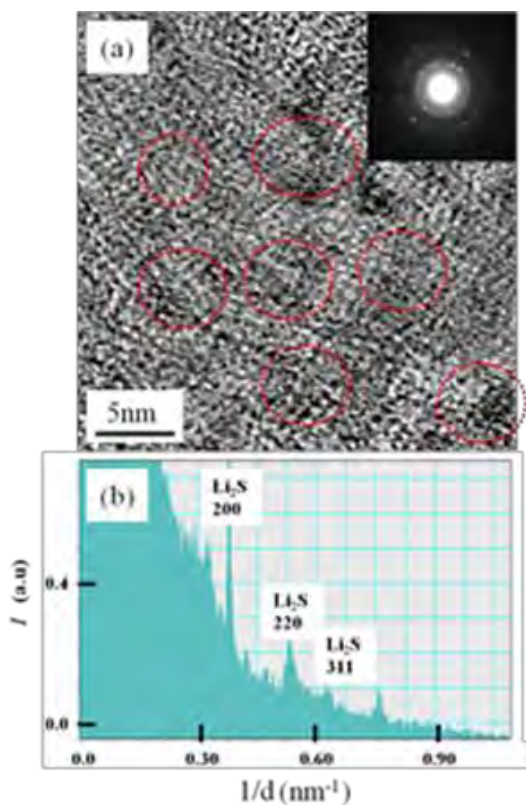


図 24. 充放電前の電極複合体の(a)高分解能 TEM 像、(挿入図)電子回折パターン(b)回折強度プロファイル。

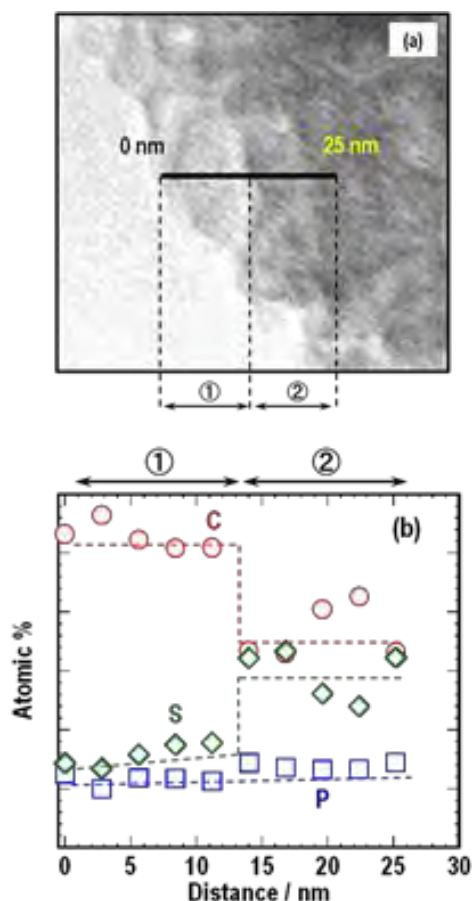


図 25. 電極複合体の(a)微細構造と
(b)組成分析結果。

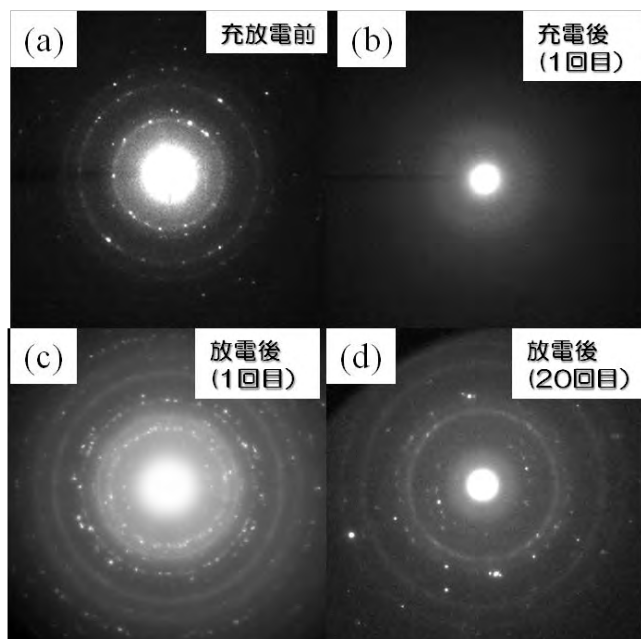


図 26. 充放電サイクルに伴う電子回折パターンの変化 (a)充放電前、(b)1 回目の充電後、(c)1 回目の放電後、(d)20 回目の放電後。

4. 2. 4 電極/固体電解質界面での構造変化のその場観察

充放電に伴う電極/電解質界面の微細構造変化を明らかにするために、その場観察用 TEM 試料ホルダーの設計および製作を行った。

図 27 および図 28 に試作した不活性雰囲気対応 TEM 観察用ホルダーと不活性雰囲気対応 TEM 観察用試料作製システムを示す。TEM 観察用ホルダーはバルブとシャフト機構を装備し、不活性雰囲気対応の特徴を有する。また、多数の電線と電極を導入しており、全固体電池試料と電極を電氣的に接続することができる。試料の作製、取り付けはグローブボックス内で行う。そのため、グローブボックスにホルダーの交換機構を製作した。伸縮可能なベローズを用い、グローブボックス内に試料装着時の作業スペースを確保している。



図 27. 不活性雰囲気対応ホルダー

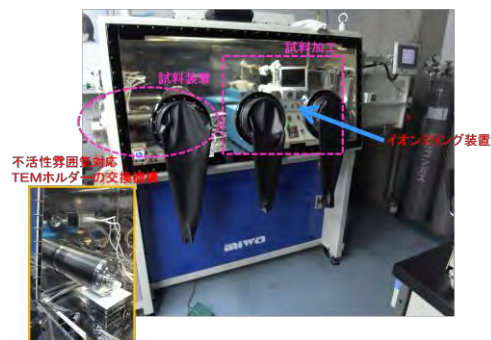


図 28. 不活性雰囲気対応 TEM 観察試料作製システム

4. 3 電極/電解質界面構築手法の開発 (北海道大学 忠永グループ)

(1)研究実施内容及び成果

全固体電池における良好な電極－電解質界面の構築法の一つとして、溶液を経由して固体電解質を作製する手法は大変有効であると考えられる。本研究では、リチウムイオン伝導性硫化物を液相法により合成することによって、塗布法により良好な固体電解質－電極界面の構築を目指した。具体的には、 $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質を *N*-メチルホルムアミド(NMF)に溶解させて均質な溶液を作製し、その溶液から NMF を除去することで $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質を再析出させた。また、 $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の NMF 溶液を使用し、良好な接触界面を持つ電極複合体を作製し、全固体電池に応用した。

まず、 Li_2S と P_2S_5 を原料とし、メカニカルミリング法によって $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質作製した。この固体電解質を *N*-メチルホルムアミドに溶解させ、均質な固体電解質の溶液を作製した。組成としては、 $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ とした。得られた溶液の写真を図 29 に示す。

この溶液から NMF を 150°C の温度で減圧留去し、溶液状態を経由して $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質を作製した。

N-メチルホルムアミドを溶媒として用いることで、 $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の均質な溶液を作製することができた。さらにこの溶液から NMF を 150°C で減圧留去することで淡黄



図 29. $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスの NMF 溶液.

色の粉末が析出した。得られた粉末は、X 線回折測定より、 Li_2S および Li_3PS_4 結晶が析出していることが確認された(図 30)。また、ラマンスペクトル測定により、前駆体として用いた硫化物ガラスと同様の構造単位を有していることを確認した。交流インピーダンス法によって測定したイオン伝導度は $2.6\times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ であり、大きな粒界抵抗が確認された。

上記で得られた $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の溶液と LiNbO_3 で表面がコートされた LiCoO_2 を混合し、NMF を 150°C の温度で減圧留去することで電極複合体を作製することができた。SEM 観察により、 LiCoO_2 の粒子表面を $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質が均一に覆っており、両者の間に良好な接触界面が形成されていると考えられる。

得られた電極複合体を用いて全固体リチウム電池を作製し、定電流充放電試験を行った。

図 31 には粒子表面を $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質によってコーティングした LiCoO_2 (a) および固体電解質によるコーティングのない LiCoO_2 (b) を電極活物質として用いた全固体電池の初期充放電曲線を示す。いずれの場合も、 LiNbO_3 で表面がコートされた LiCoO_2 を用いている。硫化物

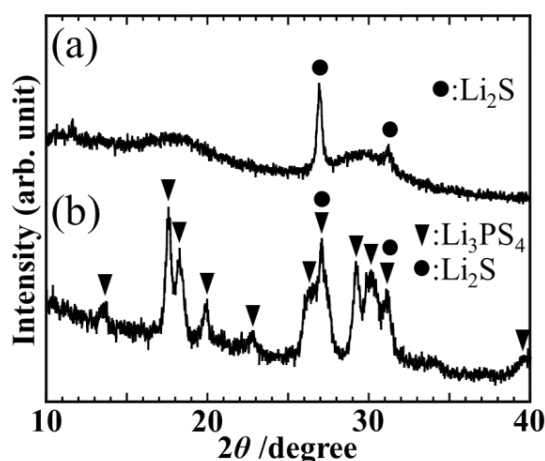


図 30. $80 \text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ ガラス(a)および NMF 溶液からの析出物(b)の XRD パターン。

固体電解質を液相法によりコーティングした場合も、作製した電極複合体を使用して構築した全固体リチウム二次電池は、室温、 0.13 mAh g^{-1} の電流密度において安定に動作することを確認した。また、10 サイクルの間可逆的に動作することも確認した。粒子表面を固体電解質によってコーティングしていない LiCoO_2 を使用して構築した全固体電池と比較すると、初期放電容量が増加し、同等以上のサイクル特性を示した。

以上の結果は、リチウムイオン伝導性硫化物を液相法により合成することによって、電極活物質と $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質との間に良好な固-固界面が形成されたことによると推測され、本手法が全固体リチウム二次電池の特性向上に有効であることが示唆された。

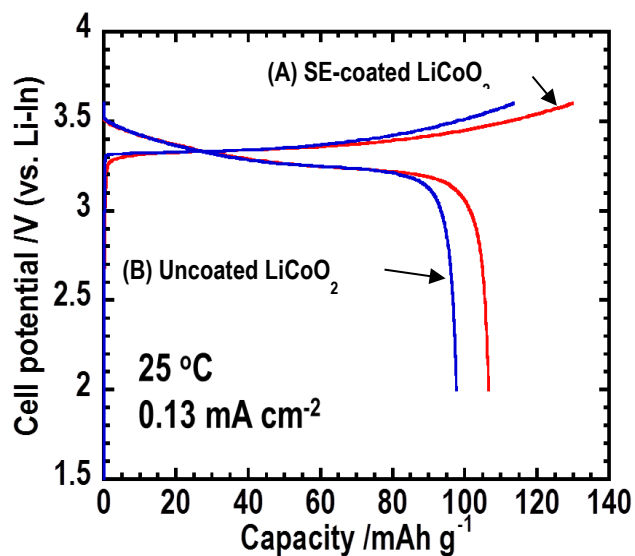


図 31. 硫化物固体電解質をコーティングした電極活物質を用いた全固体電池の充放電挙動

§ 5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0 件、国際(欧文)誌 37 件)

1. K. Aso, H. Kitaura, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, "Synthesis of Nanosized Nickel Sulfide in High-Boiling Solvent for All-Solid-State Lithium Secondary Batteries", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, pp. 2987-2990, 2011. (DOI: 10.1039/c0jm02639e)
2. M. Nagao, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, "Sulfur-Carbon Composite Electrode for All-Solid-State Li/S Battery with $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ Solid Electrolyte", *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 6055-6059, 2011. (DOI: 10.1016/j.electacta.2011.04.084)
3. K. Aso, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, "Synthesis of Needle-Like and Plate-Like SnS Active Materials in High-Boiling Solvents and Their Application to All-Solid-State Lithium Secondary Batteries", *Crystal Growth & Design*, vol. 11, pp. 3900-3904, 2011. (DOI: org/10.1021/cg200459t)
4. K. Aso, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, "Phase-Selective Synthesis of Nickel Phosphide in High-Boiling Solvent for All-Solid-State Lithium Secondary Batteries", *Inorganic Chemistry*, vol. 50, pp. 10820-10824, 2011. (DOI: org/10.1021/ic2013733)
5. Y. Togawa, T. Koyama, K. Takayanagi, S. Mori, Y. Kousaka, J. Akimitsu, S. Nishihara, K. Inoue, A. S. Ovchinnikov, and J. Kishine, "Chiral Magnetic Soliton Lattice on a Chiral Helimagnet", *Physical Review Letters*, vol. 108, pp. 107202-(1-5), 2012. (DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.107202)
6. T. Koyama, K. Takayanagi, Y. Togawa, S. Mori, and K. Harada, "Small Angle Electron Diffraction and Deflection", *AIP Advances*, vol. 2, pp. 012195-(1-7), 2012. (DOI: org/10.1063/1.3701703)
7. M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, " Li_2S -nanocarbon composite electrode with high capacity for all-solid-state rechargeable lithium battery", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 10015-10020, 2012. (DOI:10.1039/c2jm16802b).
8. A. Hayashi and M. Tatsumisago, "Recent development of bulk-type solid-state rechargeable lithium batteries with sulfide glass-ceramic electrolytes", *Electronic Materials Letters*, vol. 8, pp. 199-207, 2012. (DOI:10.1007/s13391-012-2038-6).
9. T. Matsuyama, A. Sakuda, A. Hayashi, Y. Togawa, S. Mori and M. Tatsumisago, "Preparation of amorphous TiS_x thin film electrodes by the PLD method and their application to all-solid-state lithium secondary batteries", *Journal of Materials Science*, vol. 47, pp. 6601-6606, 2012. (DOI:10.1007/s10853-012-6594-9).
10. M. Nagao, A. Hayashi and M. Tatsumisago, "Fabrication of favorable interface between sulfide solid electrolyte and Li metal electrode for bulk-type solid-state Li/S battery", *Electrochem. Commun.*, vol. 22, pp. 177-180, 2012. (DOI:10.1006/j.elecom.2012.06.015).
11. K. Oka, T. Koyama, T. Ozaaki, S. Mori, Y. Shimakawa and M. Azuma, "Polarization rotation in the monoclinic perovskite $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 124, pp. 1-5, 2012. (DOI: 10.1002/ange.201202644).
12. K. Kurushima, K. Kobayashi and S. Mori, "Nanodomain structures with hierarchical inhomogeneities in PMN-PT", *Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 59, pp. 1900-1902, 2012. (DOI: 10.1109/TUFFC.2012.2404).
13. K. Takayanagi, T. Koyama, S. Mori, K. Harada and Y. Togawa, "Small-angle electron scattering from magnetic artificial lattice", *J. Electron Microscopy*, vol. 61, pp. 401-407, 2012. (DOI: 10.1093/jmicro/dfs067).

14. Y. Horibe, S. Mori, T. Asaka, Y. Matsui, P. A. Sharma, T. Y. Koo, S. Guha, C. H. Chen and S. W. Cheong, "Preformed nanoscale ferromagnetism in manganites", *Euro. Phys. Lett.*, vol. 100, pp. 67007-(1-5), 2012. (DOI: 10.1209/0295-5075/100/67007).
15. K. Kobayashi, T. Koyama, S. Mori, Y. Horibe and S-W. Cheong, "Doping effect on ferroelectric and structural antiphase domains in YMnO_3 ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, pp. 09LE09, 2012. (DOI: 10.1143/JJAP.51.09LE09).
16. A. Hayashi, T. Matsuyama, A. Sakuda and M. Tatsumisago, "Amorphous titanium sulfide electrode for all-solid-state rechargeable lithium batteries with high capacity", *Chemistry Letters*, vol. 41, pp. 886-888, 2012. (DOI: 10.1246/cl.2012.886).
17. K. Aso, A. Hayashi and M. Tatsumisago, "Synthesis of NiS-carbon fiber composites in high-boiling solvent for all-solid-state lithium secondary batteries", *Electrochimica Acta*, vol. 83, pp. 448-453, 2012. (DOI: 10.1016/j.electacta.2012.07.088)
18. M. Nagao, A. Hayashi and M. Tatsumisago, "Bulk-type lithium metal secondary battery with indium thin layer at interface between Li electrode and $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ solid electrolyte", *Electrochemistry*, vol. 80, pp. 734-736, 2012. (DOI: 10.5796/electrochemistry.80.734)
19. M. Chiku, W. Tsujiwaki, E. Higuchi and H. Inoue, "Microelectrode studies on kinetics of charge transfer at an interface of Li metal and $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ solid electrolyte", *Electrochemistry*, vol. 80, pp. 740-742, 2012. (DOI: 10.5796/electrochemistry.80.740).
20. M. Tatsumisago and A. Hayashi, "Superionic glasses and glass-ceramics in the $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ system for all-solid-state lithium secondary batteries", *Solid State Ionics*, vol. 225, pp. 342-345, 2012. (DOI: 10.1016/j.ssi.2012.03.013)
21. K. Oka, T. Koyama, T. Ozaki, S. Mori, Y. Shimakawa and M. Azama, "Polarization Rotation in the Monoclinic Perovskite $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 124, pp. 1-5, 2012.
22. K. Aso, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, "All-solid-state lithium secondary batteries using NiS-carbon fiber composite electrodes coated with $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ solid electrolytes by pulsed laser deposition", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, pp. 686-690, 2013. (DOI:10.1021/am302164e).
23. M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, "Electrochemical performance of all-solid-state Li/S batteries with sulfur-based composite electrodes prepared by mechanical milling at high temperature," *Energy Technology*, vol. 1, pp. 186-192, 2013. (DOI:10.1002/ente.201200019).
24. M. Chiku, W. Tsujiwaki, E. Higuchi, H. Inoue, "Determination of the rate-determining step in the electrochemical oxidation of Li metal at the Li negative electrode/ $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ solid electrolyte interface", *Journal of Power Sources*, vol. 244, pp. 675-678, 2013. (DOI:10.1016/j.jpowsour.2012.12.047)
25. M. Nagao, H. Kitauro, A. Hayashi and M. Tatsumisago, "High rate performance, wide temperature operation and long cycleability of all-solid-state rechargeable lithium batteries using Mo-S chevrell-phase compound", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 160, pp. A819-A823, 2013.
26. M. Tatsumisago, M. Nagao and A. Hayashi, "Recent development of sulfide solid electrolytes and interfacial modification for all-solid-state rechargeable lithium batteries", *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 1, pp. 17-25, 2013.
27. A. Sakuda, A. Hayashi and M. Tatsumisago, "Sulfide solid electrolytes with favorable mechanical property for all-solid-state lithium battery", *Scientific Reports*, vol. 3, pp. 2261: 1-5, 2013.
28. R. Makiura, O. Konovalov, "Interfacial growth of large-area single-layer metal-organic framework nanosheets", *Scientific Reports*, vol. 3, pp. 2506, 2013.

29. T. Matsuyama, A. Sakuda, A. Hayashi, Y. Togawa, S. Mori and M. Tatsumisago, "Electrochemical properties of all-solid-state lithium batteries with amorphous titanium sulfide electrodes prepared by mechanical milling", *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 17, pp. 2261: 2697-2701, 2013. (DOI: 10.1007/s10008-013-2157-5)
30. H. Taniguchi, A. Kuwabara, J. Kim, Y. Kim, H. Moriwake, S. Kim, T. Hoshiyama, T. Koyama, S. Mori, M. Takata, H. Hosono, Y. Inaguma, and M. Itoh, "Ferroelectricity driven by twisting of silicate tetrahedral chains", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, pp. 8088-8092, 2013.
31. Y. Togawa, "Small-angle electron scattering of magnetic fine structures", *Microscopy*, vol. 62 (suppl 1), pp. S75-S86, 2013. (DOI: 10.1093/jmicro/dft007).
32. R. Makiura, O. Konovalov, "Bottom-up assembly of ultrathin sub-micron size metal-organic framework sheets", *Dalton Transactions*, 2013, in press. (DOI: 10.1039/C3DT51703A)
33. S. Teragawa, K. Aso, K. Tadanaga, A. Hayashi, M. Tatsumisago, "Formation of $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ solid electrolyte from *N*-methylformamide solution", *Chem. Lett.*, 2013, in press. (DOI: 10.1246/cl.130726).
34. S. Teragawa, K. Aso, K. Tadanaga, A. Hayashi, M. Tatsumisago, "Preparation of $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ solid electrolyte from *N*-methylformamide solution and application for all-solid-state lithium battery", *Journal of Power Sources*, 2013, in press. (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.117).
35. S. Mori, T. Ozaki, E. Tanaka, Y. Ishii, K. Kurushima, Y. Kubota and H. Taniguchi, "Structural phase transition and microstructures in stuffed tridymite-type compounds, $\text{Ba}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_4$ ", *Ferroelectrics*, 2013, in press.
36. S. Mori, K. Kurushima, H. Kamo, Y. Ishii, F.-T. Huang, Y. Horibe, T. Kastufuji, S.-W. Cheong, "Doping effect on ferroelectric and structural antiphase domains in Ti-doped YMnO_3 ", *Ferroelectrics*, 2013, in press.
37. T. Hakari, M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, "Preparation of composite electrode with $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ glasses as active materials for all-solid-state lithium secondary batteries", *Solid State Ionics*, 2013, in press. (DOI: 10.1016/j.ssi.2013.09.023).

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 辰巳砂昌弘, 林 晃敏, 全固体リチウム二次電池への応用にむけた硫化物固体電解質の開発, *マテリアル ステージ*, **10** [6] 60-62, 2010 年 9 月.
2. 辰巳砂昌弘, 林 晃敏, ガラス系固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の開発, *コンバーテック*, **38** [11] 90-93, 2010 年 11 月.
3. 辰巳砂昌弘, 執筆項目「硫化物ガラス系電解質を用いた全固体電池の現状と可能性」, 次世代電池 2011-2012, pp.034-047, 2011 年 4 月.
4. 辰巳砂昌弘・林 晃敏, 執筆項目「リチウムイオン伝導性材料の開発動向 —硫化物ガラス系材料を中心に—」, 金属・空気2次電池の開発と最新技術, pp.158-167, 2011 年 4 月.
5. 辰巳砂昌弘, 林 晃敏, 執筆項目「硫化物系全固体リチウム二次電池」, 粉体技術と次世代電池開発, pp.263-273, 2011 年 4 月.
6. 作田 敦, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 無機固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の研究動向と展望, *科学と工業*, **85** [9] 391-397, 2011 年 9 月.
7. 辰巳砂昌弘, 林 晃敏, 執筆項目「無機ガラス系固体電解質」, リチウムイオン電池の部材開発と用途別応用, pp.65-71, 2011 年 10 月.
8. 辰巳砂昌弘, 林 晃敏, 執筆項目「電解質材料開発の現状と将来展望 —ガラス電解質—」, 図解 革新型蓄電池のすべて, pp.149-152, 2011 年 11 月.

9. 辰巳砂昌弘, 林 晃敏, 執筆項目「無機ガラス系固体電解質」, 全固体電池開発の最前線, pp.19-25, 2011 年 12 月.
10. 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 執筆項目「バルク型全固体二次電池の高容量化」, 全固体電池開発の最前線, pp.92-99, 2011 年 12 月.
11. 辰巳砂昌弘, 林 晃敏, 執筆項目「粉体技術による無機固体リチウムイオン二次電池の電極設計」, 全固体リチウムイオン二次電池の開発と製造技術, pp.145-157, 2012 年 2 月.
12. 辰巳砂昌弘, 全固体電池の実用化に向けた硫化物ガラス系材料の開発, 電気ガラス, 46 号, 8-13, 2012 年 4 月.
13. 辰巳砂昌弘, 林 晃敏, ガラス系リチウムイオン伝導体開発と全固体電池への応用, 化学と工業, 65 [5] 393-395, 2012 年 5 月.
14. 辰巳砂昌弘, 林 晃敏, 全固体電池の最前線 —いま世界でどこまで進展しているか?, 化学, 67 [7] 19-23, 2012 年 7 月.
15. 長尾元寛・林 晃敏・辰巳砂昌弘, 硫化物固体電解質を用いた高容量バルク型全固体リチウム-硫黄電池, 硫酸と工業, 65 [7] 81-88, 2012 年 7 月.
16. 林 晃敏, 究極の蓄電池 —全固体電池の開発最前線, りそな中小企業振興財団「かがやき」, 24, 27-30, 2012 年 9 月.
17. 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 全固体電池への応用に向けたイオン伝導ガラスの開発, 化学工業, 63 [10] 34-38, 2012 年 10 月.
18. 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 全固体ナトリウム電池にむけた硫化物系ガラスセラミックスの開発, ニューガラス, 27 [4] 15-19, 2012 年 12 月.
19. 辰巳砂昌弘, 長尾元寛, 林 晃敏, 執筆項目「硫化物無機固体電解質を用いた全固体硫黄系電池の開発」, レアメタルフリー二次電池の最新技術動向, pp.115-124, 2013 年 3 月.
20. 辰巳砂昌弘, 林 晃敏, リチウムイオン伝導性硫化物ガラス系固体電解質材料と全固体電池への応用, Phosphorus Letter, 77, pp. 20-28, 2013 年 6 月.
21. 知久昌信, 井上博史, 微小電極を用いた金属リチウム/ $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質界面におけるリチウム溶解・析出反応の電気化学的解析, 硫酸と工業, 66 [9] pp. 1 ~ 6, 2013 年 9 月.

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 6 件、国際会議 9 件)

〈国内〉

1. 辰巳砂昌弘, 林 晃敏, ガラス系固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の創製, 2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 2011 年 3 月 26 日.
2. 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 全固体リチウム二次電池用無機固体電解質の開発と電極/電解質界面の構築, 日本金属学会 2011 年春季(第 148 回)大会, 東京都市大学, 2011 年 3 月 26 日.
3. 林 晃敏, 全固体リチウム二次電池に向けたガラス系固体電解質の開発, 第 52 回ガラスおよびフォトリソ材料討論会, 姫路, 2011 年 11 月 25 日.
4. 辰巳砂昌弘, 硫化物系無機固体電解質を用いた全固体リチウム電池, 化学工学会関西西部セミナー「リチウム電池の未来」, 大阪科学技術センター, 2013 年 5 月 20 日.
5. 辰巳砂昌弘, 林 晃敏, 硫化物系固体電解質を用いた全固体二次電池の開発, 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム, 信州大学, 2013 年 9 月 4 日-6 日.
6. 辰巳砂昌弘, 全固体電池の開発と展望, 公益社団法人化学工学会第 45 回秋季大会, 岡山大学, 2013 年 9 月 16 日-18 日.

〈国際〉

1. 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, All-solid-state rechargeable lithium batteries with sulfide glass-ceramic electrolytes, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), 大阪, 2010 年

11月16日.

2. 林 晃敏, 辰巳砂 昌弘, “Bulk-Type All-Solid-State Lithium Secondary Batteries with Favorable Electrode-Electrolyte Interface”, International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT) 2011, シンガポール, 2011年6月30日.
3. 辰巳砂昌弘, Superionic Glasses and Glass-Ceramics for All-Solid-State Batteries, 18th International Conference on Solid State Ionics, Poster Abstracts p. 315, ワルシャワ, ポーランド, 2011年7月4日.
4. 牧浦理恵, Surface molecular nanoassembly at the air/liquid interface – insights for formation and structure, International School & Symposium on Molecular Materials & Devices (ISSMMD2012), ダーラム, 英国, 2012年9月27日.
5. 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, Development of sulfide glass electrolytes for all-solid-state lithium batteries, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and solid-state science 2012 (PRiME2012), ホノルル, 米国, 2012年10月8日.
6. 牧浦理恵, Surface nanoarchitecture of metal-organic frameworks, Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG), オーランド, 米国, 2012年12月12日.
7. 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, Development of all-solid-state lithium batteries with sulfide solid electrolytes, International Battery Association (IBA) 2013, バルセロナ, スペイン, 2013年3月13日.
8. 辰巳砂昌弘, 長尾元寛, 麻生圭吾, 作田 敦, 林 晃敏, Characterization of All-Solid-State Lithium Rechargeable Batteries with Sulfide Glass-Ceramic Electrolytes, The 23rd International Congress on Glass (ICG2013), プラハ, チェコ, 2013年7月1日-5日.
9. 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, Development of All-Solid-State Lithium Batteries with Sulfide Solid Electrolytes, Germany-Japan Joint Workshop on Advanced Secondary Battery Technologies, ミュンスター, ドイツ, 2013年9月18日-20日.

② 口頭発表 (国内会議 46 件、国際会議 13 件)

〈国内〉

1. 長尾元寛, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 硫化リチウム正極を用いた高容量全固体リチウム二次電池, 第 51 回電池討論会, 名古屋, 2010 年 11 月 9 日.
2. 麻生圭吾, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, ホットソーブ法により作製した NiS および SnS 電極活物質微粒子を用いた全固体リチウム二次電池, 第 51 回電池討論会, 名古屋, 2010 年 11 月 9 日.
3. 櫻井友季, 作田 敦, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, PLD 法を用いてオルトオキシ酸リチウムをコーティングした LiCoO_2 電極活物質の全固体電池への応用, 第 36 回固体イオニクス討論会, 仙台, 2010 年 11 月 25 日.
4. 林 晃敏, 麻生圭吾, 辰巳砂昌弘, 全固体リチウム二次電池用 SnS および NiS 電極活物質微粒子のホットソーブ法による合成, 日本セラミックス協会 2011 年年会, 静岡, 2011 年 3 月 16 日.
5. 林 晃敏, 櫻井友季, 作田 敦, 忠永清治, 辰巳砂昌弘, オルトオキシ酸リチウムで表面修飾した LiCoO_2 を用いた全固体リチウム二次電池, 電気化学会第 78 回大会, 横浜, 2011 年 3 月 31 日.
6. 長尾元寛, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 全固体リチウム二次電池用硫化リチウム-ナノカーボン複合体電極の微細組織観察, 電気化学会第 78 回大会, 横浜, 2011 年 3 月 31 日.
7. 麻生圭吾, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 硫化ニッケルナノ粒子を活物質として用いた電極複合体の作製と微細組織観察, 第 13 回化学電池材料研究会ミーティング, 東京, 2011 年 6 月 8 日.
8. 林 晃敏, 長尾 元寛, 辰巳砂 昌弘, 硫化リチウム正極と硫化物固体電解質からなる全固体リチウム二次電池の充放電特性, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム, 札幌, 2011 年 9 月 8 日.
9. 麻生圭吾, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, ホットソーブ法により得られた NiS 活物質粒子を用いた電極

- 複合体の作製と全固体電池への応用, 第 52 回電池討論会, 東京, 2011 年 10 月 19 日.
10. 長尾 元寛, 林 晃敏, 辰巳砂 昌弘, 硫化物固体電解質を用いた全固体 Li/S 電池における電極-電解質固体界面の構築, 第 52 回電池討論会, 東京, 2011 年 10 月 19 日.
 11. 林 晃敏, 長尾元寛, 作田 敦, 忠永清治, 辰巳砂昌弘, 戸川欣彦, 森 茂生, バルク型全固体電池における LiCoO_2 正極-硫化物固体電解質界面の TEM 観察, 第 52 回電池討論会, 東京, 2011 年 10 月 19 日.
 12. 長尾元寛, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質を用いたリチウム/硫黄電池における電極-電解質界面の評価, 第 37 回固体イオニクス討論会, 鳥取, 2011 年 12 月 8 日.
 13. 麻生圭吾, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, ホットソープ法を用いた M_mX_n ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Sn}; \text{X}=\text{P}, \text{S}$) 電極活物質の結晶相・形態制御と全固体リチウム電池への応用, セラミックス基礎科学討論会第 50 回記念大会, 東京, 2012 年 1 月 12 日.
 14. 麻生圭吾, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, ホットソープ法を用いた金属硫化物およびリン化合物微粒子の作製と全固体電池への応用, 日本化学会第 92 春季年会, 横浜, 2012 年 3 月 25 日.
 15. 忠永清治, 寺川真悟, 土山幸平, 牧浦理恵, 辰巳砂昌弘, シアノ架橋金属錯体によるコバルト酸リチウム表面の修飾と特性評価, 日本化学会第 92 春季年会, 横浜, 2012 年 3 月 27 日.
 16. 辻脇 亘, 樋口栄次, 知久昌信, 井上博史, 微小電極を用いた電気化学的手法による $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質/金属 Li 電極界面の解析, 日本化学会第 92 春季年会, 横浜, 2012 年 3 月 27 日.
 17. 長尾元寛, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 硫化物固体電解質を用いたバルク型全固体二次電池へのリチウム金属負極の適用, 電気化学会第 79 回大会, 浜松, 2012 年 3 月 31 日.
 18. 林 晃敏, 長尾元寛, 作田 敦, 忠永清治, 辰巳砂昌弘, 戸川欣彦, 森 茂生, 電子顕微鏡を用いた全固体リチウム二次電池における LiCoO_2 電極の観察, 電気化学会第 79 回大会, 浜松, 2012 年 3 月 31 日.
 19. 森 茂生, 戸川欣彦, 林 晃敏, 長尾元寛, 作田 敦, 忠永清治, 辰巳砂昌弘, LiCoO_2 正極-硫化物固体電解質界面の TEM 観察, 日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会, 筑波, 2012 年 5 月 13 日~16 日.
 20. 市瀬貴啓, 大野正雄, 小山司, 森茂生, 戸川欣彦, イオン伝導体 $(\text{Nd}, \text{Li})\text{TiO}_3$ における微細構造の成長過程, 日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会, 筑波, 2012 年 5 月 13 日~16 日.
 21. 戸川欣彦, 小山司, 森茂生, 高阪勇輔, 秋光純, 西原禎文, 井上克也, 岸根順一郎. カイラル磁気秩序の実証, 日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会, 筑波, 2012 年 5 月 13 日~16 日.
 22. 戸川欣彦, 小山司, 森茂生, 原田研, 電子線小角散乱を用いた磁化状態解析, 日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会, 筑波, 2012 年 5 月 13 日~16 日.
 23. 小林敬介, 小山司, 堀部陽一, 森茂生, 六方晶系 RMnO_3 のカイラル的ドメイン構造の TEM 観察, 日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会, 筑波, 2012 年 5 月 13 日~16 日.
 24. 松山拓矢, 作田 敦, 林 晃敏, 戸川欣彦, 森 茂生, 辰巳砂昌弘, アモルファス TiS_3 電極活物質を用いた全固体リチウム二次電池の特性評価, 第 14 回化学電池材料研究会ミーティング, 東京, 2012 年 6 月 13 日.
 25. 土山幸平, 牧浦理恵, 気液界面 X 線回折による配位高分子ナノシートの形成過程及び構造評価, 第 62 回錯体化学討論会, 富山, 2012 年 9 月 21 日.
 26. 長尾元寛, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 高温ミリングにより作製した硫黄正極を用いた全固体リチウム-硫黄電池, 第 22 回日本 MRS 学術シンポジウム, 横浜, 2012 年 9 月 24 日.
 27. 麻生圭吾, 作田 敦, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 全固体電池用 $\text{NiS}-\text{VGCF}$ 複合体への $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 固体電解質のコーティング, 第 22 回日本 MRS 学術シンポジウム, 横浜, 2012 年 9 月 24 日.
 28. 麻生圭吾, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, Electrochemical performance of all-solid-state lithium secondary batteries using NiS -carbon fiber composite electrodes, 第 53 回電池討論会, 福岡, 2012 年 11 月 14 日.
 29. 長尾元寛, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 尾崎友厚, 戸川欣彦, 森 茂生, バルク型全固体 Li/S 電池における硫化リチウム電極の透過型電子顕微鏡観察, 第 53 回電池討論会福岡, 2012 年 11 月

16 日.

30. 松山拓矢, 作田 敦, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 市瀬貴啓, 尾崎友厚, 戸川欣彦, 森 茂生, 全固体リチウム二次電池におけるアモルファス TiS_3 電極のキャラクタリゼーション, 第 53 回電池討論会, 福岡, 2012 年 11 月 15 日.
31. 惟高直人, 樋口栄次, 知久昌信, 井上博史, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質/リチウム合金電極界面の電気化学解析, 日本化学会第 93 回年会, 滋賀, 2013 年 3 月 22 日~25 日.
32. 林 晃敏, 長尾元寛, 辰巳砂昌弘, 全固体リチウム-硫黄電池の特性向上に向けた界面構築アプローチ, 電気化学会第 80 回大会, 仙台, 2013 年 3 月 31 日.
33. 松山拓矢, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, メカノケミカル法によるアモルファス硫化モリブデン電極活物質の作製と全固体リチウム二次電池への応用, 電気化学会第 80 回大会, 仙台, 2013 年 3 月 31 日.
34. 寺川真悟, 麻生圭吾, 忠永清治, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, N-メチルホルムアミド溶液を用いた $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の作製, 電気化学会第 80 回大会, 仙台, 2013 年 3 月 31 日.
35. 辻脇亘, 樋口栄次, 知久昌信, 井上博史, 微小電極を用いる正極活物質/ $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質界面の電気化学解析, 電気化学会第 80 回大会, 仙台, 2013 年 3 月 29 日~31 日.
36. 長尾元寛, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, 尾崎友厚, 戸川欣彦, 森茂生, バルク型全固体 Li/S 電池における硫化リチウム電極の透過型電子顕微鏡観察, 日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会, 大阪, 2013 年 5 月 20 日~22 日.
37. 市瀬貴啓, 森茂生, イオン伝導体(Nd, Li) TiO_3 における伝導特性と微細構造, 日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会, 大阪, 2013 年 5 月 20 日~22 日.
38. 牧浦理恵, Oleg Kononov, 気液界面を利用した高配向性分子ナノシートの作製と構造評価, 第 62 回高分子学会年次大会, 京都, 2013 年 5 月 31 日.
39. 計 賢, 長尾元寛, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 正極活物質に $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系材料を用いた全固体リチウム二次電池の作動特性, 第 15 回化学電池材料研究会ミーティング, 東京, 2013 年 6 月 12 日.
40. 尾崎友厚, 透過型電子顕微鏡を用いた全固体リチウム電池の構造解析, 第 9 回固体イオニクスセミナー, 岐阜, 2013 年 9 月 10 日.
41. 牧浦理恵, Oleg Kononov, 気液界面における高配向性分子ナノシートの形成過程解明, 第 7 回分子科学討論会, 京都, 2013 年 9 月 27 日.
42. 惟高直人, 樋口栄次, 知久昌信, 井上博史, 電気化学的手法による $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質を用いた全固体リチウムイオン二次電池用合金負極の探索, 2013 年電気化学会秋季大会, 東京, 2013 年 9 月 28 日.
43. 計 賢, 長尾元寛, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 電極活物質として Li_3PS_4 固体電解質を用いた電極複合体の作製条件の検討, 第 54 回電池討論会, 大阪, 2013 年 10 月 9 日.
44. 松山拓矢, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 尾崎友厚, 戸川欣彦, 森 茂生, 全固体リチウム二次電池におけるアモルファス硫化モリブデン電極の特性評価, 第 54 回電池討論会, 大阪, 2013 年 10 月 9 日.
45. 尾崎友厚, 計 賢, 長尾元寛, 戸川欣彦, 森 茂生, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, Li_2S 電極複合体を用いた全固体電池の充放電過程における TEM による微細構造観察, 第 54 回電池討論会, 大阪, 2013 年 10 月 9 日.
46. 寺川真悟, 麻生圭吾, 忠永清治, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 溶液を経由した $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の作製と全固体電池への応用, 第 54 回電池討論会, 大阪, 2013 年 10 月 9 日.

〈国際〉

1. 長尾 元寛, 林 晃敏, 辰巳砂 昌弘, “Design of Li_2S -Nanocarbon Composite Electrodes for All-Solid-State Lithium Secondary Batteries with Sulfide-Based Solid Electrolytes”,

International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT) 2011, シンガポール, 2011 年 6 月 30 日.

2. 麻生圭吾, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, “Fabrication of All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using Nanosized NiS Active Materials and $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ Solid Electrolytes”, 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 新潟, 2011 年 9 月 13 日.
3. 長尾 元寛, 林 晃敏, 辰巳砂 昌弘, “Electrochemical Property and Morphology of Li_2S -Nanocarbon Composite Electrode in All-Solid-State Rechargeable Lithium Batteries with Sulfide Solid Electrolyte”, 220th ECS Meeting & Electrochemical Energy Summit, ボストン, 2011 年 10 月 13 日.
4. 長尾元寛, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, High Capacity All-Solid-State Li/S Batteries with Sulfur-Nanocarbon Composite Prepared by Mechanical Milling at High Temperature, IUMRS-ICEM 2012, 横浜, 2012 年 9 月 26 日.
5. 麻生圭吾, 作田 敦, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, Preparation of NiS-carbon fiber composites with $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ solid electrolytes by pulsed laser deposition for all-solid-state lithium secondary batteries, IUMRS-ICEM 2012, 横浜, 2012 年 9 月 26 日.
6. 松山拓矢, 作田 敦, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, Preparation of Amorphous Titanium Sulfide Electrodes by Mechanical Milling for All-Solid-State Lithium Secondary Batteries, IUMRS-ICEM 2012, 横浜, 2012 年 9 月 26 日.
7. 知久昌信, 辻脇 亘, 樋口栄次, 井上博史, Investigation of the Interface Between $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ Solid Electrolyte and Li Metal Electrode by Using Electrochemical Methods with Microelectrodes, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and solid-state science 2012 (PRiME2012), ホノルル, 米国, 2012 年 10 月 10 日.
8. S. Mori, Y. Horibe, C.H. Chen, S.W. Cheong, Nanoscale Ferromagnetism in Phase-Separated Manganites, The 11 th International Conference on Ferrites, Okinawa Convention Center., 2013 年 4 月 16 日~19 日.
9. S. Mori, T. Koyama, K. Harada, Y. Togawa, Chiral Magnetic Vortices in Manganites Revealed by Small-Angle Electron Scattering and Lorentz TEM, The 11 th International Conference on Ferrites, Okinawa Convention Center, 2013 年 4 月 16 日-19 日.
10. S. Mori, Y. Horibe, K. Yoshii, T. Nagata, N. Ikeda, Structural Phase Transition Accompanying with Charge Reordering in Mixed-Valence Ferrites, $\text{RFe}_2\text{O}_4\text{S}$, The 11 th International Conference on Ferrites, Okinawa Convention Center, 2013 年 4 月 16 日-19 日.
11. Y. Togawa, T. Koyama, S. Mori, Y. Kousaka, J. Akimitsu, S. Nishihara, K. Inoue, A. Ovchinnikov, J. Kishine, Chiral Soliton lattice in Chiral Magnetic Crystal CrNb_3S_6 , The 11 th International Conference on Ferrites, Okinawa Convention Center, 2013 年 4 月 16 日-19 日.
12. 松山拓矢, 作田 敦, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 市瀬貴啓, 尾崎友厚, 戸川欣彦, 森 茂生, Investigation of Structure Changes of Amorphous TiS_3 Electrode after Charged-Discharge Measurements in All-Solid-State Lithium Batteries, 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), Kyoto, 2013 年 6 月 2 日-7 日.
13. A. C. Hannon, E. R. Barney, D. Holland, S. A. Feller, 梅咲則正, 辰巳砂昌弘, R. G. Orman, The Tellurium Coordination and the Role of Oxygen in Pure Amorphous TeO_2 and Tellurite Glasses, The 23rd International Congress on Glass (ICG2013), Czech Republic, 2013 年 7 月 1 日-5 日.

③ ポスター発表 (国内会議 7 件、国際会議 15 件)

〈国内〉

1. 林 晃敏, 長尾元寛, 辰巳砂昌弘, $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質を用いた全固体 Li/S 電池における電極複合体の検討, 第 6 回セラミックス協会関西支部学術講演会, 姫路, 2011 年 7 月 29 日.
2. 麻生圭吾, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 全固体リチウム二次電池の高性能化に向けた電極活物質微粒子の形態制御, 第 2 回 JACI/GSC シンポジウム, 大阪, 2013 年 6 月 6 日~7 日.
3. 寺川真悟, 液相を経由した $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の作製と全固体電池への応用, 化学電池材料研究会 第 32 回講演会・夏の学校, 滋賀, 2013 年 7 月 29 日.
4. 計 賢, 正極活物質として Li_3PS_4 ガラスを用いた全固体リチウム二次電池の充放電特性, 化学電池材料研究会 第 32 回講演会・夏の学校, 滋賀, 2013 年 7 月 29 日.
5. 尾崎友厚, 計 賢, 長尾元寛, 戸川欣彦, 森 茂生, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, Li_2S 電極複合体を用いた全固体電池の透過型電子顕微鏡観察, 第 9 回固体イオニクスセミナー, 岐阜県, 2013 年 9 月 8 日-10 日.
6. 松山拓矢, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 硫化物固体電解質を用いた全固体リチウム電池におけるアモルファス硫化モリブデン電極特性, 第 9 回固体イオニクスセミナー, 岐阜県, 2013 年 9 月 8 日-10 日.
7. 計 賢, 長尾元寛, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 正極活物質として Li_3PS_4 ガラスを用いた全固体電池の作製と評価, 第 9 回固体イオニクスセミナー, 岐阜県, 2013 年 9 月 8 日-10 日.

〈国際〉

1. 長尾元寛・林 晃敏・辰巳砂昌弘, All-Solid-State Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Sulfide Electrode, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), 大阪国際会議場, 2010 年 11 月 16 日.
2. 麻生圭吾, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, “Electrochemical Performance of All-Solid-State Lithium Secondary Batteries with Plate-Like and Needle-Like SnS Active Materials Synthesized in High-Boiling Solvents”, 18th International Conference on Solid State Ionics, ワルシャワ, 2011 年 7 月 7 日.
3. 小山司, 戸川欣彦, 高柳和矢, 小林正和, 原田研, 森茂生, “Nucleation of Magnetic Nano Domains in CMR -Manganites”, 56th Annual 2011 MMM Conference, アリゾナ, 2011 年 10 月 31 日.
4. 戸川欣彦, 高柳和矢, 仲谷栄伸, 原田研, 森茂生, “Magnetic Ripple Dynamics under Spin Current”, 56th Annual 2011 MMM Conference, アリゾナ, 2011 年 11 月 3 日.
5. 麻生圭吾, 作田 敦, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, All-solid-state lithium secondary batteries using NiS -carbon fiber composites coated with $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ solid electrolytes by pulsed laser deposition, 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB2012), 韓国, 済州島, 2012 年 6 月 19 日.
6. 長尾元寛, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, Electrochemical performance of all-solid-state Li/S batteries with sulfur-based composite electrodes prepared by mechanical milling at high temperature, 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB2012), 韓国, 済州島, 2012 年 6 月 19 日.
7. 知久 昌信, 辻脇 亘, 樋口 栄次, 井上 博史, Characterization of $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ Solid Electrolytes/ Li Metal Electrodes Interface using Microelectrode Techniques, 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB2012), 韓国, 済州島, 2012 年 6 月 18 日.
8. 辻脇 亘, 樋口 栄次, 知久 昌信, 井上 博史, Electrochemical Characterization of $\text{Li}_2\text{S}\cdot(100-x)\text{P}_2\text{S}_5$ ($x=75, 70, 67$) Solid Electrolytes (IMLB2012), 韓国, 済州島, 2012 年 6 月 18 日.
9. 麻生圭吾, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, Phase-selective synthesis of nickel phosphide and

sulfide active materials in high-boiling solvents for all-solid-state lithium secondary batteries, 2012 MRS Fall Meeting & Exhibit, ボストン, 米国, 2012 年 11 月 29 日.

10. 松山拓矢, 作田 敦, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, All-solid-state lithium secondary batteries with amorphous TiS_3 electrode and sulfide solid electrolyte, 2012 MRS Fall Meeting & Exhibit, ボストン, 米国, 2012 年 11 月 29 日.
11. 知久昌信, 辻脇亘, 樋口栄次, 井上博史, Investigation of the Li/Li^+ couple reaction at the interface between $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ Solid Electrolytes and Li Metal Electrodes Using Microelectrode Techniques, The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), 京都, 2013 年 6 月 3 日.
12. 辻脇亘, 樋口栄次, 知久昌信, 井上博史, Electrochemical Determination of the Rate-determining Step for the Dissolution of Li Metal at the Interface of Li Negative Electrode/ $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ Solid Electrolyte, The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), 京都, 2013 年 6 月 3 日.
13. 計 賢, 長尾元寛, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, Preparation of Composite Electrode with $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ Glass as Active Material for All-Solid-State Lithium Secondary Batteries, 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), Kyoto, 2013 年 6 月 2 日-7 日.
14. 寺川真悟, 麻生圭吾, 忠永清治, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, Preparation of $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ Solid Electrolyte from Liquid Phase and Application for All-Solid-State Battery, 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), Kyoto, 2013 年 6 月 2 日-7 日.
15. 松山拓矢, 作田 敦, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, Structural Analyses of Amorphous Titanium Trisulfide Electrodes in All-Solid-State Lithium Secondary Batteries, The 23rd International Congress on Glass (ICG2013), Czech Republic, 2013 年 7 月 1 日-5 日.

(4)知財出願

①国内出願 (6 件)

1. 固体電解質層及び全固体リチウム二次電池, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, 公立大学法人大阪府立大学, 2012/3/23, 2012-067715.
2. 全固体リチウム二次電池用正極及びその製造方法, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, 公立大学法人大阪府立大学, 2012/4/12, 2012-091277.
3. 全固体リチウム二次電池の固体電解質を含む層の形成用溶液、全固体リチウム二次電池及びその製造方法, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, 忠永清治, 公立大学法人大阪府立大学, 2013/3/26, 2013-064161.
4. 被覆正極活物質及びリチウム二次電池, 牧浦理恵, 辰巳砂昌弘, 忠永清治, 公立大学法人大阪府立大学, 2013/3/29, 2013-074452.
5. 全固体二次電池の容量向上方法及び容量が向上した全固体二次電池, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, 公立大学法人大阪府立大学, 2013/10/3, 特願 2013-208245.
6. 全固体リチウム二次電池の固体電解質を含む層の形成用溶液、全固体リチウム二次電池及びその製造方法, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, 忠永清治, 公立大学法人大阪府立大学, 2013/10/3, 特願 2013-208247.

②海外出願 (1 件)

1. 固体電解質層及び全固体リチウム二次電池, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, 公立大学法人大阪府立大学, 2013/3/19, PCT/JP2013/057825, 米国.

(5)受賞・報道等

①受賞

1. 56th Annual 2011 MMM Conference Best Postar Award, 小山司, 戸川欣彦, 高柳和矢, 小林正和, 原田研, 森茂生, 2010年10月31日.
2. 日本化学会第92春季年会(2012)優秀講演賞(学術), 牧浦理恵, 2012年4月12日.
3. 日本化学会第92春季年会(2012)学生講演賞, 麻生圭吾, 2012年4月12日.
4. 平成24年度科学技術分野の文部科学大臣表彰若手科学者賞, 戸川欣彦, 2012年4月17日.
5. 16th International Meeting on Lithium Batteries “Young Investigator Award”, 長尾元寛, 2012年6月21日.
6. 第22回日本MRS学術シンポジウム奨励賞, 麻生圭吾, 2012年10月15日.
7. 2012年第3回関西電気化学研究会, 関西電気化学奨励賞, 計 賢, 2012年12月1日.
8. 日本セラミックス協会第67回(平成24年度)学術賞, 忠永清治, 2013年3月18日.
9. 日本化学会第93春季年会(2013)優秀講演賞(学術), 知久昌信, 2013年4月25日.

②マスコミ(新聞・TV等)報道

1. 日経産業新聞, “容量限界超えへ基礎研究 大阪府立大「全固体」硫黄を正極に”, 2011年2月9日.
2. 日経産業新聞, “大阪府立大 微小な磁気秩序を証明”, 2012年2月28日.
3. 半導体産業新聞, “全固体リチウム電池を研究 イオン伝導性の低さを解決”, 2011年10月5日.
4. 日本経済新聞, “関西発エネルギーのあした 全固体電池―液体追放、安全性と両立”, 2012年8月17日.
5. 化学工業日報, “元素をつかいこなせ”, 2012年9月25日.
6. 読売新聞(夕刊), “安全・長持ち 新型電池 実用化へ研究 「電解質」液体→固体に”, 2012年9月27日.

(6)成果展開事例

社会還元的な展開活動

- 本研究成果をインターネットで公開し、一般に情報提供している。
(URL <http://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka2/crest/index.html>)

§ 6 研究期間中の活動

主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2010 年 9 月 13 日	第 1 回チーム内 ミーティング(非公開)	大阪府立 大学	7 人	研究進捗報告の為の ミーティング
2010 年 10 月 20 日	第 2 回チーム内 ミーティング(非公開)	大阪府立 大学	7 人	研究進捗報告の為の ミーティング
2010 年 11 月 4 日	第 3 回チーム内 ミーティング(非公開)	大阪府立 大学	8 人	研究進捗報告の為の ミーティング
2010 年 12 月 3 日	公開シンポジウム	日本化学 未来館	2 人	領域の公開シンポジウム
2010 年 12 月 4 日	キックオフミーティング (非公開)	JST三番町 ビル	2 人	領域のキックオフ ミーティング
2010 年 12 月 9 日	第 4 回チーム内 ミーティング(非公開)	大阪府立 大学	8 人	研究進捗報告の為の ミーティング
2011 年 2 月 4 日	第 5 回チーム内 ミーティング(非公開)	大阪府立 大学	7 人	研究進捗報告の為の ミーティング
2011 年 4 月 8 日	第 6 回チーム内 ミーティング(非公開)	大阪府立 大学	8 人	研究進捗報告の為の ミーティング
2011 年 6 月 9 日	第 7 回チーム内 ミーティング(非公開)	大阪府立 大学	8 人	研究進捗報告の為の ミーティング
2011 年 8 月 4 日	第 8 回チーム内 ミーティング(非公開)	大阪府立 大学	11 人	研究進捗報告の為の ミーティング
2011 年 9 月 3-4 日	第 1 回 CREST 「全固体セミナー」	志摩ビーチ ホテル	15 人	招待講演・研究進捗報告お よび研究推進アドバイザー会議
2011 年 10 月 24 日	第 9 回チーム内 ミーティング(非公開)	大阪府立 大学	12 人	研究進捗報告の為の ミーティング
2011 年 12 月 9 日	公開シンポジウム	日本科学 未来館	5 人	領域の公開シンポジウム
2011 年 12 月 22 日	第 10 回チーム内 ミーティング(非公開)	大阪府立 大学	12 人	研究進捗報告の為の ミーティング
2012 年 2 月 8 日	第 1 回サイトビジット (非公開)	大阪府立 大学	8 人	領域代表およびアドバイザー によるサイトビジット
2012 年 3 月 22 日	第 11 回チーム内 ミーティング(非公開)	大阪府立 大学	11 人	研究進捗報告の為の ミーティング
2012 年 5 月 29 日	第 12 回チーム内 ミーティング(非公開)	大阪府立 大学	11 人	研究進捗報告の為の ミーティング
2012 年 8 月 2 日	第 13 回チーム内 ミーティング(非公開)	大阪府立 大学	11 人	研究進捗報告の為の ミーティング
2012 年 8 月 31 日-9 月 1 日	第 2 回 CREST 「全固体セミナー」	ホテル泉都	13 人	招待講演・研究進捗報告お よび研究推進アドバイザー会議
2012 年 11 月 1 日	第 14 回チーム内 ミーティング(非公開)	大阪府立 大学	14 人	研究進捗報告の為の ミーティング

2013 年 1 月 31 日	第 15 回チーム内 ミーティング(非公開)	大阪府立 大学	16 人	研究進捗報告の為の ミーティング
2013 年 4 月 10 日	第 16 回チーム内 ミーティング(非公開)	大阪府立 大学	14 人	研究進捗報告の為の ミーティング
2013 年 5 月 15 日	第 2 回サイトビジット (非公開)	大阪府立 大学	5 人	領域代表およびアドバイザー によるサイトビジット
2013 年 6 月 17 日	第 17 回チーム内 ミーティング(非公開)	大阪府立 大学	14 人	研究進捗報告の為の ミーティング
2013 年 9 月 14-15 日	第 3 回 CREST 「全固体セミナー」	ホテル セイリュウ	23 人	招待講演・研究進捗報告 および研究アドバイザー会議

§ 7 最後に

当初予定していた研究期間のおおよそ半分の段階で、JST-ALCA プロジェクトへ発展的移行することとなり、本 CREST プロジェクトは平成 25 年 9 月末をもって終了することになった。本プロジェクトのメンバーは全員、大阪府立大学に所属しており(北海道大学の忠永教授も平成 25 年 3 月までは大阪府立大学の所属であった)、共同での実験やディスカッションは随時、効率よく行うことができる環境であったことから、当初の計画通りに研究を進めることができたと考えている。チーム内ミーティングは合計 17 回開催し、ほぼ 2 ヶ月毎にメンバーが集って研究進捗報告を行った。また、ディスカッションの中で、アモルファス電極活物質の探索と構造解析という、当初計画にはなかった新たな展開を打ち出すことができた。また年 1 回の全固体電池セミナーを開催し、外部有識者を招いて新しい発想を取り入れながら、メンバー間の親睦を図った。CREST プロジェクトに参加したメンバー全員が欠けることなく JST-ALCA プロジェクトに参画しており、これまで培ってきた評価解析手法と共同研究体制を維持・発展させながら、今後、全固体電池実現に向けた研究開発を加速させていく所存である。