

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：24403
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2017～2019
課題番号：17K14547
研究課題名(和文) 非晶質を介する新奇充放電機構を有するナトリウム二次電池用金属硫化物材料の創製
研究課題名(英文) Development of Metal Sulfides for Sodium Secondary Battery with Novel Charge/Discharge Mechanism Involving Amorphous/Crystalline Phase Transition
研究代表者
作田 敦 (Sakuda, Atsushi)
大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・助教
研究者番号：30635321
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、ナトリウムを含有し、硫黄含有量が高く、高容量を示す物質にターゲットを絞り、ナトリウム含有金属硫化物系の新規電極活物質を複数創製することを目的とした。Na-Ti-S系の材料探索において、 Na_2TiS_3 組成で、非晶質相、立方晶岩塩型構造、既報のO型構造を有する層状の Na_2TiS_3 及びP型構造を有する Na_2TiS_3 の4種類の相の作り分けに成功し、それぞれの構造解析と充放電特性評価及び充放電機構の解明を行った。Na-Fe-S系の材料探索において、 Na_2FeS_2 が、ナトリウムイオン電池用の可逆充放電が可能な電極活物質として有用であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナトリウム-硫黄電池は、資源量が豊富なナトリウムと硫黄から構成される実用大型蓄電システムであるが、 300°C を超える高温作動が必要であるためエネルギー効率が悪く、熔融状態のナトリウムを用いるため安全面に不安がある。常温作動や安全性向上が可能になればより使いやすい大型電池が実現する。本研究では、ナトリウムイオン電池用の電極活物質を創製した。4種類の Na_2TiS_3 の作り分けに成功し、今後、多くの新物質を創製できることを示した。高温相 Na_2TiS_3 は1000サイクルでほぼ無劣化であった。 Na_2FeS_2 など安価な高容量電極活物質の開発し、ナトリウム電池用の硫化物系電極材料の研究の進展に貢献した。

研究成果の概要(英文)：In this research project, development of novel sodium-containing metal sulfide-based electrode active materials was aimed.

In the search for materials of Na-Ti-S system, four kinds of phases of amorphous phase, cubic rock salt type structure, layered Na_2TiS_3 having O-type structure and Na_2TiS_3 having P-type structure were found in the Na_2TiS_3 composition. In the search for Na-Fe-S-based materials, Na_2FeS_2 was found to be useful as an electrode active material with reversible charge and discharge for sodium ion batteries.

The structural analysis of each, the evaluation of the charge and discharge characteristics, and the elucidation of the charge and discharge mechanism were conducted.

研究分野：無機材料化学

キーワード：硫化物 電極活物質 ナトリウム メカノケミカル合成 全固体電池 多硫化物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ナトリウム - 硫黄電池(NAS 電池)は、資源量が豊富なナトリウムと硫黄から構成される持続的社會における重要な実用大型蓄電システムである。しかし 300°C を超える高温作動が必要であるためエネルギー効率が悪く、さらに、熔融状態のナトリウムを負極として用いるなど安全面に不安があり、実際に大規模な事故が起きている。NAS 電池に続く大型蓄電システムの開発には、常温作動や安全性向上が課題となる。常温作動正極の開発状況としては、硫黄 - カーボン複合体と金属硫化物電極が研究されている。前者は硫黄成分の電解液への溶出抑制やカーボン使用量低減、後者は高容量化が実用化への主な課題であるが、これまで有効な解決策はほとんど提案されていない。

最近我々は、リチウムイオンを可働イオンとする二次電池において、硫黄含有量を高めた金属硫化物(金属多硫化物)が大容量電極活物質となることを見出した。金属多硫化物は、硫黄の高い蒸気圧や大気安定性などが要因で、通常の熱処理では合成が困難であるが、常温・密閉プロセスのメカノケミカル法であれば合成可能である。充放電時に S-S 結合の形成/解離や中心遷移金属の硫黄に対する配位数の連続的変化といった従来報告例のない充放電機構(構造変化)が生じていることも明らかにしており、リチウム - 硫黄二次電池に代わりうる“リチウム - 金属多硫化物二次電池”の研究分野として期待されている。

2. 研究の目的

本研究課題では、金属多硫化物系の電極材料の概念が、リチウム電池に加えてナトリウム電池での有用性を示すと共に、金属硫化物系の新規電極活物質を複数創製することを目的としている。中でも、本研究課題では、ナトリウムを含有する金属硫化物の報告例が少ない点に着目した。これは、出発原料及び生成物の取り扱いが困難であることや、硫黄の高い蒸気圧等が要因で通常の熱処理での合成が困難であることが影響している。研究環境を整えて、この材料系にターゲットを絞り材料探索を行うことで、多くの新物質を見出すことができる可能性が高い。そこで、本研究課題においては、ナトリウムを含有し、硫黄含有量の高い、高容量を示す、新規な電極材料の創製に主なターゲットを絞り込み、研究開発を進めた。

3. 研究の方法

材料開発手法としては、固相反応法、熔融急冷法、メカノケミカル法を用いて、組成と合成条件の両方を変化させながら新規材料を探索した。

3.1 ナトリウムイオン伝導性固体電解質の合成

本研究では、全固体ナトリウム二次電池における開発試料の電極特性を評価するにあたり Na₃PS₄ ガラスセラミックスを用いた。Na₃PS₄ ガラスセラミックスは、ナトリウム伝導性固体電解質として比較的高い伝導性と成形性を示す。出発原料として、硫化ナトリウム (Na₂S ナガオ株式会社(NAGAO)、99.1%)と五硫化二リン (P₂S₅ Aldrich、99%)の結晶粉末を用いた。板状のバルク体となっている Na₂S をあらかじめメノウ乳鉢で破砕後、P₂S₅ を加えて均一になるまで混合し、ジルコニア製のポットに、ジルコニア製ボールと共に投入した。出発原料は、Na₂S : P₂S₅ = 75 : 25 (mol%)となるように秤量した。試料を封入したジルコニアポットは、遊星型ボールミル装置 (Fritsch Pulverisette 5)を使用し、台盤回転数 230 rpm で 1.75 時間処理することでガラス試料を得た。その後、得られた試料を 225°C で、2 時間、乾燥アルゴン雰囲気下で熱処理することで、ガラスセラミックスを得た。

3.2 ナトリウム含有金属硫化物の作製 代表例：Na₂TiS₃の作製

出発原料として Na₂S (ナガオ株式会社(NAGAO)、99.1%)、TiS₂ (高純度化学、99.9%)の結晶粉末を用いた。これらを Na₂S : TiS₂ = 50 : 50 (mol%)、計 0.5 g または 1.0 g となるように秤量し、30 分間乳鉢混合した。混合後の試料に対して、それぞれ熱処理または、メカノケミカル法を用いて Na₂TiS₃ を作製した。熱処理による作製では、熱処理中の雰囲気による影響を排除するため、真空下に試料を封緘した。まず、混合した原料をカーボンるつぽに入れ、石英管に投入し、油拡散ポンプを用いて真空脱気しながら、酸素バーナーを用いて石英管を閉じ切ることで、試料を石英管に封入した。試料を封入した石英管はそれぞれ 500、560、570、580、590、600、660°C の温度で 5 時間熱処理した。冷却条件は、徐冷では炉内で室温まで、急冷では石英管ごと氷水で 0°C まで冷却した。メカノケミカル法では、混合した原料を安定化ジルコニア製ポット(容積 45 ml)にジルコニア製ボール 90 g (4 mm × 500 個)と共に投入した。510、または 800 rpm の台盤の公転速度で 5 時間メカノケミカル処理を行った。その他の組成のナトリウム含有金属硫化物においても、Na₂TiS₃ と同様の手法を用いて、合成を行った。

3.3 電気化学測定用セル

電解液を用いた電極特性の評価には、コインセルを用いた。電解液としては、1 M NaPF₆ in EC : DEC (1:1 vol.) (キシダ化学)、または 1 M NaTfSA in PC (キシダ化学)を用いた。負極としては厚さ約 0.2 mm の Na 金属箔を用いた。セル作製後、一晚以上静置してから特性の評価を行った。

全固体セルは、集電体としてはステンレススチールを用い、中空円筒形の絶縁材（ポリカーボネート）をガイドとして用いた。作用極側集電体、作用極、固体電解質、対極、対極側集電体から成るセルをテフロンとステンレススチールの板ではさみ、これをネジでかきめることで測定セルとした。全固体セルの構成は、 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ / Na_3PS_4 / 正極材料で示される。仕上げ成形は 360 MPa、5 分の一軸プレスとした。

3.4 特性評価

試料の特性評価としては、粉末 X 線回折 (XRD) 測定、高温 XRD 測定、X 線光電子分光 (XPS) 分析、エックス線吸収微細構造 (XAFS) 測定、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、エネルギー分散型 X 線 (EDX) 分析、熱重量・示差熱分析 (TG-DTA)、乾式密度測定、各種電気化学測定 (交流インピーダンス測定、直流分極測定、定電流充放電測定、定電流間欠滴定法 (GIT 測定)) を行った。

4. 研究成果

4.1 研究の主な成果

4.1.1 Na-Ti-S 系 (Na_2TiS_3) の開発と特性評価

図 1 には、様々な手法を用いて作製した Na_2TiS_3 の XRD パターンを示す。遊星型ボール装置を用いて 360 rpm でメカノケミカル合成した試料ではハローパターンが観測され、非晶質 Na_2TiS_3 が得られることが分かった。一方で、510 rpm でメカノケミカル合成した試料では、立方晶岩塩型構造 (岩塩型 Na_2TiS_3) に帰属できる回折パターンが得られた。溶融急冷法を用いることで、既報とは異なる層状の結晶構造を有する新物質が得られた。通常の固相反応法を用いた場合は、既報通り、空間群 $C2/m$ を有するカチオンが規則配列した層状の結晶 (低温相) が得られることが分かった。合成手法を検討することで、 Na_2TiS_3 組成において、複数の新結晶相の開発に成功した。

図 2 には、合成法と得られる相の関係を可視化している。O 型が低温相、P 型が高温相である。

作製した低温相 Na_2TiS_3 および高温相 Na_2TiS_3 のイオン伝導率は、それぞれ $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 、 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ のオーダーとなり、高温相 Na_2TiS_3 の方が高い Na^+ イオン伝導率を有していた。電解液を用いた電池では低温相 Na_2TiS_3 、高温相 Na_2TiS_3 のどちらを用いた場合でも可逆的に充放電可能であり、それぞれ活物質質量当たり 230 mAh g^{-1} 、270 mAh g^{-1} の初期放電容量を示した。全固体電池の Na_2TiS_3 活物質も全固体電池で充放電が可能であった。低温相 Na_2TiS_3 では 150 mAh g^{-1} の初期放電容量を示しており、電解液を用いた電池の容量と比較すると低い値を示した。これは、低温相 (O 型) Na_2TiS_3 のイオン伝導性の低さに起因していると考えられる。

高温相 (P 型) Na_2TiS_3 では全固体電池においても 300 mAh g^{-1} の高い初期放電容量を示した。立方晶 Na_2TiS_3 や非晶質 Na_2TiS_3 においても約 300 mAh g^{-1} ($-\text{Na}_2\text{TiS}_3$) の可逆容量を示した。これらの充放電曲線において、充放電電位が類似していることから、充放電反応機構は同様の現象が起きていると考えられる。

図 3 には、高温相 Na_2TiS_3 を用いた全固体ナトリウム電池の充放電サイクル試験の結果を示し

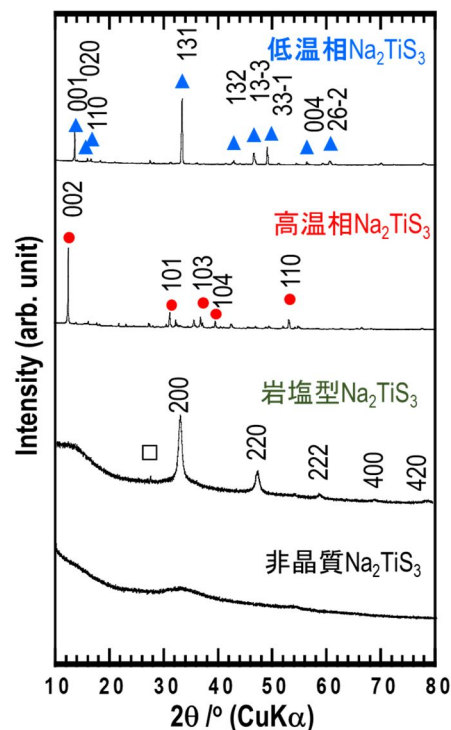


図 1 様々な方法で作製した Na_2TiS_3 の XRD パターン

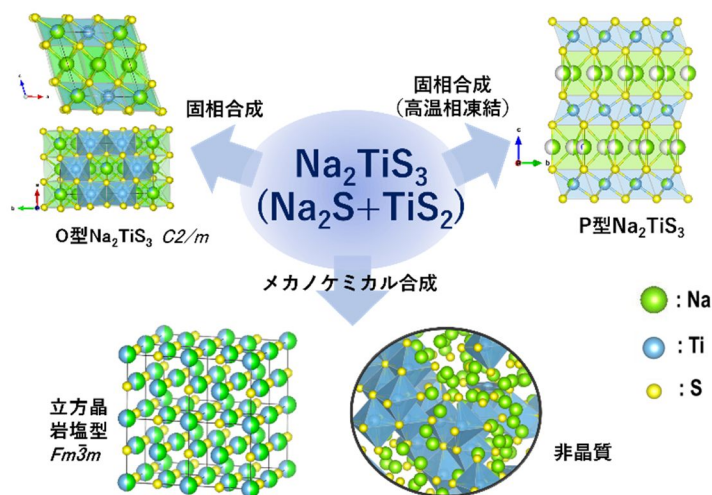


図 2 Na_2TiS_3 の合成法と得られる相の関係

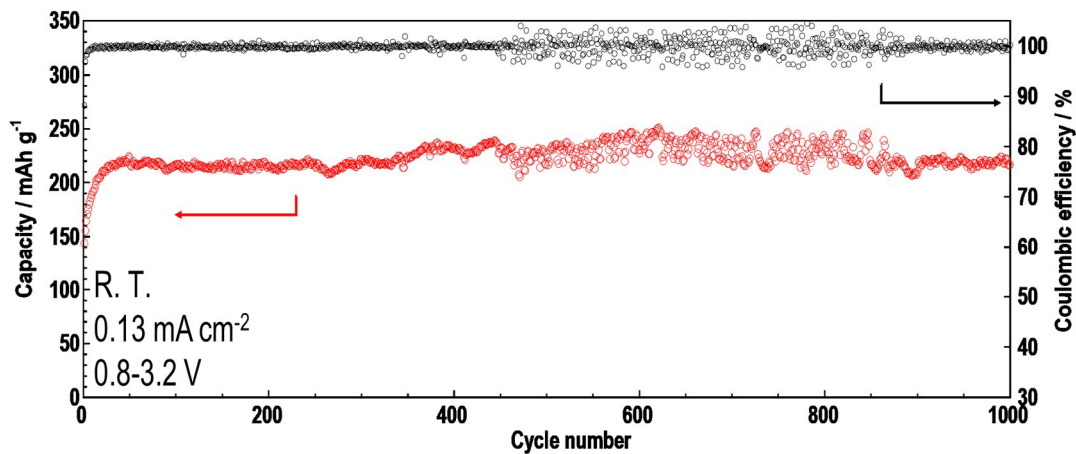


図3 高温相 Na_2TiS_3 を用いた全固体セルの充放電曲線

ている。作製した全固体電池は1000 サイクルの間ほぼ無劣化での充放電が可能であることが分かった。このことは、本研究で確立してきたナトリウム含有金属硫化物系電極材料の有用性を示している。

図4には、充放電機構解明の一例として、各充放電状態で全固体セルを解体し、XRD測定することで Na_2TiS_3 の充放電時の構造変化を調べた結果を示している。層状構造の層間距離を示す $2\theta = 12 \sim 16^\circ$ の回折ピークに着目して議論を行う。 $x=1.9$ では、P2型層状構造に帰属される層間距離を示す。 $x=1.7, 1.5$ ではO2型層状構造に帰属可能なピークも観測されており、Naの脱離によって層間の収縮が生じることが分かる。さらに $x=1.5$ では、 TiS_2 と類似の層間距離を示す構造となっており、以降はNaの引き抜きによる変化は観測されなかった。拡散経路となるナトリウム層の間隔がNaの拡散に影響していることが明らかになった。放電時は $x=0.6$ で層間距離が大きく拡張し、それ以降はP2型の構造を維持することが分かった。放電初期の相間距離の拡張の機構解明は今後の課題である。

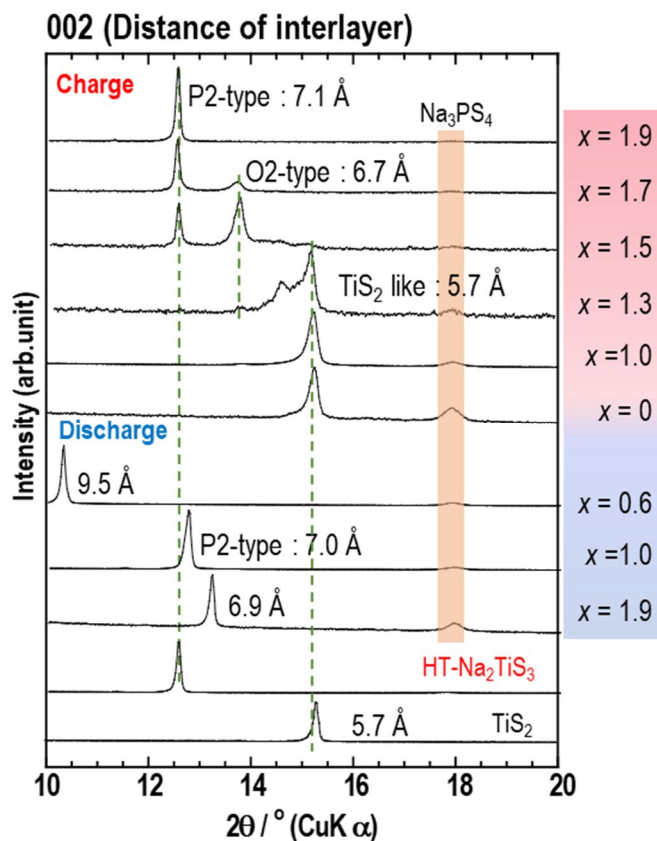


図4 高温相 Na_2TiS_3 の充放電時の構造変化。Xは単位組成当たりのナトリウム含量を示す (Na_xTiS_3)。

4.1.2 Na-Nb-S系の開発

4.1.1節で示すように、 Na_2TiS_3 が TiS_2 類似の層状のホスト構造を維持しながら、より大きな容量を示す活物質として利用できることが分かった。 NbS_2 においても類似の組成 Na_2NbS_3 の作製を試みた。Tiと比較してよりd電子数が多いNbでは、よりSの多い組成においても安定に存在し、より多くのNaを含有することが期待できるため Na_3NbS_4 の組成も検討した。

合成法としては、熱処理による固相反応法とメカノケミカル法の二種類の手法を試みた。

熱処理による合成では、 Na_2NbS_3 および Na_3NbS_4 とともにNaが八面体配位を形成している層状構造であった。そのため、十分にNaを引き抜くことが困難であった。高性能を期待した高温相(P型)の Na_2TiS_3 と同様の層状構造を得ることは困難であった。

メカノケミカル法によって作製した試料では、どちらの組成でも非晶質相が得られ、理論容量の7割の容量が得られた。非晶質相の利用によってイオン伝導度が向上し、容量を取り出すことが可能になったと考えられる。遷移金属硫化物では、イオン伝導度が高い準安定構造の試料の作製が困難な組成であっても、非晶質相の利用が電極特性の向上につながるということがわかった。

4.1.3 Na-Fe-S系(Na_2FeS_2)の開発

新たに遷移金属の選択として、より豊富な資源を持ち大気安定性も高い活物質として研究が進められている FeS_2 に着目した。Na-Fe-S系についても複数の組成を検討したが、 Na_2FeS_2 組成について検討した成果の概要を示す。

この系では、Na 含有組成である Na_2FeS_2 が層状の磁性材料として報告されているが電池用の電極としての報告例はなかった。本研究課題では Na_2FeS_2 を作製し、全固体セルにおける電極活性について評価を行った。また、XRD 測定により充放電中の構造変化を評価した。

図5には、得られた材料を活物質として用いた全固体セルの充放電曲線を示している。放電容量として 280 mAh g^{-1} の可逆的な充放電が可能であり、二次電池として電極活性を示すことが分かった。充電時と放電時の挙動は異なっており、充電では4つのプラトーが観測された。図6は、図5の各点の充放電状態における Na_2FeS_2 正極の *Ex-situ* XRD 測定の結果を示している。一段目のプラトーでは、 NaFeS_2 の結晶構造が観測されており、 Na_2FeS_2 から相転移したことが示唆されている。2段目のプラトーでは、同じく NaFeS_2 のピークが観測されたが、ピーク強度の低下とブロード化がみられ、結晶性の低下が示唆された。放電時のパターンにおいても結晶性は回復しておらず、初期充電で不可逆な反応が進行していると考えられる。また、充電後の構造として FeS_2 のパターンは観測しておらず、Na をあらかじめ含有させることで異なる充放電挙動を示すことが明らかとなった。また、 Na_2FeS_2 は高い電子伝導度とイオン伝導度を示し、複合体化しない場合でも $0.0036 \text{ mA cm}^{-2}$ で 280 mAh g^{-1} の可逆容量を示し、単体でも正極として利用可能であることが明らかとなった。

4.2 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

本研究で開発したナトリウム含有の遷移金属硫化物は、高容量かつ高い可逆性を示し、全固体ナトリウム二次電池に適した材料である。充放電サイクル性能としては、現状報告されている全固体ナトリウム電池正極材料の中では最上位の水準にあり、無機材料化学、及び電池用材料の研究分野の進展に貢献するものである。

4.3 今後の展望

今後は実用化に向けて高出力化と高エネルギー密度化が必要であると考えられる。一つの方策としては、ナトリウムイオン伝導性の画期的向上が挙げられる。達成によって、高出力化が可能になる上に、活物質単体を正極として利用することで高エネルギー密度化も期待できる。本研究でターゲットにしたナトリウム含有金属硫化物系材料においては、極めて多くの新結晶相の発見が期待されるため、引き続き材料探索を進める必要がある。また、本研究で見出した物質においても、異種元素置換などによりホスト構造を変化させることで、さらなる高性能化が期待できる。

また、エネルギー効率の改善や材料の合成プロセスの確立なども実用化には必須となってくる。エネルギー効率が低下する要因の解明や、量産性に優れた新規合成プロセスの開発などの材料研究を引き続き進めていく必要がある。

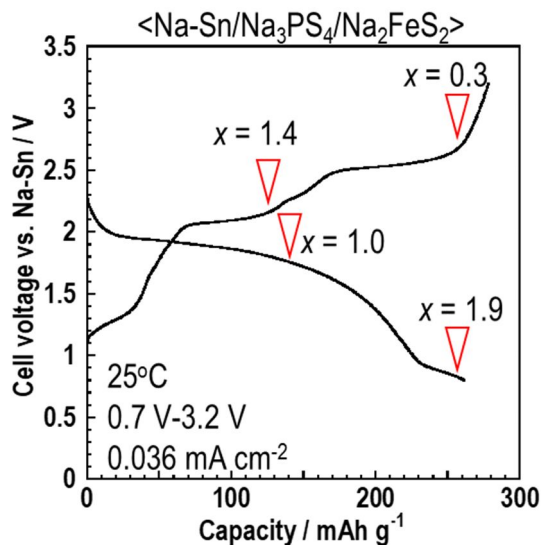


図5 Na_2FeS_2 を用いた全固体ナトリウム電池の充放電曲線 $\text{Na-Sn}/\text{Na}_3\text{PS}_4/\text{Na}_2\text{FeS}_2$.

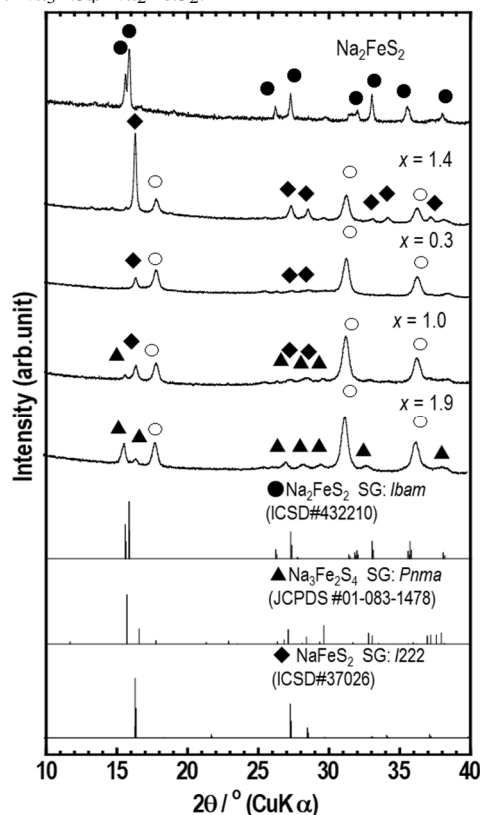


図6 Na_2FeS_2 の充放電時の XRD パターンの変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 NASU Akira, OTOYAMA Misae, SAKUDA Atsushi, HAYASHI Akitoshi, TATSUMISAGO Masahiro	4. 巻 127
2. 論文標題 Mechanochemical synthesis of cubic rocksalt Na ₂ TiS ₃ as novel active materials for all-solid-state sodium secondary batteries	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 514 ~ 517
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.19086	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 ANDO Taka, SATO Yuta, MATSUYAMA Takuya, SAKUDA Atsushi, TATSUMISAGO Masahiro, HAYASHI Akitoshi	4. 巻 128
2. 論文標題 High-rate operation of sulfur/mesoporous activated carbon composite electrode for all-solid-state lithium-sulfur batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 233 ~ 237
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.2109/jcersj2.20003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 SAKUDA Atsushi, HAYASHI Akitoshi, TATSUMISAGO Masahiro	4. 巻 87
2. 論文標題 Metastable Materials for All-Solid-State Batteries	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 247 ~ 250
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.19-H0002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 ANDO Taka, YUBUCHI So, SAKUDA Atsushi, HAYASHI Akitoshi, TATSUMISAGO Masahiro	4. 巻 87
2. 論文標題 Mechanochemical Synthesis of Na-Sb Alloy Negative Electrodes and Their Application to All-solid-state Sodium Batteries	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 289 ~ 293
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.5796/electrochemistry.19-00014	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 SAKUDA Atsushi、HAYASHI Akitoshi、TATSUMISAGO Masahiro	4. 巻 56
2. 論文標題 Development of Next Generation Battery Materials by Mechanochemical Process	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Powder Technology, Japan	6. 最初と最後の頁 452 ~ 458
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.4164/sptj.56.452	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakuda Atsushi	4. 巻 126
2. 論文標題 Favorable composite electrodes for all-solid-state batteries	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 675 ~ 683
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.18114	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nasu Akira、Otoyama Misae、Sakuda Atsushi、Hayashi Akitoshi、Tatsumisago Masahiro	4. 巻 48
2. 論文標題 Amorphous Na ₂ TiS ₃ as an Active Material for All-solid-state Sodium Batteries	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 288 ~ 290
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180895	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Sakuda Atsushi、Hayashi Akitoshi、Tatsumisago Masahiro	4. 巻 6
2. 論文標題 Recent progress on interface formation in all-solid-state batteries	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Current Opinion in Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 108 ~ 114
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.coelec.2017.10.008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 作田 敦、林 晃敏、辰巳砂 昌弘	4. 巻 72
2. 論文標題 全固体電池の開発状況	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 自動車技術	6. 最初と最後の頁 26～31
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計35件 (うち招待講演 15件 / うち国際学会 11件)

1. 発表者名 安藤 鷹、作田 敦、辰巳砂昌弘、林 晃敏
2. 発表標題 全固体ナトリウム硫黄電池の開発にむけた硫黄 - 活性炭複合正極の検討
3. 学会等名 第21回化学電池材料研究会ミーティング
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 奈須 滉、乙山美紗恵、作田 敦、辰巳砂昌弘、林 晃敏
2. 発表標題 立方晶岩塩型構造を有するNa ₂ TiS ₃ の構造解析と電極特性の評価
3. 学会等名 第21回化学電池材料研究会ミーティング
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 晃敏、作田 敦、辰巳砂昌弘
2. 発表標題 全固体電池の構築に向けた非晶質ベース電解質および電極材料の創出
3. 学会等名 第38回無機高分子シンポジウム「マテリアル改革が拓くエネルギー関連技術の新展開」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 作田 敦、安藤 鷹、佐藤優太、林 晃敏、辰巳砂昌弘
2. 発表標題 Carbon Materials for All-Solid-State Alkali Metal-Sulfur Batteries
3. 学会等名 22nd International Conference on Solid State Ionics (SSI-22) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 奈須 滉、乙山美紗恵、作田 敦、林 晃敏、辰巳砂昌弘
2. 発表標題 Mechanochemical Synthesis of Cubic Rocksalt Na ₂ TiS ₃ Active Materials for All-Solid-State Sodium Secondary Batteries
3. 学会等名 22nd International Conference on Solid State Ionics (SSI-22) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 晃敏、作田 敦、辰巳砂昌弘
2. 発表標題 Sulfide Na ⁺ Ion Conductors for All-Solid-State Batteries
3. 学会等名 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 作田 敦
2. 発表標題 全固体電池用材料の特徴と開発状況
3. 学会等名 実装フェスタ関西2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 作田 敦
2. 発表標題 全固体電池における電極 - 固体電解質界面の構築
3. 学会等名 2019年度電気化学会関西支部・東海支部合同シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 奈須 滉、乙山美紗恵、作田 敦、辰巳砂昌弘、林 晃敏
2. 発表標題 ナトリウム二次電池における高容量電極活物質開発に向けたNa ₂ TiS ₃ 準安定相の作製
3. 学会等名 2019年度電気化学会関西支部・東海支部合同シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 奈須 滉、乙山美紗恵、作田 敦、辰巳砂昌弘、林 晃敏
2. 発表標題 Na ₂ TiS ₃ Metastable Phase as an Excellent Electrode Material with Long Cycle Life for All-Solid-State Sodium Batteries
3. 学会等名 International Conference on Sodium Batteries (ICNaB-2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 奈須 滉、乙山美紗恵、作田 敦、辰巳砂昌弘、林 晃敏
2. 発表標題 ナトリウムチタン硫化物準安定相の作製と電極特性
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 奈須 滉、作田 敦、辰巳砂昌弘、林 晃敏
2. 発表標題 Na ₂ FeS ₂ 正極活物質の全固体電池における電極特性評価
3. 学会等名 第45回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 作田 敦
2. 発表標題 理想的な電極構造を有する全固体電池の実現に向けた材料研究
3. 学会等名 グリーン・イノベーション研究成果企業化促進フォーラム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 奈須 滉、作田 敦、辰巳砂昌弘、林 晃敏
2. 発表標題 高容量鉄系活物質Na ₂ FeS ₂ の電極特性の評価
3. 学会等名 2019年度第3回関西電気化学研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 作田 敦
2. 発表標題 硫化物材料を用いた全固体電池における固体界面の構築
3. 学会等名 色材協会関西支部 色材マテリアル講座（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 作田 敦
2. 発表標題 全固体電池の新材料開発と固体-固体界面構築
3. 学会等名 国際二次電池展（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安藤 鷹、作田 敦、辰巳砂昌弘、林 晃敏
2. 発表標題 液相合成Na ₃ SbS ₄ 電解質を用いた全固体ナトリウム硫黄電池の高容量化
3. 学会等名 安藤 鷹、作田 敦、辰巳砂昌弘、林 晃敏
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 奈須 滉、作田 敦、辰巳砂昌弘、林 晃敏
2. 発表標題 全固体電池におけるNa ₂ FeS ₂ 正極活物質の充放電挙動
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 作田 敦、城田 岳、奈須 滉、辰巳砂昌弘、林 晃敏
2. 発表標題 非晶質MoS ₃ の作製と全固体ナトリウム二次電池における電極特性の評価
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 作田 敦、林 晃敏、辰巳砂 昌弘
2. 発表標題 Novel Sulfide Electrode and Electrolyte Materials for All-Solid-State Secondary Batteries
3. 学会等名 SPIE Defence + Commercial Sensing (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奈須 滉、乙山 美紗恵、作田 敦、林 晃敏、辰巳砂 昌弘
2. 発表標題 高容量全固体ナトリウム二次電池開発に向けた正極活物質Na ₂ TiS ₃ の作製
3. 学会等名 第20回化学電池材料研究会ミーティング
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奈須 滉、乙山 美紗恵、作田 敦、林 晃敏、辰巳砂 昌弘
2. 発表標題 Sodium Titanium Sulfide Na ₂ TiS ₃ as Electrode Material for All-Solid-State Sodium Secondary Batteries
3. 学会等名 The 19th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 作田 敦
2. 発表標題 18-55. 硫化物系固体電解質を用いた全固体電池における固体界面構築
3. 学会等名 第1回「全固体電池及び実装技術開発に関する研究会」(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奈須 滉、乙山 美紗恵、作田 敦、林 晃敏、辰巳砂 昌弘
2. 発表標題 Syntheses of Na ₂ TiS ₃ by Solid Phase Reaction, Melt Quenching and Mechanochemical Reaction for Electrode Materials of Sodium Secondary Batteries
3. 学会等名 12th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (CMCEE2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 作田 敦
2. 発表標題 硫化物系電極活物質及び固体電解質における固体 - 固体界面構築に関する研究
3. 学会等名 第13回日本セラミックス協会関西支部学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奈須 滉、乙山 美紗恵、作田 敦、林 晃敏、辰巳砂 昌弘
2. 発表標題 Mechanochemical Synthesized Amorphous Na ₂ TiS ₃ as Electrode Material for All-Solid-State Sodium Secondary Batteries
3. 学会等名 ICG Annual Meeting 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奈須 滉、乙山 美紗恵、作田 敦、林 晃敏、辰巳砂 昌弘
2. 発表標題 溶融急冷法およびメカノケミカル法を用いた正極活物質Na ₂ TiS ₃ の作製と全固体ナトリウム電池への応用
3. 学会等名 2018年度第3回関西電気化学研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奈須 滉、乙山 美紗恵、作田 敦、林 晃敏、辰巳砂 昌弘
2. 発表標題 メカノケミカル法を用いた非晶質Na ₂ TiS ₃ 電極活物質の作製
3. 学会等名 ニューセラミックス懇話会第235回特別研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奈須 滉、乙山 美紗恵、作田 敦、林 晃敏、辰巳砂 昌弘
2. 発表標題 メカノケミカル法による立方晶岩塩型Na ₂ TiS ₃ 正極活物質の作製
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 作田 敦
2. 発表標題 金属多硫化物系電極活物質の創製及び常温加圧焼結による次世代電池研究の新展開
3. 学会等名 電気化学会第86回大会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sakuda Atsushi
2. 発表標題 Design of Solid-Solid Interface for All-Solid-State Lithium Secondary Batteries
3. 学会等名 Joint of Symposium of Asia Five Universities（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Sakuda Atsushi, Hayashi Akitoshi, Tatsumisago Masahiro
2. 発表標題 Sulfide materials for Li-S and all-solid-state batteries
3. 学会等名 42nd International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICCAC18) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 作田 敦
2. 発表標題 硫化物系電極活物質及び固体電解質における固体 - 固体界面構築
3. 学会等名 日本セラミックス協会2018年年会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 作田 敦、林 晃敏、辰巳砂 昌弘
2. 発表標題 メカノケミカル法による金属多硫化物系正極材料の創製
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 作田 敦、奈須 滉、乙山 美紗恵、林 晃敏、辰巳砂 昌弘
2. 発表標題 Na ₂ S-TiS ₂ 系正極活物質の開発と全固体ナトリウム二次電池への応用
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

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