様式C-19

科学研究費補助金研究成果報告書

平成２１年６月１２日現在

研究種目：基盤研究（Ｂ）
研究期間：2006～2008
課題番号：18360319
研究課題名（和文） ガラスの結晶化による超イオン伝導性準安定相の創製と全固体電池への応用
研究課題名（英文） Preparation of superionic metastable crystals by crystallization of glass and their application to all-solid-state batteries

研究代表者
辰巳砂 昌弘（TATSUMISAGO MASAHIRO）
大阪府立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：50137238

研究成果の概要：
Li_2S-P_2S_5系をベースとするガラス性液体からの超イオン伝導性$Li_7P_3S_{11}$結晶の析出条件を検討することによって、高いリチウムイオン伝導性と広い電位窓を兼ね備えた硫化物系固体電解質材料を開発した。得られた固体電解質を用いた全固体電池について、電極－電解質界面の構築と評価を行い、全固体リチウム電池が 10 mA cm^{-2}の大きな電流密度で二次電池として作動することを明らかにした。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
2006年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2007年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
2008年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
総　計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野：工学
科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性
キーワード：固体電解質・全固体電池・リチウムイオン・ガラス・イオン伝導体・硫化物・ハイブリッド・メカノケミカル法

１．研究開始当初の背景

小型携帯電子機器の爆発的普及によってリチウムイオン二次電池が近年大発展を遂げた。もしこの電池を全固体化することが出来れば、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。全固体電池の開発研究については、アメリカでの薄膜型全固体電池や日本でのバルク型全固体電池（微粒子の積層によって得られる電池）に対する研究が世界をリードしている。

全固体電池実現の鍵を握る材料が、高いリチウムイオン伝導性を示す固体電解質である。硫化物系ガラス固体電解質は、室温において10^{-4} S cm^{-1}以上の比較的高いリチウムイオン伝導度を示すことが知られている。我々は、硫化物の中でもLi_2S-P_2S_5系ガラスに着目し、このガラスを結晶化させることによって、新規な超イオン伝導性準安定結晶を得ることに成功した。得られたガラスセラミックス

（結晶化ガラス）は、室温で10^{-3} S cm^{-1}以上の高いリチウムイオン伝導度を示すことを明らかにした。よって、母ガラスの組成や構造の選択、ガラスの熱処理条件を制御することによって、固体電解質のより一層の特性向上が期待できる。

２．研究の目的

本研究の目的は、ガラスの結晶化プロセスを利用してリチウムイオン伝導性に優れる新規な準安定結晶相を創製し、それを固体電解質に応用して実用を展望できる画期的な全固体二次電池の構築を図ることにある。

具体的には、超イオン伝導性を示す準安定結晶相のガラスからの析出条件について詳細に調べるとともに、その結晶構造の解明に取り組む。 さらに Li_2S-P_2S_5 系をベースとして多成分系ガラスについて検討し、それらガラスからの新規準安定相の創製を図る。最終的には、超イオン伝導性準安定相が析出した固体電解質を用いて全固体電池を作製し、二次電池としての評価を行う。

３．研究の方法

(1) Li_2S-P_2S_5系準安定結晶の析出条件の検討と結晶構造解析

出発物質としてLi_2SとP_2S_5結晶粉末を用い、遊星型ボールミル装置を用いたメカノケミカル法および溶融急冷法により Li_2S-P_2S_5 二成分系ガラスを作製し、このガラスを加熱処理することによって準安定結晶相を析出させたガラスセラミック電解質を得た。ガラスの組成や母ガラスを得るための合成条件、さらには得られたガラスの熱処理条件（熱処理温度および時間）を変化させて得られた結晶相をＸ線回折により同定し、準安定結晶が析出する条件および高い結晶性を得るための最適な合成条件の決定を行った。得られた結晶性の高い試料を用いて、放射光Ｘ線回折測定により、準安定相の結晶構造解析を行った。

(2) Li_2S-P_2S_5系をベースとする新規固体電解質の開発

Li_2S-P_2S_5系にP_2O_5などのガラスフォーマーを第三成分として加えて、融液急冷法とメカノケミカル法を併用して様々な組成での多成分系ガラスの合成を行い、得られたガラスを熱処理することによって新規な超イオン伝導性準安定相の析出を図った。また第三成分として、様々なリチウム塩を添加したガラス電解質の作製に取り組んだ。多成分系ガラスおよびガラスセラミック電解質を探索することによって、導電率と電気化学的安定性を兼ね備えた電解質を得ることを目的とした。

(3) ガラスセラミック固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の作製と高性能化

高いリチウムイオン伝導性を有するガラスセラミック材料を固体電解質に用いた全固体リチウム二次電池を構築した。全固体電池の構成については、これまで検討してきた In/$LiCoO_2$の電極の組み合わせだけでなく、特に充放電時に体積変化を生じない $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$を電極活物質に用いた電池の作動特性を中心に検討した。電池の特性を支配すると考えられる、電極－電解質界面の情報を得るために、交流インピーダンス測定や断面 TEM 観察などの評価を行った。

４．研究成果

(1) Li_2S-P_2S_5系準安定結晶の析出条件の検討と結晶構造解析

①溶融急冷ガラスからの超イオン伝導相の析出条件の検討

溶融急冷法を用いた $70Li_2S\cdot30P_2S_5$(mol%)ガラスの作製条件を検討した。750℃で 20 時間溶融した後、急冷して得られたガラスは、メカノケミカル法で得られたガラスと同様、$P_2S_7^{4-}$ イオンと PS_4^{3-}イオンから構成されていることがわかった。このガラスを 280℃で加熱結晶化させると、$Li_7P_3S_{11}$準安定相が単相として析出した。一方、900℃で作製したガラスを同様に加熱結晶化させると、$Li_7P_3S_{11}$相に加えて、導電率の低い$Li_4P_2S_6$結晶が析出することがわかった。交流インピーダンス法による導電率測定の結果、バルクガラスは 4.2×10^{-4} S cm^{-1} の導電率を示し、このガラスの粉末成型体における導電率 1.2×10^{-4} S cm^{-1}と比較して大きな値を示した（図１）。また、280℃で結晶化して得られたガラスセラミックスは、室温において 5.0×10^{-3} S cm^{-1}の極めて高い導電率を示すことがわかった。

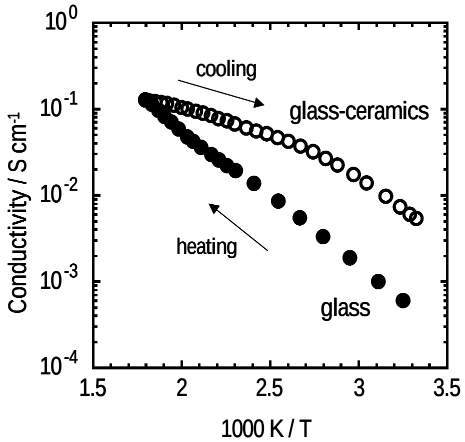

図 1　溶融急冷法により合成した $70Li_2S\cdot30P_2S_5$ バルクガラスの導電率の温度依存性

②超イオン伝導相$Li_7P_3S_{11}$の結晶構造解析

超イオン伝導性を示す $Li_7P_3S_{11}$ の結晶構造解析を行った。放射光Ｘ線源を用いた粉末Ｘ

線回折測定（SPring-8・BL19B2 の粉末 X 線 IP カメラを使用）によって、$Li_7P_3S_{11}$ の結晶構造について調べた。回折ピークは、三斜晶系(空間群 $P\text{-}1$)で指数付けすることができた。微量の不純物相（$Li_4P_2S_6$）を含む測定データについて行ったリートベルト解析の信頼度因子は、R_{wp} = 2.80%, R_p = 2.13%, R_R = 7.44%, R_e = 1.82%, R_I = 1.33%, R_F = 0.54, S = 1.537 となった。精密化された格子定数は a = 12.5019(3), b = 6.0319(2), c = 12.5303(3) Å, α = 102.844(3)°, β = 113.204(2)°, γ = 74.465(3)° であった。$Li_7P_3S_{11}$ の結晶構造中には、ラマン分光の結果を支持する $P_2S_7^{4-}$ と PS_4^{3-}が配列し、それらの間に Li^+が位置することが示された。

③ガラス性液体を経由する$Li_7P_3S_{11}$結晶の作製手法の開発

$Li_7P_3S_{11}$ 結晶は通常の固相反応法では合成が困難であり、ガラスの結晶化によってのみ生成する準安定相と考えてきた。ガラスの結晶化は、ガラス転移温度以上の過冷却液体状態において、核生成と結晶成長が生じることにより起こる。そこで $Li_7P_3S_{11}$ 結晶の新規な作製プロセスとして、出発結晶の融液を融点付近で長時間保持し、融液からの核生成・結晶成長を試みたところ、$Li_7P_3S_{11}$ 結晶を単相で得ることに成功した。具体的には、700℃で 48 時間の熱処理後、融液を急冷することによって、$Li_7P_3S_{11}$ 結晶を単相で得ることができた。しかし 700℃より低い温度で保持した場合には、$Li_4P_2S_6$ 結晶および Li_3PS_4 結晶が析出することがわかった。よって、$Li_7P_3S_{11}$ 結晶は高温安定相であることが示唆された。

これまでに作製してきたガラスからの $Li_7P_3S_{11}$ 結晶の析出についても合わせて考えると、ガラスの加熱および融液の冷却、いずれの場合も、過冷却液体中から超イオン伝導性 $Li_7P_3S_{11}$ 結晶が初晶として析出することが明らかとなった。

(2) Li_2S-P_2S_5系をベースとする新規固体電解質の開発

①P_2O_5やP_2S_3の置換による電解質の特性向上

P_2S_5 の一部を P_2O_5 に置換した $70Li_2S$・$(30-x)P_2S_5$・xP_2O_5 系ガラスおよびガラスセラミックスの合成を行った。合成には溶融急冷法を用い、溶融条件は 750℃、10 時間とした。これらガラスを結晶化して得たガラスセラミックスの粉末成形体について導電率を測定したところ、P_2O_5 を 3 モル%添加した場合に未添加の組成と比べて導電率が向上し、室温で 2.7×10^{-3} S cm^{-1} の値を示した。XRD 測定から、ガラスセラミックス中には $Li_7P_3S_{11}$ 結晶が析出していた。また NMR およびラマン分光による局所構造解析の結果から、$Li_7P_3S_{11}$ を構成する $P_2S_7^{4-}$および PS_4^{3-}構造単位のほかに、硫黄の一部が酸素で置換された POS_3^{3-}構造単位の存在が確認された。酸化物添加により XRD ピークが高角度側へシフトすることを併せて考えると、$Li_7P_3S_{11}$ 結晶中に酸素が導入されていることが示唆され、この結晶相の存在が高い導電率をもたらしたと考えられる。一方、P_2O_5 添加量が 30 モル%の組成では、$Li_4P_2O_7$ 結晶が析出したため導電率は大幅に低下した。

次にガラスセラミックスの電気化学的安定性について調べるために、作用極にステンレス、対極（参照極を兼ねる）に金属リチウムを用いた二極式セルを構築した。図２には、P_2O_5を３モル%添加したガラスセラミックス、および未添加のガラスセラミックスのサイクリックボルタモグラムを示す。どちらの場合もリチウムの析出・溶解に対応する還元・酸化電流が 0V 付近に観測された。硫化物のみの組成はこれらに加え、1.8V 付近に 10 μA 程度の微小な酸化電流が観測されたが、その後 10V まで掃引しても大きな電流は観測されなかった。一方、P_2O_5 を添加したガラスセラミックスからは、この 1.8V の酸化電流はほとんど観測されず、P_2O_5 を添加することでガラスセラミックスの電気化学的安定性が向上することが明らかになった。

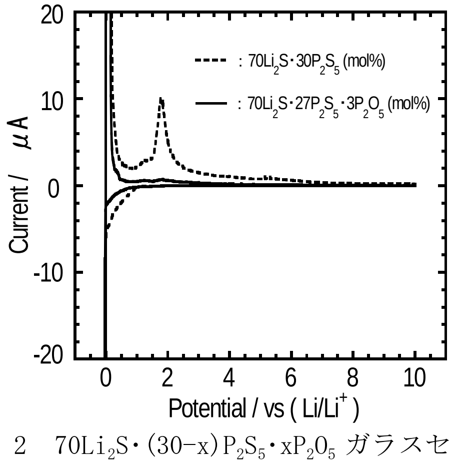

図 2 $70Li_2S$・$(30-x)P_2S_5$・xP_2O_5 ガラスセラミックスのサイクリックボルタモグラム

また、$70Li_2S$・$30P_2S_5$ 組成における P_2S_5 の一部を P_2S_3 に置換することによっても、導電率が向上することを明らかにした。ボールミル処理条件について最適化を行ったところ、ボールサイズを 10φから 4φに変更し、ボールミル装置の台盤回転数を 370 rpm から 510 rpm にかえることによって、明瞭なガラス転移現象を示すガラス粉末を作製することが可能となった。1 mol %の P_2S_5 を P_2S_3 に置換したガラスを結晶化することによって、粉末成形体として 5.4×10^{-3} S cm^{-1} の極めて高い導電率を示すガラスセラミックスの得られることが明らかになった。

②様々なリチウム塩を添加したガラス電解質の作製と評価

$70Li_2S・30P_2S_5$ ガラスに有機イオンを含む $LiN(SO_2CF_3)_2$（以下 LiTFSI と略す）をはじめとする様々なリチウム塩を添加したガラスを、メカノケミカル法を用いて作製した。得られた試料に対して構造や特性について検討した。$70Li_2S・30P_2S_5$ ガラスに 5 mol%の LiTFSI, $LiBF_4$, $LiPF_6$, LiI を添加して作製したガラスの熱分析を行ったところ、すべての系においてリチウム塩自身の融解、凝固に対応する熱変化が観測されず、ガラス転移温度が $70Li_2S・30P_2S_5$ ガラスと比べて低下することがわかった。

図 3 には、$70Li_2S・30P_2S_5$ ガラスに様々なリチウム塩を 5mol %添加したガラスの導電率の温度依存性を示す。LiI を添加したガラスは室温における導電率が向上し、伝導の活性化エネルギーが低下した。LiTFSI および $LiBF_4$ を添加したガラスは、$70Li_2S・30P_2S_5$ ガラスとほぼ同じ室温導電率と伝導の活性化エネルギーを示した。またラマン分光測定によるガラスの局所構造解析より、硫化物ガラスの局所構造にほとんど変化が見られなかった。一方、$LiPF_6$ を添加したガラスは導電率が低下し、室温で 10^{-6} S cm^{-1} オーダーの値を示した。このガラスでは、硫化物ガラスを構成している $P_2S_7^{4-}$ ユニットおよび PS_4^{3-} ユニットに帰属されるラマンピークの強度比が変化しており、新たに $P_2S_6^{4-}$ ユニットの生成も確認された。以上の結果から、高い導電率を得るためには、母ガラスの局所構造を保ちつつ、リチウム塩を導入する必要があることがわかった。

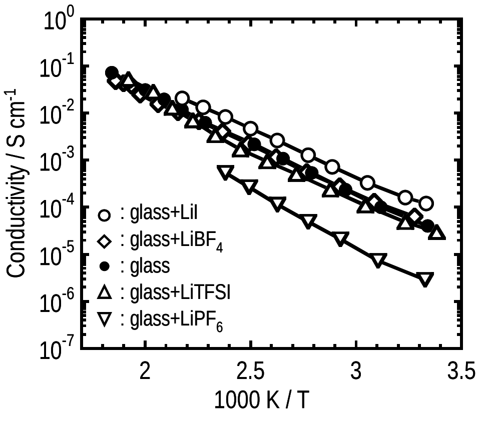

図 3　5mol%のリチウム塩を添加した $70Li_2S・30P_2S_5$ ガラスの導電率の温度依存性

(3) ガラスセラミック固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の作製と高性能化

様々な電極活物質と $Li_2S-P_2S_5$ 系ガラスセラミック電解質を組み合わせて、全固体電池を構築した。全固体電池の大きな課題の一つである電池の高出力化に向けての検討を中心に行った。最も一般的な正極材料である $LiCoO_2$ と $Li_2S-P_2S_5$ 系ガラスセラミック電解質を組み合わせた全固体電池について、両者の界面に Li_2O-SiO_2 系の酸化物薄膜をバッファ層として挿入することによって、電極活物質と固体電解質間の界面抵抗が低減され、電池の出力特性が向上することが明らかになった。

また、充放電中にほとんど体積変化を起こさない“無歪”材料として知られている $Li_4Ti_5O_{12}$ 負極材料についても、全固体電池へ適用を行ってきた。これまでに 0.064 mA cm^{-2} の小さな電流密度においては、500 サイクル以上の良好な充放電サイクル特性を示すことが明らかになっている。交流インピーダンス法を用いて、充放電後の電池の内部抵抗の成分分離を行った。固体電解質由来の抵抗を小さくするために、従来から用いている $80Li_2S・20P_2S_5$ ガラスセラミックスにかえて、本研究でより高い導電率を示すことが明らかになった $70Li_2S・27P_2S_5・3P_2O_5$ ガラスセラミックスを電解質に適用した。作製した全固体電池 Li-In/$Li_4Ti_5O_{12}$ の様々な電流密度における充放電曲線を図 4 に示す。この電池は 1 mA cm^{-2} 以上の大きな電流密度において充放電可能であり、最大 10 mA cm^{-2} で 20 mAh g^{-1} の可逆容量を示すことがわかった。TEM-EDX 分析を用いて電極/電解質界面構造を調べたところ、両者の接触界面において元素の相互拡散は認められず、界面インピーダンスも比較的小さいことが明らかになった。良好な電極/電解質界面の形成が、電池の出力特性の向上に寄与していると考えられる。

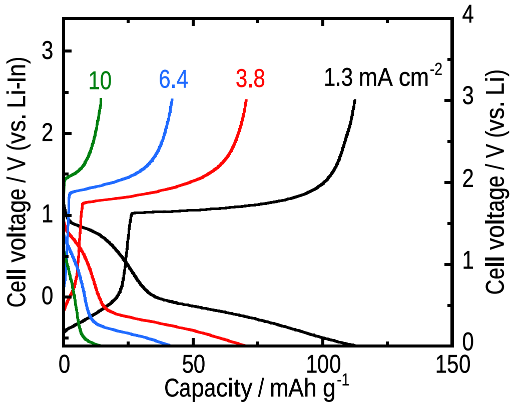

図 4　全固体電池 Li-In / $70Li_2S・27P_2S_5・3P_2O_5$ / $Li_4Ti_5O_{12}$ の充放電曲線

５．主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（合計 34 件）

（英文については全て査読有）

1. H. Kitaura, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago, Electrochemical Analysis of $Li_4Ti_5O_{12}$ Electrode in All-Solid-State Lithium Secondary Batteries, J. Electrochem. Soc., 189,

A114-A119 (2009).

2. K. Minami, A. Hayashi, S. Ujiie and M. Tatsumisago, Structure and Properties of Li_2S-P_2S_5-P_2S_3 Glass and Glass-Ceramic Electrolytes, J. Power Sources, 189 651-654 (2009).

3. A. Sakuda, H. Kitaura, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago,, Modification of Interface between $LiCoO_2$ Electrode and Li_2S-P_2S_5 Solid Electrolyte Using Li_2O-SiO_2 Glassy Layers, J. Electrochem. Soc., 156, A27-A32 (2009).

4. H. Kitaura, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago, High-Rate Performance of All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using $Li_4Ti_5O_{12}$ Electrode, J. Power Sources, 189, 629-632 (2009).

5. M. Tatsumisago and A. Hayashi, All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using Sulfide-Based Glass Ceramic Electrolytes, Funct. Mater. Lett., 1, 31-36 (2008).

6. A. Hayashi, Development of New Glassy Materials for All-Solid-State Lithium Secondary Batteries: A Review, Glass Tech.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A, 49, 213-220 (2008).

7. K. Minami, A. Hayashi and M. Tatsumisago, Electrical and Electrochemical Properties of the $70Li_2S$ ・ $(30-x)P_2S_5$ ・ xP_2O_5 Glass-Ceramic Electrolytes, Solid State Ionics, 179, 1702-1705 (2008).

8. 辰巳砂昌弘, 林晃敏, リチウムイオン伝導性結晶化ガラス, セラミックス, 43, 1051-1054 (2008).

9. A. Hayashi, Y. Nishio, H. Kitaura and M. Tatsumisago, Novel Technique to form Electrode-Electrolyte Nanointerface in All-Solid-State Rechargeable Lithium Batteries, Electrochem. Commun., 10, 1860-1863 (2008).

10. H. Yamane, A. Hayashi and M. Tatsumisago (他 6 名), Crystal structure of a superionic conductor, $Li_7P_3S_{11}$, Solid State Ionics, 178, 1163-1167 (2007).

11. K. Minami, F. Mizuno, A. Hayashi and M. Tatsumisago, Lithium ion conductivity of the Li_2S-P_2S_5 glass-based electrolytes prepared by the melt quenching method, Solid State Ionics, 178, 837-841 (2007).

12. A. Hayashi, Preparation and characterization of glassy materials for all-solid-state lithium secondary batteries, J. Ceram. Soc. Jpn., 115, 110-117 (2007).

13. A. Hayashi, T. Ohtomo, F. Mizuno and M. Tatsumisago, Mechanochemical Synthesis and Li^+ Ion Conductivity of Li_3N-based Amorphous Solid Electrolytes, Chem. Sustainable Development, 15, 163-167 (2007).

14. M. Tatsumisago, F. Mizuno and A. Hayashi, All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using Sulfide-Based Glass-Ceramic Electrolytes, J. Power Sources, 159, 193-199 (2006).

15. A. Hayashi, T. Konishi, K. Tadanaga, T. Minami and M. Tatsumisago, All-Solid-State Rechargeable Lithium Batteries Using SnX-P_2X_5 （X=S and O） Amorphous Negative Electrodes, Research on Chemical Intermediates, 32, 497-506 (2006).

16. A. Hayashi, T. Harayama, F. Mizuno and M. Tatsumisago, Mechanochemical Synthesis of Hybrid Electrolytes from the Li_2S-P_2S_5 Glasses and Polyethers, J. Power Sources, 163, 289-293 (2006).

17. T. Minami, A. Hayashi and M. Tatsumisago, Recent Progress of Glass and Glass-Ceramics as Solid Electrolytes for Lithium Secondary Batteries, Solid State Ionics, 177, 2715-2720 (2006).

18. F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago, High Lithium Ion Conducting Glass-Ceramics in the System Li_2S-P_2S_5, Solid State Ionics, 177, 2721-2725 (2006).

19. F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago, High Rate Performances of All-Solid-State In/$LiCoO_2$ Cells with the Li_2S-P_2S_5 Glass-Ceramics Electrolytes, Solid State Ionics, 177, 2731-2735 (2006).

〔学会発表〕（合計 49 件）

1. 南圭一, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, イオン液体を添加したLi_2S-P_2S_5系固体電解質の合成とキャラクタリゼーション, 電気化学会第 76 回大会, 平成 21.3.29-31, 京都.

2. 林晃敏, 村松弘将, 南圭一, 濱重規, 辰巳砂昌弘, 大気中におけるLi_2S-P_2S_5 系固体電解質の構造変化, 日本化学会第 89 春季年会, 平成 21.3.27-30, 千葉.

3. 辰巳砂昌弘, ガラス系固体電解質材料の開発と全固体リチウム二次電池への応用, 第 47 回セラミックス基礎科学討論会, 平成 21.1.8-9, 大阪

4. 南圭一, 林晃敏, 氏家諭, 辰巳砂昌弘, 高リチウムイオン伝導性Li_2S-P_2S_5-P_2S_3 系固体電解質の合成とキャラクタリゼーション, 第 34 回固体イオニクス討論会, 平成 20.12.3-5, 東京.

5. 林晃敏, All-Solid-State Lithium Rechargeable Batteries with Sulfide Glass-Based Solid Electrolytes, 2008 MRS Fall Meeting, 平成 20.12.1-5, 米国、ボストン.

6. 西尾勇祐, 北浦弘和, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, Li_2S-P_2S_5系電解質とNi系電極活物質からなるナノ複合体の作製と全固体リチウム二次電池への応用, 第 49 回電池討論会、平成 20.11.5-7, 大阪.

7. 北浦弘和, 林晃敏, 忠永清治, 辰巳砂昌弘, Electrochemical Properties of All-Solid-State

Li-In / $Li_4Ti_5O_{12}$ Cells using Li_2S-P_2S_5 Solid Electrolytes, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2008 (PRiME 2008), 平成 20.10.12-17, 米国, ホノルル.
8. 南圭一, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, 高リチウムイオン伝導性Li_2S-P_2S_5系ガラスセラミック固体電解質の合成と評価, 日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム, 平成 20.9.17-19, 北九州.
9. 南圭一, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, Structure and Properties of Li_2S-P_2S_5-P_2S_3 Glass and Glass-Ceramic Electrolytes, The 14th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2008), 平成 20.6.22-28, 中国, 天津.
10. 辰巳砂昌弘, 林晃敏, High Lithium Ion Conduction of Sulfide Glass-Based Solid Electrolytes and Their Application to All-Solid-State Lithium Secondary Batteries, XVIth International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses (ISNOG 2008), 平成 20.4.20-25, フランス, モンペリエ.
11. 南圭一, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, ガラス性液体を経由する様々な手法で作製した$Li_7P_3S_{11}$電解質の評価, 電気化学会第 75 回大会, 平成 20.3.29-31, 山梨.
12. 辰巳砂昌弘, ガラス系イオン伝導材料の開発とイオニクスデバイスへの応用, 第 55 回応用物理学関係連合講演会, 平成 20.3.27-30, 東京.
13. 辰巳砂昌弘, 林晃敏, 硫化物系無機固体電解質材料を用いた全固体リチウム二次電池, 日本化学会第 88 春季年会, 平成 20.3.26-30, 東京.
14. 南圭一, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, 融液からの超イオン伝導性$Li_7P_3S_{11}$結晶の作製, 第 33 回固体イオニクス討論会, 平成 19.12.6-8, .名古屋.
15. 北浦弘和, 福島裕介, 林　晃敏, 忠永清治, 辰巳砂昌, Li_2S-P_2S_5 系ガラス固体電解質の軟化融着を用いた全固体電池界面の構築, 第 33 回固体イオニクス討論会, 平成 19.12.6-8, 名古屋.
16. 北浦弘和, 林晃敏, 忠永清治, 辰巳砂昌弘, Li_2S-P_2S_5 系無機固体電解質を用いた Li-In/$Li_4Ti_5O_{12}$ 全固体電池の電極特性と界面評価, 第 48 回電池討論会, 平成 19.11.13-15, 福岡.
17. 林晃敏, 作田敦, 北浦弘和, 忠永清治, 辰巳砂昌弘, Li_2SiO_3 ガラスで表面修飾した $LiCoO_2$ を用いた全固体リチウム二次電池, 2007 年電気化学会秋季大会, 平成 19.9.19-20, 東京.
18. 南圭一, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, Electrical and Electrochemical Properties of the $70Li_2S$・$(30-x)P_2S_5$・xP_2O_5 Grass-Ceramic Electrolytes, 16^{th} International Conference on Solid State Ionics, 平成 19.7.1-6, 中国, 上海.
19. 南圭一, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, メカニカルミリング法を用いて作製したLi_2S-P_2S_5-LiX (X=TFSI, BF_4, PF_6) 系ガラスの構造と特性, 第 9 回化学電池材料研究会ミーティング, 平成 19.6.11-12, 東京.
20. 辰巳砂昌弘, Solid-State Lithium Batteries Using Glass Electrolytes, International Workshop on Scientific Challenges of New Functionalities in Glass, 平成 19.4.15-17, 米国, ワシントン DC.
21. 南圭一, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, 様々なリチウム塩を添加したLi_2S-P_2S_5系ガラスのメカノケミカル合成と評価, 電気化学会第 74 回大会, 平成 19.3.29-31, 千葉.
22. 林晃敏, 全固体リチウム二次電池用新規ガラス材料の開発に関する研究, 日本セラミックス協会 2007 年年会, 平成 19.3.21-23, 東京.
23. 南圭一, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, Li_2S-P_2S_5系をベースとする多成分系固体電解質の作製とキャラクタリゼーション, 第 32 回固体イオニクス討論会, 平成 18.11.27-29, 福岡.

〔図書〕（計 4 件）
1. 辰巳砂昌弘, 林　晃敏, シーエムシー出版, 次世代自動車用リチウムイオン電池の材料開発（2008）159-169.
2. 辰巳砂昌弘, 林　晃敏, サイエンス＆テクノロジー, 全固体二次電池の開発　－高性能化と製造技術－（2007）213-223.
3. 辰巳砂昌弘, 林　晃敏, サイエンス＆テクノロジー, 全固体二次電池の開発　－高性能化と製造技術－(2007）295-308.
4. 辰巳砂昌弘, 林　晃敏, シーエムシー出版, ユビキタスエネルギーの最新技術（2006）55-61.

〔その他〕
ホームページ
http://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka2/index.html

６．研究組織
(1)研究代表者
辰巳砂　昌弘（TATSUMISAGO MASAHIRO）
大阪府立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：50137238
(2)研究分担者
忠永　清治（TADANAGA KIYOHARU）
大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：90244657
林　晃敏（HAYASHI AKITOSHI）
大阪府立大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：10364027