

平成 22 年 5 月 27 日現在

研究種目：若手研究（A）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19686039  
 研究課題名（和文）メカノケミカル法による高容量電極材料の創製と全固体リチウム電池への応用  
 研究課題名（英文）Mechanochemical synthesis of electrode materials with high capacity and their application to all-solid-state lithium secondary batteries  
 研究代表者  
 林 晃敏（HAYASHI AKITOSHI）  
 大阪府立大学・工学研究科・助教  
 研究者番号：10364027

研究成果の概要(和文):安全性、信頼性に優れる全固体リチウム電池の開発が期待されている。本研究では、メカノケミカル法を用いて、硫化物固体電解質に適したリン系高容量負極材料や硫黄系高容量正極材料を創製するとともに、電極/電解質/導電剤間の良好な固体界面形成に取り組んだ。また高電位正極活物質への酸化物や硫化物固体電解質薄膜の表面修飾について検討し、全固体電池の高容量化と高出力化を達成するための界面設計指針を示した。

研究成果の概要(英文): Development of all-solid-state lithium secondary batteries with high safety and reliability is highly demanded. In the present study, phosphorus-based anode materials and sulfur-based cathode materials with high capacity were mechanochemically synthesized. The mechanochemical process was also applied to the formation of a favorable contact among the active materials, a sulfide electrolyte and a conductive additive. It was found that surface modification of high-voltage cathodes with oxide and sulfide thin-films with lithium conductivity was effective in enhancing rate capability and energy density of solid-state batteries.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2008 年度	10,800,000	3,240,000	14,040,000
2009 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
総計	17,400,000	5,220,000	22,620,000

研究分野：無機材料化学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：全固体電池、リチウム電池、電極活物質、固体電解質、メカノケミストリー

## 1. 研究開始当初の背景

小型、軽量で高エネルギー密度という特長を有するリチウムイオン電池の安全性、信頼性の抜本的向上を目的として、有機電解液を無機固体電解質に置き換える「電池の全固体化」が注目されている。この電池を実現するためには、室温で高いリチウムイオン伝導性

を示す固体電解質が必要である。我々はこれまでに、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系硫化物ガラスを結晶化させて得られるガラスセラミックスが室温で  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  以上の高い導電率を示すことを見出し、この固体電解質を用いて全固体リチウム二次電池を作動させることに成功している。全固体リチウム電池の高性能化を図るため

には、この硫化物固体電解質との界面接合を視野に入れた、全固体電池に適した高容量電極活物質の開発が極めて重要である。しかしこれまでほとんど研究例がなく、本研究課題で材料開発に取り組むことにした。

## 2. 研究の目的

本研究では、メカノケミカル法を用いて、全固体電池を指向した様々な高容量電極活物質材料を作製し、実用を展望できる全固体二次電池の構築を図ることを目的とした。また良好な電極/電解質界面接合を得るために、液相法や気相法を用いて電極活物質の表面修飾を行い、全固体電池の高性能化を目指した。

## 3. 研究の方法

高容量負極活物質としてリン系材料、正極活物質として硫黄系材料を主な開発対象とした。全固体電池内で良好な電極特性を得るためには、電極活物質へのリチウムイオンや電子の伝導パスの形成が重要となる。そこで遊星型ボールミル装置を用いたメカノケミカル法によって、電極活物質/固体電解質/導電剤から構成されるナノ複合体を作製した。またゾルゲル法やパルスレーザー堆積法を用いて、電極活物質を固体電解質薄膜で表面修飾することによって、電池の高出力化を検討した。得られた電極/電解質複合体について組織観察や構造解析を行った。作製した電極と硫化物固体電解質を組み合わせて全固体電池を作製し、交流インピーダンスと定電流充放電特性評価を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 高容量負極材料の作製と応用

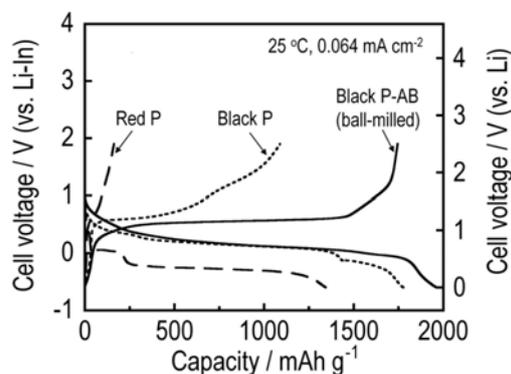
現在実用化されている黒鉛負極の代替負極材料として、比較的電位で高容量を示す金属リン化合物に着目した。Ni もしくは Cu と赤リンの混合物に対して、遊星型ボールミル装置を用いてメカノケミカル処理を行うことによって、二次粒子径が 1~10 ミクロンの  $\text{NiP}_2$  および  $\text{Cu}_3\text{P}$  微粒子を得た。電極活物質である金属リン化合物に対してリチウムイオンと電子の伝導パスを形成するために、金属リン化合物と  $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$  ガラスセラミック固体電解質、導電剤であるアセチレンブラック (AB) を 57:38:5 の重量比で混合して電極複合体を作製した。この電極複合体 (作用極) と固体電解質、Li-In 合金 (対極) を積層して、加圧成形することによって二極式全固体セルを構築した。どちらの全固体セルも室温で放電方向から作動させることができ、その後繰り返し充放電が可能であった。電流密度  $0.064 \text{ mA/cm}^2$ 、電圧範囲  $0\sim 1.5 \text{ V (vs Li)}$  の条件では、 $\text{NiP}_2$  電極は 10 回の充放電後においても  $600 \text{ mAh/g}$  の容量を示した。充放電途中の電極に対して ex-situ XRD 測定を行って構

造解析を行った結果、これらの電極はリチウムの挿入時 (放電時) に  $\text{Li}_3\text{P}$  と金属単体が生成する、いわゆるコンバージョン型の反応機構を示すことが明らかになった。

次に、 $\text{NiP}_2$  の放電生成物である  $\text{Li}_3\text{P}$  と Ni からリチウム含有リン化合物の合成を試みた。これによって、リチウムを含まない正極活物質との組合せも可能となるため、正極の選択肢が広がるというメリットがある。 $\text{Li}_{2.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}$  の組成になるように単体元素を秤量した後、メカノケミカル処理を行った。得られた試料は  $\text{Li}_{3.4}\text{Ni}_{10.6}\text{P}_7$  もしくは  $\text{Li}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$  と  $\text{Li}_3\text{P}$  の混合物となり、目的組成のリン化合物を得ることができなかったが、これを電極に用いた全固体セルは充電方向から作動できることがわかった。全固体セルは数サイクルの間、 $600 \text{ mAh/g}$  の容量を保持することから、 $\text{Li}_3\text{P}$ -Ni 系電極はリチウム含有高容量負極材料として期待できる。

遷移金属を含まないリン単体を電極活物質に用いることができれば、重量当たりの容量を大きくすることが可能である。赤リンをメカノケミカル処理することによって層状構造を有する黒リンを得た。またメカノケミカル処理時にあらかじめ AB を添加しておくことによって、得られる試料の粒径が  $1/4$  以下に減少し (1~5 ミクロン)、電気伝導度が約 2 桁増加した ( $5\times 10^{-2} \text{ S/cm}$ )。作製した黒リン-AB 複合体を電極に用いた全固体セルの初期充放電曲線を図 1 に示す。比較として赤リンや黒リンを電極に用いたセルのデータも示している。活物質としては黒リンが赤リンに比べて優れていること、また電子伝導パスとなる AB を複合化することによって可逆容量が著しく増加することがわかった。黒リン-AB 複合体を用いたセルは、電流密度  $0.064 \text{ mA/cm}^2$  において約  $2000 \text{ mAh/g}$  の大きな放電容量と充放電効率 90%を示した。電流密度を 60 倍に大きくしても、セルは 150 サイクルの間、 $500 \text{ mAh/g}$  の容量を保持することから、黒リン-AB 複合体は高容量かつ出力特性に優れた電極であることがわかった。

図 1 全固体セル (Li-In/P) の充放電曲線



電池の高出力化および高容量化を図るためには、電極/電解質間の良好な固体界面の構築が重要である。これまでの全固体セルの電極層には、電極と電解質の粉末混合物を用いているため両者の界面は点接触となり、電極活物質を十分に利用できていないのが現状である。そこで、電極/電解質の界面接触面積を増大させるために、メカノケミカル反応過程で金属リン化合物電極と硫化物固体電解質を同時に形成させるワンポット合成の反応条件について検討した。最終的に目的材料の得られたケースについて述べる。 $\text{Ni}_3\text{S}_2$  と  $\text{Li}_3\text{N}$  を反応させることにより、 $\text{Li}_2\text{S}$  マトリックス中に  $\text{Ni}$  ナノ粒子が分散した化合物が得られ、そこにさらに赤リンを反応させることで  $\text{NiP}_2\text{-Li}_2\text{S}$  ナノ複合体を得た。それに  $\text{P}_2\text{S}_5$  と  $\text{AB}$  を添加することによって、電極活物質、固体電解質、導電剤がナノレベルで複合化された  $\text{NiP}_2\text{-80Li}_2\text{S}\cdot\text{20P}_2\text{S}_5\text{-AB}$  複合体を得た。図2にこのナノ複合体(nanocomposite と表記)を電極に用いた全固体セルの充放電曲線を示す。この全固体セルは、 $1.3\text{ mA/cm}^2$  の高電流密度下において、約  $1000\text{ mAh/g}$  の大きな可逆容量を示すことがわかった。この容量は、従来の活物質と電解質、 $\text{AB}$  の混合物(mixture と表記)を電極に用いた場合の約2倍大きな値であり、界面構築にメカノケミカル法を利用することで、全固体セルを高容量化・高出力化できることを見出した。

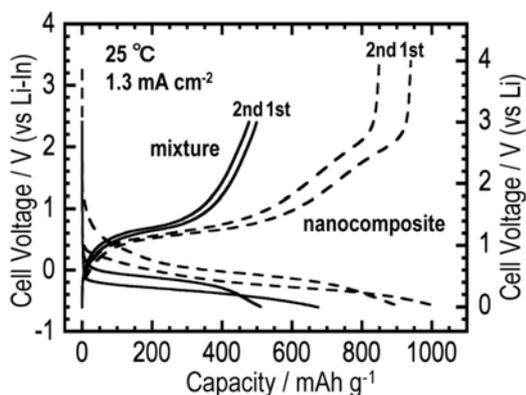


図2 全固体セル(Li-In/ $\text{NiP}_2$ )の充放電曲線

## (2) 高容量正極材料の作製と応用

高容量正極材料として、安価で環境負荷が小さく、現行の  $\text{LiCoO}_2$  正極活物質の5倍以上の大きな理論容量( $1672\text{ mAh/g}$ )を有する硫黄に着目した。硫黄は絶縁体であるため、全固体電池において硫黄の利用率と出力特性を向上させるためには、硫黄活物質へのリチウムイオンと電子の効率的な伝導パスの構築が重要と考えた。そこで、遊星型ボールミルを用いた硫黄-硫化物電解質- $\text{AB}$  複合体の作製条件を検討し、得られた電極複合体を全固体セルへ適用した。 $\alpha$ -硫黄、 $80\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{20P}_2\text{S}_5$  ガラスセラミック電解質、 $\text{AB}$  を重量比  $25:50:25$  で混合した後、メカノケミカル処理

を行った。得られた試料は非晶質であり、その二次粒子径は  $1\sim 10$  ミクロンであった。図3には、この電極複合体と固体電解質、 $\text{Li-In}$  合金を積層して得られる全固体セルの充放電サイクル特性を示す。 $1.28\text{ mA/cm}^2$  の高電流密度においても全固体セルは二次電池として作動し、硫黄重量あたりの初期容量は約  $1500\text{ mAh/g}$  の高容量を示した。充放電を繰り返すと容量は減少傾向にあるが、400サイクル後においても約  $850\text{ mAh/g}$  の容量を示した。さらに電流密度を半分の  $0.64\text{ mA/cm}^2$  にして充放電を行ったところ、容量は  $1100\text{ mAh/g}$  以上まで回復することがわかった。有機電解液を用いた場合には、硫黄系活物質の電解液への溶出等による顕著なサイクル劣化が報告されている。硫化物固体電解質を用いた全固体セルにおいてはこの課題が克服されたために、良好なサイクル特性が得られたと考えられる。

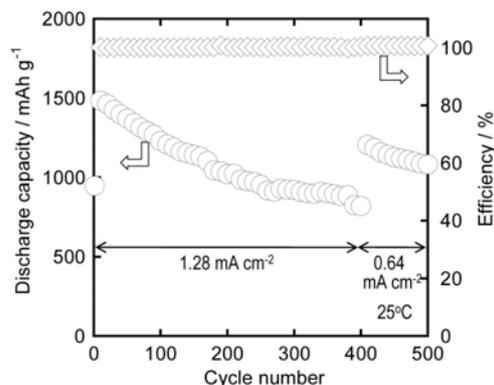


図3 全固体セル(Li-In/S)のサイクル特性

また硫黄の放電生成物である  $\text{Li}_2\text{S}$  を電極活物質として利用できれば、リチウム引き抜き方向(充電方向)からの作動が可能となり、負極活物質の選択肢が広がるメリットがある。 $\text{Li}_2\text{S}$  も硫黄と同様に絶縁体であるため、様々な金属単体と複合化して  $\text{Li}_2\text{S}$  の利用率向上を検討した。メカノケミカル処理によって作製した  $75\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{25Cu}$  (mol%) 電極活物質を用いた全固体セル ( $\text{In}/75\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{25Cu}$ ) は充電方向から作動し、電流密度  $0.064\text{ mA/cm}^2$  で  $\text{Li}_2\text{S-Cu}$  の重量あたり約  $500\text{ mAh/g}$  ( $\text{Li}_2\text{S}$  重量あたり約  $700\text{ mAh/g}$ ) の放電容量を示した。 $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{Cu}$  は反応して一部  $\text{Li}_x\text{CuS}$  を形成していることがわかった。また  $\text{Cu}$  以外の金属として  $\text{Fe}$  および  $\text{Ni}$  を用いた  $75\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{25Fe}$  および  $75\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{25Ni}$  の合成を行い、全固体セルへ適用したところ、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{25Cu}$  に比べて電池容量が減少した。より一層の出力特性向上を目的として、 $\text{Li}_2\text{S}$ -固体電解質- $\text{AB}$  (重量比  $25:50:25$ ) 電極複合体をメカノケミカル法により作製した。この電極複合体を作用極に、 $\text{In}$  を対極に用いた全固体セルを電流密度  $0.064\text{ mA/cm}^2$  で充電した後の、様々な電流密度における放電曲線を図4に示す。この全固

体セルは  $0.13 \text{ mA/cm}^2$  で約  $650 \text{ mAh/g}$  の放電容量を示し、比較的高い電流密度  $1.3 \text{ mA/cm}^2$  においても約  $500 \text{ mAh/g}$  の放電容量を保持することがわかった。また、この全固体セルは  $-30^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$  の広い温度範囲で作動することを確認した。メカノケミカル処理による、電極複合体の粒子径の減少と粒子間での良好な伝導パス形成によって、全固体電池の特性が向上したと考えられる。

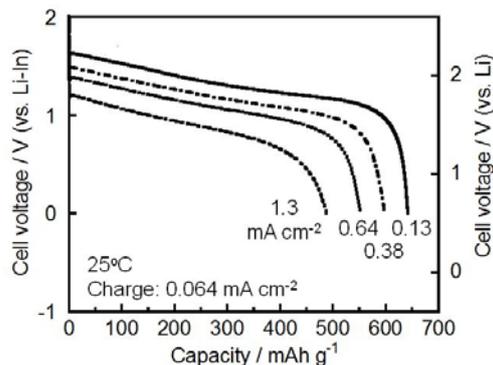
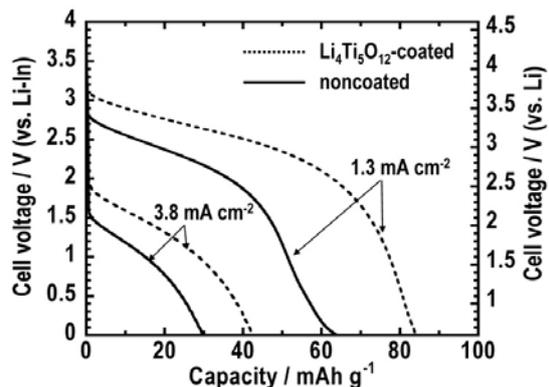


図4 全固体セル(In/Li<sub>2</sub>S)の放電曲線

### (3) 電極活物質の表面修飾による全固体電池の高性能化

従来の有機電解液を用いたリチウムイオン電池には、LiCoO<sub>2</sub> などの高電位正極活物質が用いられている。LiCoO<sub>2</sub> 正極を Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 系固体電解質と組み合わせて全固体セルを作製したところ、 $0.064 \text{ mA/cm}^2$  の低い電流密度においては優れたサイクル寿命を示すが、 $1 \text{ mA/cm}^2$  以上の電流密度においては作動が困難であった。これは全固体セルの初期充電後に、LiCoO<sub>2</sub> 正極/Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 電解質間の界面抵抗の増大することが主な原因であることがわかった。また充電後の界面の断面 TEM 観察から、Co や S、P が相互に拡散して新たな界面層の生成していることが確認された。一方、ゾル-ゲル法を用いて Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 酸化物薄膜を LiCoO<sub>2</sub> 活物質表面にコーティングしたところ、正極/電解質界面由来の抵抗が減少し、セルの出力特性が向上した。コストや環境面から LiCoO<sub>2</sub> 代替正極活物質として期待されている LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> や LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> についても全固体セルに適用した。いずれの場合も LiCoO<sub>2</sub> と同様に、リチウム含有酸化物薄膜による表面修飾によって、初期充電後の界面抵抗の減少することがわかった。図5には、未コートおよび Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 酸化物薄膜コート LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> を用いた全固体セル(In/LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>)の放電曲線を示す。充電は  $4.4 \text{ V (vs. Li)}$  まで  $0.064 \text{ mA/cm}^2$  で行った。 $1 \text{ mA/cm}^2$  以上の電流密度下において、コートした電極を用いたセルは未コートのそれと比べて放電電位が高くなり、放電容量が増大することがわかった。

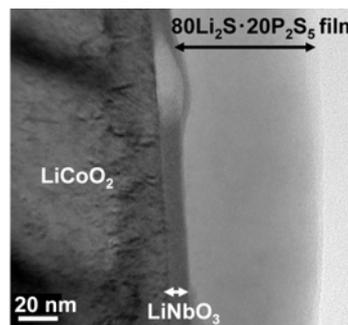
高電位正極活物質/硫化物固体電解質の固  
図5 全固体セル(In/ LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>)の



放電曲線

体界面を有する全固体セルの出力特性の向上には、正極活物質上への酸化物コーティングが有効であることがわかった。一方、活物質へのイオン伝導パスを形成するために、これまでは多量の固体電解質粉末を電極複合体中に混合する必要があった。硫化物電解質薄膜を正極活物質上へコーティングすることによって、良好な電極/電解質界面形成による高出力化や固体電解質粉末添加量の低減による高エネルギー密度化が期待できる。そこであらかじめ LiNbO<sub>3</sub> 酸化物薄膜をコートした LiCoO<sub>2</sub> 粒子上に、パルスレーザー堆積法(PLD法)を用いて  $80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$  アモルファス電解質薄膜を形成した。約  $10^{-4} \text{ S/cm}$  の導電率を示す硫化物薄膜の作製条件を決定し、LiCoO<sub>2</sub> 上に成膜して得られた粒子断面の TEM 像を図6に示す。LiCoO<sub>2</sub> 上に約  $10 \text{ nm}$  の LiNbO<sub>3</sub> 薄膜を介して、厚み  $50 \sim 70 \text{ nm}$  の  $80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$  電解質膜が良好な密着性を持って形成されていることがわかった。この電

図6 80Li<sub>2</sub>S·20P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 薄膜で表面修飾した



LiCoO<sub>2</sub> 粒子の断面 TEM 像

極活物質を用いた全固体セルは、正極層に固体電解質粉末や導電剤を混合しない場合においても充放電が可能となり、約  $30 \text{ mAh/g}$  の容量を  $100$  サイクル以上維持した(電流密度  $0.13 \text{ mA/cm}^2$ )。一方で、未コートの LiCoO<sub>2</sub> 粒子を用いたセルでは充放電を行うことができなかった。よって、現状では正極活物質の利用率は低いものの、活物質上に形成した固体電解質薄膜がリチウムイオン伝導パスとして利用できていることが示された。酸化

物コートによる良好な電極/電解質界面形成や硫化物固体電解質コートによるリチウムイオン伝導パス形成により、従来に比べて全固体電池の電極活物質密度を高めることが可能となった。

本研究ではメカノケミカル法を用いて、硫化物固体電解質に適した高容量電極活物質の創製に加え、電極/電解質/導電剤間の良好な固体界面を得ることができた。また、高電位正極活物質への酸化物や硫化物固体電解質薄膜の表面修飾に取り組み、全固体電池の高容量化と高出力化を達成するための界面設計指針を示した。安全性、信頼性に優れた全固体リチウム電池を、固体界面に着目して高性能化を図ろうとする本研究はオリジナリティーが高く、研究成果が国内外に与えるインパクトは大きいと考える。今後も高容量電極/硫化物電解質界面制御についての研究開発を進めることによって、高容量、高出力、長期サイクル寿命を兼ね備えた全固体リチウム電池の実現が期待される。

#### 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] (計 25 件)

1. A. Sakuda, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama, M. Tatsumisago, LiCoO<sub>2</sub> Electrode Particles Coated with Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> Solid Electrolyte for All-Solid-State Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 査読有, 13, 2010, pp. A73-A75.
2. H. Kitaura, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Electrode and Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> Solid Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, 査読有, 157, 2010, pp. A407-A411.
3. 林晃敏, 辰巳砂昌弘, 安全性・信頼性に優れた全固体リチウム二次電池の開発, *化学工業*, 査読無, 61, 2010, pp. 46-50.
4. A. Sakuda, A. Hayashi, S. Hama and M. Tatsumisago, Preparation of Highly Lithium-Ion Conductive 80Li<sub>2</sub>S · 20P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> Thin-Film Electrolytes Using Pulsed Laser Deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, 査読有, 93, 2010, 765-768.
5. A. Sakuda, A. Hayashi and M. Tatsumisago, Electrochemical Performance of All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Improved by the Coating of Li<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> Films on LiCoO<sub>2</sub> Electrode, *J. Power Sources*, 査読有, 195, 2010, 599-603.
6. A. Sakuda, A. Hayashi and M. Tatsumisago, Interfacial Observation between LiCoO<sub>2</sub> Electrode and Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> Solid Electrolytes of All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using Transmission Electron Microscopy, *Chem. Mater.*, 査読有, 22, 2010, 949-956.
7. A. Hayashi, R. Ohtsubo, M. Nagao and M. Tatsumisago, Characterization of Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-Cu Composite Electrode for All-Solid-State Lithium Secondary Batteries, *J. Mater. Sci.*, 査読有, 45, 2010, 377-381.
8. A. Hayashi, K. Minami and M. Tatsumisago, High Lithium Ion Conduction of Sulfide Glass-Based Solid Electrolytes and Their Application to All-Solid-State Batteries, *J. Non-Cryst. Solids*, 査読有, 355, 2009, 1919-1923.
9. M. Nagao, H. Kitaura, A. Hayashi and M. Tatsumisago, Characterization of All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using Cu<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8-y</sub> Electrode and Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> Solid Electrolyte, *J. Power Sources*, 査読有, 189, 2009, 672-675.
10. A. Hayashi, A. Inoue and M. Tatsumisago, Electrochemical Performance of NiP<sub>2</sub> Negative Electrodes in All-Solid-State Lithium Secondary Batteries, *J. Power Sources*, 査読有, 189, 2009, 669-671.
11. 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.*, 査読有, 10, 2008, 1860-1863.
12. A. Hayashi, Development of New Glassy Materials for All-Solid-State Lithium Secondary Batteries: A Review, *Glass Tech.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, 査読有, 49, 2008, 213-220.
13. M. Tatsumisago and A. Hayashi, All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using Sulfide-Based Glass Ceramic Electrolytes, *Funct. Mater. Lett.*, 査読有, 1, 2008, 31-36.
14. A. Hayashi, R. Ohtsubo and M. Tatsumisago, Electrochemical Performance of All-Solid-State Lithium Batteries with Mechanochemically Activated Li<sub>2</sub>S-Cu Composite Electrodes, *Solid State Ionics*, 査読有, 179, 2008, 1702-1705.
15. A. Hayashi, R. Ohtsubo, T. Ohtomo, F. Mizuno and M. Tatsumisago, All-Solid-State Rechargeable Lithium

り。

〔学会発表〕(計 32 件)

1. 長尾元寛, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 硫化リチウム-ナノカーボン複合体正極を用いた全固体リチウム二次電池の作動特性, 電気化学会第 77 回大会, 2010 年 3 月 31 日, 富山.
2. 作田 敦, 林 晃敏, 大友崇督, 濱 重則, 辰巳砂昌弘, 硫化物固体電解質コートLiCoO<sub>2</sub>を用いた全固体リチウム電池用正極複合体の作製, 電気化学会第 77 回大会, 2010 年 3 月 31 日, 富山.
3. 長尾元寛, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 硫黄-ナノカーボン複合体を電極に用いた全固体Li / S電池の特性評価, 第 50 回電池討論会, 2009 年 12 月 2 日, 京都.
4. 北浦弘和, 林 晃敏, 忠永清治, 辰巳砂昌弘, Li-Ni-Co-Mn系酸化物を正極とする全固体リチウム二次電池の電気化学特性, 第 50 回電池討論会, 2009 年 12 月 2 日, 京都.
5. 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, Development of All-Solid-State Lithium Secondary Batteries with Sulfide Glass-Ceramic Electrolytes, 216th ECS Meeting (招待講演), 2009 年 10 月 7 日, オーストラリア・ウイーン.
6. 長尾元寛, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, Electrochemical Properties of All-Solid-State Li / S Batteries with Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> Solid Electrolytes, 216th ECS Meeting, 2009 年 10 月 5 日, オーストラリア・ウイーン.
7. 長尾元寛, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, 黒リンを電極活物質に用いた全固体リチウム二次電池の電気化学的評価, 2009 年電気化学秋季大会, 2009 年 9 月 10 日, 東京.
8. 林 晃敏, 西尾勇祐, 辰巳砂昌弘, 全固体リチウム電池への応用にむけた電極/電解質ナノコンポジットの作製とキャラクター化, 第 4 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会, 2009 年 7 月 23 日, 大阪.
9. 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, Development of Sulfide Glass-Ceramic Electrolytes for All-Solid-State Lithium Rechargeable Batteries, International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2009) (招待講演), 2009 年 6 月 29 日, シンガポール.
10. 長尾元寛, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, イオウ-銅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 76 回大会, 2009 年 3 月 31 日, 京都.

11. 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, All-Solid-State Lithium Rechargeable Batteries with Sulfide Glass-Based Solid Electrolytes, 2008 MRS Fall Meeting (招待講演), 2008 年 12 月 2 日, 米国、ボストン.
12. 西尾勇祐, 北浦弘和, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>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, 2008 年 11 月 7 日, 大阪.
13. 林 晃敏, 井上明子, 辰巳砂昌弘, 金属リン化合物M<sub>x</sub>P<sub>y</sub> (M=Ni, Cu)を電極に用いた全固体リチウム二次電池, 電気化学会 75 回大会, 2008 年 3 月 31 日, 山梨.  
※上記の他に 19 件の学会発表あり。

〔図書〕(計 5 件)

1. 辰巳砂昌弘, 林 晃敏, シーエムシー出版, 次世代二次電池材料の開発, 2009, pp. 3-12 およびpp. 103-113.
2. 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, pp. 159-169.
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, pp. 295-308.  
※上記の他に 2 件の図書あり。

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

〔その他〕

- ・成果の新聞発表:  
「次世代蓄電池充放電を実現」  
日本経済新聞 (2009 年 11 月 23 日)
  - ・研究室ホームページ:  
<http://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka2/index.html>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
林 晃敏 (HAYASHI AKITOSHI)  
大阪府立大学・工学研究科・助教  
研究者番号: 10364027
  - (2) 研究分担者  
なし
  - (3) 連携研究者  
なし