

令和 5 年 6 月 3 日現在

機関番号：24405

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05688

研究課題名（和文）ナトリウム二次電池用金属硫化物系電極活物質の開拓

研究課題名（英文）Development of Metal Sulfide-Based Electrode Active Materials for Sodium Secondary Batteries

研究代表者

作田 敦（Sakuda, Atsushi）

大阪公立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30635321

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：ナトリウム二次電池の実現には「大容量かつ可逆性の高い電極活物質の開発」が求められている。本研究課題では、「ナトリウム含有金属硫化物の新物質の開拓及びその電極活物質としての物性の解明」を主な目的として、ナトリウム含有金属硫化物系電極活物質に関する学術基盤の確立に取り組んだ。本研究では、従来の概念である遷移金属の酸化還元とは異なり、金属硫化物の構成成分全体による酸化還元による大きな充放電容量の発現を狙った。今回、資源的に魅力がある鉄、また、元素戦略的に使用可能な範囲でチタンよりも高い電子伝導性や高容量の発現が期待できるニッケル、モリブデンに着目した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

「ナトリウム含有硫化物合成」に関する研究基盤が確立できた。得られた成果は、硫化物系全固体ナトリウム二次電池の長年の課題である材料の量産性の課題の解決へのブレイクスルーとなり、資源量が豊富で量産性に優れた全固体電池の実現に大きく貢献することができる。

リチウムイオン電池やNAS電池は、日本で初めて実用化された電池である。本成果により、世界に先駆けた日本での全固体ナトリウム電池の実用化ができれば、産業界へのインパクトは極めて大きい。

研究成果の概要（英文）：Development of electrode active materials with high capacity and reversibility is required to realize sodium secondary batteries. In this research project, we worked on establishing an academic foundation for sodium-containing metal sulfide electrode active materials, with the main objective of developing new sodium-containing metal sulfide materials and clarifying their physical properties as electrode active materials. Unlike the conventional concept of transition metal redox, this research aimed to develop a large charge-discharge capacity through redox by the entire metal sulfide constituent. In this study, we focused on iron, nickel, and molybdenum.

研究分野：無機材料化学

キーワード：全固体電池 電極活物質 硫化物 ナトリウム 固体電解質 セラミックス 合成プロセス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

豊富な資源量を有するナトリウムと硫黄を電極活物質として用い、かつ高エネルギー密度が得られるナトリウム - 硫黄(NAS)電池は、持続的社會において重要な大型蓄電システムである。NAS 電池はすでに実用化しているが、300°C を超える高温作動が必要であり、エネルギー効率が悪い。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何度か起きている。今後 NAS 電池を超える次世代電池を開発するためには、常温作動や安全性向上が課題となる。常温作動可能な正極材料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。硫黄 - カーボン複合体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が課題であり、金属硫化物は高容量化が実用化への主な課題である。

2. 研究の目的

ナトリウム二次電池の実現には「大容量かつ可逆性の高い電極活物質の開発」が求められている。本研究課題では、「ナトリウム含有金属硫化物の新物質の開拓及びその電極活物質としての物性の解明」を主な目的として、ナトリウム含有金属硫化物系電極活物質に関する学術基盤の確立に取り組んだ。

3. 研究の方法

電極材料の高容量化の設計指針

本研究では、従来の概念である遷移金属の酸化還元とは異なり、金属硫化物の構成成分全体による酸化還元による大きな充放電容量の発現を狙った。今回、資源的に使用可能な範囲で、チタンよりも高い電子伝導性の発現が期待できる鉄、バナジウム、ニッケル、モリブデン、ニオブに着目した。

合成手法 メカノケミカル法

これまでに確立したメカノケミカル法も用いる。メカノケミカル法は、室温プロセスで合成が可能であるため高硫黄含有量材料開発が容易、アモルファスや高温相など対称性の高い準安定結晶相が析出しやすい、雰囲気制御が容易で出発原料や生成物の幅が広がる、といった利点を有するため本研究課題の材料探索手法の一つとして採用する。

合成手法 多硫化ナトリウムフラックス法

本研究で対象とする硫黄含量が高いナトリウム含有金属硫化物の報告例が少ない。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、硫黄の高い蒸気圧によって合成が困難であることが要因である。本研究では、不活性雰囲気下で熱重量分析を行い、硫黄などの揮発成分の量を測定し、安全性を確認した後、合成を固相合成や熔融急冷法での合成を目指した。本研究課題では、新たに高压容器による合成手法の確立に取り組んだ。検討を行う中で、イオン性の多硫化ナトリウムでは硫黄が非常に低い揮発性を有することを明らかにした。この多硫化ナトリウムをセルフフラックスとして用いる新規なナトリウム含有硫化物の合成方法を見出した。

構造解析

開発した硫化物材料は、DTA-TG、TG-MS、DSC などの熱分析、CHNS, EDX, XPS を用いた組成分析、XRD、ED を用いた結晶構造解析、SEM、TEM を用いた形状評価、XPS, Raman 分光分析等を用いた電子状態および局所構造解析を行った。

電極特性評価

本研究課題では、得られた物質は電解液を用いた従来のナトリウム電池と硫化物系無機固体電解質を用いた全固体電池の両方で評価を行った。それぞれの電池系で評価を行うことで、電極活物質が有する利点と欠点を明確化することができる。また、電子伝導度やイオン伝導度の測定も行った。

4. 研究成果

(1) 非晶質モリブデン多硫化物の開発と全固体ナトリウム電池用電極への応用

全固体ナトリウム二次電池の高容量電極活物質として、非晶質モリブデン多硫化物(a-MoS₃)に着目した。a-MoS₃ は高い電子伝導性を有し、有機電解液を用いたナトリウムイオン電池や、全固体リチウム二次電池において高容量を示すことが報告されている。また、モリブデンは MoS₄²⁻ や Mo₃S₁₃²⁻、Mo₂S₁₂²⁻などの硫黄多配位の局所構造を形成可能という特徴を有しているため、硫

黄含量の多い化合物を形成可能であると考えられ、より高容量を示すことが期待できる。以上のことから a-MoS_x は全固体ナトリウム二次電池の正極材料として有力な候補の一つである。a-MoS_x の作製方法としては、メカノケミカル(MC)法とアンモニウム塩の熱分解(TD)がある。MC法は金属多硫化物の作製によく用いられる方法であり、TD法は量産性に優れた方法である。本研究課題では、上記二種類の方法で a-MoS_x を作製することで、全固体ナトリウム二次電池における高容量正極活物質の開発を目指した。また、作製方法の違いが局所構造や電極特性に与える影響について調査した。

図1にMC法およびTD法で作製した非晶質モリブデンの構造及び特性の例を示す。MC法と(NH₄)₂MoS₄のTD法によって、二種類の異なる構造を有する a-MoS₃ (a-MoS₃(MC)、a-MoS₃(TD)) が作製できた。a-MoS₃(MC)と a-MoS₃(TD)の比較において、どちらの a-MoS₃ も 25°C での電子伝導度は高く、a-MoS₃(TD)の方が a-MoS₃(MC)よりも一桁高い $1.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の値を示した。a-MoS₃(MC)と a-MoS₃(TD)は全固体ナトリウム二次電池において、それぞれ 260、310 mAh g⁻¹ の高い可逆容量と、良好なサイクル特性を示した。XPS 分析によって、a-MoS₃ の充放電機構について調査した。初期構造においては、a-MoS₃(TD)の方がジスルフィド結合(S1)の割合が多いことを明らかにした。a-MoS₃(MC)と a-MoS₃(TD)では充放電機構に大きな差はなく、S1 が主なアニオンレドックス種であることを明らかにし、S1 の割合がより多い a-MoS₃(TD)の方が a-MoS₃(MC)よりも高容量を示すことを明らかにした。

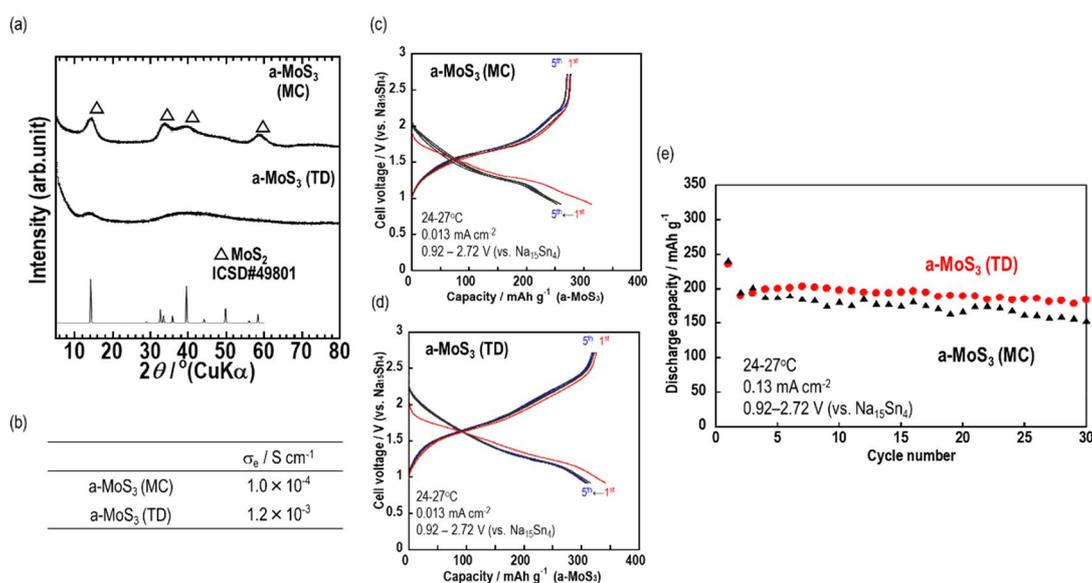


Figure 1 MC 法および TD 法で作製した非晶質モリブデンの構造及び特性の例 . (a) XRD パターン、(b) 粉末成形体の電子伝導性、(c, d) 充放電曲線、(e) 充放電サイクル特性

また、MC法と(NH₄)₂Mo₂S₁₂·2H₂OのTD法によって、a-MoS₃よりも硫黄含量の多い、二種類の a-MoS_x ($x \approx 6$) (a-MoS_x(MC)、a-MoS_x(TD)) が作製できた。a-MoS_x(MC)と a-MoS_x(TD)では、局所構造が異なっており、a-MoS₃の場合と同様に、a-MoS_x(TD)の方がジスルフィド結合(S1)の割合が多いことを明らかにした。a-MoS_x(MC)と a-MoS_x(TD)の 25°C での電子伝導度は、それぞれ 1.1×10^{-6} 、 $9.1 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ であった。a-MoS_x(MC)と a-MoS_x(TD)は全固体ナトリウム二次電池において、それぞれ 510、690 mAh g⁻¹ の高い可逆容量と、良好なサイクル特性を示し、a-MoS₃よりも硫黄含量を増やすことで高容量化に成功した。XPS 分析により、a-MoS_x ($x \approx 6$) の充放電機構は a-MoS₃ の場合と同様であり、S1 が主なアニオンレドックス種であるため、S1 の割合がより多い a-MoS_x(TD)の方が a-MoS_x(MC)よりも高容量を示すことを明らかにした。

以上より、非晶質モリブデン多硫化物は、全固体ナトリウム二次電池において高容量を示すことを明らかにした。また、局所構造の違いが電極特性に大きく影響することを明らかにし、同じ組成であってもジスルフィド結合を多く有する方が高容量を示すことを明らかにした。非晶質モリブデン多硫化物は全固体ナトリウム二次電池の高容量正極活物質として有望であり、さらなる高容量化へのアプローチとして、硫黄含量の増加や、作製方法の検討が有効であることを明らかにした。

(2) パイライト型 Fe_{1-x}Ni_xS₂ の開発と全固体ナトリウム電池用電極活物質への応用

パイライト型金属硫化物(e.g. NiS₂, FeS₂, CoS₂)は硫黄がすべて S-S 結合を形成しており、S-S 結合の解離と形成によるアニオンレドックスを利用できることから高容量を示すことが期待される。その中でも、NiS₂ は高い導電性を有しており、コンバージョン反応(4電子反応)の理論容量

は約 890 mAh g⁻¹、アニオンレドックス(2 電子反応)のみの理論容量も約 440 mAh g⁻¹ と高い。また、これまでも NiS₂ は有機電解液を用いたナトリウムイオン電池において高い容量と優れたサイクル特性を示すことが報告されており、NiS₂ は全固体ナトリウム二次電池の正極材料として有望な候補の一つである。本研究開発では、NiS₂ のさらなる高性能化のためのアプローチとして、NiS₂ の高電位化、低材料コスト化、レート特性などの電極特性の向上を期待し、NiS₂ と FeS₂ を固溶させたパイライト型 Ni_{1-x}Fe_xS₂ をメカノケミカル(MC)法によって作製した。二種類の金属を用いた二元系金属硫化物は単一の金属硫化物に比べて優れた電極特性を示すことがある。そこで、NiS₂ と同じパイライト型構造を持つ FeS₂ を NiS₂ に固溶させ、二元系金属硫化物にすることで、レート特性などの電極特性の向上を期待した。また、FeS₂ では、粒子内の Na や Fe の拡散が遅く、活物質の利用率低下を招くため、容量を十分に引き出すことが難しいという課題があるが、資源量が豊富であり、コストが非常に安く、NiS₂ よりも高い充放電電位を示すという利点がある。そこで、NiS₂ と FeS₂ を固溶させた二元系金属硫化物にすることで、レート特性などの電極特性の向上の他にも、NiS₂ の低材料コスト化や電位の向上を目指し、さらに Fe リッチな組成においても高容量を示すことを期待した。

材料合成手法としては、MC 法を用いて NiS₂ と FeS₂ を固溶させ、パイライト型 Ni_{1-x}Fe_xS₂ (x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1) を作製し、全固体ナトリウム二次電池における電極特性を評価した。

図 2 に、得られたパイライト型 Ni_{1-x}Fe_xS₂ の構造及び充放電特性をまとめた。メカノケミカル法による合成で、格子定数がペガド則に従う任意の組成の固溶体を作製できることを明らかにした。またいずれの組成においても充放電が可能であった。Ni_{1-x}Fe_xS₂ (x = 0.3, 0.5, 0.7, 0.9) は、全固体ナトリウム二次電池において、NiS₂ と同等の高い可逆容量を示し、NiS₂ よりも高い充放電電位を示した。また、FeS₂ は容量を十分に引き出すのに粒子径の制御が必要であるのに対し、Ni_{1-x}Fe_xS₂ は、Fe リッチな組成でも、粒子径の制御なしに容量を十分に引き出せることが分かった。さらに、Ni_{1-x}Fe_xS₂ は全固体ナトリウム二次電池において良好なサイクル特性と、NiS₂、FeS₂ 単体よりも優れたレート特性を示した。

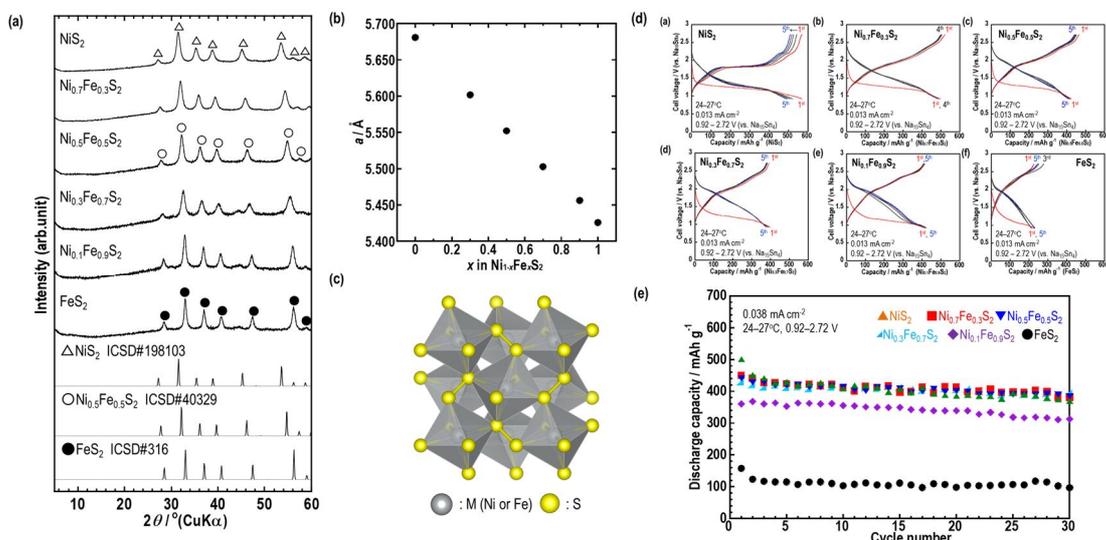


Figure 2 Ni_{1-x}Fe_xS₂ の(a)XRD パターン, (b) 格子定数, (c) モデル構造, (d)充放電曲線, (e)充放電サイクル特性

以上より、NiS₂ と FeS₂ を固溶させることで、NiS₂ の高電位化、低材料コスト化、レート特性の向上に成功した。GITT プロファイルより、Ni_{0.5}Fe_{0.5}S₂ は NiS₂ と FeS₂ に比べ、充放電における電位ヒステリシスが小さいことが分かった。また、Ni_{0.5}Fe_{0.5}S₂ では、NiS₂ の場合に観測される、中間構造の形成に由来すると思われるプラトーが観測されなかった。さらに、NiS₂、FeS₂ では放電中に過電圧が大きくなる部分があるのに対し、Ni_{0.5}Fe_{0.5}S₂ では過電圧のかかり方は全体的に小さいままであった。以上より、Ni_{0.5}Fe_{0.5}S₂ では、エントロピー増大によって、Na 拡散が遅い中間構造を形成せず充放電が進行し、充放電における電位ヒステリシスが小さくなり、NiS₂ や FeS₂ に比べて過電圧が大きくなる領域もないため、レート特性が向上したと推察された。以上より、Ni_{1-x}Fe_xS₂ は、NiS₂ よりも低材料コスト、高電位、優れたレート特性を有する、高容量な材料であることが分かった。

(3) Na₂FeS₂ の充放電機構の解明

全固体ナトリウム電池の本質的な低コスト化に向けては、電極活物質中のナトリウム以外の元素についても同様に、安価で豊富な資源を選択する必要がある。そこで、より安価で豊富な元

素で構成される鉄系硫化物に着目し、これまでに高い容量と可逆性をもつ正極活物質を開発した。本研究課題においては、 Na_2FeS_2 の構造解析及び充放電機構の解明を行った。 Na_2FeS_2 を正極活物質とした全固体電池において、2 電子反応の理論容量に一致する 320 mAh g^{-1} の高い容量で、300 サイクル以上の間、可逆に作動可能である。X 線回折測定と光電子分光、メスbauer分光測定から、充放電中の Na_2FeS_2 の化学状態および構造の変化について解析したところ、初期の 1 電子反応では、充電時に Na_2FeS_2 から $\text{Na}_{1.5}\text{FeS}_2$ を経由し NaFeS_2 へと構造変化しており、 Na_2FeS_2 の初期構造でみられた鎖状の FeS_4 四面体配列がホスト構造となり、インターカレーション類似の反応を示すことが明らかになった。2 電子反応時には、結晶性の低下が観測されたものの、 FeS_4 四面体は維持されており、ホスト構造が充放電中も維持されていることが分かった。ナトリウムを含有しない黄鉄鉱(FeS_2)における硫黄のみが酸化還元する充放電反応とは異なり、 Na_2FeS_2 では鉄と硫黄の両方の酸化還元が充放電に関与しており、これがホスト構造の維持に寄与していると考えられる。高いナトリウムイオン伝導度に加えて、ホスト構造を維持したままナトリウムイオンの脱挿入時が可能な正極活物質の開発が、高容量かつ長期にわたって可逆作動可能な全固体ナトリウム電池の構築に重要であることが明らかになった。

(4) 多硫化ナトリウムをセルフフラックスとして用いたナトリウム含有金属硫化物の合成プロセスの開発

全固体ナトリウム二次電池の実用化に向けて、高いイオン伝導度と成形性を併せ持つ硫化物系固体電解質の大量合成プロセスの開発が求められている。一方で、硫黄含量が高いナトリウム含有金属硫化物の報告例が少ない。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、硫黄の高い蒸気圧によって合成が困難であることが要因である。本研究では、単純熱処理プロセスによるナトリウム含有金属硫化物の合成に関する研究基盤構築を進めた。不活性雰囲気下で熱重量分析を行い、硫黄などの揮発成分の量を測定し、安全性を確認した。イオン性の多硫化ナトリウムでは硫黄が非常に低い揮発性を有することを明らかにした。この多硫化ナトリウムをセルフフラックスとして用いる新規なナトリウム含有硫化物の合成方法を見出した。 Na-S 電池は、 300°C の高温で作動されるが、正極活物質として Na_2S_x ($2 < x < 8$) の融液が使用されている。ここでは高温にもかかわらず、硫黄が揮発していない。分子性の硫黄は非常に高い蒸気圧を有するが、イオン性の硫化物イオンや多硫化物イオンを用いることで、高温でも硫黄の揮発性が低減され、汎用性に優れた安全な硫化物の新合成プロセスとなることを見出した。実際に、 Na-S 系の相平衡状態図を確認することで、 Li-S 系では Li_2S_x に安定相がないが、 Na-S 系では融液が存在することを見出した。本研究課題では、これまでに研究代表者らが開発してきた室温で最大の Na^+ イオン伝導度を有する $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ に着目し、多硫化ナトリウム融液を利用して、常圧での熱処理で作製した。作製した $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ について構造、イオン伝導度、全固体電池の固体電解質として用いた際の充放電特性を評価した。

Na_2S , S , Sb , W の混合物を炭素のつぼに入れ、常圧、 Ar 雰囲気において、 450°C で熱処理することで $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ を作製した。 Na_2S と S の混合物(1: 1 molar ratio)の TG-DTA 測定では 500°C までの昇温で重量減少は観測されなかったことから、 S が揮発せず反応が進行することがわかった。 Na_2S と S の混合物(1: 1 molar ratio)の高温 XRD 測定より、 Na_2S と S の共存下では、 S が揮発する前に Na_2S と反応して Na_2S_4 が生成されることで、 S の揮発を抑制しながら Na_2S_2 が生成されることがわかった。

図 3 に常圧での熱処理で作製した $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ の XRD パターンを示す。立方晶構造の $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ に帰属可能なパターンが得られ、不純物相は観測されなかった。作製した $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ を 360 MPa で圧粉成形後、 275°C で焼結した試料のイオン伝導度のアレニウスプロットを Fig. 2 に示す。

$\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ は室温で $5.6 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導度を示しており、メカノケミカル処理後、熱処理を行い作製した $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ ガラスセラミックと比較して高いイオン伝導度であった²⁾。以上より、多硫化ナトリウムを経由する合成手法を用いることによって、 $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ を常圧合成できることがわかった。 $\text{Na-Sn}/\text{Na}_3\text{BS}_3/$ $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ / $\text{TiS}_2+\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ の構成のセルは、室温で 100 サイクルの間安定に作動した。

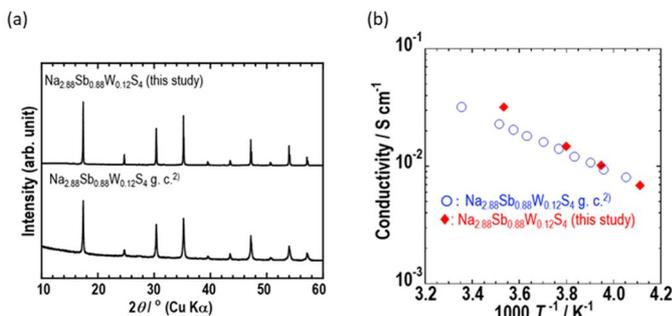


Figure 3 多硫化ナトリウム融液を用いて作製した $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ と従来の MC 法を用いた作製した $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ の (a) XRD パターンと (b) 導電率の温度依存性

上記の他に、 B 、 V 、 Nb 系の新規な電極活物質および固体電解質材料についての研究を行い、新規な知見を得た。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Shirota Gaku, Nasu Akira, Deguchi Minako, Sakuda Atsushi, Tatsumisago Masahiro, Hayashi Akitoshi	4. 巻 376
2. 論文標題 Molybdenum polysulfide electrode with high capacity for all-solid-state sodium battery	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Solid State Ionics	6. 最初と最後の頁 115848 ~ 115848
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ssi.2021.115848	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 Shirota Gaku, Nasu Akira, Deguchi Minako, Sakuda Atsushi, Tatsumisago Masahiro, Hayashi Akitoshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Electrode performance of amorphous MoS ₃ in all-solid-state sodium secondary batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources Advances	6. 最初と最後の頁 100061 ~ 100061
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.powera.2021.100061	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 Fujita Yushi, Nasu Akira, Sakuda Atsushi, Tatsumisago Masahiro, Hayashi Akitoshi	4. 巻 532
2. 論文標題 Na ₂ S ₂ NaI solid solution as positive electrode in all-solid-state Na/S batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 231313 ~ 231313
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2022.231313	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 Hayashi Akitoshi, Sakuda Atsushi	4. 巻 141
2. 論文標題 Development of All-solid-state Batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of The Institute of Electrical Engineers of Japan	6. 最初と最後の頁 579 ~ 582
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1541/ieejjournal.141.579	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 Ando Taka, Sakuda Atsushi, Tatsumisago Masahiro, Hayashi Akitoshi	4. 巻 116
2. 論文標題 All-solid-state sodium-sulfur battery showing full capacity with activated carbon MSP20-sulfur-Na ₃ SbS ₄ composite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 106741 ~ 106741
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elecom.2020.106741	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 Ohara Koji, Sakuda Atsushi, Hayashi Akitoshi	4. 巻 -
2. 論文標題 Development, Structure, and Mechanical Properties of Sulfide Solid Electrolytes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 10.1016/B978-0-12-803581-8.12133-2	6. 最初と最後の頁 1 ~ 11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/B978-0-12-803581-8.12133-2	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 64
2. 論文標題 粉末成型型全固体電池の基礎と研究動向	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 粉碎	6. 最初と最後の頁 9 ~ 17
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.24611/micromeritics.2021006	査読の有無 無
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 -

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 藤田 侑志、奈須 滉、作田 敦、辰巳砂 昌弘、林 晃敏
2. 発表標題 全固体ナトリウム電池におけるNa ₂ S-NaI系正極活物質の作製
3. 学会等名 第22回化学電池材料研究会ミーティング
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 城田 岳、奈須 滉、出口 三奈子、作田 敦、辰巳砂 昌弘、林 晃敏
2. 発表標題 非晶質MoS ₅ -6の全固体ナトリウム二次電池における電極特性評価
3. 学会等名 第15回日本セラミックス協会関西支部学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長谷川 優樹、城田 岳、出口 三奈子、作田 敦、林 晃敏
2. 発表標題 多孔性非晶質MoS ₃ マイクロ粒子の作製と水素発生電極への応用
3. 学会等名 第15回日本セラミックス協会関西支部学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 作田 敦
2. 発表標題 硫化物型全固体電池材料の課題と研究動向
3. 学会等名 日本電子デバイス産業協会「NEDIA電子デバイスフォーラム京都」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 作田 敦
2. 発表標題 金属硫化物の構造制御を基軸とした次世代電池材料の研究
3. 学会等名 日本セラミックス協会関西支部2021年度支部セミナー(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 城田 岳、奈須 滉、出口 三奈子、作田 敦、本橋 宏大、辰巳砂 昌弘、林 晃敏
2. 発表標題 Pyrite型Ni _{1-x} Fe _x S ₂ のメカノケミカル合成と全固体ナトリウム二次電池における電極特性評価
3. 学会等名 2021年度第3回関西電気化学研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奈須 滉、作田 敦、土本 晃久、大久保 將史、山田 淳夫、辰巳砂 昌弘、林 晃敏
2. 発表標題 Electrochemical Properties and Structural Changes of Na ₂ FeS ₂ as Iron Based Electrode Active Materials for All-Solid-State Sodium Batteries
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (MRM2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 城田 岳・奈須 滉・出口三奈子・作田 敦・辰巳砂昌弘・林 晃敏
2. 発表標題 熱分解法で作製した非晶質MoS ₃ の構造と全固体ナトリウム二次電池における電極特性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 奈須 滉・作田 敦・土本晃久・大久保將史・山田淳夫・辰巳砂昌弘・林 晃敏
2. 発表標題 全固体ナトリウム電池における鉄系活物質Na ₂ FeS ₂ の利用とその充放電機構の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 辻 史香・作田 敦・辰巳砂昌弘・林 晃敏
2. 発表標題 Mechanochemical Synthesis of Na ₃ BS ₃ Glass Electrolyte
3. 学会等名 Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRIME2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 城田 岳・奈須 滉・出口三奈子・作田 敦・辰巳砂昌弘・林 晃敏
2. 発表標題 全固体ナトリウム二次電池における非晶質MoS ₃ の電極特性評価
3. 学会等名 第61回電池討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 作田 敦・安藤 鷹・佐藤優太・金澤健人・黒松亜紀・林 晃敏・辰巳砂昌弘
2. 発表標題 硫黄系活物質を用いた全固体リチウム及びナトリウム二次電池の高性能化
3. 学会等名 第61回電池討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 城田 岳・奈須 滉・出口三奈子・作田 敦・辰巳砂昌弘・林 晃敏
2. 発表標題 全固体ナトリウム二次電池における非晶質MoS ₃ 電極の特性と充放電機構
3. 学会等名 2020年度第3回関西電気化学研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 奈須 滉・作田 敦・土本晃久・大久保将史・山田淳夫・辰巳砂昌弘・林 晃敏
2. 発表標題 全固体電池における鉄系活物質Na ₂ FeS ₂ の充放電時の構造変化
3. 学会等名 第46回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 作田 敦・林 晃敏
2. 発表標題 Long Life Operation of All-Solid-State Lithium-Sulfur Batteries Using Interconnected Mesoporous Carbon
3. 学会等名 45th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 全固体ナトリウムイオン電池用負極複合体及びその利用	発明者 作田 敦、奈須 滉、 辰巳砂 昌弘、林 晃 敏	権利者 公立大学法人大 阪
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-192579	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 金属及び/又は半金属含有硫化物の製造方法、ナトリウム含有硫化物	発明者 作田 敦、奈須 滉、 辰巳砂 昌弘、林 晃 敏	権利者 公立大学法人大 阪
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-192580	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------