

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01713

研究課題名(和文) 酸化物固体電解質を用いる全固体ナトリウム電池の固体界面制御

研究課題名(英文) Design of solid interface for all-solid-state sodium batteries with oxide solid electrolytes

研究代表者

林 晃敏 (Hayashi, Akitoshi)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10364027

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：全固体ナトリウム電池の固体界面制御に向けて、高温焼成を必要としない NASICON - Na₃SbS₄ 複合電解質を作製した。NASICON を体積比で 70% 含む複合電解質は 250℃ で 2.7×10^{-4} S cm⁻¹ の導電率を示し、この電解質を用いた全固体電池が室温で二次電池として作動した。Na₃SbS₄ の異種元素置換において、Na_{2.88}Sb_{0.88}WO_{0.12}S₄ 電解質が 3.2×10^{-2} S cm⁻¹ の最大の導電率を示し、液相法によっても合成できることがわかった。Na₃B₀₃ と様々なナトリウム塩からなる酸化物ガラスが成形性に優れたナトリウムイオン伝導体であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化学安定性に優れた NASICON 粒子間に成形性に優れた Na₃SbS₄ を介在させることによって、高温焼結なしで導電率と成形性を兼ね備えた電解質複合体が得られており、酸化物を主成分とする固体電解質を用いた全固体ナトリウム電池の室温作動を実証した。安全性、経済性、高エネルギー密度を兼ね備えた全固体ナトリウム電池の実現に寄与する研究成果であり、社会的波及効果は大きいと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Composite solid electrolytes consisting of NASICON and Na₃SbS₄ are prepared by ball-milling without high-temperature sintering. The electrolyte with 70 vol.% NASICON shows the conductivity of 2.7×10^{-4} S cm⁻¹ and it is used for all-solid-state sodium batteries operating at room temperature. The Na_{2.88}Sb_{0.88}WO_{0.12}S₄ electrolyte exhibits the highest conductivity of 3.2×10^{-2} S cm⁻¹ and it is synthesized by not only conventional solid-state reaction, but also a liquid-phase process. Na₃B₀₃-based oxide glasses are Na⁺ ion conductors with good formability.

研究分野：無機材料化学

キーワード：固体電解質 酸化物電解質 硫化物電解質 複合電解質 全固体ナトリウム電池

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。

1. 研究開始当初の背景

豊富なナトリウム資源を利用する全固体ナトリウム電池は、安全性、経済性、高エネルギー密度を兼ね備える次世代型蓄電池として、その開発が期待されている。この電池を実現するためには、室温で高いナトリウムイオン伝導性を示す固体電解質の開発が必須である。ナトリウムイオン伝導性固体電解質としては、これまで主に酸化物材料と硫化物材料について研究されてきた。酸化物電解質の代表例である NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{12}$) は焼結体として $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の高い導電率を示し、化学的安定性に優れるという特長をもつ。全固体電池への応用を想定した際には、電極活物質との密着した固体界面接合が求められる。NASICON などの酸化物電解質は一般に成形性に乏しいため、界面接合を図るためには 1000°C を超える高温での焼結を必要とするが、その際に電極活物質との間で好ましくない副反応が生じることによって界面抵抗が増大するという課題があった。

一方、 Na_3PS_4 をはじめとする硫化物電解質は優れた成形性を有するため固体界面接合に適しているが、研究開始前の段階では優れた導電率を示す硫化物電解質は見いだされておらず、化学的安定性、特に大気安定性が課題であった。最近になって Na_3SbS_4 電解質が報告され、この電解質は室温で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の導電率を持ち、大気中においても硫化水素ガスがほとんど発生しないため安全性に優れるという特長を有している。

そこで、NASICON 粒子間に成形性に優れる硫化物電解質を介在させることによって、高温焼結なしで導電率と成形性を兼ね備えた電解質複合体を作製できれば、電極活物質との界面接合にも有利な電解質として期待できると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、高い導電率と化学的安定性を併せ持つ酸化物固体電解質 NASICON を主体として、成形性に優れる硫化物電解質を添加した電解質複合体を作製し、全固体ナトリウム電池における固体界面制御に取り組んだ。NASICON との固体界面形成に適した硫化物電解質の開発を目的として、硫化物電解質の組成探索や作製プロセスについて検討した。本研究ではベースとなる硫化物固体電解質として Na_3SbS_4 に着目し、元素置換に伴う物性変化について詳細に調べるとともに、界面形成に適したプロセスである液相法を用いて電解質の作製を行った。また酸化物電解質への成形性の付与を目的として、 Na_3BO_3 へ様々なナトリウム塩を添加した酸化物ガラス電解質を作製し、導電率および機械的性質について調べた。

3. 研究の方法

硫化物電解質の組成探索について、 Na_3SbS_4 中の Sb の一部を異元素置換した電解質を作製した。出発原料の混合物に対して、遊星型ボールミルを用いたメカノケミカル処理を行った後、 $250 \sim 275^\circ\text{C}$ で 1.5 時間熱処理することによって電解質を作製した。

Na_3BO_3 へ Na_2CO_3 や Na_3PO_4 などの種々のナトリウム塩を添加した酸化物ガラス電解質を、遊星型ボールミルを用いたメカノケミカル法により作製した。

固相法によって作製した NASICON と液相法によって作製した Na_3SbS_4 に対してボールミル混合することによって、酸化物-硫化物複合電解質を作製した。

作製した電解質について、X 線回折 (XRD) や Raman 分光法を用いて構造解析を行い、走査型電子顕微鏡 (SEM) とエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を用いて粒子の形態観察や元素分析を行った。また粉末状の電解質を室温で一軸プレスすることによって成形体を作製し、交流インピーダンス法を用いて導電率を決定した。

4. 研究成果

(1) 界面形成に用いる硫化物電解質組成の探索

Na_3SbS_4 の特性向上を目的として、 Na_3SbS_4 の Sb^{5+} の一部を異種カチオンで置換したカチオン置換体と S^{2-} の一部を異種アニオンで置換したアニオン置換体の両方について検討した。特にカチ

オン置換体では、 Sb^{5+} の一部を Si^{4+} などの4価カチオンで置換することによって過剰にナトリウムを導入したナトリウム過剰型電解質 $\text{Na}_{3+x}\text{Sb}_{1-x}\text{M}'_x\text{S}_4$ ($\text{M}' = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)と、 W^{6+} などの6価カチオンの置換によりナトリウム欠損を導入したナトリウム欠損型電解質 $\text{Na}_{3-x}\text{Sb}_{1-x}\text{M}''_x\text{S}_4$ ($\text{M}'' = \text{Mo}, \text{W}$)について、カチオン置換が構造と物性に与える影響を調べた。

メカノケミカル処理後の電解質は、 Na_3SbS_4 由来のXRDパターンを示し、異元素置換によって大きな構造変化がみられないことがわかった。これらの試料をペレット化して250~275°Cで1.5時間熱処理することで結晶性を向上させた。未置換の Na_3SbS_4 は室温で $2.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の導電率を示した。

カチオン置換体の室温導電率をまとめて図1に示す。ナトリウム過剰型 $\text{Na}_{3+x}\text{Sb}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_4$ 試料では、 x の増加に伴い導電率は減少した。 $x=0.06$ 組成について中心元素 M' を変えた電解質 $\text{Na}_{3.06}\text{Sb}_{0.94}\text{M}'_{0.06}\text{S}_4$ ($\text{M}' = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)の導電率を調べたところ、いずれの M' を用いた電解質も導電率が低くなった。一方、ナトリウム欠損型 $\text{Na}_{3-x}\text{Sb}_{1-x}\text{M}''_x\text{S}_4$ ($\text{M}'' = \text{Mo}, \text{W}$)試料については、 x の増加に伴って導電率は増加し、未置換体と比べて高い導電率を示した。よって、 Na_3SbS_4 の導電率を増加させるためには、Na欠損の導入が効果的であると考えられる。 $x=0.12$ 組成で $\text{M}'' = \text{Mo}$ と $\text{M}'' = \text{W}$ を比較すると、後者の方が高い導電率を示すことがわかった。そこでW置換成形体の導電率を高めることを目的として、粉末成形時の成形圧を360 MPaから1080 MPaに増加し、さらに熱処理時間を1.5時間から12時間に延ばすことによって、緻密で結晶性の高い $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ 成形体を得た。その結果、室温導電率は $3.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の極めて高い導電率を示した。この導電率はリチウムイオン伝導性固体電解質の中で最大の導電率を示すLGPS型硫化物 ($\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$, 25°Cにおける導電率は $2.5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)よりも高い導電率を示すことから、硫化物電解質における最も高いアルカリ金属イオン伝導度を持つ電解質が得られた。また、湿度70%の大気中にさらした際の H_2S 発生量を測定したところ、 $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ 電解質は、未置換の Na_3SbS_4 と同様に、 H_2S がほとんど発生していないことがわかった。よって、 Na_3SbS_4 をベースとしたカチオン置換型電解質の探索により、導電率と安全性を両立した電解質を得ることができた。

次に、 $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ 中の硫黄の一部を酸素で置換した $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_{4-x}\text{O}_x$ を作製した。XRDパターンより $x \leq 0.3$ の試料は $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ と同様の構造を持つことがわかった。酸素置換量の増大に伴って格子定数が減少したことから、固溶体を得られたと考えられる。得られた電解質を室温でプレス成形し、275°Cで1時間熱処理して得られたペレットに対して導電率を測定したところ、酸素置換によって減少するものの $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の高い値を示した。またサイクリックボルタメトリーの結果から、酸素置換した $x=0.3$ 電解質では、未置換体において約0.6 V vs. Na付近に観測される電解質の分解に起因する還元電流が観測されておらず、耐還元性が向上することがわかった。

固体界面形成に有利な液相法による硫化物電解質の合成プロセスについても検討した。優れたナトリウムイオン伝導性を示す $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ 電解質について、水溶液を介した液相法を用いて作製した。 Na_3SbS_4 と Na_2WS_4 の混合物をイオン交換水に溶解し、攪拌することによって均質な水溶液を得た。乾燥後に275°Cで熱処理して得られた $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ は室温で $3.5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の導電率を示し、従来報告されている液相合成硫化物電解質の中で最も高い値が得られた。

(2) 成形性をもつ酸化物ガラス電解質の開発

室温プレス成形のみで界面を構築できる、成形性に優れた酸化物系固体電解質は、全固体電池の固体界面制御を行う上で有用である。本研究では低融性酸化物である Na_3BO_3 と様々なナトリ

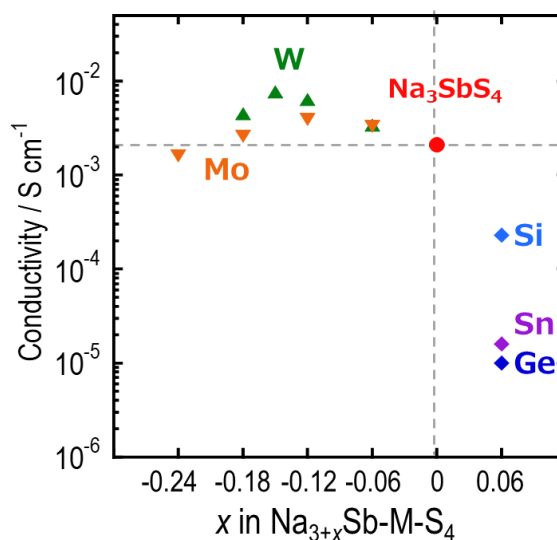


図1 カチオン置換 $\text{Na}_{3+x}\text{Sb-M-S}_4$ ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Mo}, \text{W}$) 電解質の導電率組成依存性。

ウム塩 (NaNO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Na_2MoO_4 , Na_2WO_4 , Na_3PO_4) をモル比 2:1 で混合した出発原料に対して、遊星型ボールミルを用いてメカノケミカル処理を行うことによってガラスを作製した。Raman スペクトルから、 BO_3^{3-} およびナトリウム塩を構成するアニオン種のバンドが観測されたことから、仕込み組成に対応したガラスが得られていることがわかった。得られたガラス粉末を室温下、720 MPa でプレス成形して得られたペレットの相対密度は、酸化物としては高い 85%~95% を示し、成形性に優れていることがわかった。相対密度は $2\text{Na}_3\text{BO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ガラスで最大となった。導電率はいずれのナトリウム塩を添加した場合においても増大し、 $2\text{Na}_3\text{BO}_3 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4$ ガラスで最大の導電率 $7.3 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ @25°C、 $1.1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ @100°C を示した。

(3) NASICON-硫化物複合電解質の作製と評価

高温焼結を必要としない NASICON ベースの緻密成形体の作製を目的として、NASICON- Na_3SbS_4 複合電解質を作製した。NASICON 粉末と Na_3SbS_4 粉末の混合物に対して、ボールミル混合することによって、NASICON- Na_3SbS_4 複合電解質を作製した。得られた粉末試料を室温 720 MPa で一軸加圧し、100 °C で熱処理することで電解質ペレットを作製した。

複合電解質において、NASICON と Na_3SbS_4 に帰属可能な XRD ピークが主相として確認された。このことから、ボールミル処理によって顕著な副反応は生じていないことがわかった。電解質の成形体断面の SEM-EDX 元素マッピングの結果から、サブミクロンオーダーの NASICON と Na_3SbS_4 の粒子が良好に界面接合していることがわかった。図 2 に NASICON 含量 70 vol.% の複合電解質の導電率の温度依存性を示す。

この成形体の交流インピーダンス測定において、単一の円弧がみられ、バルクと界面の抵抗成分の分離は困難であったため、試料の全抵抗から導電率を算出した。導電率の温度依存性はアレニウス則に従い、25°C で $4.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 、100°C で $4.9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ となり、NASICON の圧粉成形体と比べて高いイオン伝導度を示した。活性化エネルギーは 31 kJ mol^{-1} であり、 Na_3SbS_4 単体と比較して高い値を示した。活性化エネルギーの増加は、 Na_3SbS_4 粒子と NASICON 粒子間の界面イオン移動抵抗に起因していると考えられる。これらの結果から、一軸加圧成形と 100°C 熱処理によって、 Na_3SbS_4 粒子と NASICON 粒子間を介する伝導経路が形成され、これが複合電解質におけるナトリウムイオン伝導に寄与していることが示唆された。

得られた複合電解質を用いて全固体ナトリウム電池を試作した。正極活物質として TiS_2 、負極活物質として Na_3Sb 、電解質として NASICON 含量 70 vol.% の複合電解質を用い、3 層をプレス成形した後、100°C でアニールすることによって全固体電池を作製した。得られた全固体電池は、室温下、 0.064 mA cm^{-2} の電流密度において可逆的に充放電が可能であり、 TiS_2 重量あたり約 140 mAh g^{-1} の容量が得られた。よって、高温焼結を必要としない NASICON-硫化物複合電解質の全固体電池への適用可能性が示された。本研究では NASICON と硫化物電解質をボールミル混合によって複合電解質を作製したが、先に述べた硫化物前駆水溶液を用いて NASICON 粒子との複合化を図ることによって、より一層の接触面積の増加と界面密着性向上が期待できる。

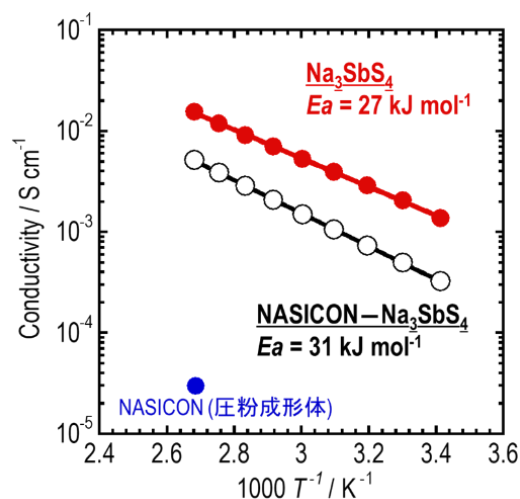


図 2 NASICON- Na_3SbS_4 複合電解質の導電率温度依存性.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Uematsu Miwa, Yubuchi So, Tsuji Fumika, Sakuda Atsushi, Hayashi Akitoshi, Tatsumisago Masahiro	4. 巻 428
2. 論文標題 Suspension synthesis of Na ₃ -PS ₄ -Cl solid electrolytes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 131 ~ 135
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2019.04.069	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, 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) 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 Hayashi A., Masuzawa N., Yubuchi S., Tsuji F., Hotehama C., Sakuda A., Tatsumisago M.	4. 巻 10
2. 論文標題 A sodium-ion sulfide solid electrolyte with unprecedented conductivity at room temperature	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 5266: 1~6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-13178-2	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 林 晃敏、作田 敦、辰巳砂昌弘	4. 巻 92
2. 論文標題 全固体電池への応用に向けた固体電解質の進展	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本ゴム協会誌	6. 最初と最後の頁 430 ~ 434
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 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 Yubuchi So, Ito Akane, Masuzawa Naoki, Sakuda Atsushi, Hayashi Akitoshi, Tatsumisago Masahiro	4. 巻 8
2. 論文標題 Aqueous solution synthesis of Na ₃ SbS ₄ ?Na ₂ WS ₄ superionic conductors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 1947 ~ 1954
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9TA02246E	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 Uematsu Miwa, Yubuchi So, Tsuji Fumika, Sakuda Atsushi, Hayashi Akitoshi, Tatsumisago Masahiro	4. 巻 428
2. 論文標題 Suspension synthesis of Na ₃ -PS ₄ -Cl solid electrolytes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 131 ~ 135
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2019.04.069	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 林 晃敏, 作田 敦, 辰巳砂昌弘	4. 巻 54
2. 論文標題 全固体における界面形成とキャラクタリゼーション	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 250 ~ 253
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 -

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: 1 ~ 5
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 TSUJI Fumika, YUBUCHI So, SAKUDA Atsushi, TATSUMISAGO Masahiro, HAYASHI Akitoshi	4. 巻 128
2. 論文標題 Preparation of sodium-ion-conductive Na _{3-x} SbS _{4-x} Cl _x solid electrolytes	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 641 ~ 647
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.20089	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 Tsuji Fumika, Masuzawa Naoki, Sakuda Atsushi, Tatsumisago Masahiro, Hayashi Akitoshi	4. 巻 3
2. 論文標題 Preparation and Characterization of Cation-Substituted Na ₃ SbS ₄ Solid Electrolytes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 11706 ~ 11712
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c01823	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 Tsuji Fumika, Nasu Akira, Hotehama Chie, Sakuda Atsushi, Tatsumisago Masahiro, Hayashi Akitoshi	4. 巻 2
2. 論文標題 Preparation and characterization of sodium-ion conductive Na ₃ BS ₃ glass and glass-ceramic electrolytes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 1676 ~ 1682
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0MA00777C	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 Tsuji Fumika, Nasu Akira, Sakuda Atsushi, Tatsumisago Masahiro, Hayashi Akitoshi	4. 巻 506
2. 論文標題 Mechanochemical synthesis and characterization of Na _{3-x} P _{1-x} W _x S ₄ solid electrolytes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 230100: 1 ~ 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2021.230100	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 TSUJI Fumika, HOH Kah Loong, KIM Kwang Hyun, SAKUDA Atsushi, TATSUMISAGO Masahiro, MARTIN Steve W., HAYASHI Akitoshi	4. 巻 129
2. 論文標題 Solid electrolytes Na ₁₀ +xSn ₁ +xP ₂ -xS ₁₂ prepared via a mechanochemical process	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 323 ~ 328
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.21010	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 該当する

[学会発表] 計38件 (うち招待講演 17件 / うち国際学会 13件)

1. 発表者名 林 晃敏
2. 発表標題 全固体電池実現に資するアルカリイオン伝導体に関する研究
3. 学会等名 日本セラミックス協会関西支部2019年度支部大会 (招待講演)
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 (招待講演)
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 矢野綾子・由淵 想・長尾賢治・作田 敦・林 晃敏・辰巳砂昌弘
2. 発表標題 Characterization of Na ₃ Zr ₂ Si ₂ PO ₁₂ -Na ₃ SbS ₄ Composite Electrolytes with Sodium Ion Conductivity
3. 学会等名 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 辻 史香・Kah Loong HOH・Steve W. Martin・作田 敦・林 晃敏・辰巳砂昌弘
2. 発表標題 Mechanochemical Preparation of Sodium Ion Conductive Na _{10+x} Sn _{1+x} P _{2-x} S ₁₂ Glass-Ceramic Electrolytes
3. 学会等名 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 矢野綾子・由淵 想・長尾賢治・作田 敦・辰巳砂昌弘・林 晃敏
2. 発表標題 ナトリウムイオン伝導性NASICON-Na ₃ SbS ₄ 複合電解質の作製と評価
3. 学会等名 第14回日本セラミックス協会関西支部学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 辻 史香・増澤直貴・作田 敦・辰巳砂昌弘・林 晃敏
2. 発表標題 Na欠損を導入したNa ₃ SbS ₄ 固体電解質の作製と評価
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 林 晃敏・作田 敦・辰巳砂昌弘
2. 発表標題 Sulfide and Oxide Glassy Electrolytes for All-Solid-State Batteries
3. 学会等名 2nd World Conference on Solid Electrolytes for Advanced Applications: Garnets and Competitors (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019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 Sodium Ion Conducting Cl-Doped Na ₃ SbS ₄ Solid Electrolytes
3. 学会等名 2nd World Conference on Solid Electrolytes for Advanced Applications: Garnets and Competitors (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 晃敏
2. 発表標題 Na ⁺ Conducting Sulfide Electrolytes for All-Solid-State Batteries
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (招待講演) (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 Development of All-Solid-State Rechargeable Batteries with Ductile Amorphous Materials
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤 茜・増澤直貴・由淵 想・作田 敦・辰巳砂昌弘・林 晃敏
2. 発表標題 Reaction Mechanism in Liquid-phase Synthesis Using Acetonitrile for Na ₃ -xPS ₄ -xCLx Solid Electrolytes
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 晃敏
2. 発表標題 全固体電池実現に資するアルカリイオン伝導体に関する研究
3. 学会等名 2019年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤 茜・増澤直貴・由淵 想・作田 敦・辰巳砂昌弘・林 晃敏
2. 発表標題 液相法を用いたNa ₃ -xPS ₄ -xClx固体電解質合成における反応機構
3. 学会等名 ニューセラミックス懇話会第240回特別研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 晃敏・辻 史香・増澤直貴・由淵 想・保手浜千絵・作田 敦・辰巳砂昌弘
2. 発表標題 Na ⁺ Conducting Na ₃ SbS ₄ -Based Solid Electrolytes
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (MRM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 晃敏
2. 発表標題 無機アモルファス材料を用いる全固体電池
3. 学会等名 第175回電子セラミック・プロセス研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 辻 史香・井上文音・作田 敦・辰巳砂昌弘・林 晃敏
2. 発表標題 ナトリウムイオン伝導性Na ₂ S-B ₂ S ₃ 系ガラス固体電解質の作製
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 辻 史香・作田 敦・辰巳砂昌弘・林 晃敏
2. 発表標題 メカノケミカル法を用いて作製したNa _{3-x} P _{1-x} W _x S ₄ 固体電解質の特性評価
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 林 晃敏・中野 匠・木村拓哉・作田 敦・辰巳砂昌弘
2. 発表標題 大気フロー下におけるNa ₃ PS ₄ 固体電解質のin-situX線回折
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 林 晃敏・高柳拓真・辻 史香・作田 敦・辰巳砂昌弘
2. 発表標題 メカノケミカル法を用いたナトリウムイオン伝導性 $\text{Na}_3\text{SbS}_4-x\text{O}_x$ 固体電解質の作製と評価
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 林 晃敏・作田 敦・辰巳砂昌弘
2. 発表標題 Glass-Ceramic Solid Electrolytes for All-Solid-State Rechargeable Batteries
3. 学会等名 The 19th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 辻 史香・増澤直貴・由淵 想・作田 敦・林 晃敏・辰巳砂昌弘
2. 発表標題 Preparation of Sodium Ion Conductive $\text{Na}_3-x\text{SbS}_4-x\text{Cl}_x$ Glass-Ceramic Electrolytes
3. 学会等名 The 19th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 矢野綾子・浅野能正・鈴木健治・野井浩祐・西村政輝・作田 敦・林 晃敏・辰巳砂昌弘
2. 発表標題 全固体ナトリウム電池用 NaCrO_2 -NASICON- $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3$ 正極の共焼結と評価
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
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 林 晃敏・作田 敦・辰巳砂昌弘
2. 発表標題 Glass-based Solid Electrolytes for Interface Formation in All-Solid-State Batteries
3. 学会等名 The 12th Japan-France Joint Seminar on Battery (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 林 晃敏・作田 敦・辰巳砂昌弘
2. 発表標題 All-Solid-State Rechargeable Batteries with Ductile Glass Electrolytes
3. 学会等名 The 5th International Conference on Electronic Materials and Nanotechnology for Green Environment (ENGE2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 増澤直貴・由淵 想・作田 敦・林 晃敏・辰巳砂昌弘
2. 発表標題 Na ₃ Sb ₃ S ₄ をベースとしたカチオン置換型固体電解質の作製とキャラクターゼーション
3. 学会等名 第59回電池討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 林 晃敏
2. 発表標題 硫化物系アルカリイオン伝導体を用いた全固体電池の開発
3. 学会等名 第44回固体イオニクス討論会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 林 晃敏
2. 発表標題 Development of Glass-Based Solid Electrolyte for All-Solid-State Lithium and Sodium Batteries
3. 学会等名 43rd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 増澤直貴・由淵 想・作田 敦・林 晃敏・辰巳砂昌弘
2. 発表標題 Preparation and Characterization of Cation-Substituted Na ₃ SbS ₄ Electrolyte with Na ⁺ Ion Conductivity
3. 学会等名 43rd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 晃敏・伊藤 茜・増澤 直貴・由淵 想・作田 敦・辰巳砂昌弘
2. 発表標題 アセトニトリルを用いたNa _{3-x} PS _{4-x} Cl _x 固体電解質の液相合成と特性評価
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 晃敏
2. 発表標題 全固体電池にむけたガラス系アルカリイオン伝導体の開発
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会 (招待講演)
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 ガラス電解質を用いた固体界面構築と全固体エネルギー貯蔵デバイスへの応用
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 矢野綾子・由淵 想・長尾賢治・作田 敦・林 晃敏・辰巳砂昌弘
2. 発表標題 メカニカルミリングにより複合化したNa ₃ Zr ₂ Si ₂ P ₀ 12-Na ₃ SbS ₄ 電解質のイオン伝導性
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 辻 史香・奈須 滉・作田 敦・辰巳砂昌弘・林 晃敏
2. 発表標題 ナトリウムイオン伝導性Na ₃ BS ₃ ガラス電解質の作製と評価
3. 学会等名 第61回電池討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高柳拓真・奈須 滉・辻 史香・作田 敦・辰巳砂昌弘・林 晃敏
2. 発表標題 酸素を添加したNa ₂ .88Sb _{0.88} W _{0.12} S ₄ ベース固体電解質の作製と評価
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 林 晃敏
2. 発表標題 固体電解質創製にむけた無機化学プロセスと全固体電池への応用
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 林 晃敏・奥島千尋・日下部史也・奈須 滉・木村拓哉・作田 敦・辰巳砂昌弘
2. 発表標題 種々のナトリウム塩を添加したNa3B03ガラス電解質のメカノケミカル合成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 林 晃敏
2. 発表標題 硫化物固体電解質を用いた全固体電池の開発
3. 学会等名 電気化学会第88回大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪府立大学大学院工学研究科応用化学分野無機化学研究グループ
<http://www2.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka2/index.html>

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
---------	---------