

令和 5 年 1 月 13 日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15657

研究課題名(和文)次世代型大容量二次電池用アモルファス電極における硫黄レドックス制御と創成

研究課題名(英文)Control and Creation of Sulfur Redox in Amorphous Electrodes for Next-generation High-capacity Secondary Batteries

研究代表者

谷端 直人(Tanibata, Naoto)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30803803

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文):高エネルギー密度かつ低コストの蓄電池の開発が求められている。本研究では、大容量アニオンレドックス特有の大きな構造変化に伴う緩慢な速度論をアモルファス化により改善することに成功した。アモルファス型 Na_3FeS_3 は単味電極にも関わらず、ほぼ完全なアニオンレドックスの2電子反応を可逆的に実現した。また、結晶性の二相共存反応に伴う急激な構造変化が、固溶反応による緩やかな変化になっていることがわかった。加えて、結晶型では見られないランダムな伝導経路により高拡散性を有することがわかった。以上から、高速なアニオンレドックスの実現のために、アモルファス化が有効な1つの手段であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マイクログリッドの構築に向けて、高エネルギー密度かつ低コストの蓄電池が求められている。そんな中、高容量化を実現する可能性を有するアニオンレドックスが世界中で盛んに研究されているが、アニオンレドックス時の大きな構造変化に伴う緩慢な速度論が大きな問題となっていた。本研究では、その問題をアモルファス化によって改善できる例を示し、高容量化を実現しており社会的意義は大きいと考えられる。また、そのメカニズムを実験及び計算科学を組み合わせることで解明し、新たな設計指針を示している点は学術的にも意義が大きいと考えられる。

研究成果の概要(英文):There is a need to develop storage batteries with high energy density and low cost. In this study, the slow kinetics associated with the large structural change inherent to high-capacity anion redox was successfully improved by amorphization. Amorphous Na_3FeS_3 reversibly realizes an almost perfect two-electron reaction of anion redox in spite of a single electrode. The abrupt structural change associated with the crystalline two-phase coexistence reaction was found to be a gradual change due to the solid solution reaction. In addition, the random conduction pathways, which are not found in the crystalline, were found to be highly diffusible. These results suggest that amorphization is one of the effective means to realize fast anion redox.

研究分野：電池材料

キーワード：ナトリウムイオン電池 全固体電池 アニオンレドックス アモルファス化

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

エネルギーの効率的活用のためにマイクログリッドの構築が期待されている^[1]。そんな中、それらの需要を満たす高エネルギー密度かつ低コストの蓄電池が求められている。リチウムイオン電池は、リチウム元素の卑な特性により高エネルギー密度を実現しており、身の回りの様々なところで利用されている。しかし、リチウム資源は限られており、コストが懸念される^[2]。そこでリチウムを、類似の化学的特性を示し資源が豊富なナトリウムに置き換えたナトリウムイオン電池が注目されている^[3]。一方、高エネルギー密度化に向けては、アニオンレドックスによる高容量化が注目されている^[4]。例えば、リチウムイオン電池の一般的な電極では、遷移金属のコバルトなどがレドックスすることによりキャリアイオンの吸蔵放出の電荷補償を担う^[5]。一方、アニオンレドックス電極では、酸素^[4]や硫黄^[6]などのアニオンがレドックスすることによって高容量化が原理的に可能である。しかし、大きなアニオンレドックスの寄与は、大きな構造変化を伴い、緩慢な速度論 (Sluggish kinetics)^[7]やアニオン成分の脱離^[8]・分相^[9]などによる不可逆変化由来の劣化が生じる。

2. 研究の目的

アモルファス構造は、結晶構造に比べて、構造の柔軟性・自由度を有するため^[10]、高容量アニオンレドックスの構造変化の緩慢な速度論や不可逆性を改善すると期待した。アモルファスは、酸化物よりも共有結合性が高い硫化物の方が安定で合成しやすいことから、ここではアモルファス硫化物の硫黄レドックスに注目している。また、アモルファス硫化物は結晶性酸化物よりも、高いイオン拡散性^[11]・電子伝導性^[12]・変形能^[13]を有することが期待される。そこで、電極が一つの材料の圧粉体のみで形成される単味電極^[14]によりその充放電特性やレドックス機構を詳細に調べた。単味電極は、エネルギー密度に寄与する材料のみで構成されるため、高エネルギー密度を実現できる設計に加えて、他の化合物を含まないシンプルな系であるため、解析の高感度化も期待できる。

ここでは、アモルファス硫化物の数ある候補の中から、構造安定性と高容量の観点から、構造データベース (ICSD) に収録されている、 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{S}_z$ (M : 3d 遷移金属) を含む組成に注目した。その中で、(i) 多電子レドックスによる高容量化の観点から、 Na rich 組成 ($x/y = N_{\text{Na}}/N_{\text{M}} \geq 2$) に絞った。似た観点として、(ii) 高 Na 拡散性のために、できる限り高い Na 濃度を有する組成を選んだ。アモルファス構造内のイオンの拡散性は、そのイオン濃度と正の相関を有することが知られている。^[15] 3つ目の観点として、(iii) アモルファス構造を得るために、過去のナトリウム硫化物ガラス^[16]を参考に考えられるガラス形成領域 ($x/z = N_{\text{Na}}/N_{\text{S}} \leq 1$) の組成に絞った。これらのスクリーニングで最も有望と考えられた組成 (Na_3CoS_3 、 Na_3FeS_3) において、資源量^[17]の観点から、最終的に Na_3FeS_3 組成に注目した。本研究では、アモルファス型 Na_3FeS_3 の単味電極による充放電特性評価を行い、アモルファス化のアニオンレドックスに与える影響について調査した。

3. 研究の方法

結晶型およびアモルファス型 Na_3FeS_3 電極を実験および計算科学的に評価した。実験的には単味電極を用いた全固体 Na 電池にて電気化学的に評価し、X線回折測定や Raman 分光分析、X線光電子分光分析などにより充放電メカニズムを解析した。計算科学的には、第一原理計算を用い、充放電に伴う構造や特性を評価した。

4. 研究成果

図 2 に、結晶型およびアモルファス型 Na_3FeS_3 の構造解析結果を示す。結晶性 Na_3FeS_3 の回折パターン

(図 1 (a)) は、データベース上の単斜晶 Na_3FeS_3 と一致した。また、ボールミルにより得たアモルファス型 Na_3FeS_3 では、ハローパターンが得られていた。図 1 (b) に示すラマンスペクトルでは、結晶性試料と類似のピークをアモルファス性試料が有しており、類似の局所構造を持つことが示された。図 1 (c, d) には第一原理計算により得られた結晶型およびアモルファス型の Na_3FeS_3 の構造モデルを示している。この構造においても類似の局所構造が得られていることがわかる。例えば、結晶型ですべて四面体に位置する Fe は、アモルファス型でもほぼ (81%) 四面体に位置している。

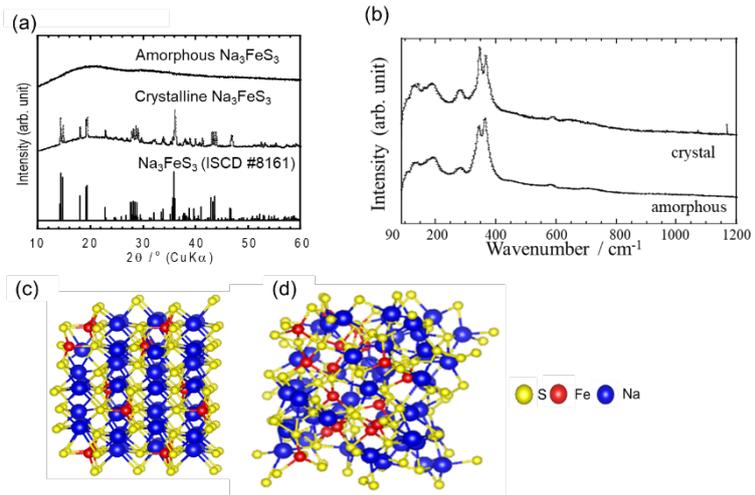


図 1. 結晶型およびアモルファス型 Na_3FeS_3 の構造。(a) XRD パターン。(b) ラマンスペクトル。第一原理計算により得られた構造モデル。(c) 結晶型 Na_3FeS_3 。(d) アモルファス型 Na_3FeS_3 。

図 2 に結晶型およびアモルファス型 Na_3FeS_3 の単味電極を用いた全固体 Na 電池の充放電特性を示す。図 2 (a, b) に示すように、単味電極を用いたセルは室温でも作動し、アモルファス型 Na_3FeS_3 が結晶型 Na_3FeS_3 よりも高い可逆容量 (162 mAh g^{-1}) を示した。結晶型では、充電に見られたプラトーが放電時にスロープに変化しており、充電時の不可逆的な構造変化が示唆される。一方、アモルファス型では充電・放電のプロファイルが類似しており、可逆的な反応が示唆される。どちらのプロファイル (結晶は充電時) も、図 2 (c, d) に示すモデルより計算された電位プロファイルと一致し、アモルファス型ではスロープ、結晶型では単一のプラトーが見られた。このことから、アモルファスにおける構造の柔軟性によって、二相共存反応から、固溶反応に充放電反応が変化したことがわかる。

次に、作動温度を 60°C にした全固体電池を評価した。 60°C における充放電曲線では、 $\sim 260 \text{ mAh g}^{-1}$ (Na_3FeS_3 当たり ~ 2 電子分) の容量が確認できた。この充放電反応のメカニズムを調べるために、Raman 分光分析と光電子分光法 (XPS)

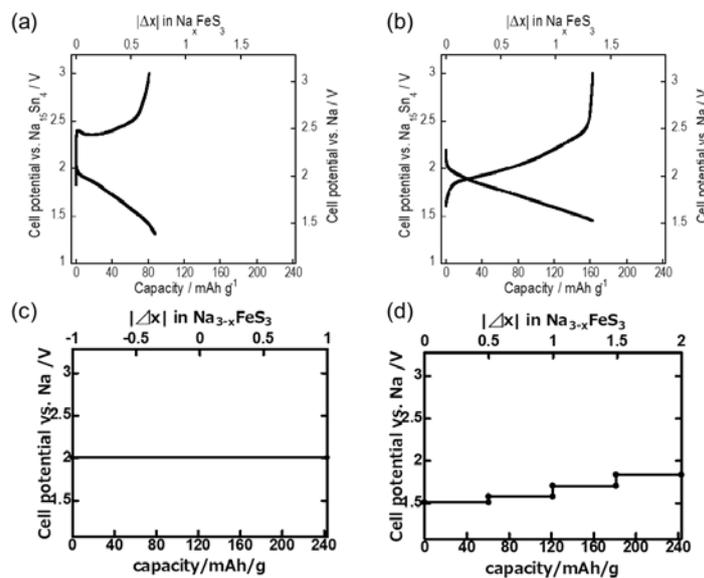


図 2. Na_3FeS_3 電極を用いた全固体 Na 二次電池の充放電曲線。 Na_3FeS_3 単味電極を用いた室温における充放電曲線 (結晶型 (a) およびアモルファス型 (b))。第一原理計算により計算された結晶型 (c) およびアモルファス型 (d) の充放電曲線。

測定を行った。充放電前後のスペクトルを比較したところ、類似のスペクトルを示したことから、充放電前に見られた結晶型 Na_3FeS_3 と類似のユニットは、充放電後も可逆的に維持されることが示された。この結果は、アモルファス型 Na_3FeS_3 では、アニオンレドックスにおける欠点である、アニオン成分の脱離・分相が見られないことを示しており、アモルファス化により見られた充放電曲線における充電と放電の曲

線の類似性の結果とも一致する。次に、XPS 測定結果について報告する。S 2p スペクトルでは、2 組のダブルレットピーク (S 2p_{3/2} と S 2p_{1/2}) が見られた。複合体電極ではよく硫化物電解質が混合されるが、その場合、それらのピークと電極材料のピークが被ってしまう。一方、単味電極を用いた本試料では主に二つの成分のみが観測された。充放電前の試料の S 2p_{3/2} のメインピーク (161.6 eV) は、S²⁻イオンに対応している^[18]。少量 (8%)、高結合エネルギー側 (162.0 eV) に (S-S)²⁻由来のピークが見られるが、アモルファス型 Na₃FeS₃ はほぼ結晶型と同じ電荷状態 Na⁽⁺⁾₃Fe⁽³⁺⁾S⁽²⁻⁾₃ の状態であることが分かる。その状態から、充電することによって、161.6 eV の S²⁻イオン由来のピークが減少し、162.0 eV の (S-S)²⁻イオン由来のピークが増加していることがわかる。この硫黄レドックスは、第一原理計算の Bader charge の結果とも一致している。また、充電後 (X=2) では、(S-S)²⁻のピーク割合が 55%となっており、硫黄レドックスによる完全な 2 電子反応 (Na₃FeS⁽²⁻⁾₃ → Na₁FeS⁽²⁻⁾(S-S)⁽²⁻⁾ + 2Na) のピーク割合 (50%) とほぼ一致しており、後述する第一原理計算結果における割合とも類似している (図 3 (b))。次に Fe の XPS プロファイルでは、2 組のダブルレットピーク (Fe 2p_{3/2} と Fe 2p_{1/2}) と対応するサテライトピークで構成されている。充放電前の試料の Fe 2p_{3/2} のメインピーク (709.0 eV) は、Na₃FeS₃ 結晶型で見られる、硫黄四面体に位置する Fe³⁺ (Fe⁽³⁺⁾S₄)である^[19]。充電に伴い、そのメインピークは減少し、代わりに、低結合エネルギーのピーク (708 eV) が増加していることがわかる。上述の論文^[19]によれば、Fe の価数が同じでも硫黄の配位数が 4 配位から 6 配位に増加することにより、低結合エネルギー側にピークシフトすることが報告されている。そこでここでは、Na 脱離の充電に伴い、S が S-S 結合を形成しながら Fe への配位数を増加させていると考えた。また、Bader charge 解析の結果からも Fe のレドックスは見られなかったため、Fe はレドックスに寄与せずに、硫黄レドックスに伴い、配位状態が変化しているだけであることがわかった。これらの結果から、アモルファス型 Na₃FeS₃ の充放電は、硫黄レドックスの 2 電子反応 (Na₃Fe⁽³⁺⁾S⁽²⁻⁾₃ ⇌ Na₁Fe⁽³⁺⁾S⁽²⁻⁾(S-S)⁽²⁻⁾ + 2Na) が固溶反応で可逆的に起こっていることがわかった。

次に、アモルファス化によるセル抵抗への効果を調べるために、充放電後の結晶型およびアモルファス型のインピーダンスを測定した (図 3 (a))。アモルファス化することによって、抵抗値が減少していることがわかる。抵抗分離するために、負極対称セルおよび電解質単独セルのインピーダンスプロットを測定した。その結果、インピーダンスプロットに見られる立ち上がりまでの抵抗成分の内、図中に示す両矢印の大きさが各正極由来の電荷移動抵抗であることがわかった。本研究では、単味電極により評価しているため、従来の複合体電極で見られるような粒度分布や混合具合の影響を排除し、電荷移動抵抗を比較することができる。その結果、結晶型の電荷移動抵抗 (2936.3 Ω cm²) がアモルファス化によって約 1/10 の 307.0 Ω cm² まで減少していることがわかった。このアモルファス化による電荷移動抵抗の減少は、第一原理計算に得られた充電時の構造モデルにより説明できる。計算された充電時の体積においては、Na 脱離に対する体積変化の割合はほぼ同じであるが、結晶型では二相共存反応により急激に体積変化する反応が生じるのに対し、アモルファス型では柔軟な構造により実現している固溶反応により徐々に体積変化することがわかる。生成する S-S 二量体 (距離 2.135 Å 以下) の割合の変化を示している図 3 (b) においても、体積変化と同様に、アモルファス化することによって、S-S 結合が徐々に生成されていることがわかった。また、図 3 (c) には、充電時の Fe 四面体サイトの割合を示している。構造からどちらのモデルにおいても、より配位数の多い (主に 6 配位八面体) サイトに Fe が移動している様子が見られたが、その多面体の割合はアモルファス型よりも結晶型の方が充放電反応に伴い急激に変化することが分かる。なお、充電後のアモルファスの XPS 測定における、S-S 二量体の割合 (62%) と Fe 四面体サイトの割合 (56%) は、計算で得られた値と近く、本計算モデルの高い妥当性を支持している。また、充電時における遷移金属の移動は、電極、特にアニオンレドックス電極の容量劣化^[20]や充放電ヒステリシスによるエネルギー効率の低下^[21]の要因としても問題視されており、アモルファスの柔軟な構造により、その移動の程度が低減されているのも興味深い点である。これらの結果が示すように、結晶型の二相共存反応から、アモルファス化により固溶反応

になることによって、充放電時の構造変化を小さく緩やかに起こすため、その抵抗（電荷移動抵抗）が小さくなったことが示唆される。

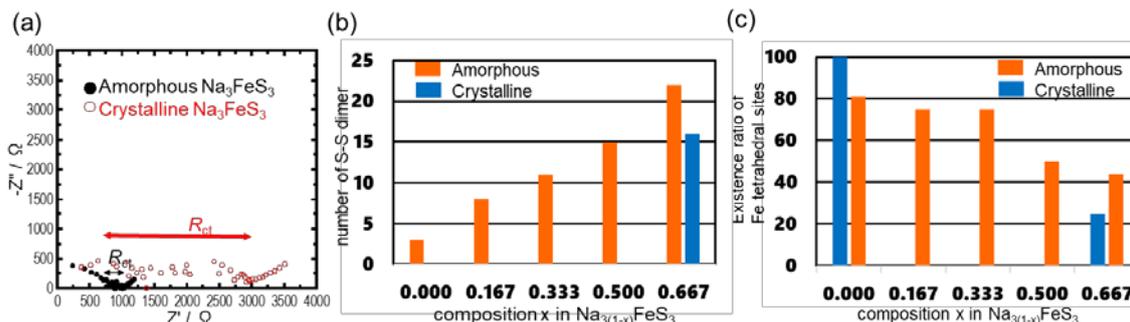


図 3. Na_3FeS_3 電極の充放電反応に伴う抵抗および構造変化評価。(a) 結晶型およびアモルファス型 Na_3FeS_3 単電極を用いた全固体 Na 二次電池の充放電後のインピーダンスプロット。第一原理計算により求めた結晶型およびアモルファス型 Na_3FeS_3 電極の充放電中の構造変化。(a) S-S 二量体の個数。(b) Fe 四面体サイトの割合。

次に、電極内の抵抗を評価するために、電極内拡散由来とされるスパイク部分を評価した。図 3(a) のインピーダンスプロットのスパイク部分において、角周波数 ω の $-1/2$ 乗に対し、インピーダンスの実数値 Z' をプロットした。この傾きから、拡散抵抗に相関するワールブルグ係数を算出した。その結果、アモルファス型のワールブルグ係数 ($42 \text{ } \Omega \text{ s}^{-1/2}$) は、結晶型のワールブルグ係数 ($133 \text{ } \Omega \text{ s}^{-1/2}$) よりも小さく、アモルファス化によって拡散性が向上していることが示唆された。結晶型よりも高いアモルファス型の拡散係数 ($2.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) は、リチウムイオン電池に一般的に使用されている正極材料 Li や 他の Na イオン電池の正極材料よりも高い値であることが分かった。このアモルファス化による拡散係数の向上の要因を調べるために、FP-MD 計算を行った。500 K における MD 計算中の Na イオンの軌跡 (拡散経路) において、結晶型ではこの MD 計算の温度および時間で明確な拡散が見られないのに対し、アモルファス型ではランダムな経路による拡散が見られた。これは結晶型では通りにくいパスがアモルファス化由来の乱れによって一部通りやすくなったことを示している。このように、アモルファス化によって Na 拡散性が向上したことも、緩慢な速度論を改善し充放電容量が増加した要因であると考えられる。

【参考文献】

- [1] Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, J. Liu, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3577.
- [2] C. X. Zu, H. Li, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2614.
- [3] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11636.
- [4] G. Assat, J. M. Tarascon, *Nat. Energy* **2018**, *3*, 373.
- [5] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587.
- [6] Z. Shadik, Y. N. Zhou, L. L. Chen, Q. Wu, J. L. Yue, N. Zhang, X. Q. Yang, L. Gu, X. S. Liu, S. Q. Shi, Z. W. Fu, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1.
- [7] G. Assat, D. Foix, C. Delacourt, A. Iadecola, R. Dedryvère, J. M. Tarascon, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1.
- [8] H. Chen, M. S. Islam, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6656.
- [9] X. Huang, B. Luo, P. Chen, D. J. Searles, D. Wang, L. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *422*, 213445.
- [10] M. Mao, C. Yang, Z. Lin, Y. Tong, Q. Zhang, L. Gu, L. Hong, L. Suo, Y.-S. Hu, H. Li, X. Huang, L. Chen, *JACS Au* **2021**, *1*, 1266.
- [11] A. Hayashi, N. Masuzawa, S. Yubuchi, F. Tsuji, C. Hotehama, A. Sakuda, M. Tatsumisago, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1.
- [12] C. H. Lai, M. Y. Lu, L. J. Chen, *J. Mater. Chem.* **2011**, *22*, 19.
- [13] A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, S. Hama, M. Tatsumisago, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2261.
- [14] J. Y. Kim, J. Park, S. H. Kang, S. Jung, D. O. Shin, M. J. Lee, J. Oh, K. M. Kim, J. Zausch, Y. G. Lee, Y. M. Lee, *Energy Storage Mater.* **2021**, *41*, 289.
- [15] C. Ho, I. D. Raistrick, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 343.
- [16] C. Bischoff, K. Schuller, N. Dunlap, S. W. Martin, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 1943.
- [17] K. Hans Wedepohl, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59*, 1217.
- [18] Q. Feng, S. Wen, J. Deng, W. Zhao, *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *425*, 8.
- [19] A. You, M. A. Y. Be, I. In, **2003**, 973.
- [20] S. Kim, X. Ma, S. P. Ong, G. Ceder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 15571.
- [21] W. E. Gent, K. Lim, Y. Liang, Q. Li, T. Barnes, S. J. Ahn, K. H. Stone, M. McIntire, J. Hong, J. H. Song, Y. Li, A. Mehta, S. Ermon, T. Tylliszczak, D. Kilcoyne, D. Vine, J. H. Park, S. K. Doo, M. F. Toney, W. Yang, D. Prendergast, W. C. Chueh, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 7件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tanibata Naoto, Takimoto Shuta, Aizu Shin, Takeda Hayami, Nakayama Masanobu	4. 巻 10
2. 論文標題 Applying the HSAB design principle to the 3.5 V-class all-solid-state Li-ion batteries with a chloride electrolyte	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 20756 ~ 20760
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2TA05152D	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 Tanibata Naoto, Morimoto Riku, Nishikawa Kei, Takeda Hayami, Nakayama Masanobu	4. 巻 92
2. 論文標題 Asymmetry in the Solvation?Desolvation Resistance for Li Metal Batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 3499 ~ 3502
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.analchem.9b05321	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 Tanibata Naoto, Kato Masashi, Takimoto Shuta, Takeda Hayami, Nakayama Masanobu, Sumi Hirofumi	4. 巻 1
2. 論文標題 High Formability and Fast Lithium Diffusivity in Metastable Spinel Chloride for Rechargeable All Solid State Lithium Ion Batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Energy and Sustainability Research	6. 最初と最後の頁 2000025 ~ 2000025
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/aesr.202000025	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 Tanibata Naoto, Takimoto Shuta, Nakano Koki, Takeda Hayami, Nakayama Masanobu, Sumi Hirofumi	4. 巻 2
2. 論文標題 Metastable Chloride Solid Electrolyte with High Formability for Rechargeable All-Solid-State Lithium Metal Batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Materials Letters	6. 最初と最後の頁 880 ~ 886
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmaterialslett.0c00127	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 Takeda Hayami, Fukuda Hiroko, Nakano Koki, Hashimura Syogo, Tanibata Naoto, Nakayama Masanobu, Ono Yasuharu, Natori Takaaki	4. 巻 3
2. 論文標題 Process optimisation for NASICON-type solid electrolyte synthesis using a combination of experiments and bayesian optimisation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 8141 ~ 8148
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2MA00731B	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 Fukuda Hiroko, Kusakawa Shunya, Nakano Koki, Tanibata Naoto, Takeda Hayami, Nakayama Masanobu, Karasuyama Masayuki, Takeuchi Ichiro, Natori Takaaki, Ono Yasuharu	4. 巻 12
2. 論文標題 Bayesian optimisation with transfer learning for NASICON-type solid electrolytes for all-solid-state Li-metal batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 30696 ~ 30703
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2RA04539G	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 Ishida Kunihiro, Tanibata Naoto, Takeda Hayami, Nakayama Masanobu, Teranishi Takashi, Watanabe Naoki	4. 巻 259
2. 論文標題 Density Functional Theory and Machine Learning Based Analyses for Improved Surface Stability of a BaTiO ₃ Coated LiCoO ₂ Positive Electrode Material	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 2100526 ~ 2100526
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.202100526	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 Nakano Koki, Tanibata Naoto, Takeda Hayami, Kobayashi Ryo, Nakayama Masanobu, Watanabe Naoki	4. 巻 125
2. 論文標題 Molecular Dynamics Simulation of Li-Ion Conduction at Grain Boundaries in NASICON-Type LiZr ₂ (PO ₄) ₃ Solid Electrolytes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 23604 ~ 23612
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c07314	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 Iwasaki Rinon, Ishida Kunihiro, Yasuda Risa, Nakano Koki, Tanibata Naoto, Takeda Hayami, Nakayama Masanobu, Watanabe Naoki	4. 巻 259
2. 論文標題 Density Functional Theory Studies on Li Metal Electrode/Garnet Type Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ Solid Electrolyte Interfaces for Application in All Solid State Batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 2100546 ~ 2100546
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.202100546	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 Sakai Yusuke, Urushihara Daisuke, Asaka Toru, Fukuda Koichiro, Yang Zijian, Tanibata Naoto, Takeda Hayami, Nakayama Masanobu	4. 巻 259
2. 論文標題 Octahedral Tilting and Modulation Structure in Perovskite Related Compound La _{1/3} NbO ₃	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 2100561 ~ 2100561
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.202100561	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 Yang Zijian, Ward Robyn E., Tanibata Naoto, Takeda Hayami, Nakayama Masanobu, Kobayashi Ryo	4. 巻 366-367
2. 論文標題 Exploring the diffusion mechanism of Li ions in different modulated arrangements of La(1-X)/3LiXNbO3 with fitted force fields obtained via a metaheuristic algorithm	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Solid State Ionics	6. 最初と最後の頁 115662 ~ 115662
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ssi.2021.115662	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 Yang Zijian, Suzuki Shinya, Tanibata Naoto, Takeda Hayami, Nakayama Masanobu, Karasuyama Masayuki, Takeuchi Ichiro	4. 巻 125
2. 論文標題 Efficient Experimental Search for Discovering a Fast Li-Ion Conductor from a Perovskite-Type Li _x La _{(1-x)/3} NbO ₃ (LLNO) Solid-State Electrolyte Using Bayesian Optimization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 152 ~ 160
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c08887	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 Nakayama Masanobu, Nakano Koki, Harada Maho, Tanibata Naoto, Takeda Hayami, Noda Yusuke, Kobayashi Ryo, Karasuyama Masayuki, Takeuchi Ichiro, Kotobuki Masashi	4. 巻 58
2. 論文標題 Na superionic conductor-type $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ as a promising solid electrolyte for use in all-solid-state Li metal batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 9328 ~ 9340
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC01526A	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5件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 松ノ下広騎、谷端直人・武田はやみ・中山将伸
2. 発表標題 ナトリウムイオン電池用新規負極材料 $\text{Na}_{10}\text{Sn}_4$ のメカノケミカル合成と全固体対称セルにおける抵抗解析
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 竹内寛和、松ノ下広騎、谷端直人、武田はやみ、中山将伸、田中秀央、久世智
2. 発表標題 第一原理計算によるナトリウムイオン電池用新規負極材料 $\text{Na}_{10}\text{Sn}_4$ の相安定性と拡散能評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 赤塚涼乃、松ノ下広騎、竹内寛和、谷端直人、武田はやみ、中山将伸
2. 発表標題 Naイオン電池 Na-Sn 合金系負極材料におけるNaイオン拡散能
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 2021年11月
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷端直人, 松ノ下広騎, 竹内寛和, 赤塚涼乃, 武田はやみ, 中山将伸
2. 発表標題 全固体Na電池のための超Naイオン伝導体Na10Sn4の評価
3. 学会等名 第48回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 谷端直人, 近藤冴香, 武田はやみ, 中山将伸
2. 発表標題 アモルファス化によるアニオンレドックスの高速化と高容量ナトリウムイオン電池
3. 学会等名 第63回電池討論会 2022年11月9日
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計2件

産業財産権の名称 ナトリウム二次電池用電極活物質、ナトリウム二次電池用電極合剤、ナトリウム二次電池用電極、ナトリウム二次電池、及び全個体ナトリウム二次電池	発明者 谷端直人, 武田はやみ, 中山将伸, 久世智, 田中秀央	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2021/008062	取得年 2021年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 ナトリウム二次電池用電極活物質、ナトリウム二次電池用電極合剤、ナトリウム二次電池用電極、ナトリウム二次電池、及び全固体ナトリウム二次電池	発明者 谷端直人, 武田はやみ, 中山将伸, 久世智, 田中秀央	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-062871	取得年 2020年	国内・外国の別 国内

〔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
---------	---------