

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2009～2012

課題番号：21246098

研究課題名（和文） 全固体電池の実用化に向けた高イオン伝導性ガラスセラミックスの創製

研究課題名（英文） Development of high ion conductive glass-ceramics for realizing 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（和文）： $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系をベースとするガラスの作製方法、結晶化条件、組成を詳細に調べることによって、室温で $5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の高い導電率を示す硫化物ガラスセラミックスを作製した。またこれまでほとんど検討されていない硫化物電解質の大気安定性の評価方法を確立した。 Li_2S 含量 75mol%組成の電解質が比較的大気安定性の高いことを見出し、さらに金属酸化物との複合化によって、大気安定性を向上させることができた。得られた電解質を用いた全固体リチウム電池が、サイクル性に優れた二次電池として作動することがわかった。

研究成果の概要（英文）：Glass-ceramic $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ electrolytes with a high conductivity of over $5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature were prepared by optimizing preparation conditions of mother glasses, crystallization conditions, glass compositions. Chemical stability of sulfide electrolytes under exposure to air atmosphere was evaluated. The electrolyte with 75 mol% Li_2S showed the highest chemical stability in the binary system $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$. Furthermore, the addition of metal oxides as H_2S absorbents was effective in reducing H_2S gas generation from the electrolytes. All-solid-state In / LiCoO_2 cells with the prepared electrolytes operated as secondary batteries with good cyclability.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	15,500,000	4,650,000	20,150,000
2010年度	12,100,000	3,630,000	15,730,000
2011年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2012年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
年度			
総計	35,000,000	10,500,000	45,500,000

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，硫化物電解質，ガラス，ガラスセラミックス，全固体電池，リチウム電池

1. 研究開始当初の背景

リチウム二次電池は近年、自動車用電源としての重要性が高まる一方、その安全性・信頼性の向上が強く求められている。抜本的改善策として、可燃性の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」が注目を集めている。中でも電極活物質微粒子を用いるバルク型全固体電池は、薄膜型全固体電池と比較して、電池の大型化が期待できる。

全固体電池を実用化する上でのキーマテリアルは、無機固体電解質である。固体電解質が備えるべき要件は様々挙げられるが、特に有機電解液並の高いリチウムイオン伝導性を有することが求められる。それに加えて、電気化学的および化学的に安定であることが望ましい。我々はこれまでに、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系硫化物系ガラスおよびそれを加熱結晶化して得られるガラスセラミックスの開発を行

ってきた。中でも $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)組成のガラスを結晶化することによって、高いリチウムイオン伝導性を示す $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 準安定相が析出し、得られたガラスセラミックスは、これまでに報告されている無機系固体電解質と比較して高い $3.2 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ の室温導電率を有しており、リチウムイオン輸率が1であることを考慮すると、既存の有機電解液の導電率と比べてもほとんど遜色がない。またこの材料は5V以上の比較的広い電位窓を持つことも明らかになっている。このように硫化物系ガラスセラミックスは、バルク型全固体リチウム二次電池の実現に際して、現時点で最も有望な固体電解質である。

2. 研究の目的

本研究では全固体電池の実用化への展望を確固たるものとするために、 $\text{Li}_2\text{S}\text{-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミック電解質の特性向上を図ることを目的とした。元素添加や元素置換によって電解質の組成を探索し、ガラスの合成条件と結晶化条件を詳細に調べることによって、ガラスセラミック電解質の導電率のより一層の増大を図った。また硫化物電解質のデメリットとして、大気安定性に乏しいことが挙げられる。硫化物電解質の大気安定性評価については重要であるにもかかわらず、これまで研究はほとんどなされていない。そこで本研究では、硫化物電解質に対する大気安定性の評価方法を確立し、安定性の観点から優れた電解質の作製に取り組んだ。

3. 研究の方法

遊星型ボールミル装置を用いたメカノケミカル法を用いて、 $\text{Li}_2\text{S}\text{-P}_2\text{S}_5$ 系をベースとする様々な硫化物ガラスを作製した。出発物質には、 Li_2S と P_2S_5 、第三成分である M_xCh_y ($\text{M}=\text{P}, \text{Ge}, \text{B}, \text{Al}$; $\text{Ch}=\text{S}, \text{O}$)や LiBH_4 の結晶粉末を用いた。メカノケミカル処理時に用いるセラミック製の容器やボールサイズ、台盤回転数を変えることによって、均質なガラスの得られるメカノケミカル条件を探索した。得られたガラスを結晶化温度以上に加熱することによって、ガラスセラミックスを得た。得られた試料に対して、X線回折、ラマン分光、 ^{31}P MAS-NMRを用いて構造を調べた。また電解質の粉末成型体に対して、交流インピーダンス法を用いて導電率を決定するとともに、サイクリックボルタンメトリーを用いて電位窓を評価した。以上の操作は全て乾燥アルゴン雰囲気下で行った。また、硫化物電解質の大気安定性の向上を目的として、硫化物ガラスへ硫化水素吸着剤として金属酸化物(Fe_2O_3 , ZnO , Bi_2O_3)を添加し、ボールミル混合することによって複合体試料を得た。これら硫化物系試料を大気にさらした際の硫化水素濃度を硫化水素センサもしくはガスクロマト

グラフィーを用いて測定し、大気中での安定性を検討した。添加する金属酸化物と硫化水素との反応の自由エネルギー変化は、 Fe_2O_3 が -44kJ mol^{-1} 、 ZnO が -78kJ mol^{-1} 、 Bi_2O_3 が -232kJ mol^{-1} であるため、電解質からの硫化水素発生を抑制できることが期待される。

4. 研究成果

(1) 高イオン伝導性 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶の作製条件の検討

$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶はガラスから初晶として析出する準安定相であるため、その結晶性は母ガラスの構造に大きく影響を受けると考えられる。メカノケミカル法では、融液急冷法のように一旦平衡液体を経るわけではなく、微粒子接触界面での固相拡散によって反応が進行すると考えられているため、ガラスの均質性に課題を有している。それを示唆する実験データとして、メカノケミカル法により作製した $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラスの熱分析(DTA)曲線を図1に示す。熔融急冷法と従来のメカノケミカル法(Al_2O_3 容器を使用)で得られた $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスは、X線回折測定においてはどちらのガラスもハローパターンを示すが、DTA曲線においては大きな違いが見られている。メカノケミカルガラスは、熔融急冷ガラスと比較して、ガラス転移に伴う吸熱変化や結晶化に伴う発熱ピークがブロード化している。ガラスの均質性の違いがこの差の原因と考え、より均質なガラスを得るためのメカノケミカル条件について検討を行った。反応容器の材質、ボール径、台盤回転数について検討した結果、反応容器を Al_2O_3 から ZrO_2 へ、ボール径を10 mmから4 mmへ、回転数を370 rpmから510 rpmへ変更することによって、図1に示すように、熔融急冷ガラスとほぼ同様のDTA曲線を示すガラスを得ることができた。容器として ZrO_2 を用いて回転数を増大することによって、出発原料に対してより大きな機械的エネルギーを付与することが可能となり、またボール径を小さくすることで原料粉末との接触面積が増加することによって、均質なガラスが得られたと考えられる。得ら

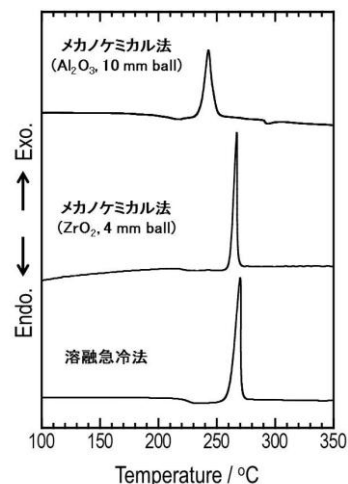


図1. $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスのDTA曲線

れたガラスを 360°C で熱処理し、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 相を析出させることによって、 $5.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の室温導電率を示すガラスセラミックスを得ることができた。

次に、ガラスからの $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶の析出条件を詳細に検討した。DSC を用いて核生成速度が最大となる熱処理条件を決定した。210°C で 30 分間の核生成を経た後、280°C で 1 時間の結晶成長を行う二段階熱処理によって、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックスの室温導電率は $5.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ となり、300°C 以下の熱処理プロセスを用いて高い導電率を示すガラスセラミックスを作製することができた。また修正 Kissinger の式を用いて、硫化リン系ガラス ($70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$) の結晶成長の活性化エネルギーを求めたところ、 209 kJ mol^{-1} となった。この値は、硫化ケイ素系ガラス ($60\text{Li}_2\text{S} \cdot 40\text{SiS}_2$) の活性化エネルギー (209 kJ mol^{-1}) と比べて、若干小さい値であることがわかった。

またこの組成の融液から $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 相が初晶として析出することを見出した。液相温度付近である 700°C 付近で 48 時間、融液を保持し、それを急冷することによって $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 相を単相で得ることができた。一方、融液の保持温度が 700°C から 10°C 下回った場合や、融液を急冷せずに空冷した場合には、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ などの熱力学的安定相が析出することがわかった。以上の検討から、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 相はガラスからだけでなく、融液からも初晶として析出することが明らかになり、この相が高温安定相であることが示唆された。

(2) 多成分系硫化物電解質の作製と評価

本研究では、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 固体電解質に対して元素置換を行うことによって、導電率のより一層の増大を目指した。 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶は準安定相であるため、通常の固相反応で合成することが困難である。そこで $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ 組成の P_2S_5 の一部を他の化合物で置換した三成分系ガラスをまず作製し、それを加熱結晶化することによって、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶の元素置換を試みた。ここでは大きく分けて二種類の元素置換を行った。一つは硫黄を酸素に置き換えるアニオン置換、もう一方はリンを他の金属元素に置き換えるカチオン置換である。

前者の検討では、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot (30-x)\text{P}_2\text{S}_5 \cdot x\text{P}_2\text{O}_5$ 組成のガラスをまず作製し、それを結晶化することでガラスセラミックスを得た。3 mol% の P_2S_5 を P_2O_5 で置換することでガラスセラミックスの導電率および電気化学的安定性の向上することがわかった。X 線回折、ラマン分光、 ^{31}P MAS-NMR 測定の結果から、置換によって $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶を構成する構造単位の一つである $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ ユニット中の架橋硫黄が架橋酸素で置換されていることが示唆された。次に P_2S_5 の一部を M_2S_3 ($\text{M} = \text{P}, \text{Al}, \text{B}$) もしく

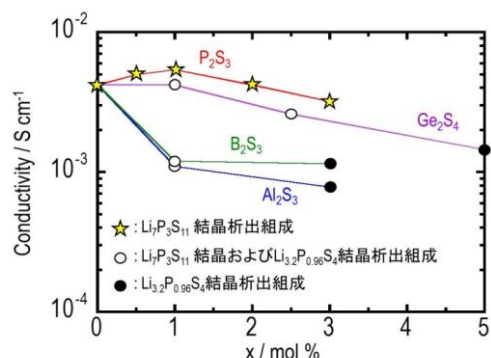


図 2. $70\text{Li}_2\text{S} \cdot (30-x)\text{P}_2\text{S}_5 \cdot x\text{M}_2\text{S}_3$ (or $x\text{Ge}_2\text{S}_4$) ガラスセラミックスの導電率の組成依存性

は Ge_2S_4 で置換した $70\text{Li}_2\text{S} \cdot (30-x)\text{P}_2\text{S}_5 \cdot x\text{M}_2\text{S}_3$ (or $x\text{Ge}_2\text{S}_4$) 組成のガラスセラミックスを作製した。図 2 に、作製したガラスセラミックスの室温導電率の組成依存性を示す。 Al_2S_3 および B_2S_3 置換の場合では、置換量が増加するに伴って導電率は単調に減少したが、これは導電率の低い $\text{Li}_{3.2}\text{P}_{0.96}\text{S}_4$ 結晶の析出に起因していると考えられる。一方、 P_2S_3 置換の場合では導電率は増加し、1 mol % 置換組成で $5.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の極めて高い室温導電率を示した。 P_2S_3 置換組成では $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶が析出しており、置換に伴うラマンスペクトルの変化はほとんどなく、X 線回折パターンについてもピークシフトやピーク強度に大きな違いが見られないことがわかった。よってこの組成における導電率の増加は、硫黄欠損を有する $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11-z}$ 結晶の生成に起因していると考えられる。また Ge_2S_4 で置換した組成では、1 mol% の置換では導電率に大きな違いが見られないが、それ以上置換すると導電率が減少した。一方、 Ge_2S_4 を 1 mol% 添加した $99(0.7\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.3\text{P}_2\text{S}_5) \cdot 1\text{Ge}_2\text{S}_4$ 組成では、導電率が増大し、室温で $5.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の導電率を示した。X 線回折測定の結果から、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶の結晶性の増大が導電率増加の要因であることが示唆された。

また従来検討を行ってきた $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系に LiBH_4 を添加した新規なガラス及びガラスセラミック電解質の作製を行った。 $(100-x)(0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5) \cdot x\text{LiBH}_4$ (mol%) 組成の出発原料混合物に対してメカノケミカル処理を行った結果、 $0 \leq x \leq 33$ の組成範囲ではガラスが得られ、 $x > 33$ の組成範囲においては、Argyrodite 結晶 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) に類似の新たな結晶のパターンが観測された。図 3 には新規な Argyrodite 類似結晶が析出した $x=50$ の試料 (これをガラスセラミックと呼ぶ)、 $x=33$ のガラス、 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ($x=0$) ガラスおよび LiBH_4 結晶 (M. Matsuo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **94** (2009) 084103. から抜粋) の導電率の温度依存性を示す。硫化物系試料の導電率はアレニウス式に従い、 LiBH_4 結晶と比べて広い温度領域において高い導電率を示した。また、 LiBH_4 を添

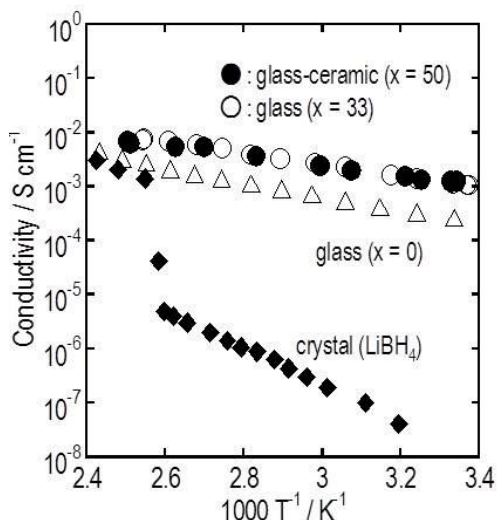


図 3. $(100-x)(0.75\text{Li}_2\text{S}\cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)\cdot x\text{LiBH}_4$ 固体電解質の導電率の温度依存性

加して得られた $x=33$ ガラスおよび $x=50$ ガラスセラミックスはいずれも $x=0$ ガラスと比較して高く、室温で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の導電率を示すことがわかった。また $x=33$ ガラスを電解質に用いることによって、金属リチウム負極を備えた全固体 Li/TiS_2 セルが二次電池として作動することが明らかになった。

(3) $\text{Li}_2\text{S}\text{-P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の大気安定性評価

硫化物固体電解質は導電率や電位窓の点では優れているものの、大気中における安定性や構造変化についてはほとんど検討がなされていない。そこで硫化物電解質の大気安定性についての知見を得るために、様々な組成の $\text{Li}_2\text{S}\text{-P}_2\text{S}_5$ 系ガラス電解質について、大気中で保持した際の構造変化について調べた。ラマンスペクトルの結果から、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ (mol %) ガラスは大気に一日さらしても PS_4^{3-} イオンが主な構造単位として保持されていることがわかった。一方、 $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ イオンや S^{2-} イオンを構造中を持つ組成のガラスは、大気にさらすことによってメルカプト基や水酸基を有する構造に変化することがわかつ

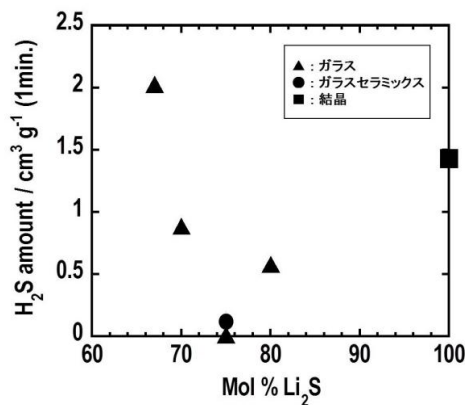


図 4. $\text{Li}_2\text{S}\text{-P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質を 1 分間、大気にさらした際の H_2S 発生量の組成依存性

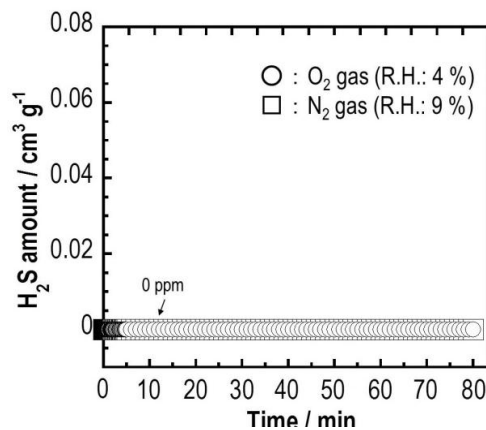


図 5. $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスに乾燥酸素や乾燥窒素を流した際の H_2S 発生量の時間変化

た。大気を充填した密閉容器内で、硫化物ガラスからの H_2S 発生量について調べたところ、図 4 に示すように、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ (mol %) 組成のガラスが他の組成と比較して H_2S 発生量が著しく少なく、大気中で比較的安定な電解質であることが明らかになった。また図 5 に示すように、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスに乾燥酸素や乾燥窒素を接触させても、硫化水素はほとんど発生しないことから、ドライエアー中において硫化物ガラスが安定に存在しうることが示唆された。

この組成のガラスのより一層の安定性向上を目的として、硫化水素吸着剤との複合化を行った。吸着剤として機能する金属酸化物としては、硫化水素との反応によって金属硫化物を生成する際の自由エネルギー変化が負となる Fe_2O_3 、 ZnO 、 Bi_2O_3 を選択した。複合化することによって、大気中における H_2S の発生量を大きく低減できることがわかった。複合化による安定化の効果は $\text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{Fe}_2\text{O}_3$ の順番となり、これは自由エネルギー変化の絶対値の順番と一致した。また、硫化水素吸着剤の添加量が 10 mol% 以下の組成では、電解質の導電率の顕著な低下が見られないことを確認した。

次に、硫化物系固体電解質の化学的安定性の向上を目的として、 $\text{Li}_2\text{S}\text{-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスの P_2S_5 の一部を酸化物である P_2O_5 で置換した $\text{Li}_2\text{S}\text{-P}_2\text{S}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 系オキシスルフィドガラスを作製し、大気中での構造変化について検討した。 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 15\text{P}_2\text{S}_5\cdot 10\text{P}_2\text{O}_5$ (mol %) ガラスのラマン分光測定の結果から、この組成のガラスの主たる構成単位である PS_4^{3-} イオンが、大気に一日さらした後でも保持されていることを確認した。 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 15\text{P}_2\text{S}_5\cdot 10\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスからの H_2S 発生量を検討したところ、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスと同様に H_2S 発生量は著しく少なく、 H_2S 発生速度については $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスよりも小さいことがわかった。以上の結果から、硫化物への酸化物の添加が、大気安定性向上に有効であることが明らかになった。さらにこれまでの検討で見出して

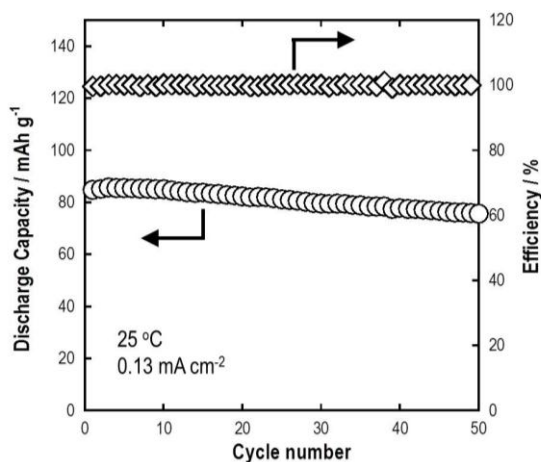


図 6. $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 21\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5 : \text{ZnO} = 9 : 1$ (モル比) 複合体を電解質に用いた全固体 In/LiCoO₂ セルの充放電サイクル特性

きた、金属酸化物の添加と酸化物置換によるガラス構造の修飾を組み合わせることで、硫化物電解質のより一層の大気安定性向上を図った。 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 15\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 10\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%) ガラスへ 10mol% の ZnO ナノ粒子を添加することによって、大気中における H₂S 発生をより一層抑制することができた。この大気安定性の向上したガラス複合体を固体電解質に用いた全固体 In/LiCoO₂ セルを構築した。図 6 に示すように室温で充放電可能であり、50 サイクル後においても 75 mAh g⁻¹ の容量とほぼ 100% のクーロン効率を保持することから、良好なサイクル特性を示すことがわかった。

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 51 件)

1. A. Hayashi, H. Muramatsu, T. Ohtomo, S. Hama and M. Tatsumisago, Improvement of Chemical Stability of Li₃PS₄ Glass Electrolytes by Adding M_xO_y (M = Fe, Zn, and Bi) Nanoparticles, *J. Mater. Chem. A*, 査読有, Vol. 1, 2013, pp. 6320-6326.
2. A. Hayashi and M. Tatsumisago, Invited Paper: Recent Development of Bulk-Type Solid-State Rechargeable Lithium Batteries with Sulfide Glass-Ceramic Electrolytes, *Electron. Mater. Lett.*, 査読有, Vol. 8, No. 2, 2012, pp. 199-207.
3. M. Tatsumisago and A. Hayashi, Superionic Glasses and Glass-Ceramics in the Li₂S-P₂S₅ System for All-Solid-State Lithium Secondary Batteries, *Solid State Ionics*, 査読有, Vol. 225, No. 4, 2012, pp. 342-345.
4. H. Kitaura, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama and M. Tatsumisago, Fabrication of

Electrode-Electrolyte Interfaces in All-Solid-State Rechargeable Lithium Batteries by Using a Supercooled Liquid State of the Glassy Electrolytes, *J. Mater. Chem.*, 査読有, Vol. 21, No. 1, 2012, pp. 118-124.

5. H. Muramatsu, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama and M. Tatsumisago, Structural Change of Li₂S-P₂S₅ Sulfide Solid Electrolytes in the Atmosphere, *Solid State Ionics*, 査読有, Vol. 182, No. 1, 2011, pp. 116-119.
6. K. Minami, A. Hayashi, S. Ujiie and M. Tatsumisago, Electrical and Electrochemical Properties of Glass-Ceramic Electrolytes in the Systems Li₂S-P₂S₅-P₂S₃ and Li₂S-P₂S₅-P₂O₅, *Solid State Ionics*, 査読有, Vol. 192, No. 1, 2011, pp. 122-125.
7. K. Minami, A. Hayashi and M. Tatsumisago, Crystallization Process for Superionic Li₇P₃S₁₁ Glass-Ceramic Electrolytes, *J. Am. Ceram. Soc.*, 査読有, Vol. 94, No. 6, 2011, pp. 1779-1783.
8. K. Minami, A. Hayashi and M. Tatsumisago, Preparation and Characterization of Superionic Conducting Li₇P₃S₁₁ Crystal from Glassy Liquids, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 査読有, Vol. 118, No. 4, 2010, pp. 305-308.
9. A. Hayashi, K. Minami and M. Tatsumisago, Development of Sulfide Glass-Ceramic Electrolytes for All-Solid-State Lithium Rechargeable Batteries, *J. Solid State Electrochem.*, 査読有, Vol. 14, No. 10, 2010, pp. 1761-1767.
10. K. Minami, A. Hayashi and M. Tatsumisago, Preparation and Characterization of Lithium Ion Conducting Li₂S-P₂S₅-GeS₂ Glasses and Glass-Ceramics, *J. Non-Cryst. Solids*, 査読有, Vol. 356, 2010, pp. 2666-2669.
11. A. Hayashi, K. Minami, S. Ujiie and M. Tatsumisago, Preparation and Ionic Conductivity of Li₇P₃S_{11-z} Glass-Ceramic Electrolytes, *J. Non-Cryst. Solids*, 査読有, Vol. 356, 2010, pp. 2670-2673.

[学会発表] (計 92 件)

1. 林 晃敏, Development of All-Solid-State Lithium Batteries with Sulfide Solid Electrolytes, International Battery Association Meeting (IBA2013) (キーノート講演), 2013 年 3 月 11 日, スペイン, バルセロナ.
2. 山内章裕, 作田 敦, 林 晃敏, 北村尚斗, 井手本康, 辰巳砂昌弘, 高リチウムイオン伝導性 Li₂S-P₂S₅-LiBH₄ 系ガラスセラミックスの作製と評価, 第 38 回固体イオニクス討論会, 2012 年 12 月 3 日, 京都.

3. 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, Development of Sulfide Glass Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRIME2012) (招待講演), 2012年10月7日, アメリカ合衆国, ハワイ.
 4. 辰巳砂昌弘, All-Solid-State Batteries Using Sulfide Glass-Ceramic Electrolytes, 6th KIFEE International Symposium on Environment, Energy and Materials (招待講演), 2012年9月9日, ノルウェー, トロントハイム.
 5. 山内章裕, 作田 敦, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, Preparation and Ionic Conductivities of $(100-x)(0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5) \cdot x\text{LiBH}_4$ Glass Electrolytes, 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB2012), 2012年6月17日, 韓国, 済州.
 6. 辰巳砂昌弘, 無機固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池, 日本化学会第92春季年会(特別講演), 2012年3月25日, 横浜.
 7. 山内章裕, 作田 敦, 林 晃敏, 辰巳砂昌弘, ガラス電解質 $(100-x)(0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5) \cdot x\text{LiBH}_4$ の作製とそのイオン伝導度, 電気化学会第79回大会, 2012年3月29日, 浜松.
 8. 辰巳砂昌弘, 林 晃敏, Superionic Glasses and Glass-Ceramics for All-Solid-State Batteries, 18th International Conference on Solid State Ionics (SSI-18) (招待講演), 2011年7月3日, ポーランド, ワルシャワ.
 9. 林 晃敏, 村松弘将, 大友崇督, 濱 重規, 辰巳砂昌弘, Stability in Air and Structure Change of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Based Solid Electrolytes for All-Solid-State Rechargeable Lithium Batteries, 18th International Conference on Solid State Ionics (SSI-18) (招待講演), 2011年7月3日, ポーランド, ワルシャワ.
 10. 村松弘将, 林 晃敏, 大友崇督, 濱 重規, 辰巳砂昌弘, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスをベースとする固体電解質の大気安定性評価, 第36回固体イオニクス討論会, 2010年11月24日, 仙台.
 11. 南 圭一, 林 晃敏, 氏家 諭, Seth Barmano, Steve W. Martin, 辰巳砂昌弘, 異種元素置換した $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 固体電解質の特性と構造, 第35回固体イオニクス討論会, 2009年12月7日, 大阪.
 12. 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4日, オーストラリア, ウィーン.
 13. 村松弘将, 南 圭一, 林 晃敏, 濱 重規, 辰巳砂昌弘, 大気中における $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 系固体電解質の構造変化, 2009年電気化学秋季大会, 2009年9月10日, 東京.
 14. 林 晃敏, 南 圭一, 氏家 諭, 辰巳砂昌弘, Preparation and Ionic Conductivity of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11-z}$ Glass-Ceramic Electrolytes, International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids (PNCS XII), 2009年9月6日, ブラジル, イグアス.
 15. 南 圭一, 林 晃敏, 氏家 諭, 辰巳砂昌弘, Electrical and Electrochemical Properties of Glass-Ceramic Electrolytes in the Systems $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{S}_3$ and $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$, 17th International Conference on Solid State Ionics (SSI-17), 2009年6月28日, カナダ, トロント.
- [図書] (計11件)
1. 辰巳砂昌弘, 長尾元寛, 林 晃敏, シーエムシー出版, レアメタルフリー二次電池の最新技術動向, 2013, 115-124.
 2. 辰巳砂昌弘, 林 晃敏, シーエムシー出版, 粉体技術と次世代電池開発, 2011, 263-273.
 3. 辰巳砂昌弘, 林 晃敏, シーエムシー出版, 全固体電池開発の最前線, 2011, 19-25.
- [産業財産権]
- 出願状況 (計3件)
- 名称: 硫化物固体電解質
 発明者: 辰巳砂昌弘 他4名
 権利者: 大阪府立大学 他1名
 種類: 特許公開
 番号: 2011-57500
 出願年月日: 2009年9月9日
 国内外の別: 国内
- 取得状況 (計0件)
- [その他]
- ホームページ等
<http://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka2/>
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