

# メカノケミカル法を用いた全固体電池材料の創製

# Preparation of Materials for All-Solid-State Batteries via a Mechanochemical Process

林 晃敏<sup>1</sup>,作田 敦<sup>2</sup>,辰巳砂 昌弘<sup>1</sup> Akitoshi HAYASHI<sup>1</sup>, Atsushi SAKUDA<sup>2</sup>, Masahiro TATSUMISAGO<sup>1</sup>

1大阪府立大学工学研究科 教授

2同 助教

<sup>1</sup> Professor, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, JAPAN <sup>2</sup> Assist. Professor, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, JAPAN

### 抄 録

無機固体電解質を用いる全固体電池は、安全性、信頼性の高い究極の電池形態として広く認識さ れている。この電池を実現するためのキーマテリアルは固体電解質である。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、リチウムイオンもしくはナトリウムイオンを高濃度に含むガ ラスが得られ、高い導電率と優れた成形性を両立したガラス系固体電解質が開発されている。また 本手法では、微粒子状のガラスが直接得られるため、電極 – 電解質間の固体界面を形成しやすいと いう特長がある。またメカノケミカル法を用いて作製したアモルファス正極活物質は、高容量と優 れたサイクル特性を示す。本稿では、メカノケミカル法による硫化物系および酸化物系アモルファ スペースの固体電解質および正極活物質の最近の開発状況について述べる。

### ABSTRACT

All-solid-state rechargeable batteries with inorganic solid electrolytes have a big advantage of high safe and reliability. A key material for realizing solid-state batteries is a solid electrolyte with high conductivity and favorable formability. Glass-based Li<sup>+</sup> or Na<sup>+</sup> ion conductors were prepared via a mechanochemical process using a planetary ball mill apparatus. Prepared glass particles are useful for forming good electrode-electrolyte contacts. Amorphous positive electrode active materials were also prepared via mechanochemistry, and they showed a high capacity and good cyclability. In this study, recent development of amorphous solid electrolytes and positive electrodes of sulfides and oxides is reported.

### 1 はじめに

近年リチウムイオン電池は、小型携帯機器の電源 としてだけでなく、電気自動車の駆動電源や太陽光 発電により得られた電力を効率的に利用するための 定置用電源としての用途が拡大しつつある。電池の 大型化についての需要が高まるにつれて,安全性が 高く,高エネルギー密度を有する二次電池の開発が 求められている。有機電解液に代えて難燃性の無機 固体電解質を用いる全固体電池は,液漏れや発火等 の危険性がない安全性,信頼性の高い電池形態とし て認識されている<sup>1)</sup>。この電池を実現するためのキー



マテリアルは固体電解質である。固体電解質が備え るべき特性としては、まずイオン伝導度が高いこと が挙げられる。これまでに固体電解質としては、硫 化物系と酸化物系の材料が広く研究されてきた。近 年ではLi<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>(LGPS)<sup>2)</sup>などの硫化物結晶にお いて, 室温で 10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup> という極めて高い導電率を 示す固体電解質が報告されている。固体電解質中に おいては、可動イオンはリチウムイオンのみである ため、導電率はリチウムイオン伝導度そのものとな る。一方、実用化されているリチウムイオン電池に 用いられている有機電解液のリチウムイオン輸率は 0.5 以下であるため, 導電率が 10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup> の値を示 していても、 リチウムイオン伝導度は半分以下の値 となる。よって、本質的に固体電解質は液体電解質 と比較して、高いリチウムイオン伝導度を実現可能 である。

無機固体電解質は、結晶とガラス(非晶質)の2 種類に大別できる。ガラス電解質は,リチウムイオ ン濃度を高めさえすれば、高い導電率を得ることが できる。またガラスを適切な温度で熱処理すること によって、高温相などの準安定相を析出させること ができる。これら準安定相はガラスに比べて高い導 電率を示すことが多く、通常の固相反応法では合成 が困難な高イオン伝導性準安定相が、ガラスの結晶 化によって見いだされている<sup>3,4)</sup>。準安定相析出のた めの前駆体としても重要な、リチウムイオン濃度の 高いガラスを作製する上で、メカノケミカル法は有 用である。筆者らの研究グループではこれまでに、 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、実用を展望できる様々なリチウムイオンお よびナトリウムイオン伝導性ガラスを開発してき た<sup>4,5)</sup>。メカノケミカル法では、微粉末状のガラスが 直接得られるため、電極活物質粒子と混合することに よって、電極-電解質間の固体界面を形成させやすい という特長がある。またメカノケミカル法を用いて, 電極活物質の創製にも取り組んでいる。これまで に,新規なアモルファス遷移金属硫化物や酸化物が 得られており、これらを用いた全固体電池が高容量 の二次電池として機能することを見いだしている<sup>4)</sup>。

本稿では、メカノケミカル法によるガラス電解質 の創製について、硫化物系と酸化物系に分けて紹介 する。またメカノケミカル法を用いた新規なアモル ファス正極活物質の開発状況についても述べる。

### 2 メカノケミカル法を用いたガラス系固体電 解質の開発

### 2.1 硫化物電解質

Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>系をはじめとする硫化物系固体電解質 は、室温で10<sup>-4</sup>S cm<sup>-1</sup>以上の比較的高い導電率を 示すため、全固体電池用電解質の有力な候補であ る。一般的に高温での蒸気圧が大きい硫化物系の結 晶やガラスを合成する際には、出発原料を石英アン プルに封入してから加熱処理を行う必要がある。一 方, 遊星型ボールミルを用いたメカノケミカル法で は、常温・常圧下の処理によってLi<sub>x</sub>S-P<sub>x</sub>S<sub>5</sub>系ガラ スが作製可能である<sup>5)</sup>。図1には、ボールミルの処 理条件を変えて作製した Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> ガラスの示差熱分 析(DTA)曲線を示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製のポット(内容積: 45 ml) とボール(10 mm 径×10 個)を用いた場合 と、ZrO, 製のポットとボール(4 mm 径×500 個) を用いた場合で比較した。ZrO<sub>2</sub>ポットを用いて作 製したガラスは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ポットを用いて作製したガ ラスに比べて、ガラス転移や結晶化に対応する熱変 化が明瞭に観測され、溶融急冷法で作製したガラス に類似の DTA 曲線を示した<sup>6</sup>。これは ZrO, ポット を用いて作製したガラスが、より均質性の高いこと に起因していると考えられる。またガラスを得るた めに、材質として Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を用いた場合には 20 時間



図1 メカノケミカル法および溶融急冷法により作製 した Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> ガラスの DTA 曲線



のメカノケミカル処理が必要であるが,材質として ZrO<sub>2</sub>を用いた場合には処理時間が8時間に短縮さ れた。以上の結果から,メカノケミカル処理時のボー ル径や容器の材質を適切に選択することが,ガラス 電解質を作製する上で重要である。また,メカノケ ミカル法を用いて,ナトリウムイオン伝導性を示す Na<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>系ガラスも同様に作製できる<sup>7)</sup>。

これら固体電解質を全固体電池へ適用することを 想定すると、電極活物質との固体界面形成を容易に する,優れた機械的性質を電解質が有していること が望ましい。硫化物系電解質微粒子に対して室温で プレス成形すると、 焼結に近い形で粒界が減少する 「常温加圧焼結」が進行する<sup>8)</sup>。**図2**には、メカノケ ミカル法により作製した Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ガラスおよび Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ガラス粉末に対して, 室温で加圧して得た粉末成形 体の相対密度を示す。どちらのガラスも、プレス圧 力が増加するのに伴って、相対密度が増加する傾向 にある。同じプレス圧力のもとでは、Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>ガラス の方が相対密度は大きくなり、成形圧力 360 MPaの 時の相対密度は、Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ガラスでは 94%、Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ガ ラスでは 90%となった<sup>9</sup>。図中には、その際に得ら れた成形体断面の SEM 像を示している。どちらの ガラスにおいても明瞭な粒界が観察されず、常温加 圧焼結が生じていることがうかがえる。また Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ガラスの方が空隙は少なく、より緻密化することが 明らかになっている。また, Na,PS₄ ガラスを 270°C で結晶化させると、高温相である cubic Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> が析



**図2** Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> および Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ガラスの粉末成形体におけ る相対密度のプレス圧力依存性

**Fig. 2** Molding pressure dependence of relative density for Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> and Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> glasses.

出し,導電率は増大して室温で約 $5 \times 10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>の 値を示す。一方,さらに高温の $420^{\circ}$ C で結晶化さ せると,熱力学的安定相である tetragonal Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> が 生成して,導電率は2桁も低下してしまう<sup>7)</sup>。よっ てガラスを適切な熱処理温度で処理することによっ て,イオン伝導性の高い準安定相の得られる可能性 があり,新規なイオン伝導体の探索手法として期待 されている。

### 2.2 酸化物電解質

酸化物電解質は、硫化物電解質と比較して、大気 安定性に優れることが最大の特長として挙げられ る。酸化物電解質として導電率が高いと報告され ているものは全て結晶であり、ペロブスカイト型  $La_{0.51}Li_{0.34}TiO_{2.94}$ やガーネット型 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ などが ある。これらはいずれも 1000°C 以上の高温で焼結 することによって、室温で  $10^{-4} \sim 10^{-3}$  S cm<sup>-1</sup>の導電 率を達成している<sup>4)</sup>。

高温焼結が不要で、硫化物と同様に室温でのプレ ス成形のみで、電極活物質と良好な固体界面を形成 可能な酸化物電解質として、低融性酸化物の一つ である Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> をベースとするガラスが挙げられる。 Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>は融液を超急冷してもガラスを得ることが困 難であるが、メカノケミカル法を用いることによっ てガラスが得られる<sup>10)</sup>。Li<sub>2</sub>OとB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル比 3:1 の混合粉末に対して、様々な時間メカノケミカル処 理を行った際に得られた試料のラマンスペクトルを 図3に示す。3時間処理の段階で、出発原料由来の バンドに加えて BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>イオンに帰属できる 930 cm<sup>-1</sup> 付近のバンドが観測され、処理時間が長くなるにつ れてこのバンドの強度が増大した。40時間の処理 後の試料中には出発原料由来のバンドはほとんど見 られず, BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>イオンのバンドのみが観測された。 また X 線回折の結果から、試料はハローパターン を示した。よって、メカノケミカル処理によって、 Li<sub>2</sub>O と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が逐次的に反応し、仕込み組成に対応 した Li<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> ガラスが形成されたと考えられる。ま た、Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>にLi<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>やLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を添加して作製した ガラスは、Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>と比較して優れた成形性を有して おり, 室温プレスすることによって作製した粉末成 形体の相対密度は、添加前の71%から最大90%ま で増大した<sup>11)</sup>。33Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>·33Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·33Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (mol%, Li<sub>23</sub>B<sub>03</sub>S<sub>03</sub>C<sub>03</sub>O<sub>33</sub>) ガラスで得られた 90% という相



図3 メカノケミカル処理時間を変化させて得られた Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>のラマンスペクトル

Fig. 3 Raman spectra for the milled Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> samples.

対密度は、先に述べた硫化物ガラス電解質のそれと ほぼ同等である。この酸化物ガラスを 260°C で結晶 化させると、高温相 Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ベースの固溶体結晶と 考えられる準安定相が析出し、導電率が増大した。 得られたガラスセラミックスの成形体は室温で 1.8 ×10<sup>-6</sup> S cm<sup>-1</sup>、100°C 付近で  $1.1 \times 10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>の比較 的高い導電率を示すことがわかっている。

# 3 メカノケミカル法を用いた新規電極活物質の作製と全固体電池への応用

硫黄は理論容量が 1672 mAh g<sup>-1</sup>と非常に大きい ため、魅力的な正極活物質であるが、その絶縁性の ために電極層中の活物質含有量を増加させることは 一般に困難である。一方、TiS<sub>2</sub>に代表される遷移金 属硫化物は、電子伝導性に優れ、層間への可逆なリ チウムイオンおよびナトリウムイオンの挿入脱離が 可能であるため、古くから正極活物質として検討さ れてきた。そこで遷移金属硫化物と硫黄を組み合わ せることにより、容量と電子伝導性を兼ね備えた活 物質の得られることが期待できる。また硫黄のよう に、充放電時に大きな体積変化を伴う活物質につい ては、自由体積を持つアモルファス構造が充放電可 逆性を向上させる上で有効であると考えられる。

そこで硫黄とTiS<sub>2</sub>を出発物質に用い、メカノケミ

カル法を用いてアモルファス TiS<sub>3</sub> (a-TiS<sub>3</sub>) を作製 した。また固相反応により TiS<sub>3</sub> 結晶 (*c*-TiS<sub>3</sub>) を作 製し,全固体電池における電極特性を比較した<sup>12)</sup>。 a-TiS, もしくは c-TiS, を正極活物質に用いた全固体 電池(Li-In/TiS<sub>3</sub>)の初期充放電曲線を図4に示す。 初期放電容量はどちらの電極も TiS,の理論容量に 近い 556 mAh g<sup>-1</sup> を示した。*c*-TiS<sub>3</sub> を用いた電池は 初期に大きな不可逆容量が見られ、充電容量が減少 するのに対して, a-TiS,を用いた電池は可逆な充放 電挙動を示した。またどちらの電池も10サイクル 後においてもほぼ初期充電容量を維持しており、優 れたサイクル特性を示した。10 サイクルの充放電 後の c-TiS, 電極の高分解能 TEM 像から, 部分的に アモルファス領域が観察されており、結晶構造の崩 壊により容量が減少したことが示唆された。一方 a-TiS,は充放電後においてもアモルファス構造を維 持しており、XPS および XAFS の結果からは、電極 反応には主に硫黄のレドックスが関与していること が明らかになっている<sup>13)</sup>。また *a*-TiS<sub>3</sub> 正極と cubic Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 電解質を組み合わせた全固体ナトリウム電池 についても、室温で二次電池として作動することが わかっている14)。

また,硫黄の放電生成物である硫化リチウムは, リチウムイオンを含有する正極活物質として期待さ れている。これを活物質として利用するためには,



**図4** アモルファス TiS<sub>3</sub> および TiS<sub>3</sub> 結晶を正極活物質 に用いた全固体リチウム電池(Li-In/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>/TiS<sub>3</sub>) の初期充放電曲線

Fig. 4 Initial charge-discharge curves for all-solid-state Li-In/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>/TiS<sub>3</sub> cells using amorphous or crystalline TiS<sub>3</sub> positive electrode active material.

微粒子化による拡散距離の短縮化と、電子およびイ オン伝導体との混合が必須となる。これまでの研究 から、Li<sub>2</sub>Sを微粒化したとしても、Li<sub>2</sub>Sの理論容量 (1167 mAh g<sup>-1</sup>) の半分程度しか利用できないことが わかっている。そこで Li<sub>5</sub>Sの利用率の増大を目的と して、Li<sub>s</sub>Sの低いイオン伝導度の改善を試みた<sup>15)</sup>。 Li<sub>2</sub>S へ LiI などのハロゲン化リチウムを添加してメ カノケミカル処理を行うことによって、逆蛍石型の 固溶体が得られ、導電率が増加することがわかっ た。例えば, 80Li<sub>2</sub>S·20LiI (mol%) の粉末成形体は, Li<sub>2</sub>Sのそれと比較して約2桁大きな10<sup>-6</sup>S cm<sup>-1</sup>の室 温導電率を示した。80Li<sub>2</sub>S·20LiI,気相成長炭素繊 維 (VGCF), Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 電解質 (SE) を 50:10:40 の重量 比で混合して正極複合体を得た。図5に、この正 極複合体を用いた全固体電池の充放電サイクル特性 を示す。この電池は、室温下、2C レートで、2000 回の充放電を繰り返しても,容量劣化はみられず, Li<sub>2</sub>S 重量あたり 970 mAh g<sup>-1</sup>の容量を示した。これ はLi<sub>2</sub>Sの利用率 83%に相当する(1C レートでは, 利用率 97%が得られている)。またクーロン効率が ほぼ 100% であることから、充放電に伴って副反応等 が生じず、優れた長期サイクル特性が得られている。 一方, LiCoO, とLi<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の混合物に対してメカノケ ミカル処理を行うことによって,立方晶 LiCoO2 を 一部含む新規なアモルファス酸化物電極活物質が得 られた<sup>16</sup>。作製したアモルファス 80LiCoO<sub>2</sub>·20Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mol%, Li<sub>12</sub>Co<sub>0.8</sub>S<sub>0.2</sub>O<sub>2.4</sub>)のみを正極層に用い, 電解 質層には前節で紹介したLi<sub>2.3</sub>B<sub>0.3</sub>S<sub>0.3</sub>C<sub>0.3</sub>O<sub>3.3</sub>, 負極に



**図5** 80Li<sub>2</sub>S·20LiI-VGCF-SE 複合体を正極に用いた全 固体電池の充放電サイクル特性

**Fig. 5** Charge-discharge cycle performance of an all-solidstate cell using the 80Li<sub>2</sub>S·20LiI-VGCF-SE composite positive electrode.



- 図6 アモルファス 80LiCoO<sub>2</sub>·20Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mol%, Li<sub>1.2</sub>Co<sub>0.8</sub> S<sub>0.2</sub>O<sub>2.4</sub>)のみを正極層に用いた全固体電池の断面 SEM 像
- **Fig. 6** Cross-sectional SEM image for an all-solid-state cell using the amorphous 80LiCoO<sub>2</sub>·20Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> positive electrode.

Li-In 合金を用いて全固体電池を構築した。図6に は全固体電池断面(Ar イオンミリング処理面)の SEM 像を示す。約150  $\mu$ m 厚の緻密な正極層が得ら れており,電解質セパレータ層とも密着した界面接 合が得られている。この電池は100°C,0.13 mA cm<sup>-2</sup> の電流密度で二次電池として作動し,平均放電電位 は約3.5 V vs. Li<sup>+</sup>/Li,初期放電容量は約170 mAh g<sup>-1</sup> であった。層状岩塩型正極の代表であるLiCoO<sub>2</sub> と 低融性のオキソ酸リチウムであるLi<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を組み合わ せて得られたアモルファスLi<sub>1.2</sub>Co<sub>0.8</sub>S<sub>0.2</sub>O<sub>2.4</sub> が,成形 性に優れるだけでなく,電子およびリチウムイオン 伝導性を示す混合伝導体であり,この材料のみを正 極に用いた全固体電池が作動することがわかった。

### 4 おわりに

遊星型ボールミルを用いたメカノケミカル法によ る、非晶質ベースの固体電解質および正極活物質の 開発について、主に筆者の研究グループの研究成果 を中心に述べた。粉砕機構のパラメータが多く複雑 なため、メカノケミカル反応の機構についてはまだ 不明な点が多いのが現状である。一方で、本手法を 用いて、全固体電池用材料として適用可能な、優れ た特性を示す電解質や電極活物質が着実に得られて きている。新規な電池材料の探索に加えて、電極-電解質間および、電解質-電解質間の接触面積増大 を図ることが、全固体電池のパフォーマンスを向上 させる上で重要であり、今後も固体界面構築に適し た粉体技術の発展に期待したい。

### 謝辞

本研究の一部は JST ALCA-SPRING および,文部 科学省の元素戦略拠点形成型プロジェクト (ESICB) の一環として行われたものであり,関係各位に感謝 致します。

### References

- Takada K., Progress and prospective of solid-state lithium batteries, Acta Materialia, 61 (2013) 759–770.
- Kamaya N., Homma K., Yamakawa Y., Hirayama M., Kanno R., Yonemura M., Kamiyama T., Kato Y., Hama S., Kawamoto K., Mitsui A., A lithium superionic conductor, Nature Materials, 10 (2011) 682–686.
- Mizuno F., Hayashi A., Tadanaga K., Tatsumisago M., New, Highly Ion-Conductive Crystals Precipitated from Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> Glasses, Advanced Materials, 17 (2005) 918–921.
- Hayashi A., Sakuda A., Tatsumisago M., Development of Sulfide Solid Electrolytes and Interface Formation Processes for Bulk-Type All-Solid-State Li and Na Batteries, Frontiers in Energy Research, 4 (2016) 25. http://doi: 10.3389/fenrg.2016.00025
- Hayashi A., Hama S., Morimoto H., Tatsumisago M., Minami T., Preparation of Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> Amorphous Solid Electrolytes by Mechanical Milling, Journal of the American Ceramic Society, 84 (2001) 477–479.
- Hayashi A., Minami K., Ujiie S., Tatsumisago M., Preparation and ionic conductivity of Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>-z glass-ceramic electrolytes, Journal of Non-Crystalline Solids, 356 (2010) 2670–2673.
- Hayashi A., Noi K., Sakuda A., Tatsumisago M., Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries, Nature Communications, 3 (2012) 856. http://doi.org/10.1038/ncomms1843
- Sakuda A., Hayashi A., Tatsumisago M., Sulfide Solid Electrolyte with Favorable Mechanical Property for All-Solid-State Lithium Battery, Scientific Reports, 3 (2013) 2261. http://doi.org/10.1038/srep02261
- Nose M., Kato A., Sakuda A., Hayashi A., Tatsumisago M., Evaluation of mechanical properties of Na<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> sulfide glass electrolytes, Journal of Materials Chemistry A, 3 (2015) 22061–22065.
- Hayashi A., Furusawa D., Takahashi Y., Minami K., Tatsumisago M., Structure and properties of lithium

borate glass electrolytes synthesised by a mechanochemical technique, Physics and Chemistry of Glasses— European Journal of Glass Science and Technology Part B, 54 (2013) 109–114.

- Nagao K., Nose M., Kato A., Sakuda A., Hayashi A., Tatsumisago M., Preparation and characterization of glass solid electrolytes in the pseudoternary system Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Solid State Ionics, 308 (2017) 68–76.
- 12) Matsuyama T., Hayashi A., Ozaki T., Mori S., Tatsumisago M., Improved electrochemical performance of amorphous TiS<sub>3</sub> electrodes compared to its crystal for all-solid-state rechargeable lithium batteries, Journal of the Ceramic Society of Japan, 124 (2016) 242–246.
- 13) Matsuyama T., Deguchi M., Mitsuhara K., Ohta T., Mori T., Orikasa Y., Uchimoto Y., Kowada Y., Hayashi A., Tatsumisago M., Structure analyses using X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray absorption near edge structure for amorphous MS<sub>3</sub> (M: Ti, Mo) electrodes in all-solid-state lithium batteries, Journal of Power Sources, 313 (2016) 104–111.
- 14) Tanibata N., Matsuyama T., Hayashi A., Tatsumisago M., All-solid-state sodium batteries using amorphous TiS<sub>3</sub> electrode with high capacity, Journal of Power Sources, 275 (2015) 284–287.
- Hakari T., Hayashi A., Tatsumisago M., Li<sub>2</sub>S-Based Solid Solutions as Positive Electrodes with Full Utilization and Superlong Cycle Life in All-Solid-State Li/ S Batteries, Advanced Sustainable Systems, 1 (2017) 1700017. https://doi.org/10.1002/adsu.201700017
- 16) Nagao K., Hayashi A., Deguchi M., Tsukasaki H., Mori S., Tatsumisago M., Amorphous LiCoO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> active materials: Potential positive electrodes for bulk-type all-oxide solid-state lithium batteries with high energy density, Journal of Power Sources, 348 (2017) 1–8.

### 〈著者紹介〉



## 林 晃敏 Akitoshi HAYASHI

[経歴] 1999 年大阪府立大学大学院工学研究科博士後期課程物質系専攻修了,博士(工学)。 日本学術振興会特別研究員(PD)等を経て,2003 年大阪府立大学大学院工学研究科助手。 助教,准教授を経て 2017 年より教授(現職)。

[専門] 無機材料化学。特にイオン伝導ガラスの開発と全固体電池への応用に関する研 究に取り組んでいる。2006年日本セラミックス協会進歩賞,2007年電池技術委員会賞, 2010年文部科学大臣表彰若手科学者賞等受賞。

〔連絡先〕 hayashi@chem.osakafu-u.ac.jp



### 作田 敦 Atsushi SAKUDA

[経歴] 2011年大阪府立大学大学院工学研究科博士後期課程修了,博士(工学)。2011年 日本学術振興会特別研究員(PD),2012年産業技術総合研究所研究員・主任研究員を経て, 2017年4月より助教(現職)。

**〔専門〕**無機材料化学。2013年日本セラミックス協会 21 世紀記念倉田元治賞等受賞。 **〔連絡先〕** saku@chem.osakafu-u.ac.jp



# 辰巳砂 昌弘 Masahiro TATSUMISAGO

[経歴] 1980年大阪大学大学院工学研究科博士前期課程修了,同年同大学工学部助手, 1984年工学博士 講師,助教授を経て1996年より教授(現職)。 [専門] 無機材料化学・固体イオニクス。2001年日本セラミックス協会学術賞,2002年 日本化学会学術賞等受賞。

〔連絡先〕tatsu@chem.osakafu-u.ac.jp