

# 超イオン伝導ガラス

辰巳砂昌弘・林 晃 敏

## Superionic Glasses

Masahiro TATSUMISAGO and Akitoshi HAYASHI

Synthesis techniques and design of superionic glassy materials were reviewed. Four major approaches for improving ionic conductivity of glasses were demonstrated: (1) increasing of carrier ions, (2) selecting of glassy network with large polarizability such as sulfide anions, (3) utilizing of "mixed anion effect," and (4) precipitating of metastable phases from glasses. On the basis of the precipitation of metastable phases, highly lithium ion conducting  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  glass-ceramic materials were prepared and they exhibited the highest ambient temperature conductivity of  $3.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  in lithium ion conductors reported so far.

**Key words:** superionic glass, solid electrolyte, conductivity, lithium ion, mechanochemical synthesis

ガラスの最大の特徴は、その光学的透明性である。このすぐれた性質を利用して、ディスプレイ用ガラスや光ファイバー、マイクロレンズをはじめとする微小光学素子などのさまざまな光機能性ガラスが実用化されている。その一方で、透明性という武器を使わずに、ガラスが優位性を発揮できる分野がある。その代表的な例が、ガラス中をイオンが高速で伝導する超イオン伝導ガラスである。現在、安全性、信頼性にすぐれた全固体型エネルギーデバイス、特に全固体電池の実現に向けて、さまざまな取り組みが活発化している。これらデバイスを実現するためには、すぐれた固体電解質の開発が必須であるが、その候補として超イオン伝導ガラスが期待されている。

本稿では、まずイオン伝導体としてのガラスのメリットについて述べる。キャリアイオンとしては電池への応用が期待できるリチウムイオンにターゲットを絞り、リチウムイオン伝導ガラスの開発経緯や合成手法を概説し、ガラスのイオン伝導性を向上させるための方策について紹介する。

### 1. イオン伝導体としてのガラスの優位性

光機能性ガラスの代表であるシリカガラスをはじめとし

て、大部分のガラス材料は絶縁体である。例えば、窓ガラスの室温における導電率は  $10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$  程度である。しかしながら、キャリアとなるイオン種をガラス中に多量に含有させることによって、液体電解質に匹敵する導電率を示す超イオン伝導ガラスを作製することができる。ガラス材料は粒界、異方性がなく、成形性や加工性にすぐれ、組成や物性の自由度が高いなどの材料本来のメリットに加えて、イオン伝導に適した特有の開放構造をもつため、固体電解質材料としてすぐれた特徴を兼ね備えている<sup>1)</sup>。実際、同じ組成の結晶に比べて、ガラスのほうが高い導電率を示す例を図1に示す。この図は、 $\text{AgI-Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスおよび結晶の室温における導電率の組成依存性を示している<sup>2)</sup>。AgI系をベースとする結晶化合物は  $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  の比較的高い導電率を有するが、ガラスは結晶に比べてさらに1~2桁高い導電率をもっていることがわかる。ガラスの導電率は  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  以上に達し、これは食塩水に匹敵する値である。また一方、強誘電体結晶、すなわち絶縁体として知られている  $\text{LiNbO}_3$  についても、ガラス化することによって桁違いに高いリチウムイオン伝導性を示すことが報告されている<sup>3)</sup>。このように、ガラス化

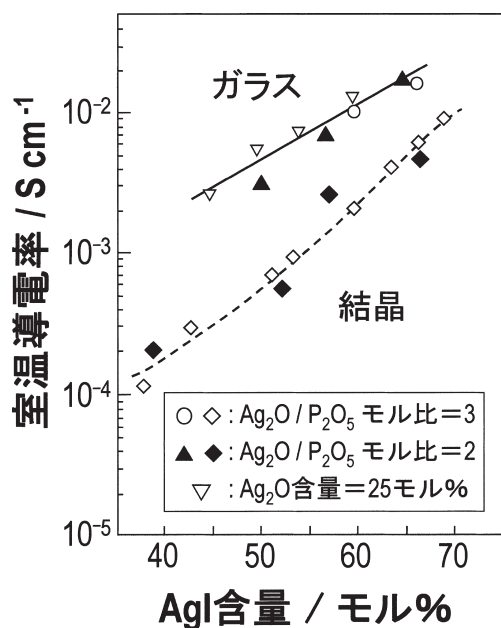


図1 AgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系のガラスと結晶の室温導電率の比較。

によって高いイオン伝導性を発現できることが、ガラスのイオン伝導体としての優位性をもたらしている。

## 2. リチウムイオン伝導性酸化ガラスの開発

これまでに、Ag<sup>+</sup>、Cu<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、F<sup>-</sup>など、さまざまなイオン種の伝導するガラス材料が開発されてきたが、ここでは高エネルギー密度を有する電池への応用という観点から、実用上最も重要と考えられているリチウムイオン伝導ガラスを例として、その研究開発動向について述べる。

一般的にガラスのイオン伝導性を向上させる方法として、ガラス中の伝導キャリア濃度を高めることが挙げられる。これまで、Li<sub>2</sub>Oとさまざまな酸化物を組み合わせた二成分系融液を超急冷することによって、リチウムイオン濃度の高いガラス系が数多く開拓されている。例えばLi<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系では、通常の熔融急冷ではLi<sub>2</sub>O含量が40 mol%程度までしかガラス化しないのに対して、超急冷の場合には約66 mol%までガラス化する<sup>4)</sup>。Li<sub>2</sub>O含量の増加に伴って導電率は高くなり、Li<sub>2</sub>O含量が60 mol%の組成のガラスでは、室温において10<sup>-6</sup> S cm<sup>-1</sup>オーダーの導電率を示す。また、イオン伝導性の高いガラスを設計するうえで重要な手法として、「混合アニオン効果」を利用することが挙げられる。混合アニオン効果とは、2種類のアニオン種を組み合わせることで導電率がもとよりも高くなる現象のことであり、例えば、オルトケイ酸リチウムLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>とオルトホウ酸リチウムLi<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>からなる擬二成分系超急冷ガラスは、組成比1:1(モル比)付近で室温

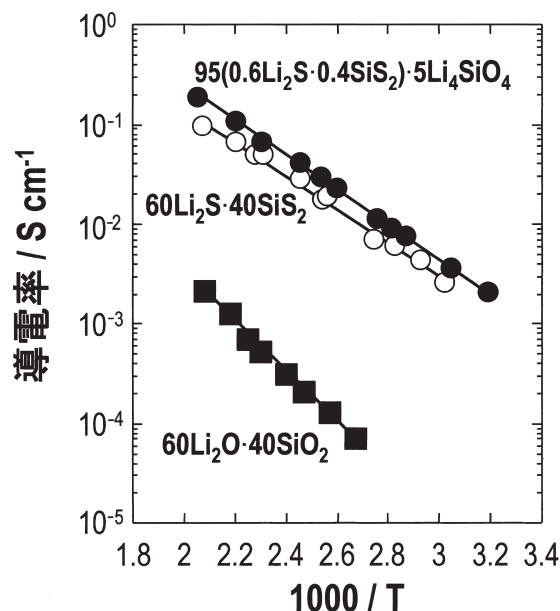


図2 60Li<sub>2</sub>O·40SiO<sub>2</sub>、60Li<sub>2</sub>S·40SiS<sub>2</sub>、95(0.6Li<sub>2</sub>S·0.4SiS<sub>2</sub>)·5Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>ガラスの導電率の温度依存性。

における導電率が最大値を示す<sup>5)</sup>。すべての組成域においてリチウムイオン濃度は一定であることから、導電率の上昇はSiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>アニオンとBO<sub>3</sub><sup>3-</sup>アニオンの混合によってもたらされたと考えられている。このような酸化ガラスを電池の電解質として利用することを目的として、薄膜化による抵抗の低減が検討されてきた。代表例としては、Lipon (lithium phosphorous oxynitride) とよばれるLi-P-O-N系非晶薄膜が挙げられる<sup>6)</sup>。この薄膜の室温での導電率は10<sup>-6</sup> S cm<sup>-1</sup>と低いものの、電気化学的、化学的安定性を有する薄膜電池用固体電解質材料として注目を集めている。

## 3. オキシスルフィドガラスへの展開

酸化系ガラスは、熱的安定性や化学的耐久性にすぐれているものの、室温での導電率は最大でも10<sup>-6</sup> S cm<sup>-1</sup>オーダーと低く、リチウム二次電池の電解質としては不十分である。そこで、酸化イオンをより分極率の大きな硫化物イオンに置き換えたLi<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>系<sup>7)</sup>やLi<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>系<sup>8)</sup>硫化物ガラスが開発された。図2には、Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系、Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>系、Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>系ガラスの導電率の温度依存性を示している。キャリアであるリチウム濃度を固定して、ガラスマトリックスを酸化物から硫化物に変えることで、導電率が約2桁増大し、室温導電率は10<sup>-4</sup> S cm<sup>-1</sup>オーダー後半の高い値を示すことがわかる。また、伝導の活性化エネルギーの減少も確認された。よりいっそうの導電率向上を目的として、硫化物系に分極率の大きなハロゲ

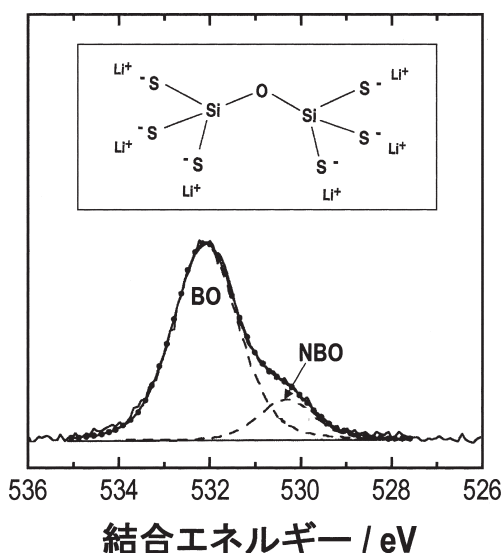


図3 95(0.6Li<sub>2</sub>S·0.4SiS<sub>2</sub>)·5Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> ガラスのO1s-XPS スペクトルとガラス中に存在するおもな構造単位。

ン化リチウムを加えたガラスが作製された<sup>9)</sup>。ハロゲン化リチウムの添加によって導電率は約1桁向上したが、熱的安定性の低下や金属リチウムとの反応性の増大など、電池用電解質としての問題点が指摘された。一方、図2に示すように、硫化物系にオルトケイ酸リチウムなどのオキソ酸リチウムを少量添加した系はベースガラスよりも高い導電率を示した<sup>10,11)</sup>。筆者らは、この酸化物添加に伴う導電率の向上について検討するために、オキシスルフィドガラスの局所構造を調べた。図3には、60Li<sub>2</sub>S·40SiS<sub>2</sub> に5 mol% のLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> を添加したオキシスルフィドガラスのO1s-XPS スペクトルを示す。添加したLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 中の酸素はLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 結晶内ではすべて非架橋酸素(NBO)から構成されているのに対して、オキシスルフィドガラス中の酸素はほぼ架橋酸素(BO)として存在することがわかる。また、S2p-XPS スペクトルからは、酸化物の添加によって非架橋硫黄が増大する傾向にあることから、少量の酸化物添加によって、酸素は優先的に架橋位を、硫黄は非架橋位を占めることが明らかになった<sup>12)</sup>。また、<sup>29</sup>Si MAS-NMR 測定から、ガラス中には硫黄と酸素の両方が配位したケイ素構造単位が確認されており<sup>13)</sup>、XPS と NMR の結果を合わせて考えると、オキシスルフィドガラスの基本骨格は、図中に示すような架橋酸素を有するSi<sub>2</sub>OS<sub>6</sub><sup>6-</sup>ダイマーイオン型構造から構成されていると推定される。酸化物系ガラスのイオン伝導性が低い原因として、非架橋酸素によるリチウムイオンのトラップが考えられるが、オキシスルフィド系ではトラップ能力が弱い架橋酸素として酸素が導入されるため、すぐれたイオン伝導性を示したものと考

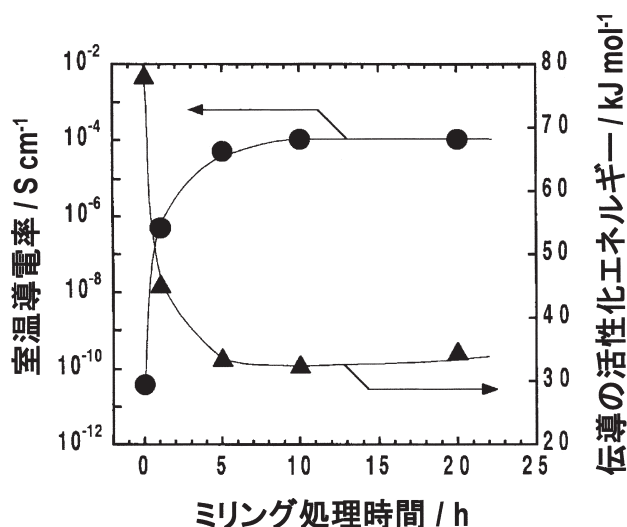


図4 メカノケミカル法により合成した95(0.6Li<sub>2</sub>S·0.4SiS<sub>2</sub>)·5Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 試料の室温導電率と伝導の活性化エネルギー。

えられる。また、このオキシスルフィドガラスは、リチウムイオン輸率が1であることや電気化学的安定性にもすぐれていることが明らかになっており<sup>14)</sup>、全固体リチウム電池の固体電解質として有望な材料のひとつとして位置づけられている。

#### 4. メカノケミカル法によるイオン伝導ガラスの合成

前章で述べた熔融急冷法により得られるオキシスルフィドガラスは、機械的エネルギーで反応を進行させるメカノケミカル法によっても合成できることが、最近筆者らによって報告された<sup>15)</sup>。メカノケミカル法の合成上の特徴として、機械的エネルギーを用いる室温合成であるためプロセス上有利になること、また全固体電池へ応用可能な微粒子状のガラスを直接得ることができるというメリットがある。メカノケミカル法では、出発結晶粉末をアルミナやジルコニアなどのセラミック製のポットにボールとともに投入し、遊星型ボールミル装置を用いてミリング処理を施すことによってガラスを合成する。

図4には、メカノケミカル法を用いて作製した95(0.6Li<sub>2</sub>S·0.4SiS<sub>2</sub>)·5Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> オキシスルフィド試料について、ミリング処理時間に対する室温導電率と伝導の活性化エネルギーをプロットしている。ミリング処理で得られた粉末をペレット成形体にコールドプレスし、これに対して交流インピーダンス測定を行い導電率を決定した。出発物質であるLi<sub>2</sub>S、SiS<sub>2</sub>、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 結晶の混合物(ミリング処理時間0 h)では、室温導電率が10<sup>-11</sup> S cm<sup>-1</sup> オーダーの絶縁体であるが、ミリング処理を行うにつれて導電率は急激に増大し、ミリング処理10時間以降では約10<sup>-4</sup> S cm<sup>-1</sup>

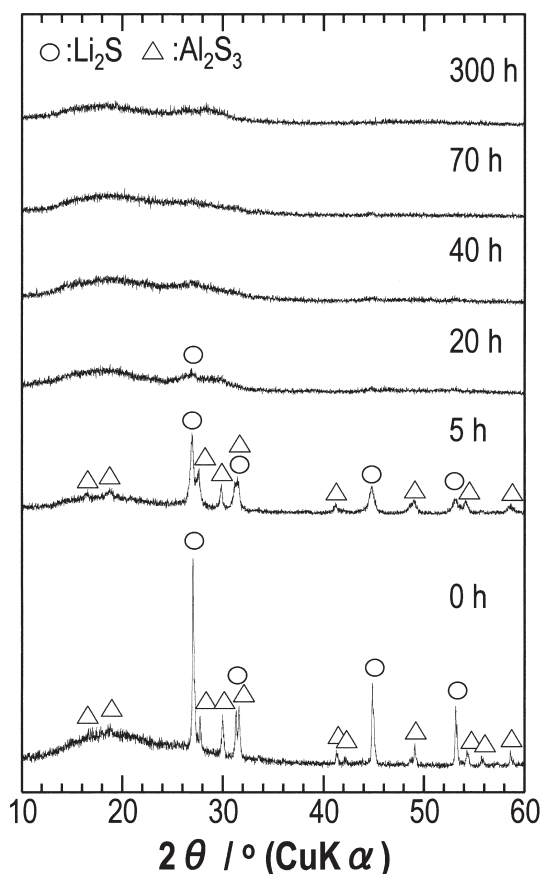


図5 メカノケミカル法により合成した  $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{Al}_2\text{S}_3$  試料の X 線回折パターン。

の一定値を示した。この値は熔融急冷法で合成した同じ組成のオキシスルフィドガラスの粉末成形体とほぼ同じである。一方、伝導の活性化エネルギーは、ミリング処理によって  $78 \text{ kJ mol}^{-1}$  から  $35 \text{ kJ mol}^{-1}$  へ減少した。ミリング処理によって出発物質がガラス化すること、また局所構造解析から、図3に示すような熔融急冷ガラス中に存在するケイ素構造単位が形成されていることが明らかになっている<sup>16)</sup>。以上の結果から、ミリング処理過程において、熔融急冷ガラスと同様の局所構造を有するガラス構造が形成されることによって、イオン伝導性が増大したと考えられる。

また、メカノケミカル法では、出発原料の蒸気圧が高いため熔融急冷による作製が困難な  $\text{Li}_2\text{S}\text{-P}_2\text{S}_5$  系<sup>17)</sup> や、これまでに合成の報告例がない  $\text{Li}_2\text{S}\text{-Al}_2\text{S}_3$  系<sup>18)</sup> についても、ガラス生成が可能である。図5には、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{Al}_2\text{S}_3$  組成の試料に対して、さまざまな時間ミリング処理を行うことにより得られた試料の XRD パターンを示す。遊星型ボールミルの台盤回転数を 230 rpm に固定して、40 時間のミリング処理を行うことによって、出発物質の回折線が消失し、アモルファス化していることがわかる。得られた試料の熱分析の結果から、ガラス転移に伴う吸熱変化が約

$250^\circ\text{C}$  付近に観測され、ミリング処理により得られた材料が確かにガラス状態にあることが確認された。また、この粉末成形体の導電率を求めたところ、室温で  $3.4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  の値を示し、 $\text{Li}_2\text{S}\text{-SiS}_2$  系や  $\text{Li}_2\text{S}\text{-P}_2\text{S}_5$  系と比較して、半桁程度導電率が低いことが明らかになった<sup>18)</sup>。

## 5. 準安定結晶の析出によるイオン伝導性の向上

ごく最近、筆者らは、メカノケミカル法で合成した  $\text{Li}_2\text{S}\text{-P}_2\text{S}_5$  系ガラスを加熱結晶化することによって、もとのガラスに比べて導電率が向上することを報告した<sup>19,20)</sup>。このような現象は  $\text{Li}_2\text{S}\text{-SiS}_2$  系や  $\text{Li}_2\text{S}\text{-Al}_2\text{S}_3$  系ではみられず、これらの系では結晶化に伴って導電率が低下することを確認している。これは第1章で述べたように、ガラスは結晶に比べて導電率が高いという一般則に当てはまる。 $\text{Li}_2\text{S}\text{-P}_2\text{S}_5$  系において導電率が向上したのは、析出してくる結晶化合物の導電率が高いことに起因すると考えられる。

ガラスを加熱結晶化することによって、高いイオン伝導性を示す高温安定相や準安定相が生成することがある。その顕著な例が、 $\text{AgI}$  を多量に含む超イオン伝導ガラスの加熱結晶化による  $\alpha\text{-AgI}$  の室温安定化である<sup>21)</sup>。代表的な超イオン伝導結晶である  $\alpha\text{-AgI}$  は、 $147^\circ\text{C}$  以上の温度領域でのみ安定な高温相であり、それ以下の温度では導電率の低い  $\beta$  相へ転移する。この  $\alpha\text{-AgI}$  がガラスからの結晶化によって  $100^\circ\text{C}$  以下で生成し、室温においても安定に存在することが示された。ガラスは過冷却液体が凍結されたものなので、ガラスを加熱すると液体により近い構造をもつ高温安定相や準安定相が生成しやすいと考えられる。これらガラスから析出する準安定相は、液体中のイオン伝導を反映して、超イオン伝導性を示す可能性が高い。リチウムイオン伝導ガラスの結晶化によって、超イオン伝導性準安定相を析出させることで、より一層の導電率向上が期待できる。以下、このガラスの優位性を利用した固体電解質の開発について述べる。ガラスを結晶化して得られた材料は結晶化ガラス、あるいはガラスセラミックスとよばれる。

図6には、MM法によって合成した  $\text{Li}_2\text{S}\text{-P}_2\text{S}_5$  系ガラス (○) と、それを結晶化して得られたガラスセラミックス (●) の室温における導電率の組成依存性を示す。ガラスの導電率はリチウム含量の増加に伴って高くなる傾向を示し、 $\text{Li}_2\text{S}$  含量が 80 mol% 付近でその値は最大となる。 $\text{Li}_2\text{S}$  含量が 67 mol% の組成を除き、ガラスを結晶化させると導電率は向上するが、その度合いは組成に大きく依存している。特に  $\text{Li}_2\text{S}$  含量 70 および 80 mol% の組成において、高い導電率が得られている。この結果は、ガラスセラミックスの導電率が、析出結晶相の導電率に大きく依存



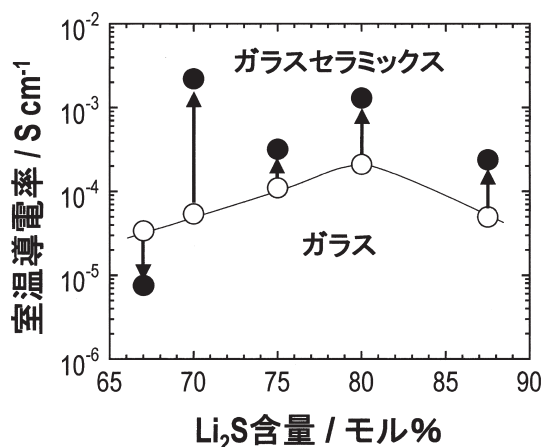


図6 メカノケミカル法により合成した  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  系ガラスと、それを結晶化して得られたガラスセラミックスの室温導電率の組成依存性。

することを意味している。最近、thio-LISICON とよばれる一連の硫化物結晶群の探索がなされ、なかでも  $\text{Li}_4\text{GeS}_4$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$  系 thio-LISICON (Region II) が室温で  $2.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  の高い導電率を示すことが報告されている<sup>22)</sup>。  $\text{Li}_2\text{S}$  含量 80 mol% の組成において、結晶化に伴い導電率が  $1.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  に増大するのは、thio-LISICON (Region II) 類似結晶が生成するためである<sup>19)</sup>。また、この類似結晶は、 $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{P}_2\text{S}_5$  の固相反応では得ることができず、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  系ガラスの結晶化によってのみ生成する準安定相である。  $\text{Li}_2\text{S}$  含量 70 mol% の組成では、さらに高い  $2.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  の導電率が得られている。この組成における析出相については後で述べる。一方、結晶化によって導電率が低下した  $\text{Li}_2\text{S}$  含量 67 mol% の組成では、熱力学的安定相である  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$  結晶が析出していた。

次に、すぐれた伝導性を示した  $\text{Li}_2\text{S}$  含量 70 mol% 組成のガラス、ガラスセラミックス、および固相反応法により作製した結晶化合物の導電率の温度依存性を図7に示す。  $240^\circ\text{C}$  で加熱結晶化させて得られたガラスセラミックスの導電率 (●) は、  $25 \sim 240^\circ\text{C}$  の測定温度領域でガラス (○) より高い値を示した。さらに昇降温を繰り返しても (◇, ◆), 初回の冷却過程 (●) と同様の温度依存性を示し、室温の導電率はほぼ同じ値を示した。また、伝導の活性化エネルギーはガラスでは  $38 \text{ kJ mol}^{-1}$  であったのに対し、ガラスセラミックスでは  $18 \text{ kJ mol}^{-1}$  となり、現在報告されているリチウムイオン伝導体の中で最も小さい値を示した<sup>20)</sup>。一方で、固相反応により得られた試料の導電率 (▼) は室温で  $2.6 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$  であり、活性化エネルギーは  $55 \text{ kJ mol}^{-1}$  であった。

図8には、導電率測定後の試料のX線回折パターンを示す。ガラスセラミックスのX線回折パターンは、固相

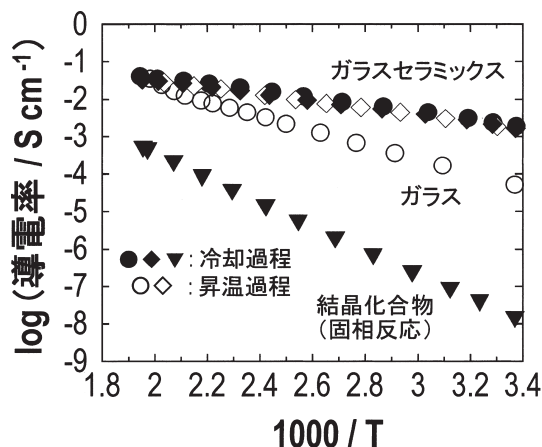


図7  $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$  組成のガラス、ガラスセラミックスおよび、固相反応により合成した結晶化合物の導電率の温度依存性。

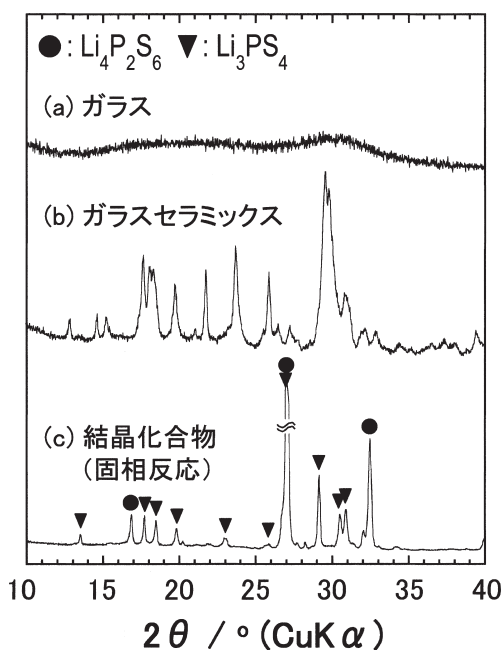


図8  $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$  組成のガラス、ガラスセラミックスおよび、固相反応により合成した結晶化合物のX線回折パターン。

反応により生成した  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  および  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$  結晶のパターンや一連の thio-LISICON 結晶のパターンとも異なっており、ガラスセラミックス中にはこれまでに報告例のない新規な結晶の生成が確認された。この新規結晶相の回折パターンはガラスを  $360^\circ\text{C}$  以上に加熱すると消失することから、この結晶相はガラスからのみ析出する準安定相であると考えられる。ガラスセラミックスにおける高い導電率と低い活性化エネルギーは、ガラスの加熱結晶化によって生成するこの準安定結晶がもたらしたと考えられる。これに対して、熱力学的安定相である  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  および  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$  結晶からなる固相反応生成物は低い導電率を示したと考えら

れる。現時点において、その超イオン伝導性準安定相の結晶構造は定かでないが、ラマンスペクトルから  $P_2S_7^{4-}$  骨格を基本構造としてもつことが示唆されている<sup>20)</sup>。今後、ガラスの熱処理条件を制御することで、よりいっそう高い導電率を示すガラスセラミックスの得られる可能性がある。現段階では、360°Cの熱処理によって、 $3.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の導電率と  $12 \text{ kJ mol}^{-1}$ の活性化エネルギーを示すガラスセラミックスが得られている<sup>23)</sup>。

超イオン伝導性を示すガラスとして、リチウムイオン伝導ガラスをおもに取り上げ、ガラスの合成手法やイオン伝導性向上のための試みについて概説した。本稿で述べたように、ガラス材料は、硫化物アニオンなどの分極率の大きなイオンを多く用い、キャリアイオンの濃度を極端に高くすることによって、ほとんど例外なく高いイオン伝導性を示す。また、ガラスネットワークの観点からは、2種類のアニオン種を混合させることによって導電率が向上する、「混合アニオン効果」の利用も有用である。さらに、これまでは、ガラスを結晶化させると導電率が低下することが一般的であったが、ガラスの熱処理条件を制御し、超イオン伝導性を示す準安定相を析出させることによって、イオン伝導性を高めることが可能であることを示した。イオン伝導に有利な特有の開放構造を有することや、熱処理によって液体構造に近い準安定超イオン伝導結晶が析出しやすいなどのガラスの優位性を利用して、今後よりいっそうすぐれた固体電解質の開発が望まれる。また、ガラス固体電解質の特性向上によって、全固体電池をはじめとする新規な固体型デバイスの誕生が期待される。

## 文 献

- 南 努：ガラスへの誘い（産業図書，1993）pp. 117-130.
- T. Minami, Y. Takuma and M. Tanaka: "Superionic conducting glasses: Glass formation and ionic conductivity in the  $\text{AgI-Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  system," J. Electrochem. Soc., **124** (1977) 1659-1662.
- A. M. Glass, K. Nassau and T. J. Negran: "Ionic conductivity of quenched alkali niobate and tantalite glasses," J. Appl. Phys., **49** (1978) 4808-4811.
- M. Tatsumisago, T. Minami and M. Tanaka: "Rapid quenching technique using thermal-image furnace for glass preparation," J. Am. Ceram. Soc., **64** (1981) C-97-98.
- M. Tatsumisago and T. Minami: "Lithium ion conducting glasses prepared by rapid quenching," Mater. Chem. Phys., **18** (1987) 1-17.
- X. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison and F. A. Hart: "A stable thin-film lithium electrolyte: Lithium phosphorus oxynitride," J. Electrochem. Soc., **144** (1997) 524-532.
- R. Mercier, J. P. Malugani, B. Fahys and G. Robert: "Superionic conduction in  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI-glasses}$ ," Solid State Ionics, **5** (1981) 663-666.
- A. Pradel and M. Ribes: "Lithium chalcogenide conductive glasses," Mater. Chem. Phys., **23** (1989) 121-142.
- J. H. Kennedy: "Ionically conductive glasses based on  $\text{SiS}_2$ ," Mater. Chem. Phys., **23** (1989) 29-50.
- M. Tatsumisago, K. Hirai, T. Minami, K. Takada and S. Kondo: "Superionic conduction in rapidly quenched  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$  glasses," J. Ceram. Soc. Jpn., **101** (1993) 1315-1317.
- K. Takada, N. Aotani, K. Iwamoto and S. Kondo: "Solid state lithium battery with oxysulfide glass," Solid State Ionics, **86-88** (1996) 877-882.
- A. Hayashi, M. Tatsumisago, T. Minami and Y. Miura: "X-ray photoelectron spectroscopy of  $(100-x)$   $(0.6\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.4\text{SiS}_2) \cdot x\text{Li}_4\text{SiO}_4$  oxysulfide glasses," Phys. Chem. Glasses, **39** (1998) 145-150.
- T. Minami, A. Hayashi and M. Tatsumisago: "Preparation and characterization of lithium ion-conducting oxysulfide glasses," Solid State Ionics, **136-137** (2000) 1015-1023.
- A. Hayashi, M. Tatsumisago and T. Minami: "Electrochemical properties for the lithium ion conductive  $(100-x)$   $(0.6\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.4\text{SiS}_2) \cdot x\text{Li}_4\text{SiO}_4$  oxysulfide glasses," J. Electrochem. Soc., **146** (1999) 3472-3475.
- H. Morimoto, H. Yamashita, M. Tatsumisago and T. Minami: "Mechanochemical synthesis of the high lithium ion conductive amorphous materials in the systems  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$  and  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ ," J. Ceram. Soc. Jpn., **108** (2000) 128-131.
- A. Hayashi, H. Yamashita, M. Tatsumisago and T. Minami: "Characterization of  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_x\text{MO}_y$  ( $M=\text{Si, P, Ge}$ ) amorphous solid electrolytes prepared by melt-quenching and mechanical milling," Solid State Ionics, **148** (2002) 381-389.
- A. Hayashi, S. Hama, M. Morimoto, M. Tatsumisago and T. Minami: "Preparation of  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  amorphous solid electrolytes by mechanical milling," J. Am. Ceram. Soc., **84** (2001) 477-479.
- A. Hayashi, T. Fukuda, S. Hama, H. Yamashita, H. Morimoto, T. Minami and M. Tatsumisago: "Lithium ion conducting glasses and glass-ceramics in the systems  $\text{Li}_2\text{S-M}_x\text{S}_y$  ( $M=\text{Al, Si and P}$ ) prepared by mechanical milling," J. Ceram. Soc. Jpn., **112** (2004) S695-S699.
- A. Hayashi, S. Hama, T. Minami and M. Tatsumisago: "Formation of superionic crystals from mechanically milled  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  glasses," Electrochem. Commun., **5** (2003) 111-114.
- F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago: "New, highly ion-conductive crystals precipitated from  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  glasses," Adv. Mater., **17** (2005) 918-921.
- M. Tatsumisago, T. Saito and T. Minami: "Stabilization of superionic  $\alpha\text{-AgI}$  at room temperature by heating of  $\text{AgI-Ag}_2\text{O-MoO}_3$  glasses," Chem. Lett., No. 8 (2001) 790-791.
- R. Kanno and M. Murayama: "Lithium ionic conductor thio-LISICON, the  $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$  system," J. Electrochem. Soc., **148** (2001) A742-A746.
- F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago: "New lithium ion conducting crystal obtained by crystallization of the  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  glasses," Electrochem. Solid-State Lett., **8** (2005) A603-606.

(2005年11月1日受理)