

硫化物ガラス系電解質を用いた全固体電池の開発と今後の展望

Development and Prospect of all-solid-state Batteries Using Sulfide Glass Electrolytes

辰巳砂 昌弘

Masahiro TATSUMISAGO

大阪府立大学大学院工学研究科

Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

Abstract

Recently, sulfide solid electrolytes with high Li^+ ion conductivities of 10^{-3} - 10^{-2} S cm^{-1} , which are comparable to those of organic liquid electrolytes, have been developed. Sulfide glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ are promising solid electrolytes for all-solid-state lithium cells because of their high conductivity and wide electrochemical window. Sulfide electrolytes have another merit of achieving intimate solid/solid contacts by only cold-press without high-temperature sintering. All-solid-state lithium batteries using sulphide electrolytes are expected as a next-generation battery with high safety and reliability. The possible use of active materials with high capacity such as sulfur positive electrode and lithium negative electrode, which are difficult to use in a liquid electrolyte cell, is another advantage of all-solid-state batteries. Here, characterization of electrochemical performance and reaction mechanism for all-solid-state cells with the combination of sulfide glass-ceramic electrolytes and several kinds of active materials were reported. Several approaches to forming a favourable electrode-electrolyte interface were also demonstrated.

1. はじめに

環境対応車等に用いられるリチウムイオン電池の大型化・高性能化・低コスト化が求められる中で、安全性を如何にして高めるかが大きな課題となっている。無機固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池は、安全性・信頼性に優れた究極の次世代蓄電池として、その開発に大きな期待が寄せられている。

全固体電池では、従来の固体電極／電解液界面ではなく、固体電極／固体電解質の固-固界面を有するため、これまでに構築されてきた固-液界面の電気化学的解析に基づく材料開発指針が必ずしも適用できるとは限らない。また、良好な固-固界面の構築そのものが困難で、全固体電池の実用化に向けて、課題は山積状態にある。しかし、薄膜固体電池で実証されているようにサイクル特性が極めて良好なことから、固-固界面を有する全固体電池のポテンシャルの高さは広く認識されており、無機固体電解質を用いた全固体リチ

ウム二次電池の研究動向には大きな注目が集まっている。

筆者らは、融液超急冷法やメカノケミカル法を用いて、硫化物系リチウムイオン伝導ガラスやガラスセラミックスといった硫化物ガラス系固体電解質材料を開発し、その全固体電池への適用を図ってきた。本稿では、これら硫化物ガラス系固体電解質材料の特長、硫化物系イオン伝導性ガラスセラミックス材料の創製と電池への応用、全固体リチウム二次電池の高出力化および高容量化への取り組み、その将来展望について述べる。

2. 硫化物ガラス系電解質材料

リチウムイオン伝導性を有するガラス系あるいは結晶系無機固体電解質材料は、ポリマー電解質やイオン液体とは異なり、対アニオンが移動しないためリチウ

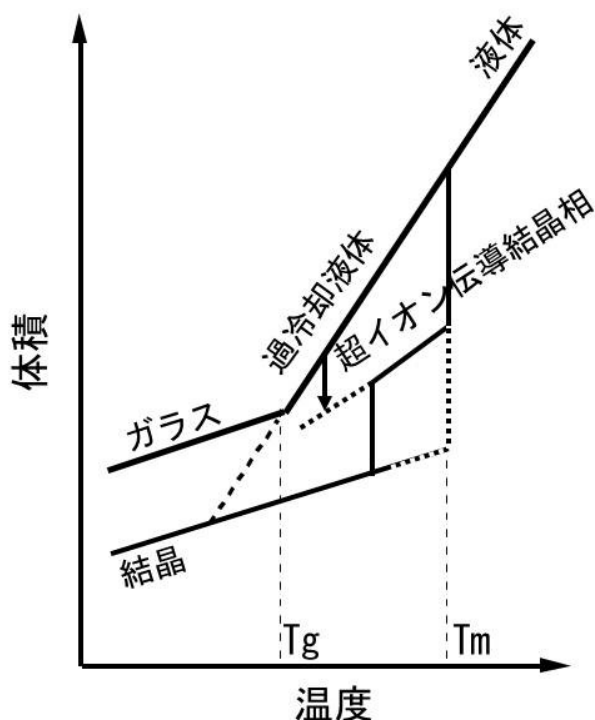


図1 ガラスと結晶における体積と温度の関係

ムイオン輸率が1となるのが大きな特徴である。この点は、副反応を極力抑え効率よくエネルギーを取り出したい電池においては、非常に魅力的である。アニオンが移動しないことも関連して、実質的な電位窓が広がることも結晶、ガラスを問わず無機固体電解質材料のメリットである。

しかし流動性のない無機固体において、その構成粒子であるイオンを高速で伝導させるのは元来容易なことではない。結晶性の材料では、欠陥構造や層状構造、平均構造といった特殊な構造デザインがイオン伝導性を高める上で不可欠である。一方、ガラス材料の場合は、キャリアであるリチウムイオン濃度を高めることが最も重要である。無機固体においては、格子を組む酸化物イオンや硫化物イオンが対アニオンとなるが、分極率のより大きなアニオンがカチオンの伝導には有利である。酸化物系と硫化物系を比較すると、結晶、ガラス、いずれにおいても一般に分極率の大きい硫化物系の方が導電率は高くなる¹⁾。

図1に、固体から液体にかけての物質の状態変化を、体積と温度の関係として示す。ガラスは結晶と比べて体積が大きく、通常の結晶よりも高いイオン伝導性を有する。しかし、平均構造を有する α -AgIのようないわゆる超イオン伝導結晶相の場合はガラスよりも高い導電率を示す。このような超イオン伝導結晶相

の多くは高温安定相であり、通常は温度が下がると導電性の低い低温相に相転移する。しかし液体からは高温相が初晶として析出するので、ガラス転移点 T_g 以上の過冷却液体からも、図1のように初晶として析出する場合が多い。 α -AgIも147°C以上でのみ安定な超イオン伝導結晶相で、数 Scm^{-1} という電解液以上の高い Ag^+ イオン伝導性を示す。このAgIを多量に含むオキシハライドガラスを120°C付近まで加熱することによって α -AgIをガラス中に析出させ、そのまま室温で安定化できることが見出されている²⁾。この材料は、室温での導電率が 10^{-1}Scm^{-1} と極めて高い値を示す。

ガラスを加熱結晶化して得られる材料は、ガラスセラミックスと呼ばれる。ガラスの加熱結晶化によって高温安定相である超イオン伝導結晶が析出しやすいことは、結晶-ガラスからなるガラスセラミック材料の画期的な点で、ガラス系材料最大のメリットといえる。このようなメリットを活かして開発されたのが、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミック電解質である。遊星型ボールミルを用いたメカノケミカル法によって、 Li_2S を70モル%あるいは80モル%含有するこの系のガラスを作製し、ガラス転移温度以上での熱処理によって、室温で 10^{-3}Scm^{-1} を越える導電率のガラスセラミックスが得られる^{3, 4)}。いずれの組成の場合も超イオン伝導結晶の析出によるものである。 Li_2S 含量80モル%の場合、一連のthio-LISICON結晶の中で最も高い導電率を有する Li_4GeS_4 - Li_3PS_4 系結晶(Region II相; $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$)⁵⁾と同じXRDパターンが観測されている。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系における固相反応からはこの相は生成せず、ガラスの加熱を経ることで、超イオン伝導性のthio-LISICON Region II類似結晶が準安定相として生成したと考えられる。一方 Li_2S 含量70モル%の場合、リチウム系では報告例のない $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶が生成する。X線回折データに対するリートベルト解析の結果、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ は三斜晶系(空間群P-1)に分類され、その構造中には $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ と PS_4^{3-} が配列し、それらの間に Li^+ が位置することが明らかになっている⁶⁾。また中性子線回折測定からは、それらの Li^+ イオンが3次元の伝導経路を形成していることが示されている⁷⁾。

$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスの導電率をさらに増大させるため、生成する結晶に対する様々な元素置換や元素添加の試みがなされた⁸⁻¹⁰⁾。前駆体である $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスを多成分化し、その結晶化によ

って析出結晶の構造を修飾する手法である。70Li₂S・30P₂S₅ガラスセラミックスへの元素置換および元素添加に伴う室温導電率の変化を調べた結果、P₂S₅の一部をP₂S₃やP₂O₅で置き換えることによって、導電率が増加した。P₂S₃置換による導電率の増大は、結晶中の硫黄欠損(Li₇P₃S_{11-x})によるものと考えられる。一方、P₂O₅置換による導電率の増大は、置換量の増大に伴ってLi₇P₃S₁₁結晶のXRDパターンがピークシフトしたことから、結晶中に酸素の導入されたLi₇P₃S_{11-y}O_y結晶が生成したことによるものと考えられる。また、GeS₂を添加した場合も導電率が増大したが、これはXRDパターンのピークシフトが見られないことから、Li₇P₃S₁₁の結晶性向上が導電率増大の一因と考えられる。

図2に、これまでに報告されている代表的なリチウムイオン伝導性無機固体電解質の導電率の温度依存性を示す。酸化物結晶の中にも、NASICON型Li_{1.3}A_{10.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃やペロブスカイト型La_{0.51}Li_{0.34}TiO_{2.94}のように室温で10⁻³ Scm⁻¹という高い導電率を示す系が知られている。硫化物結晶としては、先に示したLi₄GeS₄-Li₃PS₄系固溶体をはじめとする thio-LISICON が開発され、中でも Region II の組成にあたるLi_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄は、室温で2.2×10⁻³ S cm⁻¹の高い導電率を示す⁵⁾。一方、ガラス系材料としてはLi₂S-SiS₂にLi₃PO₄等様々なオルトオキシ酸リチウムを添加したオキシスルフィドガラスが10⁻³ S cm⁻¹の導電率を示すが³⁾、Li₂S-P₂S₅系ガラスセラミックスはこれを凌ぐ。70Li₂S・30P₂S₅ガラスセラミックスでは、母ガラスの作製条件や生成結晶の組成の検討によって、室温で5×10⁻³ Scm⁻¹という導電率が得られている⁸⁾。ガラスセラミックスの導電率は析出結晶相の結晶性と材料の

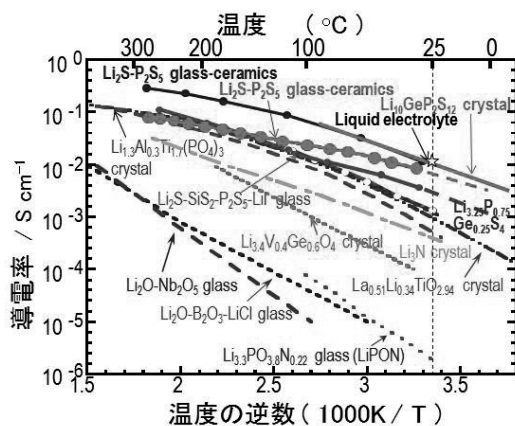


図2 リチウムイオン伝導性固体電解質の導電率の温度依存性

緻密性にも大きく影響される。70Li₂S・30P₂S₅ガラスセラミックスにおいて、結晶化の際の熱処理条件を最適化することによって、室温で10⁻² Scm⁻¹という極めて高い導電率が得られる¹¹⁾。また、結晶材料でも同等の10⁻² Scm⁻¹レベルの導電率を示す新規硫化物固体電解質Li₁₀GeP₂S₁₂が見出されている¹²⁾。これら硫化物結晶やガラスセラミックスのリチウムイオン輸率は1であり、現在用いられている有機電解液のそれが0.5以下であることを考慮すると、Li₇P₃S₁₁ガラスセラミックスのリチウム電池用電解質としてのパフォーマンスは、室温で10⁻² Scm⁻¹の導電率を有する電解液を凌ぐことになる。

硫化物系と酸化物系を比較すると、先に述べたように、導電率の点では硫化物の方が1桁程度高い。しかし、実用電池の固体電解質として適用するに当たっては、両者の間で大きく異なる性質がある。それは機械的特性と大気安定性である。次節で示すように、現状のバルク型全固体電池は微粒子の加圧成型によって作製されており、使用する際にはその粒界抵抗が極めて小さくなければ実用に耐えない。図2で示した酸化物系固体電解質の導電率の値は、そのほとんどが粒界抵抗を含んでいない。例えば、Li_{1.3}A_{10.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃が10⁻⁴ Scm⁻¹オーダーの導電率を示すのは、1000°C以上で加熱した焼結体に対してであって、室温で加圧成型したペレットでは、粒界抵抗のため極めて低い値となる。これに対し、Li₂S-P₂S₅系ガラスセラミックスでは、室温で加圧成型しただけのペレットが10⁻³ Scm⁻¹以上の値を示す。

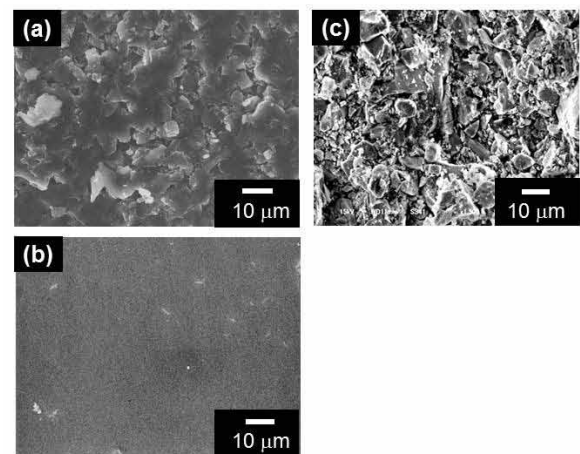


図3 コールドプレス(a)とホットプレス(b)によって得られた80Li₂S・20P₂S₅ (mol%) ガラスおよびコールドプレスLi₇La₃Zr₂O₁₂(c) 結晶粉末成型体断面のSEM像

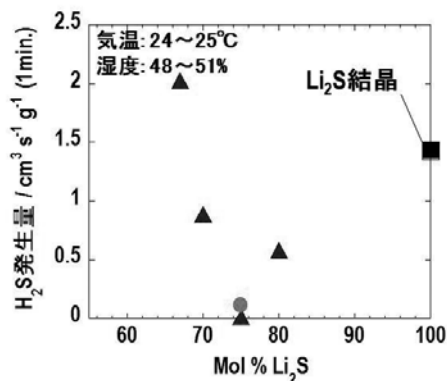


図4 Li₂S-P₂S₅系ガラス (▲) およびガラスセラミックス (●) を大気暴露した際に発生する硫化水素量と組成の関係

図3に、80Li₂S・20P₂S₅ガラスの粉末成型体の断面SEM像を示す。(a)は室温での加圧成型(コールドプレス)によって得られた試料、(b)はガラス転移温度以上である210℃で4時間加圧成型(ホットプレス)することで得られた試料、(c)は比較のための、焼結体では10⁻⁴ Scm⁻¹を示すLi₇La₃Zr₂O₁₂の粉末コールドプレス体である。(a)と(c)を比較すると、明らかに硫化物のコールドプレス体は酸化物と比べて粒界が不明瞭になっている。その粒界も、(b)の200℃程度の低温加熱でほぼ完全に消失している。このように硫化物ガラス系材料は、酸化物系には見られない「常温加圧焼結」と呼ぶことのできる現象が確認されるが、この性質は、固体電解質間および固体電解質-活物質間の粒界抵抗を低減する上で極めて重要である。

一方、酸化物系の方が硫化物系よりも明らかに有利な点として、大気安定性がある。硫化物系ガラスやガラスセラミックスを大気中に放置すると、主に大気中の水分と反応して硫化水素を発生する。そこで硫化物固体電解質材料の大気安定性に関する研究が成された¹³⁾。図4に、Li₂S-P₂S₅系ガラスおよびガラスセラミックスを大気暴露した際に発生するH₂S量とガラス組成の関係を示す。発生するH₂S量は組成依存性が大きく、Li₃PS₄に対応するオルト組成の時に非常に少

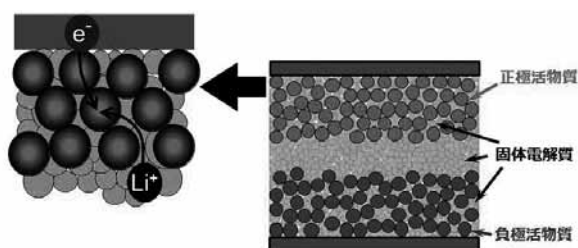


図5 バルク型全固体電池の構成例

ないことがわかる。さらに、硫黄の一部を酸素で置き換えたり、Bi₂O₃等の硫化水素吸着剤を添加して複合体とすることによって、大気安定性により優れた硫化物固体電解質材料が開発されつつある。

3. 硫化物ガラス系電解質を用いた全固体リチウム二次電池

硫化物系ガラスセラミック固体電解質材料を電解質として用いた全固体リチウム二次電池の試作が行われている。電解液を用いる場合には、電極を電解液に浸すだけで活物質と電解質間の良好な界面が形成されるのに対し、固体電解質の場合には電極-電解質の固体界面を積極的に構築する必要がある。バルク型全固体電池の構成の一例を図5に示す。このように、電極部分は電極活物質だけでなく、イオンを供給するための固体電解質(場合によっては電子を供給するための導電剤)をそれぞれ微粒子として配合して複合体電極とすることで全固体電池が構成されている¹⁴⁾。図5のような構成で、80Li₂S・20P₂S₅ガラスセラミックスを固体電解質、インジウムを負極、LiCoO₂結晶を正極活物質、導電剤をアセチレンブラック(AB)として用いた全固体リチウム二次電池の充放電特性を図6に示す。LiCoO₂を正極活物質として用いた全固体電池は、500サイクル目においても十分な放電容量を保持し、100%の可逆な充放電曲線が得られている¹⁵⁾。

硫化物系無機固体電解質材料を用いた全固体電池は極めて良好なサイクル特性を示し、信頼性は高いものの、高い電流密度での充放電が困難であるという問題点が指摘されてきた。しかし近年、LiCoO₂などの正極活物質表面にイオン伝導性の酸化物や硫化物薄膜を

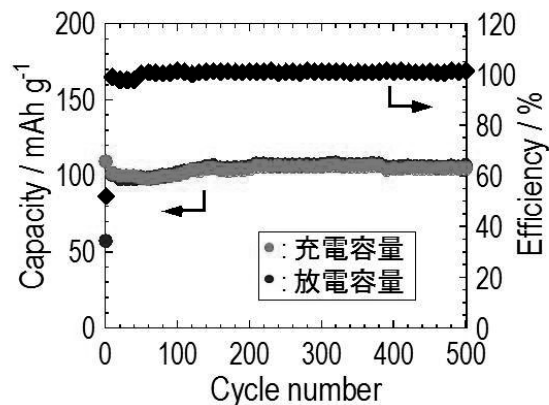


図6 バルク型全固体電池In/80Li₂S・20P₂S₅/LiCoO₂の充放電容量と効率

コーティングすることによって、正極—固体電解質間に存在していた大きな界面抵抗を飛躍的に低減できることが見出された¹⁶⁾。これによって、10 mAcm⁻²を越える大きな電流密度においても、全固体電池を作動させることが可能になった。

電極活物質—固体電解質間の界面抵抗は、全固体電池における最大の課題であり、その低減に向けて様々な取り組みがなされている。図7に、固体—固体界面形成に対する代表的な取り組み例を示す。①は「気相法による電極—電解質界面形成」で、LiCoO₂をはじめとする電極活物質粒子の表面にPLD法を用いて、Li₂S-P₂S₅系硫化物電解質をコーティングすることで良好な界面を得ようとするものである¹⁷⁾。②は「ガラス軟化を利用した界面形成」で、ガラス転移温度以上に加熱することで固体電解質を過冷却液体とし、一旦固—液界面とすることで良好な固—固界面を得るものである¹⁸⁾。③の「電気化学反応による固体電解質の自己形成」では、まずメカノケミカル合成によって

SnS-P₂S₅ガラスを得る。このガラスを負極として電気化学的にリチウムを導入することで、Li₂S-P₂S₅系硫化物電解質マトリックス中にSnナノ粒子が分散した複合体を得ることができる。このSnナノ粒子はイオン伝導パスを備えた負極活物質として可逆な合金化・脱合金化反応にあずかることができる¹⁹⁾。④の「メカノケミカル反応による電極—電解質界面形成」では、③で得たのと同様のナノ複合体を、電気化学的ではなく、メカノケミカル反応で得ようとするものである。ここではまず、Ni₃S₂とLi₃Nの混合物に対してボールミル処理を行うことで、Niナノ粒子がLi₂Sマトリックスに分散した複合体を得ている。この複合体にSを加えボールミル処理することでNiS-Li₂S複合体とし、さらにP₂S₅を加えて処理することで、NiSナノ粒子がLi₂S-P₂S₅マトリックスに高分散した複合体が得られる²⁰⁾。このようなナノ複合体を用いて試作した全固体電池は、通常の電極と電解質の混合物を用いた場合に比べてはるかに大きな放電容量と充放電サイクル特性を有することが確認されている。

ガラス系電解質を用いた全固体電池の高容量正極活物質として最も期待されているのは単体硫黄である。これは、この材料が安価で無毒かつ1600 mAh g⁻¹以上の極端に大きな理論容量を持つ反面、電解液を用いた通常の電池では使用が困難なことによる。硫黄とナノカーボンと硫化物固体電解質をボールミル処理することで新しい高容量電極複合体が作製されている。図8に、全固体リチウム—硫黄電池の室温における充放電曲線を示す²¹⁾。ここでは正極に硫黄とアセチレンブラック、硫化物固体電解質の粉末からなる複合体を用い、電解質には80Li₂S・20P₂S₅ガラスセラミックス、

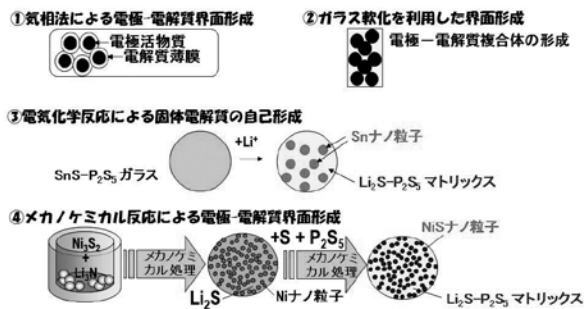


図7 全固体電池構築のための様々な固体界面形成手法と複合化手法

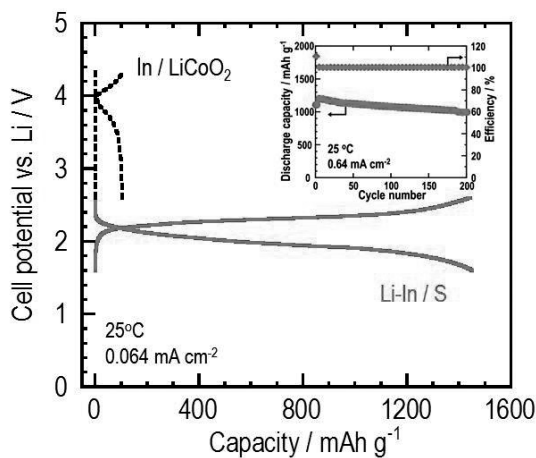


図8 硫黄もしくはLiCoO₂を電極活物質に用いた全固体電池の充放電挙動

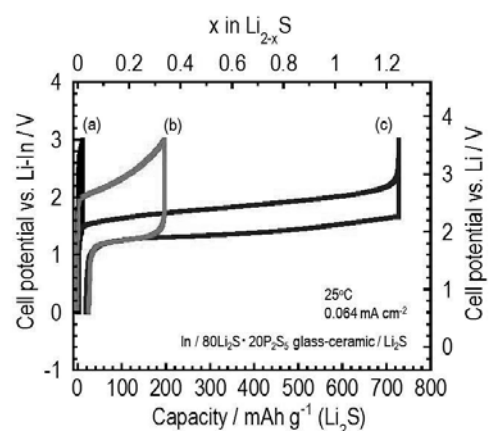


図9 (a)Li₂S+AB+SE複合体、(b)Li₂S-AB+SE複合体と(c)Li₂S-AB-SE複合体を電極に用いた全固体電池の充放電曲線

対極には Li-In 合金を用いている。この電池は約2.2V 付近に充放電プラトーを持ち、良好な充放電可逆性と約1500 mAhg⁻¹の高容量を示した。また、硫黄を用いた電池は、LiCoO₂結晶を用いた電池と比較して、作動電圧は低下するものの容量は約15倍に増加することから、より高エネルギー密度化が期待できる。挿入図には、リチウム—硫黄電池の充放電サイクル特性を示す。0.64 mAcm⁻²の電流密度、200回の充放電後において、全固体電池は1000 mAhg⁻¹を越える高容量を保持し、優れた充放電サイクル特性が示された。

硫黄の放電生成物である硫化リチウムについても、硫黄と同様、ナノカーボンとの複合化が試みられている。電極活物質として硫化リチウム、ナノカーボンとしてアセチレンブラック (AB)、固体電解質として 80Li₂S・20P₂S₅ (mol%) ガラスセラミック (SE) を用いて電極複合体が作製された²²⁾。3通りの方法で作製された電極複合体を作用極として構築した全固体電池の充放電曲線を図9に示す。(a)は硫化リチウム活物質と AB と SE を乳鉢で混合したもの (この電極複合体を Li₂S + AB + SE と表記する)、(b)は硫化リチウム活物質と AB をあらかじめ MM 処理により複合化した後に、SE を添加して乳鉢混合したもの (Li₂S-AB + SE と表記する)、(c)はすべて MM 処理したもの (Li₂S-AB-SE と表記する) を電極として

(a) の Li₂S + AB + SE 複合体を用いた全固体電池

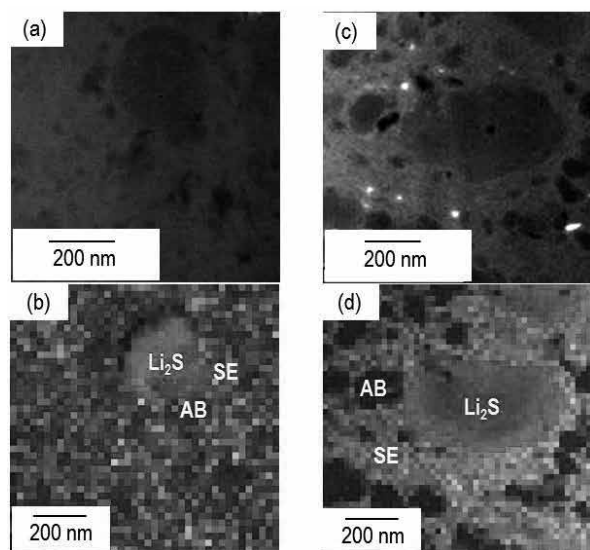


図10 Li₂S-AB-SE 電極の断面における充放電前の (a)STEM 像, (b)EELS マッピングと10サイクルの充放電後の (c)STEM 像, (d)EELS マッピング

は充放電が困難であった。(b) の Li₂S-AB + SE 複合体を用いた全固体電池の充放電容量は約200 mAh g⁻¹まで増大した。また、(c) の SE を加えて MM 処理して得られた Li₂S-AB-SE 複合体を用いた電池では、充放電容量の飛躍的な増加と過電圧の低減が見られた。このように全固体電池 In/Li₂S が硫化リチウムからリチウムを引き抜く充電方向から作動し、700 mAh g⁻¹以上の高容量を示すことが示された。

Li₂S, AB と SE の3者を MM 処理することで得られた電極複合体が最大の充放電容量を示した理由は、得られた複合体の SEM-EDX 分析から明らかになった。Li₂S + AB + SE 電極複合体 (a) では、滑らかな表面を持つ粒径100 μm 以上の Li₂S 粒子が SEM によって観測され、SE や AB と十分に複合化されていないことがわかった。Li₂S-AB + SE 複合体 (b) では、Li₂S と AB が密に接触しているものの、孤立した SE も存在するため、Li₂S に対するリチウムイオン伝導パスが不足していることが示唆された。そして (c) のように、Li₂S, AB, SE の3者をミリング処理することで、電極複合体の粒子径が小さくなり、さらに Li₂S 活物質に対して電子およびリチウムイオン伝導パスが形成されることが、SEM 観察の結果から明らかになった。

Li₂S, AB, SE を全て MM 処理して得られた電極複合体中の電極-電解質固体界面について、充放電前後における Li₂S 電極層の断面 STEM 観察がなされた。また、同時にリチウム、炭素、リン、硫黄の4元素についての EELS 分析がなされた。図10には、充放電前の STEM 像 (a) とその EELS マッピング (b)、10サイクルの充放電後の STEM 像 (c) とその EELS マッピング (d) を示す。充放電前のサンプルでは、電極複合体を MM 処理により作製した後にセルを構築し、電気化学測定を行わずに断面を切り出している。充放電前の STEM 像 (a) から、Li₂S, AB, SE の3者の粒子サイズがサブミクロンオーダーであり、粒子同士が密に接触していること、EELS 分析の結果 (b) から、Li₂S 活物質と AB 粒子が SE マトリックス中で高分散していることが明らかである。充放電前後で比較すると、それぞれの粒子のサイズや分散性に大きな変化は見られず、充放電後においても、良好なコンタクトを保持している。MM 処理による Li₂S-AB-SE 間の良好な固体界面の形成が、バルク型全固体電池 In/Li₂S における高容量サイクル特性をもたらした要因と考えられる。

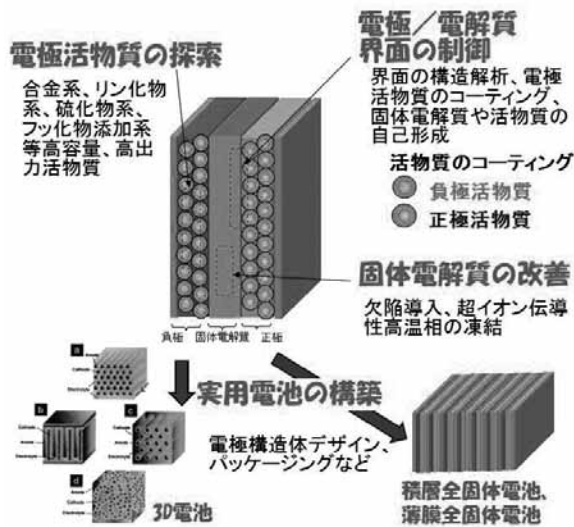


図11 全固体電池の将来展望

活物質の粒子径が電池特性に及ぼす影響については、硫化リチウム活物質の乾式または湿式MM処理による結果を比較することで検討された。100 μm 以上の粒径を有する未処理の硫化リチウム粒子に対しトルエン中湿式MM処理を行うことで、粒子径を3 μm 以下に低下させることができた。未処理の硫化リチウムを用いた全固体電池と比較して、乾式または湿式MM処理を施した硫化リチウム粒子を用いることで、電池の可逆容量が大幅に増加することが明らかになった。このように、硫化リチウムの利用率を向上させる一つの手段として、硫化リチウム電極活物質の粒子サイズを減少させることは有効である。

5. おわりに —今後の展望—

硫化物ガラス系固体電解質材料を用いた全固体リチウム二次電池について述べた。全固体電池においては、活物質 - 固体電解質間で如何に良好な界面を構築できるかがポイントとなる。図11に、全固体電池の今後の展望を示す。このように、電気化学反応に伴う固体界面のキャラクタリゼーションとその制御が、電池の全固体化に対する成否の鍵と考えられる。また、粒子と薄膜のプロセッシングをうまく組み合わせた電極複合体の構築が重要になるものと思われる。さらに、大型全固体電池の実現に向けて、3D電池や多重積層型のバイポーラ電池の検討が活発に行われるものと考えられる。

参考文献

- 1) 辰巳砂昌弘, ニューガラス, 23 (2008) 46.
- 2) M. Tatsumisago, Y. Shinkuma and T. Minami, *Nature*, 354 (1991) 217 ; M. Tatsumisago, T. Saito and T. Minami, *Chem. Lett.*, (2001) 790.
- 3) M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, 175 (2004) 13.
- 4) F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago, *Adv. Mater.*, 17 (2005) 918.
- 5) R. Kanno and M. Murayama, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A742.
- 6) H. Yamane, M. Shibata, Y. Shimane, T. Junke, Y. Seino, S. Adams, K. Minami, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, 178 (2007) 1163.
- 7) Y. Onodera, K. Mori, T. Otomo, A.C. Hannon, S. Kohara, K. Itoh, M. Sugiyama and T. Fukunaga, *J. Phys. Soc. Jpn.*, Suppl.A, 79 (2010) 87.
- 8) A. Hayashi, K. Minami, S. Ujiie and M. Tatsumisago, *J. Non-Cryst. Solids*, 356 (2010) 2670.
- 9) K. Minami, A. Hayashi, S. Ujiie and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, 192 (2011) 122.
- 10) K. Minami, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *J. Non-Cryst. Solids*, 356 (2010) 2666.
- 11) 清野ら, 第36回固体イオニクス討論会講演予稿集, (2010) 116.
- 12) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto and A. Mitsui, *Nat. Mater.*, 10 (2011) 682.
- 13) H. Muramatsu, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, 182 (2011) 116.
- 14) K. Takada, N. Aotani, K. Iwamoto and S. Kondo, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 877.
- 15) M. Tatsumisago and A. Hayashi, *J. Non-Cryst. Solids*, 354 (2008) 1411.
- 16) N. Ohta, K. Takada, L. Zhang, R. Ma, M. Osada and T. Sasaki, *Adv. Mater.*, 18 (2006) 2226 ; A. Sakuda, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 949 ; A. Sakuda, N. Nakamoto, H. Kitaura, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 15247.
- 17) A. Sakuda, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama and

- M. Tatsumisago, *J. Power Sources*, **196** (2011) 6735.
- 18) H. Kitaura, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama and M. Tatsumisago, *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 118.
- 19) A. Hayashi, T. Konishi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **177** (2006) 2737.
- 20) Y. Nishio, H. Kitaura, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *J. Power Sources*, **189** (2009) 629.
- 21) M. Nagao, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *Electrochim. Acta*, **56** (2011) 6055.
- 22) M. Nagao, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 10015.

Captions

- Fig. 1 Volume and temperature relation in glass and crystal
- Fig. 2 Temperature dependence of conductivity for lithium ion conducting solid electrolytes
- Fig. 3 Cross-sectional SEM image for (a) cold-pressed and (b) hot-pressed 80Li₂S · 20P₂S₅ (mol%) glass and (c) cold-pressed Li₇La₃Zr₂O₁₂ crystal
- Fig. 4 Amounts of H₂S generated from pelletized Li₂S-P₂S₅ glasses and glass-ceramics with different Li₂S contents
- Fig. 5 Construction of bulk-type all-solid-state cell.
- Fig. 6 Cycle performance of all-solid-state bulk-type battery In/80Li₂S · 20P₂S₅/LiCoO₂
- Fig. 7 A variety of techniques to form solid electrolyte-electrode interface
- Fig. 8 Charge-discharge curves for all-solid-state batteries using sulfur or LiCoO₂ as active materials
- Fig. 9 Charge-discharge curves for all-solid-state batteries using (a) Li₂S+AB+SE, (b) Li₂S-AB+SE and (c) Li₂S-AB-SE composites as an electrode
- Fig. 10 (a) Cross-sectional HAADF-STEM image and (b) corresponding EELS map for Li₂S-AB-SE composite electrode before cycle. (c) Cross-sectional HAADF-STEM image and (d) corresponding EELS map for Li₂S-AB-SE composite electrode after 10th cycle