

解説

Review

次世代リチウムイオン電池用合金系負極の開発とナノ材料技術

境 哲男*

Development of Alloy-Based Negative Electrodes Prepared by Nano-Designing of Materials for Advanced Lithium Ion Batteries

Tetsuo Sakai

Synopsis

Alloy-based negative electrode materials have much higher specific capacity per weight and per volume than a conventional graphite-based material, but show very short cycle lives due to a large volume change during Li charge-discharge cycles. Tin based nano-composite alloys (Sn/Ag₃Sn) prepared by mechanical alloying method showed significantly improved cycle life because structure and phase changes could occur easily via intermediated ternary phases LiAg₂Sn/Li₂AgSn during charge-discharge process. Tin-based multi-layered plated electrodes (Sn/Cu₆Sn₅/Zn) prepared by electrochemical plating method also showed much improved cycle life. Silicon-based nano-composite films (Si/Ni,Cr,Nb,Fe) were also developed with improved cycle life. Nano-designing of materials would be very important for improving the cycle lives, keeping the high capacity.

1. はじめに

リチウムイオン電池は、ニッケル水素電池に比べて2倍以上の高容量化を実現しているため、携帯電話やノート型PCなどの携帯用情報通信機器に広く利用されている。我が国では、2005年の販売金額が約2900億円（生産量9億個）と、全電池販売の40%を占めるに至っている。世界的には、携帯電話の生産量（2005年で8億台）が急増しており、リチウムイオン電池の世界生産量も13億個（2005年）に達している。この電池は、正極にLiCoO₂、負極に黒鉛材料を用いており、1992年の商品化以来、電池容量は2倍以上に向上しているとはいえ、基本コンセプトに変わりはない。このため、2000年頃から韓国や中国メーカーとの低コスト化競争が激化しており、より高容量で、高付加価値の商品開発を行わないと、国内生産を維持するのが困難となりつつある。

また、携帯電話では、地上デジタル放送の受信など高機能化が進むと消費電力が増大するため、電池の更なる高容量化が求められている。また、電動自転車や電動バイク、電動工具などの高出力用途での利用も広がりつつあり、2008年頃にはハイブリッド自動車（HEV）での実用化も期待されている。

このような中で注目されているのが、従来の黒鉛系負極に比べて飛躍的な高容量化が可能な合金系負極である^{1)~4)}。2005年2月に、ソニーがSnCo系ナノ合金負極を用いた新型リチウムイオン電池を商品化し、30%の高容量化を図ったことで、開発競争が一段と活発化している。高容量化に加えて、充電時間は従来の半分になり、-20℃での放電容量は従来に比べて40%向上するなど、高出力化でも有利になったことが注目されている。

本稿では、筆者らの成果も含めて、最近の開発状況について紹介する。

2006年7月24日受付

* (独) 産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門 電池システム連携研究体長, Ph.D. (Ph.D., Head of Secondary Battery System, Research Institute for Ubiquitous Energy Devices, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST))

2. 合金系負極材料の研究開発の背景

リチウム金属負極は、1960年代から研究開発されたりチウム-硫化鉄溶融塩電池で利用された。この電池はLi金属を負極に、硫化鉄(FeS_2 , FeS)を正極に、 MgO などをセパレータに、溶融塩(LiCl-KCl 系)を電解質に用いて、 $400 \sim 450^\circ\text{C}$ で作動させる。このLi金属負極の腐食性を低減して寿命を改善するために、Liの合金化が検討され、Hugginsらによって溶融塩中におけるLiと各種元素($M = \text{Si, Cd, In, Pb, Ga, Ge, Sn, Al, Bi, Sb}$)との相図や平衡電位などが詳しく調べられた²⁾。その後、有機電解液を用いるリチウム二次電池の研究開発も始まり、Li金属のデンドライト生成を抑制するために、Al, Siなどとの合金化が検討された³⁾。

Fig.1に各種元素のLi化合物の理論電気容量(Liを含む重量当たり)を示す。重量当たりの電気容量で比較すると、 $\text{Bi} < \text{Zn} < \text{Sb} < \text{Al} < \text{Sn} < \text{Si}$ の順に大きくなり、AlやSnでは1000 mAh/g程度、密度の小さいSiでは2000 mAh/g程度の高容量となる。Li吸蔵時の体積当たりではほぼ2000 mAh/cm³程度となり、黒鉛系材料(重量当たり372 mAh/g、体積当たり855 mAh/cc)の3倍以上で、ほぼリチウム金属(3860 mAh/g, 2060 mAh/cc)に匹敵する高容量が期待される。

Fig.2に各元素のリチウム挿入における電位変化を簡略化して示す。Li挿入電位としては、Sbで約0.9 V, Biで約0.8 V, Inで約0.6 V, Snで0.5 V, Alで0.3 V, Siで0.2 V程度となり、黒鉛の0.1 Vに比べると高くなるが、充電末期におけるLi析出のリスクが低減する利点もある。電極材料としては、高容量で、電位が低い方が好ましいため、スズやシリコン系材料が注目されるが、Li吸蔵時の体積

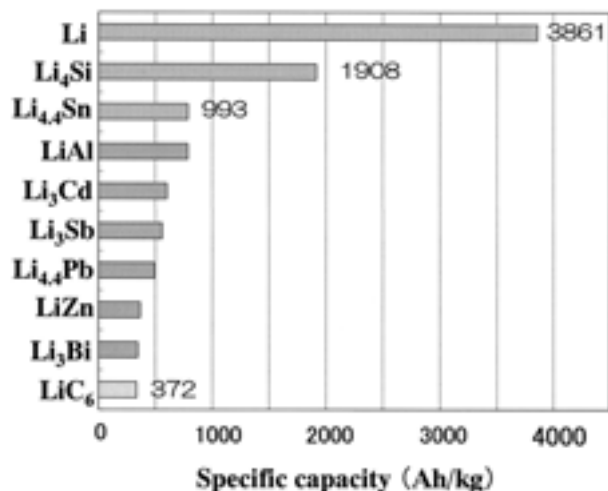


Fig.1. Theoretical capacity of Li-compounds per weight.

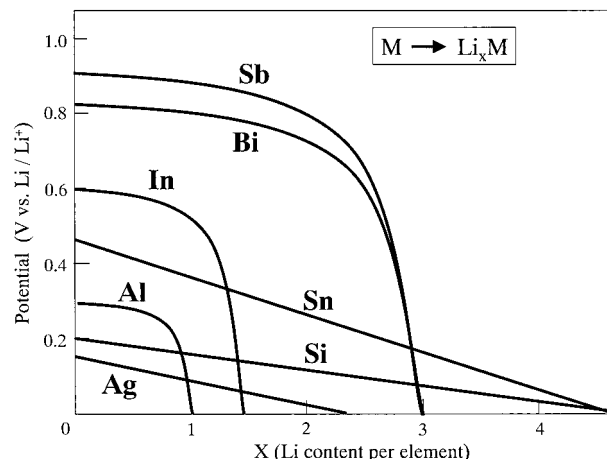


Fig.2. Schematic Li-charging potential curves for various elements.

変化はLiAlでも2倍、 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ や Li_4Si では3.8倍にもなり、数サイクルで微粉化して急激に容量低下する。

Li-Al合金では寿命が短いため、 $\text{Bi}_{50}\text{Pb}_{25}\text{Cd}_{12.5}\text{Sn}_{12.5}$ 組成のウッドメタル合金などが開発されたが、深い充放電では微粉化してサイクル寿命が短いため、1980年代初期に放電深度の浅いメモリーバックアップ用電池として実用化された経緯がある¹⁾。その後、1980年代後半から炭素系材料に重点が移動し、1992年にはリチウムイオン電池として商品化され現在に至っている。

新規負極材料としては、1996年頃、三重大学やNTTにより、従来の黒鉛系材料に比べて2倍程度の高容量化が可能な窒化リチウム系($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$)が提案されたが^{5), 6)}、取り扱いにドライ雰囲気が必要などの難点があり実用化には至らなかった。また、1996年頃、富士写真フイルムは、従来の2倍以上の放電容量と300サイクル以上の長寿命を実現したスズ複合酸化物系負極($\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.4}\text{Al}_{0.4}\text{O}_{3.6}$ など)を発表した⁷⁾。この材料は、初期充電時にスズ酸化物がリチウムと反応してナノサイズの $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 微粒子が生成し、これが $\text{Li}_2\text{O-P-B-Al}$ 系ガラスマトリックス中に分散した状態となるため、充放電に伴う $\text{Sn/Li}_{4.4}\text{Sn}$ の大きな体積変化が緩和できると考えられた。NMRの結果から、Liはイオン状態で存在して、黒鉛系と同様に信頼性の高いイオン電池が実現できると期待された。ただ、充電したリチウムが酸化物の還元消費され、大きな初期不可逆容量が生じる難点があり、実用化には至らなかった。

最近では、ナノテクノロジーを利用して、合金材料のナノ粒子化/複合化技術や薄膜/基材一体化技術などが大きく進展して、実用的な高容量化とサイクル寿命が実現されつつある。この10年間の論文や公開特許については、解説記事にまとめてあるので⁴⁾、参照していただきたい。

3. 合金系材料の分類

合金材料の組成としては、1) アンチモン系では、SbSn, InSb, CoSb₃, Ag₃Sb, Ni₂MnSb など、2) スズ系では、Sn₂Fe, Sn₂Co, V₂Sn₃, CeSn₂, Sn/Cu₆Sn₅, Sn/Ag₃Sn など、3) シリコン系では、Si/C 複合粉末や Si 系薄膜化などが検討されている。電気容量は、Sb 系や Sn 系で 600 ~ 800 mAh/g, Si 系で 1000 ~ 3000 mAh/g 程度となり、黒鉛系に比べて数倍の高容量化が期待できる。ただ、黒鉛の 2 倍以上の高容量 (600 mAh/g 以上) を得ようとする、Li 吸蔵時の大きな体積変化によって微粉化が起るため、ほとんどの合金系で 50 回以下のサイクル寿命となっている。そのような中で、SnCu 系や SnAg 系などでは、Li を可逆的に吸蔵放出できる化合物 (Li₂CuSn や Li₂AgSn など) を中間相に利用することで体積変化を段階的に緩和できるため、比較的長寿命化が可能となっている。

合金負極のサイクル寿命を向上させるために、a) 合金材料の組成制御ばかりでなく、b) 合金材料のナノ構造制御、c) 薄膜化技術による合金/基材一体化、なども利用されている。b) では、合金のナノ粒子化/ナノ複合化によって、Li 吸蔵時の体積変化をナノレベルで緩和して、サイクル寿命の向上を図るものである。ボールミリング法や化学還元法などが検討されている。従来の溶解法と異なり、準安定相の形成やナノ複合化が容易で、広い組成範囲での探索が可能となっている。c) では、化学めっき法やスパッタリング法、蒸着法、ガスデポジション法などを用いて、表面処理した銅箔基材上に直接的に、ナノ構造制御された合金薄膜を形成して一体化するものである。合金と基材との物理的・化学的な結合によって剥離を防止でき、また、バインダーなどの添加材を用いないため、高容量化とサイクル寿命の両立を図ることができる。

合金薄膜の容量を重量当たりで比較すると、Si 系薄膜では 3600 mAh/g 程度、SnAg 系薄膜では 800 mAh/g 程度と大きな差があるように見えるが、Si の密度 2.33 g/cm³, SnAg の密度 8.17 g/cm³ を勘案すると、電極の体積当たりの容量では、Si 薄膜で 8400 mAh/cm³ 程度、SnAg 薄膜で 6500 mAh/cm³ 程度となり、それほど大きな差にはならない。

合金材料は、Fig.3 に示すようにその反応機構から、①初期の Li 挿入によって合金が分相して元にはもどらないもの (タイプ I ; 完全分相型)、② Li 挿入過程で分相するものの Li 放出で元の合金相にもどるもの (タイプ II ; 可逆的分相型)、③ Li 挿入放出過程で Li 吸蔵化合物が可逆的に生成するもの (タイプ III ; Li 吸蔵合金型)、に大きく 3 つに分類できる。

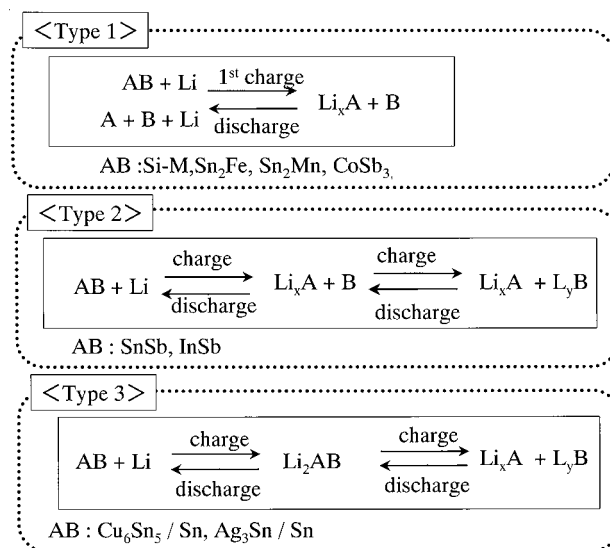


Fig.3. Charge-discharge mechanisms for alloy electrodes.

①タイプ I は、Li 化する元素 A (Si, Sn, Sb など) と Li 化しない元素 B (Mn, Fe, Cu, Co など) からなる合金系である。初期の Li 挿入により、Li 化した A 元素と Li 化していない B 元素に分相してナノレベルで複合化されるが、A 元素の Li 化に伴う体積変化を、B 元素のマトリックスによって緩和することは容易ではない。純元素に比べるとサイクル寿命は向上するが、50 サイクル程度の寿命が限界となっている。

②タイプ II では、A 元素も B 元素も Li 化する元素からなる合金系である。SbSn の場合³⁾、初期の Li 挿入によって、まず 0.9 V 付近で Sb が Li₃Sb を形成して分相し、次に、0.5 V 付近で Sn が Li_{4.4}Sn を形成する。また、1.5 V まで Li 放出すると、元の合金 SbSn まで戻ることができる。Sn から Li_{4.4}Sn への体積変化は 3.7 倍であるが、SbSn と Li₃Sb は同じ構造で体積変化も 1.2 倍程度と少ないことから、サイクル寿命の向上が図れる。

③タイプ III では、A 元素は Sn や Sb などの Li 吸蔵元素、B 元素は Ag や Cu などの Li と容易に置換できる元素からなる合金系である。Li 吸蔵過程において、FCC 型 Li₂AB 化合物 (A=Cu, Ag, B=Sn, Sb) などの Li 吸蔵化合物を経るため体積変化が緩和され、長寿命化が可能となっている⁴⁾。これについては、次節で詳細に述べる。

4. 合金系負極の長寿命化とナノ材料技術

4. 1 スズ系ナノ複合材料

これまで報告されたスズ合金系材料では、Li 吸蔵時の大きな体積変化のため数十サイクル後に急激に容量低下

する。Cu-Sn系では、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Li}_2\text{CuSn}$ の体積変化は1.6倍であり、完全分相($\text{Li}_{4.4}\text{Sn}/\text{Cu}$)に至る体積変化(2.8倍)を段階的に緩和できるので、長寿命化が期待されるが、Cu-Sn系ナノ複合材料において詳細に検討したところ、60サイクル後の維持率で30%程度にまでしか改善できなかった⁸⁾。

産総研と福田金属箔粉工業は、NEDOプロジェクトで、「初期容量600 mAh/g, 300サイクル後の容量維持315 mAh/g, 体積当たりの容量2500 mAh/cc」を目標に、探索研究を実施した。その結果、Fig.4に示すようにSn-Ag系複合材料で目標値を達成できることを見いだした^{9)~15)}。このSn-Ag系材料では、X線構造解析やTEM観察の結果から^{10)~12)}、Fig.5の模式図で示すように、初期には Ag_3Sn 相とSn相が

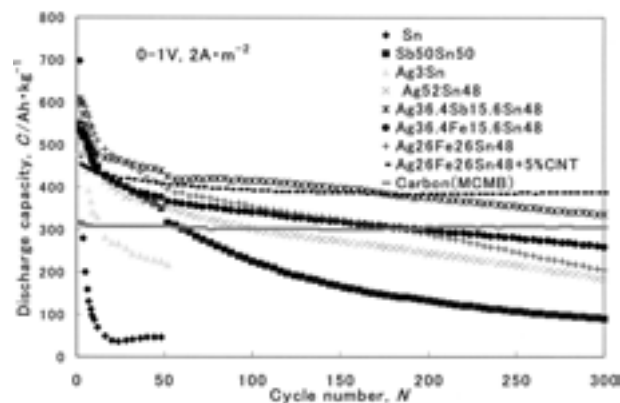


Fig.4. Cycle lives of Ag-Sn based composite alloys.

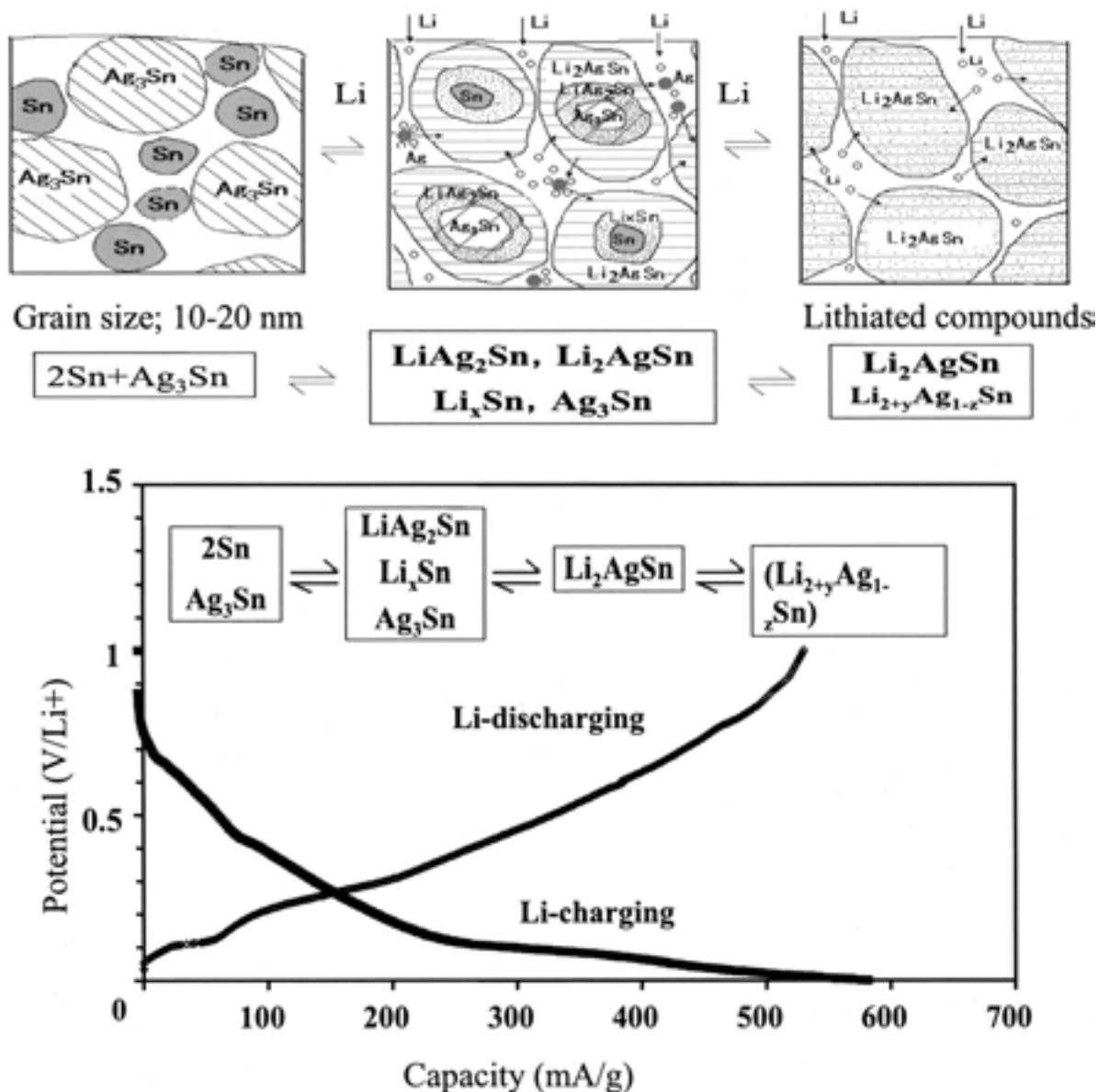


Fig.5. Phase change of Sn-Ag nano-composite during charge-discharge process.

10-20 nm の微結晶としてナノレベルで複合化 ($\text{Ag}_3\text{Sn}/\text{Sn}$) しており、充電時に Li が Ag と置換することで LiAg_2Sn 相/ Li_2AgSn 相が形成され、更なる Li 挿入でアモルファス化から最終的には Li_4Sn 相と LiAg 相まで分相し、逆に、Li 放出過程では元の複合金 ($\text{Ag}_3\text{Sn}/\text{Sn}$) まで可逆的に戻る反応機構が解明できた。 Ag_3Sn 相/ Sn 相がナノレベルで複合化されているため、Li の吸蔵 / 放出に伴い容易に Ag 原子が移動し、結晶構造と相構造がダイナミックに変化することができ、また、 $\text{LiAg}_2\text{Sn}/\text{Li}_2\text{AgSn}$ 中間相を経て体積変化を緩和するため、Sn や Ag 単体はもちろん、 Ag_3Sn 単相合金に比べても大幅に寿命が向上するものと考えられた。銀の一部を Li 不活性な鉄やコバルトなどに代替した Ag-Sn-Fe 系や、SnSb 相と複合化した Ag-Sn-Ab 系などでも、更なる長寿命化を図ることができた¹¹⁾。また、カーボンナノチューブ (CNT) との複合化も、初期不可逆容量は増大するものの長寿命化に有効となっている¹³⁾。中性子線回折の動径分布関数の解析から、 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ や Li_2AgSn 中で、Li はイオン状態と原子状態の両方で存在することが分かった¹⁴⁾。また、放射光の利用により、充放電過程およびサイクルに伴う生成相の変化を精密に構造解析できた¹²⁾。充放電サイクルに伴い、放電されない Li 化合物 ($\text{LiAg}_2\text{Sn}/\text{Li}_2\text{AgSn}$ など) が蓄積して、サイクル劣化や充放電効率の低下を引き起こすことも分かった。

Sn-Ag 系複合材料では、電解液は、黒鉛系材料と同様に、プロピレンカーボネート (PC) 系電解液では充電しにくく、エチレンカーボネート (EC) 系電解液が適していた。また、ペースト式電極では、初期不可逆容量は 20 ~ 30 % あるが、SnAg 薄膜電極では、添加剤を含まないため、粉末ペースト電極に比べて 10 % 程度初期不可逆容量を低減できた¹⁵⁾。また、SnAg 薄膜電極の充放電プロセスにおける XPS 表面解析の結果、放電末期にクラック生成して表面 SEI 被膜が破壊され、残留していた Li_2AgSn や Li_4Sn と電解液が反応して酸化スズが形成される現象が見いだされた。この場合、PC 系電解液では EC 系に比べて、分解反応がより促進され、スズ酸化物の生成量も多いことが分かった。

産総研と太陽鋳工は共同で、微粉化しにくいバナジウムとスズとの合金 V_2Sn_3 を検討した¹⁶⁾。融点が 1500 °C 程度異なる元素同士の合金化は通常の溶解法では困難であるため、酸化物をアルミニウムで還元するテルミット法で V_2Sn_3 合金を作製した。粉末ペースト式電極では、500 mAh/g の初期容量が得られたが、50 サイクル後に電極が膨潤して急激な容量低下が見られた。そこで、スパッタリング法で薄膜化して銅箔と一体化したところ、300 サイクル後で

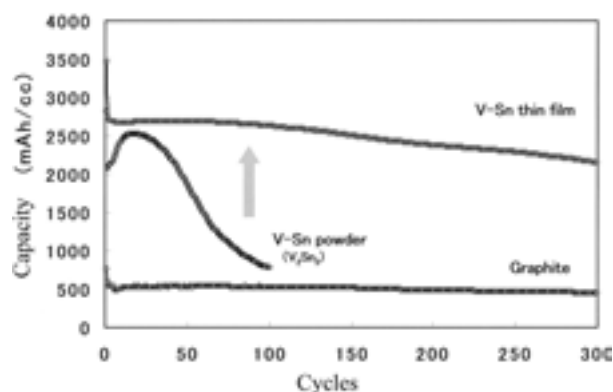


Fig.6. Cycle lives of V-Sn based alloy electrodes.

も 400 mAh/g の容量維持を実現できた (Fig.6)。

鳥取大学の坂口らは、粉末電極では数サイクルしかもたなかった Mg_2Ge 粉末を、ガスデポジション法で銅箔上に直接薄膜化すると、初期容量 600 mAh/g で 200 サイクル後も 80 % 維持できたと報告している¹⁷⁾。また、東芝では、黒鉛材料と同様に、Li の可逆的な挿入が可能な合金 $(\text{La,Ca})_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ を報告しているが、まだ容量が 130 ~ 220 mAh/g (1000 ~ 1500 mAh/cc) 程度と低い¹⁸⁾。

4. 2 スズ複合めっき薄膜

銅箔上に電気めっきして Sn-Cu 電極を作製することが、キャノン¹⁹⁾、産総研と兵庫県工技センター²⁰⁾、三洋電機²¹⁾、などによって検討されたが、30 サイクル以下のサイクル寿命しか実現できなかった。

産総研と大和化成などは、地域コンソーシアム研究開発事業において、合金めっき電極の長寿命化と連続製造技術について検討した。各種の合金めっき (Sn-Ag, Sn-Cu, Sn-Bi, Sn-Zn など) と最適な熱処理条件を検討したところ、Fig.7 に示すように、Sn-Zn めっきの後、200 °C で熱処理した電極で、最も長寿命化できることを見いだした²²⁾。合金めっきそのままでは銅箔との剥離が起こりやすいので、適当な熱処理でスズと銅基材との合金化を図り、銅箔界面には Li 挿入量の少ない Cu_3Sn 相を、その上に Li 挿入量の多い Cu_6Sn_5 相を形成して、さらに、Zn 層を中間層とした多層構造 ($\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Zn}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Zn}/\text{Cu}$ 箔) にすることで、Li 吸蔵時の体積変化が緩和され、サイクル寿命が向上したと考えられた。めっき条件の最適化や多層化によって、200 サイクル後も 200 mAh/g の容量を維持できるようになったので、次に、この Sn-Zn めっきを、銅箔両面に連続的に形成するプロセスを確立した。この合金めっき負極について、捲回して円筒形電池での評価を行ったところ、充放電サイクルに伴いスズが銅箔内部に拡散して基材強度が低下する現象が見られたので、合金と銅箔の間にニッケ

ルなどの中間層を形成するなどの改善を図った²³⁾。

合金めっきの体積変化を緩和するために、パターン化した空隙を設けた Sn-Cu めっき電極も検討された²⁴⁾。また、多孔性のカーボンペーパーを集電体として、これに Sn-Cu 合金めっきをすると、150 サイクル後も容量低下がないことも報告された²⁵⁾。早稲田大学の逢坂らは、 $\text{Sn}_{62}\text{Ni}_{38}$ 合金めっき電極において、150 サイクル後も 600 mAh/g の容量維持を報告している²⁶⁾。

4. 3 シリコン系ナノ構造薄膜

シリコン粉末を用いたペースト系電極では、1 回目の Li 挿入/放出過程で微粉化し、急激に容量低下することが知られている。佐賀大学の芳尾らは、Si 粉末と炭素粉末を複合化して、その表面を CVD 処理で炭素被覆した粉末材料を検討して、放電容量 800 mAh/g、初期充放電効率 80 %、30 サイクル程度の寿命を報告している²⁷⁾。Si/炭素の多孔性材料²⁸⁾、Si/炭素/ TiB_2 , TiN , TiSi_2 などの複合材料なども報告されているが、まだ 50 サイクル以下の寿命となっている。

三洋電機では、スパッタリング法でシリコン薄膜を銅箔上に直接薄膜形成する方法を検討して、2 ~ 3 μm 程度の

薄膜電極において、Si 重量当たり 3990 mAh/g の容量と初期充放電効率 94 %、数十サイクルの寿命を報告している²⁹⁾。Si 薄膜は、表面処理した銅箔基材上にアモルファス状の柱状構造として形成され、これが充放電サイクルに伴う体積変化を緩和するのではないかと考えられた。立教大学の高村らは、真空蒸着法で作製された Si 薄膜を検討して、0.5 μm 程度の薄膜で 200 サイクルの寿命を報告している³⁰⁾。

産総研と福田金属箔粉工業は、特殊な表面処理した銅箔上に、スパッタリング法や電子ビーム蒸着法で各種の Si 複合薄膜を作製して、性能評価を行った³¹⁾。Si 薄膜のナノ構造を高分解能 TEM で観察したところ、Fig.8 に示すように銅箔基材から、直径は 10 nm 程度のアモルファス状のシリコンがデンドライト状に成長しており、成長方向が異なるデンドライトが互いに出会う場所で不連続となり、これが数ミクロン径の柱状構造を形成していることが分かった。単位面積あたりの容量とサイクル寿命の関係を調べると、Fig.9 に示すように、膜厚が薄くなるとサイクル寿命は向上するが、実用的な LiCoO_2 正極 (2 mAh/cm² 以上) と組み合わせるためには、Si 薄膜は 3.5 μm 以上必要となることが分かる。次に、4 mAh/cm² の容量をもつ Si 薄

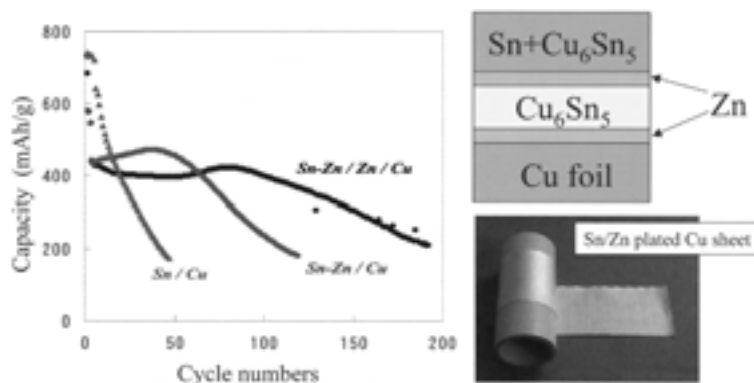


Fig.7. Cycle lives for various Sn-Cu composite plated electrodes.

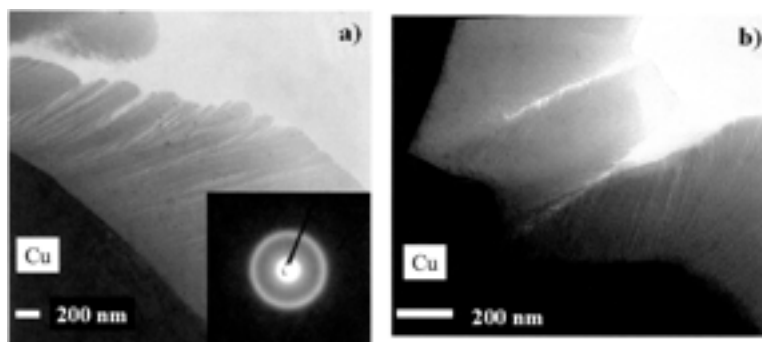


Fig.8. Cross-sectional TEM images and SEAD pattern of the Si thin film on Cu foil.

膜 ($5.5\mu\text{m}$) において, 利用率を 45 % 程度で充放電サイクルしたところ, Fig.10 に示すように 250 サイクル後でも容量の低下はほとんどなく, 柱状組織の劣化もほとんど見られないことが分かった. そこで, 正極規制の LiCoO_2/Si 薄膜 ($3\sim 5\mu\text{m}$) コイン電池を試作したところ, 200 サイクルまで全く容量低下はなく, 良好なサイクル特性が得られた. この Si 薄膜電極の初期不可逆容量は 5 % 程度であり, SnAg 薄膜電極の 20 % に比べてかなり少ない. 充放電プロセスに伴う電極内の元素分布を高周波グロー放電発光分析法で調べたところ, 充電時に 0.6 V 付近で電解液の分解で表面皮膜が形成されるが, 1.5 V まで放電しても表面皮膜が保持されており, 安定な表面皮膜が形成されていることが分かった.

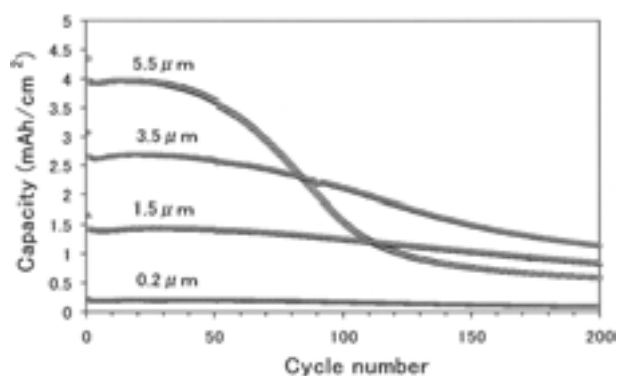


Fig.9. Cycling performance of Si film electrodes with various thicknesses at C/10 rate in 4.2-3.0 V.

利用率 100 % でもサイクル寿命を向上させるために, Si-Cr, Nb, Fe, Ni などとの複合薄膜を検討したところ³²⁾, Fig.11 に示すように体積当たりの初期容量は半分程度に低下するものの, 300 サイクル後でも 2500 mAh/cc 以上の容量が維持できることが分かった. この複合薄膜の TEM 観察によると, Fig.12 に示すようにデンドライト成長方向で, 5 nm 程度の周期で Si/Cr 組成が変調した長周期構造が観察され, 特異なナノ構造が形成されていることが分かった³³⁾. 現在, Si 系複合薄膜における特異なナノ構造と電極特性との関係について検討を進めている.

5. 今後の展望

合金系負極材料は, 従来の黒鉛系材料に比べて飛躍的な高容量化が可能であるが, Li 吸蔵時の大きな体積変化によって微粉化し, サイクル劣化しやすい問題があった. 高

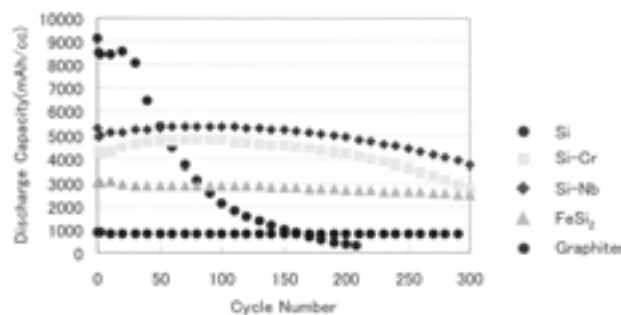


Fig.11. Cycle lives of Si based-composite films.

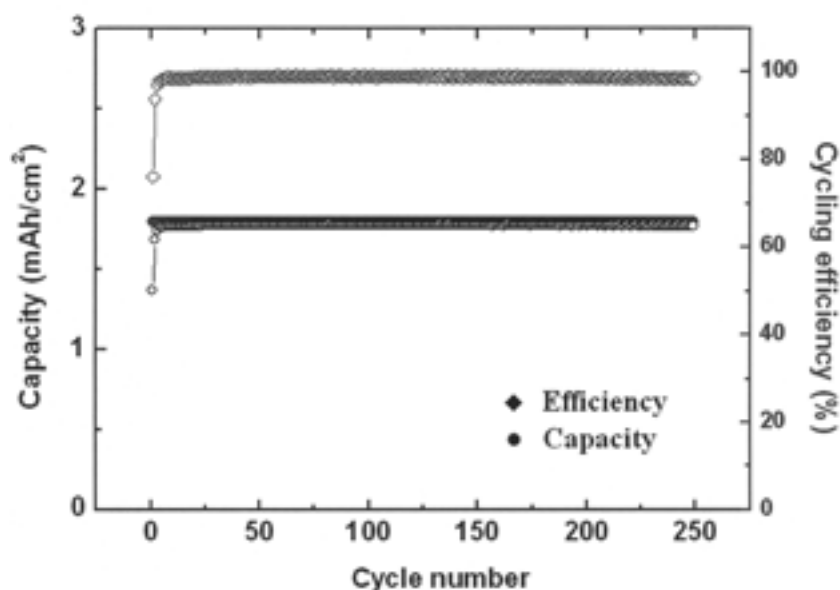


Fig.10. Cycling performances of the Si film electrode ($5.5\mu\text{m}$) at the depth of 45 % and SEM image of surface and cross-section after 250 cycles.

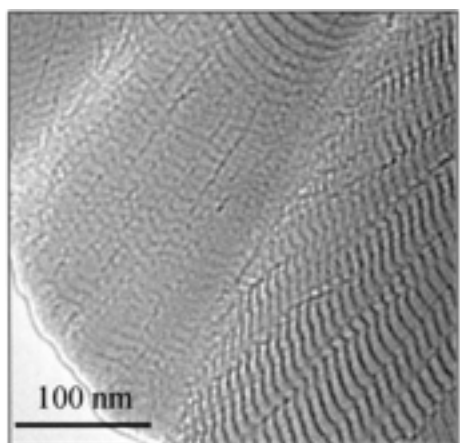


Fig.12. Cross-sectional TEM image of Si-Cr thin film with modulated structure of Si and Cr.

容量化とサイクル寿命の両立は、従来の合金組成や結晶構造の制御だけでは容易でなかったが、ナノ材料技術や薄膜/基材一体化などにより、ある程度解決できる見通しがでてきた。合金系負極材料は、高容量化に加えて、高出力化などの利点もあり、HEV用途での利用も期待される。また、薄膜電極化では、従来の導電助剤やバインダを用いた電極作製プロセスも不要となることから、電池技術の革新をもたらす可能性も大きい。今後の大きな発展が期待される。

なお、筆者らの研究開発で、合金めっき技術については地域コンソーシアム研究開発事業(H14)において、ナノ複合材料および複合薄膜についてはNEDO基盤技術研究促進事業(H13-H16)において実施したものである。関係者各位に深く感謝いたします。

(文 献)

- 1) 電池便覧, 第3版, 電池便覧編集委員会編, 2001, 343.
- 2) (a) R. A. Huggins: Materials for Lithium-Ion Batteries, Kluwer Academic Pub, 2000, 47; (b) J. Power Sources, 81-82 (1999), 13.
- 3) M. Winter, J. O. Besenhard: Electrochimica Acta, 45 (1999), 31.
- 4) (a) 境 哲男: 電池技術, 18 (2006), 82; (b) Electrochemistry, 71 (2003), 723; (c) エビキタスエネルギーの最新技術, 第1章3節, シーエムシー, 2006, 24.
- 5) M. Nishijima, T. Kagohashi, N. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto and S. Kondo: Solid State Ionics, 83 (1996), 1070.
- 6) T. Shodai, S. Okada, S. Tobishima and J. Yamaki: Solid State Ionics, 86-88 (1996), 785.
- 7) Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka: Science, 276 (1997), 1395.
- 8) (a) Y. Xia, T. Sakai, T. Fujieda, M. Wada, H. Yoshinaga: Electrochem. Solid-state Lett., 4 (2001), A9; (b) J. Electrochem. Soc., 148 (2001), A471; (c) 和田 仁, 境 哲男: マテリアルインテグレーション, 15 (2002), 20.
- 9) (a) 和田 仁, 尹 景田, 吉田征治, 石原公司, 棚瀬繁雄, 境 哲男: 日本金属学会誌, 67 (2003), 424; (b) 68 (2004), 46; (c) 粉体および粉末冶金, 50 (2003), 1084.
- 10) (a) J. Yin, M. Wada, S. Yoshida, K. Ishihara, S. Tanase, T. Sakai: J. Electrochem. Soc., 150 (2003), A1129; (b) M. Wada, J. Yin, E. Tanabe, Y. Kitano, S. Tanase, O. Kajita, T. Sakai: Electrochemistry, 71 (2003), 1064.
- 11) (a) J. Yin, M. Wada, S. Tanase, T. Sakai: J. Electrochem. Soc., 151 (2004), A583; (b) 151 (2004), A867.
- 12) (a) E. Rennebro, J. Yin, A. Kitano, M. Wada, S. Tanase, T. Sakai: J. Electrochem. Soc., 151 (2004), A1738; (b) 152 (2005), A152; (c) Solid State Ionics, 176 (2005), 2749.
- 13) J. Yin, M. Wada, Y. Kitano, S. Tanase, O. Kajita, T. Sakai: J. Electrochem. Soc., 152 (2005), A1341.
- 14) 福永俊晴, 伊藤恵司, 森一広, 園部昌史, 和田 仁, 尹 景田, 境 哲男: 日本金属学会講演概要, 132 (2003), 353.
- 15) D.T. Shieh, J. Yin, K. Yamamoto, M. Wada, S. Tanase, T. Sakai: J. Electrochem. Soc., 153 (2006), A106.
- 16) (a) 吉永英雄, 團 政志, 川端章夫, 境 哲男: 日本金属学会誌, 66 (2002), 861; (b) 粉体および粉末冶金, 49 (2002), 37; (c) Electrochemistry, 73 (2005), 897.
- 17) 坂口裕樹, 瀬田晃寛, 江坂享男: 第46回電池討論会講演要旨集, (2005), 486.
- 18) (a) S. Matuno, T. Kono, N. Takami, F. Kawashima, T. Sawa: Electrochem. Solid-State Lett., 8 (2005), A234; (b) 松野真輔, 河野龍興, 高見則雄, 川島史行, 沢 孝雄: 第46回電池討論会講演要旨集, (2005), 482; (c) 高見則雄, 森田朋和, 松野真輔: 電池技術, 18 (2006), 73.
- 19) 浅尾昌也, 小鈴 武, 小林直哉, 小倉孝夫, 川上総一郎: 第43回電池討論会講演要旨集, (2002), 306.
- 20) (a) 園田 司: 電池技術, 14 (2002) 14; (b) 園田 司, 境 哲男: 表面技術, 54 (2003), 492.
- 21) (a) N. Tamura, R. Ohshita, M. Fujimoto, S. Fujitani, M. Kamino, I. Yonezu: J. Power Sources, 107 (2002), 48; (b) N. Tamura, R. Ohshita, M. Fujimoto, M. Kamino, S. Fujitani: J. Electrochem. Soc., 150 (2003), A679.

- 22) (a) L. Wang, S. Kitamura, T. Sonoda, K. Obata, S. Tanase, T. Sakai : J. Electrochem. Soc., **150**(2003), A1346; (b) S. Kitamura, L. Wang, S. Tanase, K. Obata, T. Sakai : Electrochemistry, **71**(2003), 1070; (c) L. Wang, S. Kitamura, K. Obata, S. Tanase, T. Sakai : J. Power Sources, **141**(2005), 286 ; (d) 北村慎悟, 王 連邦, 白澤 香, 上田篤司, 青山茂夫, 小幡恵吾, 棚瀬繁雄, 境 哲男, 第45回電池討論会講演要旨集, (2004), 308.
- 23) 上田篤司, 白澤 香, 青山茂夫, 北村慎悟, 小幡恵吾, 棚瀬繁雄, 境 哲男 : 第45回電池討論会講演要旨集, (2004), 302.
- 24) 杉山 拓, 小島映理, 石澤喜代美, 上田篤司, 白澤 香, 青山茂夫 : 第45回電池討論会講演要旨集, (2004), 300.
- 25) (a) C. Arbizzani, M. Lazzari, M. Mastragostino : J. Electrochem. Soc., **152** (2005), A287; (b) J. Power Sources, **141** (2005), 149.
- 26) (a) H. Mukaibo, T. Momma, M. Mohamedi, T. Osaka: J. Electrochem. Soc., **152**(2005), A560 ; (b) J. Power Sources, **146** (2005), 457.
- 27) (a) M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, N. Dimov, and Z. Ogumi: J. Electrochem. Soc., **149** (2002), A1598; (b) 芳尾真幸, 梅野達夫, 原 陽一郎, 福田憲二 : 電池技術, **14** (2002), 3.
- 28) 山田将之, 夏 永桃, 上田篤司, 青山茂夫 : 第44回電池討論会講演要旨集, (2003), 450.
- 29) (a) 田村宜之 : 電池技術, **16**(2004), 61; (b) 樽井久樹, 藤谷 伸 : まてりあ, **42** (2003), 631; (c) 藤谷 伸, 米津育郎 : 電池技術, **18**(2006), 53.
- 30) (a) S. Ohara, J. Susuki, K. Sekine, T. Takamura : Electrochemistry, **71**(2003), 1126; (b) T. Takamura, S. Ohara, M. Uehara, J. Suzuki, K. Sekine, T. Takamura : J. Power Sources, **129** (2004), 96; (c) **146** (2005), 452; (d) **146** (2005), 441; (e) **146** (2005), 445.
- 31) J. Yin, K. M. Wada, Yamamoto, Y. Kitano, S. Tanase, T. Sakai : J. Electrochem. Soc., **153** (2006), A472.
- 32) 山本浩一, 狭間亜友, 谷川竜一, 八木田吉信, 梶田 治, 和田 仁, 境 哲男, 第45回電池討論会講演要旨集, (2004), 288.
- 33) Y. Kitano, K. Yamamoto, M. Wada, J. Yin, Y. Toda, K. Tanaka, E. Tanabe, M. Komatsu, T. Sakai : Z. Metallkd., **97** (2006), 310.