



電池粉体設計と次世代電池への応用

Designs of Ceramic Powders: Toward Next-Generation Batteries

伊藤 大輔

株式会社村田製作所 デバイスセンター バッテリー開発部 プリンシパルリサーチャー

Daisuke ITO

Principal Researcher, Battery Development Department, Device Center, Murata Manufacturing Co. Ltd., JAPAN

抄 録

従来のリチウムイオン電池 (LIB) の特長を受け継ぐ「Advanced LIB」は、高容量 LIB や急速充電 LIB、さらには高安全性の全固体 LIB のような従来 LIB と異なる設計の次世代電池であり、今後のグローバル社会における必須エネルギーデバイスとしてより広範な応用が期待されている。Advanced LIB の高エネルギー密度化に対して、電気化学物性とそれに紐づく粉体物性は強い相関を持った必須パラメータといえる。特に表面積の大きな微小粒子では様々な表面 / 界面劣化が顕著であり、その表面保護が必要となる。本稿では、Advanced LIB の基礎的な考え方と、それに関わる粉体設計、特に高エネルギー密度化について概説する。さらに、電池の高性能化を実現する粉体処理技術について研究事例を紹介する。

ABSTRACT

“Advanced lithium-ion batteries (LIBs)” are a class of next-generation batteries, which combine the advantages of conventional LIB with new cutting-edge technologies for high performance of battery cells. These batteries have a wide range of applications as basic energy devices in our global society. To realize advanced LIBs with high energy densities, improved battery material powders and their structural designs play a crucial role. This paper aims to introduce the fundamental designs of battery powders for advanced LIBs, along with several powder treatment techniques that contribute to the development of high-performance batteries.

1 はじめに

蓄電池が実用化されてから既に 100 年以上が経過しているが、高容量、軽量、省スペース、長寿命という特長を有するリチウムイオン電池 (LIB) の実用化以降、人々の自由な行動を補助するキーデバイスとして、急激な用途拡大が進んでいる。LIB は、Li という周期律表の固体元素の中で最も軽く、最も動きやすい元素を選択し、充放電の繰り返しに伴

う Li 脱挿入に適した特定構造の固体結晶を用いることによって、安定した品質と動作を確立している。また、その用途拡大に伴い、特性向上への要求も強く、様々な次世代電池の研究開発が精力的に行われている。例えば、元素戦略に基づいた Mg, Al, Zn 等を用いた「多価電池」や、Li と硫黄や酸素を組み合わせた「Li 革新電池」のような「Beyond LIB」は日進月歩の開発が進められており、将来的な LIB の置き換えが期待される (Tian et al., 2021; Sun et al.,

2022)。しかしながら、これらは前述した LIB の特長の一部を置き換えているに過ぎず、現時点で提案されている原理構成において、LIB が担ってきた領域を全て置き換えることは困難と思われる。一方、従来 LIB を改良した「Advanced LIB」は、新技術の活用や全固体 LIB といった従来 LIB の特長を活かした次世代電池であり (Li M. et al., 2018), 我々も様々な研究開発を推進している。

本稿では、Advanced LIB の基礎的な考え方と、それに関わる粉体設計、およびその研究開発動向について概説する。

2 内容

2.1 LIB 高容量化への電極設計と粉体設計

LIB の電極は、**図 1** のように正負極活物質粉体と導電助剤、バインダーを混合、塗布することによって形成される。活物質粉体を用いる理由は、その合成の簡便さと、活物質自体の電子伝導および Li イオン伝導の低さに起因する。正極に用いられる酸化物結晶は半導体物質であり、その電子伝導性は、集電体金属の 100 万分の 1 以下と非常に低い (右京, 2015)。電極として機能させるためには、活物質を粉体化し、炭素のような導電助剤による導電ネットワークとの混合が必須である。さらに、活物質の Li イオン伝導性も電解質の 100 万分の 1 以下と低く

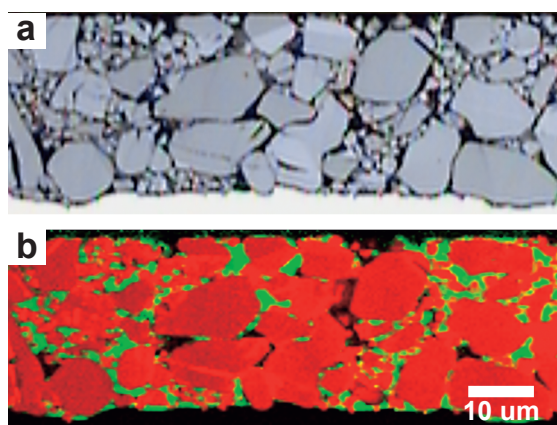


図 1 LIB 電極の断面観察 (a) 光学顕微鏡像, (b) ラマンマップ像 (赤部は正極活物質, 緑部は炭素導電助剤)。

Fig. 1 Cross-sectional images of a LIB electrode (a) optical microscope, (b) Raman map (red: cathode active materials, green: carbon conductive additives).

(Khandaker et al., 2022), 求められる充放電速度に合わせて Li イオン拡散距離の制御, つまり活物質粉体の粒径制御が重要である。

また、LIB の高容量化 (高体積エネルギー密度化) には、電極内の活物質粉体の高充填化が有効である。これまで、正極の活物質充填率は 60~70% 程度であったが、Furnas 式から導出される大小 2 成分粒子のランダム充填モデル (鈴木, 2003) を用いることによって、80% 以上の電極充填率 (20% 以下の空隙率) が実現されつつある (**図 2**)。

次に、式 (1) に電極の体積エネルギー密度の計算式を示す。

$$E_{vol} = C_{dis} \times V_{ave} \times D_{tru} \times A_{ele} \quad (1)$$

ここで、 E_{vol} は体積エネルギー密度 (Wh/L), C_{dis} は放電容量 (mAh/g), V_{ave} は平均放電電圧 (V), D_{tru} は活物質の真密度 (g/cm^3), A_{ele} は電極充填率 (%) である。

式 (1) から導出される体積エネルギー密度に対して、10% の電極充填率の上昇は、10% の体積エネルギー密度上昇に直結するため、活物質粉体の高充填化技術は電池容量向上に向けての最重要技術といえる。ただし、電極上で高充填率と均一性を実現するためには、粒径のみでなく、粒子形状の制御も必要である。さらには、設計した粉体物性を量産規模で実現することが重要であり、新材料や新構造の活物質が LIB 製品に採用されにくい大きな要因と

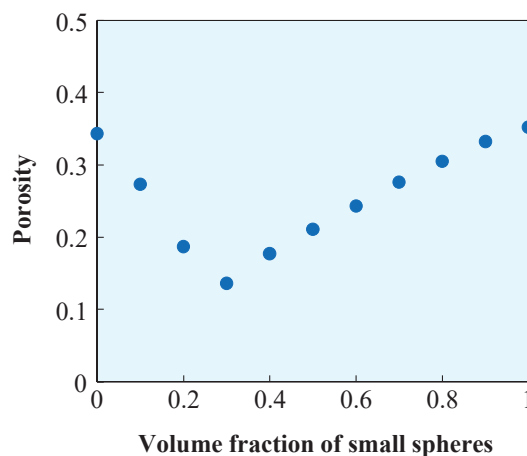


図 2 Furnas 式で求めた大小 2 成分粒子の充填空隙率

Fig. 2 Porosity as function of small spheres fraction in binary mixtures of spheres predicted by Furnas principle.

なっている。つまり、Advanced LIB の高容量化に対して、電気化学物性とそれに紐づく粉体物性は強い相関を持った必須パラメータといえる。

各種正極活物質と関連パラメータを表1に示す。LiCoO₂ や Li(NiCoAl)O₂ [NCA], Li(NiCoMn)O₂ [NCM] といった層状岩塩構造の正極活物質は真密度が高く、粒子充填率を高めることで高い重量および体積エネルギー密度が期待できる。一方、LiFePO₄ のような低い真密度且つ微小粒子の活物質で構成される電極は、層状岩塩正極の半分程度の体積エネルギー密度しか得られないことがわかる。このLiFePO₄ において、微小粒子が必要な理由は、その電子伝導度が極めて低いためであり、微小粒子化による表面積拡大と炭素被覆等による導電性付加が必須で、微小粒子のみで構成された電極における活物質充填率の向上が難しい。

一方、近年の次世代材料開発では活物質の容量向上や粒径制御によって従来と比較して20~30%のエネルギー密度向上が可能となっている(表1)。例えばLiCoO₂ の場合、従来はLi_{0.4}CoO₂ までのLi脱離量に留めていたが、Advanced LIB ではLi_{0.25}CoO₂ まで活用している。また、NCA の場合、従来のLi_{0.25}(NiCoAl)O₂ をAdvanced LIB ではLi_{0.15}(NiCoAl)O₂ まで活用している。このLi脱離量増大は粉体物性を変えずに高容量化できる技術であるが、正極活物質のLi量が減少すると、活物質の表面腐食が発生しやすく、同時にバルク体の結晶構造が不安定化することが知られている(Ren et al., 2020)。特に表面

積の大きな微小粒子ではこれらの劣化現象が顕著であり、その表面保護が必要である。次節で活物質の表面保護について説明する。

2.2 高容量正極活物質粉体の表面保護と高安定化設計

LIB は極性を有する電解液を用い、さらに活物質表面において、2~4.5 V (Li⁺/Li) の広い電位範囲で酸化還元反応を発生させる原理のため、活物質表面の腐食や電解液成分の分解等のリスクを抱えている。特に、LIB 使用温度上限である60°Cの充電状態(Li欠乏状態)において、活物質がCoO₂ やNiO₂ のような不安定状態となるため、活物質からの酸素放出や遷移金属イオンの溶出等の不可逆な腐食反応が進行し、これらが発端となる連鎖的な電池劣化が発生してしまう(Ren et al., 2020)。従来は、この腐食反応を抑止するため、前述のようにLi_{0.4}CoO₂ までのLi脱離量に留める電池設計としていた。つまり、Advanced LIB においてLi_{0.25}CoO₂ 状態を実用化するために必要な表面保護は、4.5 V の高電位においても化学的に安定且つLiイオンの酸化還元反応を妨害しない物質を用いて、100%に近い被覆率で実現しなければならない。例えば、Al₂O₃ やTiO₂, ZrO₂ 等は高電位安定であり、腐食抑制に高い効果を有するが、Liイオン透過性が低い。この場合、Liイオン透過を可能とする1 nm程度の極薄被覆制御が必要であり、原子層堆積(ALD)法を用いることによって優れた表面保護効果と電池特性の両立が実

表1 LIB正極活物質の電気化学物性および粉体物性

Table 1 Electrochemical and powder properties of LIB cathode active materials.

	Materials	Discharge Capacity (mAh/g)	Average Voltage (V, Li ⁺ /Li)	True Density (g/cm ³)	Average Diameter (um, D50)	Electrode Density (g/cm ³)	Electron Conductivity (S/cm)	Gravimetric Energy Density (Wh/kg)	Volumetric Energy Density (Wh/L)
Conventional	LiCoO ₂	165 (4.3 V)	3.8	5.0	20/4	3.8	10 ⁻³	627	2382
	NCA	185 (4.3 V)	3.5	4.9	15	3.3	10 ⁻³	648	2136
	NCM	170 (4.3 V)	3.5	4.9	10	3.3	10 ⁻³	595	1963
	LiFePO ₄	160 (4.3 V)	3.4	3.7	0.5	2.2	10 ⁻⁸	544	1197
Next-generation	LiCoO ₂	190 (4.5 V)	4.0	5.0	20/4	4.0	10 ⁻³	760	3040
	NCA	210 (4.3 V)	3.6	4.9	15/3	3.5	10 ⁻³	756	2646
	NCM	195 (4.3 V)	3.6	4.9	10	3.3	10 ⁻³	702	2317
	LiMnPO ₄	160 (4.3 V)	4.0	3.6	0.3	2.0	10 ⁻⁸	640	1280

証されている (Scott et al., 2010)。しかしながら、ALD 法による粉体被覆の低い量産性が原因で、未だ LIB 製品へ適用されていない。他の被覆候補材料として、Li 透過性を有する $\text{Li}_3\text{PO}_4\cdot\text{N}$ [LiPON] や $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ [LLTO], $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [LLZO], $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ [LATP] 等の固体電解質材料が挙げられる (Li Z. et al., 2020)。ただし、固体電解質の場合、イオン透過は高いが、導電性が低いため、活物質の導電性低下を抑制するためには被覆厚さを数 nm 程度に薄くしなければならず、原理試作上は優れた特性を示すが、 Al_2O_3 等と同様に量産性のプロセス課題を抱えている。

そこで、我々は Li イオン透過性と導電性を兼ね備えた物質、つまり、正極活物質を表面保護層として機能させることに取り組んできた。第一原理計算を活用し、高電位耐性の正極活物質の元素組み合わせを探索した。その一例として、図 3 に Mn 組成傾斜被覆を示す。 LiCoO_2 粉体に厚さ 30 nm の Mn 前駆体を液相被覆し、700°C 熱処理によって LiCoO_2 表面およびバルク内部に元素拡散させることで高被覆率の表面保護層を形成した (塩田ら, 2020)。この表面保護層は連続的で高密着性の 3 層構造に分かれており、最表面は耐腐食性のスピネル構造 LiMnCoO_4 、次層は高電位耐性の層状岩塩構造 $\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ ($0.05 < x < 0.1$)、3 層目は Li 脱離耐性の高い層状岩塩構造 $\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ ($0.01 < x < 0.05$) となっている。図 4(a) に示すように、未被覆と比較して 4.5 V サイクル特性 (60°C) の大幅な改善が確認された。図 4(b) にサイクル後の活物質における深さ 50 nm 部

分の TEM-FFT 像を示す。未被覆の場合、サイクル劣化に伴い、層状岩塩構造がスピネル構造に変化しているが、Mn 組成傾斜被覆を有する活物質では、サイクル後も層状岩塩構造が保たれていることが分かる。また、図 5 のインピーダンス解析が示すように、Mn 組成傾斜被覆は未被覆と比較し、初期抵抗が低く、サイクル後の抵抗上昇も抑制されており、Advanced LIB 用正極被覆として優れた特性が得られている。また、被覆形成プロセスも従来の LIB 向け粉体製造工法の一部と類似技術であり、量産性を兼ね備えている。

2.3 Si 負極活物質粉体の高容量化設計と化学ポテンシャルを活用した材料処理技術

次に、Advanced LIB 用負極材料として精力的に開発されている Si 活物質について説明する。Si は Li と反応し、 Li_4Si まで反応が進むことで最大 4000 mAh/g の容量が期待される。しかしながら、Si-Si 結合が Li によって切断され、Si と反応した Li 同士の反発が大きいため、4000 mAh/g 充電時の体積膨張は約 4 倍に達し、体積エネルギー密度の向上は限定的である。さらに充電による体積膨張と放電による体積収縮を繰り返す原理のため、Si 粒子が応力割れを起こすことが知られている (McDowell et al., 2013)。この応力割れを抑制する手段として、高応力耐性のナノ粒子化やアモルファス化、元素添加による応力緩和が検討されている。一方、工業的視点では、粉体量産性の課題のみでなく、電極形成時のスラリー安定性や電解液消費反応等の課題も多く、現時点では

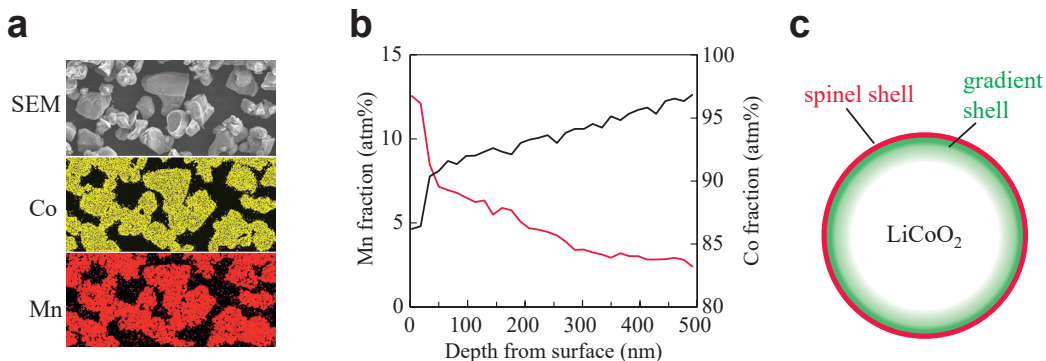


図 3 Mn 組成傾斜被覆 LiCoO_2 正極活物質。(a) SEM 像および EDX マップ, (b) TEM-EDX 深さ分析, (c) 粒子構造モデル図

Fig. 3 LiCoO_2 cathode active material with Mn-gradient shell. (a) SEM and EDX mapping, (b) TEM-EDX depth profile, (c) a schematic of modelled particle.

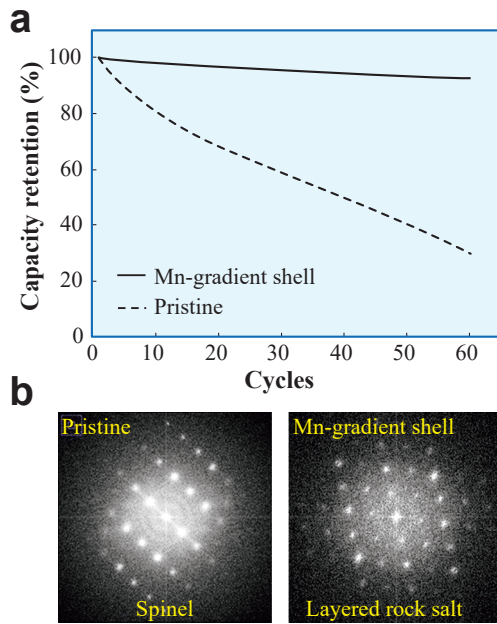


図4 Mn組成傾斜被覆 LiCoO₂ 正極活物質 (a) 高温高電圧サイクル特性 (60°C, 4.5 V 充電) (b) サイクル後の TEM-FFT 像

Fig. 4 LiCoO₂ cathode active materials with Mn-gradient shell. (a) Cycle performance with high temperature and high charging voltage, (b) TEM-FFT images of cycled electrodes.

Siに酸素添加した SiO_x (1<x<1.3) が最も優れた量産性、粉体物性、電気化学特性を示す (Hirose et al., 2017)。

SiO_x は Si-Si 結合と Si-O 結合が混在したアモルファス材料であり、酸素添加量によって容量および体積膨張率の制御が可能である。その粉体物性は石英ガラスに近く、Si-O-Si 結合角の広い分布による応力許容性の高さに伴う低熱膨張係数や低ヤング率の特長を有し、Si 結晶と比較して充放電による応力割れおよびそれに伴うサイクル劣化を抑制することができる。また、ガラス粉砕技術を活用できる点も量産性や粒径制御の面で重要な因子となっており、近年、LIB 製品への適用が進んでいる。しかしながら、高エネルギー密度視点では、Si-O-Li 結合生成による可逆 Li の減少という大きな課題を有している。SiO_x 中の酸素は Li と結合しやすく、充電反応で強固な Si-O-Li 結合を安定形成し、添加酸素量と同モル量の Li (例えば、x=1 の場合、33.3% の Li) が不可逆的に消費されてしまい、エネルギー密度向上の利点が損なわれる。一方、強固な Si-O-Li

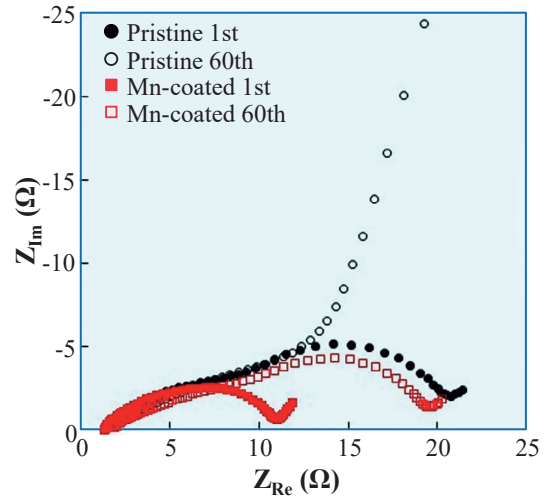


図5 Mn組成傾斜被覆 LiCoO₂ 正極活物質のインピーダンス特性

Fig. 5 Electrochemical impedance spectroscopies of LiCoO₂ cathode active materials with Mn-gradient shell.

結合は活物質の構造安定化に寄与するだけでなく、Li シリケート固体電解質として Li イオン伝導の向上が見込める等の利点も多く、予め不可逆化 Li を補填するプレドープ技術が SiO_x を Advanced LIB に適用させるために重要と思われる。

これまでに電極への電気化学プレドープ (Kim et al., 2016) や電極内へ安定化 Li ナノ粒子を混入させる手法 (Zhao et al., 2014) が報告されていたが、我々は電位の代わりに化学ポテンシャルを利用した粉体向け化学プレドープ法を開発した (Ito, 2019a)。これは図 6(a) に示すナフタレン等の芳香族化合物における Li 錯体化 (Li ナフタレニド等) を利用した室温処理の粉体プレドープ手法である。Li ナフタレニドの化学ポテンシャルは約 0.3 V (Li⁺/Li) であり、Si-O-Li の反応電位と合致するため、自律的に Si-O-Li 反応が進行するが、0.2 V 以下の Si-Li 反応はほとんど生じず、安全性高く Li プレドープすることが可能である。この化学プレドープによって、茶色の SiO_x 粉体が黒色に変化していることがわかる (図 6(b))。また、反応槽内に Li 金属を設置することによって、SiO_x に Li を受け渡したナフタレンが再度 Li 錯体化し、ナフタレンを触媒とした連続的な Li プレドープが可能である (図 6(a) および (b))。ただし、化学的安定な SiO_x であっても Si-Li 形成反応が生じると充電した LIB と同じく活性な Li を含

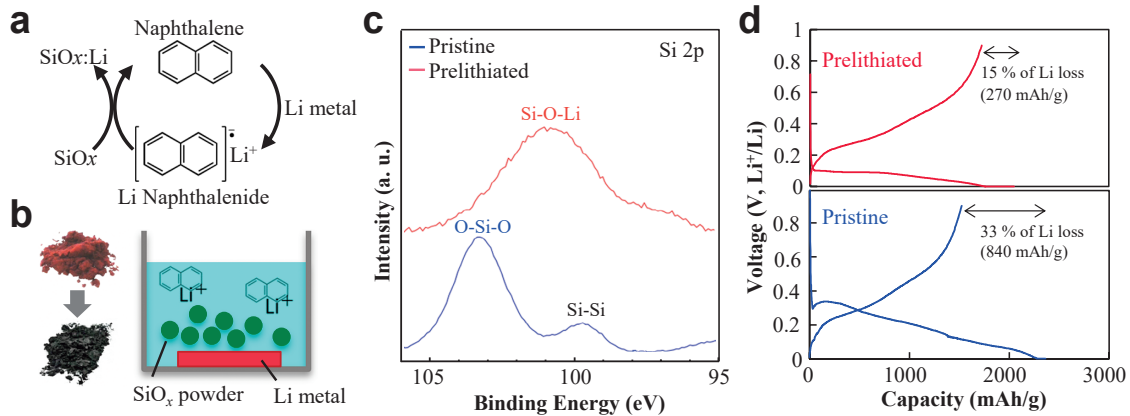


図6 Li 錯体の化学ポテンシャルを利用した化学ブレドープ法：(a) ナフタレンを用いた反応モデル，(b) 反応槽を用いたブレドープ概略図，(c) Li プレドープ前後の SiO_x の XPS スペクトル，(d) Li プレドープ前後の SiO_x の初回充放電特性。

Fig. 6 Chemical route for prelithiation using a chemical potential of a Li complex. (a) Prelithiation reaction with naphthalene, (b) a schematic of a chemical prelithiation reactor, (c) XPS spectra of SiO_x with and without prelithiation, (d) initial charge/discharge curves of SiO_x with and without prelithiation.

有するため、空気中の水分と反応し発火する危険性がある。その対処法として、ナフタレンと溶媒のみで構成された洗浄槽に Li プレドープ粉体を浸漬し、過剰に反応した Li を Li 錯体化することで除去、安定化することができる。図 6(c) に化学ブレドープ前後の SiO_x の Si 2p XPS を示す。ブレドープによって SiO_x の結合状態が Si-O-Li 状態に変化していることがわかる。また、図 6(d) の初回充放電カーブが示すように、Li プレドープによって、Si-O-Li 形成反応による初期充電の高電位成分 (0.3 V) が消失している。さらに不可逆容量が大きく減少することで、高容量と高初回効率を兼ね備えた負極活物質であることを実証している (Ito, 2019b)。

このように、電気化学デバイスである LIB 向け材料は、電圧や電流を印加せず、化学ポテンシャルを用いた材料処理も可能である。この考え方は、第一原理計算による化学ポテンシャル計算が容易となった現在、Advanced LIB 以外に様々な材料処理に用いることが可能と思われる。

2.4 全固体電池材料の粉体設計

本節では、近年、世界中で開発活動が活発化している全固体電池材料について概説する。全固体電池は、LIB の電解液を固体電解質に変更し、その他の正負極、集電構造はともに LIB と同一構成である。電解液の低温凍結 (-40°C) や高温揮発 (80°C) と

いった LIB の使用温度範囲の根本課題を克服し、さらに可燃性有機液体から不燃性固体への変更による発火抑制も期待でき、Advanced LIB の本命といえる。その鍵となる固体電解質は様々な形態が候補となるが、量産性やコスト面から粉体を用いる場合が多い。しかしながら、粉体を用いた固体電解質の場合、高密度焼結が必須であり、その技術障壁は非常に高い。固体電解質のバルク内イオン伝導は 10⁻³ S/cm という電解液と同等の数値を実現している。ただし、同一物質の液体界面が存在しない電解液と異なり、固体電解質の場合、バルク内と別に界面イオン伝導の影響を考慮しなければならない。特に、セラミック固体電解質粉体は界面イオン伝導率が低い場合が多く、高温焼結や高温高圧焼結が必要となり、電解液と比較して量産性や品質維持が難しくなる。さらに電極内にも固体電解質を添加しなければならず、800°C 以上の高温焼結処理の場合、活物質と固体電解質の元素相互拡散が生じ、電池特性の顕著な劣化を引き起こす (高田, 2023)。また、固体電解質粉体を電極中に添加することは、前述した図 2 の粒子充填性の課題を生じやすく、全固体 LIB は、電解液を用いた同じ設計の LIB よりもエネルギー密度が低くなる可能性が高い。つまり、高い電池特性とエネルギー密度を兼ね備えた全固体 LIB を得るためには、固体電解質の焼結温度低減と精密な粒径制御技術が重要である。固体電解質の焼結温

度低減には材料の変更が最も効果的である。表2に示すように、LLTOやLLZOのような酸化物結晶固体電解質は焼結温度が非常に高い一方、酸化物ガラスやLi塩系、硫化物系は焼結温度が低い。例えば、酸化物ガラスやLi塩は300°C程度、硫化物は室温近傍で焼結可能であり、焼成炉を必要とせず、低コスト量産に適した材料といえる。ただし、これらの低温焼結性材料は、一般的に化学安定性が低く、水分と反応しやすい等の課題があり、低湿度環境が必要となる可能性が高い。以上のように、高温焼結性材料と低温焼結性材料の選択でプロセスや量産環境が大きく異なる。この課題を克服する低温焼結性と高化学安定性を兼ね備えた固体電解質材料および構造の発明が待たれる。

次に、固体電解質粉末の粒径に関して、固体電解質層は高イオン伝導性が必要であり、プロセス性と高充填性を満たす5~10 μm程度の大粒子を用いた

大小混合系が望ましい。一方、電極層に対して、高エネルギー密度を得るために活物質粒子の高充填化が求められ、固体電解質は1 μm以下の小粒子を用いるべきである。これら固体電解質層、電極層ともに高充填性の大小粒子混合系となるため、粒子形状の制御も重要なパラメータとなる。また、前述のように界面イオン伝導の向上が必要となるため、高充填状態での圧縮焼結が要求される。

図7に全固体電池形成プロセスの一例を示す。グリーンシート法を用いて、大型の正極層、固体電解質層、負極層を形成後、重ね合わせて積層体を作製する。その後、電池サイズにカットし、圧縮焼結することで全固体電池が得られる。5 cmを超える大型全固体電池の場合、小型全固体電池よりも重ね合わせ精度の要求が低いため、予めカット成型した各層を重ね合わせた後に圧縮焼結するプロセスも考えられる。ただし、どちらの場合であっても、高イオン伝導性と高エネルギー密度を実現するためには、固体電解質層の厚さは20 μm以下であることが望ましく、固体電解質シートの自立化は困難である。つまり、固体電解質シートの積層は、離型フィルムのような下基材から電極シート上への転写プロセス（もしくは積層塗布）が前提となり、単純な積層プロセスとは異なる難易度を抱え、量産と品質の課題をエンジニアリングで克服する取り組みがなされている。将来的な全固体電池の本格量産に向けて、如何にプロセスを簡素化できるかが鍵であり、新しい発想や工法が求められている。近年、様々なシミュレーション技術や機械学習予測を開発に取り入れる活動（伊藤ら, 2021; 2022）が活発化しており、経

表2 固体電解質のイオン伝導率と圧縮焼結密度

Table 2 Li-ion conductivities and compressed sintering temperatures of solid-state electrolytes.

materials	Li-ion Conductivity (S/cm)	Compressed sintering temperature (°C)
LLTO	10^{-3}	1300
LLZO	10^{-3}	900
Li-B-O	10^{-5}	400
Li ₂ OHCl	10^{-5}	300
Li ₃ YCl ₆	10^{-4}	300
Li ₃ PS ₄	10^{-4}	100
Li ₆ PS ₃ Cl	10^{-3}	100

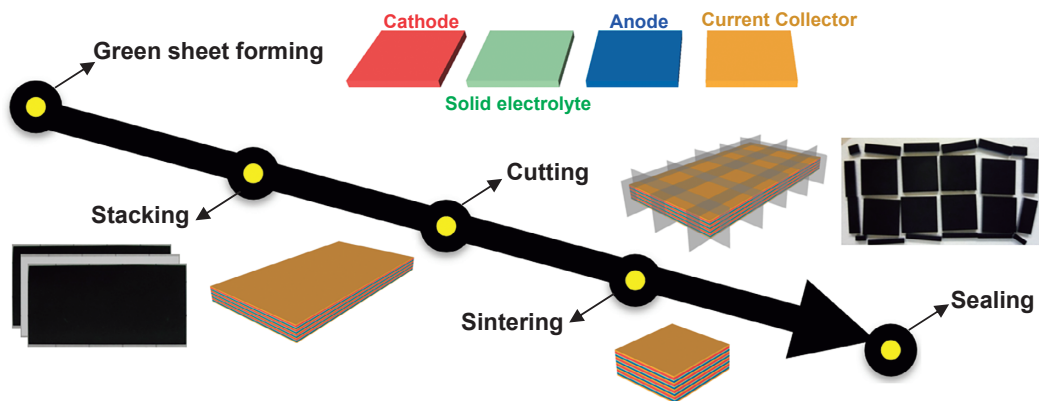


図7 全固体電池形成プロセスの一例

Fig. 7 An example of fabrication process flow of all solid-state batteries.

験的知見との組み合わせによる最適材料および最適工法の導出が期待される。

3 おわりに

次世代電池として、Advanced LIB に求められる高容量化設計と粉体設計について概説した。魅力的な特徴を有しつつ、量産性と品質を兼ね備えた電池であることがSDGsを標榜するグローバル社会に受け入れられるために必要である。特に全固体電池は、積層コンデンサや従来LIB等の既存プロセスの流用から開始されているが、未だ最適解とは言えない。様々な異分野異技術の導入によって、次世代の全固体電池やそれに連なる次世代電池は、真の基盤エネルギーデバイスとしてLIBを上位互換する存在になると期待する。

References

- Hirose T., Morishita M., Yoshitake H., Sakai T., Investigation of carbon-coated SiO phase changes during charge/discharge by X-ray absorption fine structure, *Solid State Ionics*, 304 (2017) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.03.008>
- Ito D., Facile chemical route to prelithiation in silicon monoxide powders for lithium-ion batteries, Abstract of ACS Fall 2019 National Meeting, 2019a.
- Ito D., Controlled prelithiation method of silicon monoxide by lithium naphthalenide for high-capacity lithium-ion batteries, Abstract of 2019 MRS Fall Meeting, (2019b) EN02.09.15.
- Khandaker M.R., Maruyama Y., Nagao M., Watauchi S., Munakata H., TSFZ growth and anisotropic ionic conductivity of Zr-doped LiCoO₂, *Crystal Growth & Design*, 22 (2022) 5623–5628. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00710>
- Kim H.J., Choi S., Lee S.J., Seo M.W., Lee J.G., Deniz E., Lee Y.J., Kim E.K., Choi J.W., Controlled prelithiation of silicon monoxide for high performance lithium-ion rechargeable full cells, *Nano Letters*, 16 (2016) 282–288. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03776>
- Li M., Lu J., Chen Z., Amine K., 30 years of lithium-ion batteries, *Advanced Materials*, 30 (2018) 1800561. <https://doi.org/10.1002/adma.201800561>

- Li Z., Li A., Zhang H., Ning F., Li W., Zangiabadi A., Cheng Q., Borovilas J.J., Chen Y., Zhang H., Xiao X., Ouyang C., Huang X., Lee W.-K., Ge M., et al., Multi-scale stabilization of high-voltage LiCoO₂ enabled by nanoscale solid electrolyte coating, *Energy Storage Materials*, 29 (2020) 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.03.031>
- McDowell M.T., Lee S.W., Nix W.D., Cui Y., 25th anniversary article: understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries, *Advanced Materials*, 25 (2013) 4966–4985. <https://doi.org/10.1002/adma.201301795>
- Ren X., Zhang X., Shadik Z., Zou L., Jia H., Cao X., Engelhard M.H., Matthews B.E., Wang C., Arey B.W., Yang X.-Q., Liu J., Zhang J.-G., Xu W., Designing advanced in situ electrode/electrolyte interphases for wide temperature operation of 4.5 V Li||LiCoO₂ batteries, *Advanced Materials*, 10 (2020) 2004898. <https://doi.org/10.1002/adma.202004898>
- Scott I.D., Jung Y.S., Cavanagh A.S., Yan Y., Dillon A.C., George S.M., Lee S.-H., Ultrathin coatings on nano-LiCoO₂ for Li-Ion vehicular applications, *Nano Letters*, 11 (2011) 414–418. <https://doi.org/10.1021/nl1030198>
- Sun J., Wang T., Gao Y., Pan Z., Hu R., Wang J., Will lithium-sulfur batteries be the next beyond-lithium ion batteries and even much better?, *InfoMat*, 4 (2022) e12359. <https://doi.org/10.1002/inf2.12359>
- Tian Y., Zeng G., Rutt A., Shi T., Kim H., Wang J., Koettgen J., Sun Y., Ouyang B., Chen T., Lun Z., Rong Z., Persson K., Ceder G., Promises and challenges of next-generation “beyond li-ion” batteries for electric vehicles and grid decarbonization, *Chemical Reviews*, 121 (2021) 1623–1669. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00767>
- Zhao H., Wang Z., Lu P., Jiang M., Shi F., Song X., Zheng Z., Zhou X., Fu Y., Abdelbast G., Xiao X., Liu Z., Battaglia V.S., Zaghbi K., Liu G., Toward practical application of functional conductive polymer binder for a high-energy lithium-ion battery design, *Nano Letters*, 14 (2014) 6704–6710. <https://doi.org/10.1021/nl503490h>
- 伊藤 大輔, 増田 泰之, 第 62 回電池討論会講演予稿集, (2021) 1D09.
- 石京 良雄, 電極構造とセラミックス粉末, 粉砕, 58 (2015) 17–21. <https://doi.org/10.24611/micromeritics.2015005>
- 塩田 彰宏, 関 小云, 高世 健太郎, 尾山 貴司, 伊藤 大輔, 第 61 回電池討論会講演予稿集, (2020) 2B15.
- 鈴木 道隆, 粉体の密充填におよぼす粒子物性の影響, 粉体工学会誌, 40 (2003) 348–354. <https://doi.org/10.4164/sptj.40.348>
- 高田 和典, 固体電池における粉体材料接合技術, 粉砕, 66 (2023) 21–28. <https://doi.org/10.24611/micromeritics.2023007>
- 増田 泰之, 竹本 整司, 伊藤 大輔, 第 63 回電池討論会講演予稿集, (2022) 1B24.

著者紹介



伊藤 大輔 Daisuke ITO

〔経歴〕 2003 年大阪府立大学大学院工学研究科博士課程修了。博士（工学）。ソニー（株）先端マテリアル研究所、Nanoscience Open Research Initiative（ソニー/オレゴン大学共同ラボ）Co-director、ソニー（株）Distinguished Researcher を経て、ソニーの電池事業承継に伴い、2017 年（株）村田製作所に転籍し、以降現職。

〔専門〕 物質科学、固体物理、次世代電池。

〔連絡先〕 daisuke.ito009@murata.com