

1 原稿種別：特集記事

2  
3  
4 エアロゾルプロセスによる次世代蓄電池負極の作製と評価

5  
6 薄井 洋行<sup>1,2</sup>, 坂口 裕樹<sup>1,2,\*</sup>

7  
8 Preparation of Next-Generation Rechargeable Battery Anodes Using Aerosol Process and  
9 Evaluation of Their Charge–Discharge Performances

10  
11 Hiroyuki USUI<sup>1,2</sup>, Hiroki SAKAGUCHI<sup>1,2,\*</sup>

12  
13 <sup>1</sup>鳥取大学大学院工学研究科化学・生物応用工学専攻  
14 (〒680–8552 鳥取市湖山町南 4–101)

15 <sup>1</sup> Department of Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Tottori  
16 University  
17 4-101 Minami, Koyama-cho, Tottori 680–8552, Japan

18 <sup>2</sup>鳥取大学工学部附属グリーン・サステイナブル・ケミストリー研究センター  
19 (〒680–8552 鳥取市湖山町南 4–101)  
20 Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University  
21 4-101 Minami, Koyama-cho, Tottori 680–8552, Japan

22 \*Corresponding Author.

23 E-mail: sakaguch@chem.tottori-u.ac.jp (H. Sakaguchi)

24 Tel: 0857-31-5265

25

1 **Abstract**

2 By spraying a high-speed aerosol comprised of a carrier gas and powder particles of  
3 metal, alloy, or oxide onto a substrate, a compacted powder is deposited to form a thick  
4 film on the substrate. The authors have applied for the first time this aerosol process to the  
5 preparation of rechargeable battery electrodes, and have revealed that the process has  
6 unique advantages to evaluate anode materials with high capacities. In this review, we  
7 introduce highlights of our successful results obtained by the material development of  
8 Li-ion battery anodes, and mention a future outlook for the development of the  
9 next-generation battery from the viewpoint of the potential of the aerosol process.

10

11 (論文における目的, 方法, 結果, 考察を総括したものでなければならない。100  
12 ~200 語程度の英文とする。なお, 本誌には英文のみ抄録を掲載する。)

13

14 Key words: Gas-deposition, Aerosol deposition, Li-ion battery, Na-ion battery, Anode  
15 material, Active material powder, Silicon, Magnesium germanide, Rare-earth metal  
16 silicide

17

18 (キーワードは論文の内容を把握できるような重要な語を 5 ~ 10 語抽出し, 英  
19 語で表記する。)

20

21

1 日本語抄録 (記事には不掲載. 査読の参考にするのみ)

2 金属, 合金もしくは酸化物の粉体粒子を搬送ガスと混合しエアロゾル化したも  
3 のを高速で基板に吹き付けると, 粒子の圧粉体からなる強固な堆積体が得られる.  
4 筆者らはこのエアロゾルプロセスを用いた膜形成技術が, 高容量の蓄電池負極の  
5 作製と評価において特筆すべき効果を示すことを見出してきた. 本稿では, 筆者  
6 らが行ってきたリチウムイオン電池負極の開発の成果を紹介するとともに, この  
7 プロセスが有する可能性をもとに今後の蓄電池開発を展望する.

8

9

10 (日本語で論文を作成した場合, 校閲のため英文 **abstract** に対応する和文抄録も  
11 作成する。原著論文や特集記事以外の一般記事については特に必要としない。)

12

## 1. はじめに

我が国が主導する低炭素社会の実現において蓄電池が果たす役割はますます大きくなってきている。現状の蓄電池の中で最も高いエネルギー密度を有するのはリチウムイオン電池であるが、これを電気自動車や定置用蓄電池に適用するにはさらなる高エネルギー密度化が必要であり、電極活物質のリチウム (Li) 吸蔵-放出量を飛躍的に増大させることが課題となっている。負極に関しては、従来の黒鉛に替わる高容量活物質の探索が盛んに行われている。ケイ素 (Si) をはじめとする金属・合金・酸化物系活物質は黒鉛に比べ圧倒的に高い理論容量を有するため魅力的な次世代負極材料である。しかしながら、Li 吸蔵-放出時の大きな体積変化に由来して活物質層の構造が激しく変化してしまう。このため、高容量の魅力を引き出すことはもとより、これらを用いた電極の性能を正確に評価することすら非常に難しい状況であった。こういった問題に対し、筆者らは高容量負極活物質の探索においてエアロゾルプロセスを用いた膜形成技術が極めて有効であることを見出してきた。

本稿では、30 余年にわたるこの膜形成技術の開発の歴史を振り返るとともに、筆者らが行ってきたリチウムイオン電池負極の開発の成果を紹介する。併せて、本技術の有する可能性をもとに今後の蓄電池開発を展望する。

## 2. エアロゾルプロセスを用いた膜形成技術の開発の経緯

エアロゾルを利用した膜形成技術は新技術開発事業団 (現科学技術振興事業団) の林らのグループにより 1980 年代に発見された<sup>1-3)</sup>。ガス雰囲気中での蒸着法により生成した 0.1  $\mu\text{m}$  以下のサイズを持つ金属もしくはセラミックスの粒子を搬送ガスとの混合によりエアロゾル化し、搬送管を經由して細いノズルから基板に吹き付けると粒子の圧粉体からなる強固な堆積体が得られる。この手法はそれまで知られていた溶射法やスプレー塗装法とは原理的に全く異なるものであり、バインダ (結着剤) を必要としない新しい製膜法として林らはこれをガスデポジション (GD) 法と命名した<sup>2)</sup>。GD 法は、1980 年代にロシアで開発されたコールドスプレー法と類似しているが、搬送ガスを加熱しない点と、大気雰囲気下ではなく減圧したチャンバー内で製膜が行われる点で異なっている。関連する技術として、装置内では粒子生成を行わず既に粉体状態の粒子を攪拌しながらガスと混合させエアロゾル化し製膜する手法も林らは開発し GD 法と呼んでいた<sup>4)</sup>。その後、この手法はエアロゾル化 GD 法あるいはジェットプリンティング法とも

1 呼ばれ、Bi 系超伝導体膜<sup>4)</sup>や Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> 強誘電体膜<sup>5,6)</sup>の作製に応用されてき  
2 た。

3 産総研の明渡は 1990 年代後半より粉体粒子を原料に用いるエアロゾルプロセ  
4 スを Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などのセラミックス材料の膜化に適用してきた。当初  
5 は GD 法という名称を用いていたが<sup>7)</sup>、粒子や基板の加熱が不要な常温プロセス  
6 であることを強調し、エアロゾルデポジション法と新たに名付け<sup>8,9)</sup>、その研究  
7 を独自に発展させてきた。明渡は特にセラミックス粒子からなる高強度で緻密な  
8 膜の形成に焦点を当て、粒子の形状と速度が膜形成に与える影響を調査してきた。  
9 その結果、典型的な製膜条件ではサブマイクロメートル程度のサイズを有する粒  
10 子が基板に衝突した際に、粒子の新生面の形成や衝撃力に基づく物質移動を生じ  
11 て強固な粒子間結合を形成するとともに、粒子が破砕されることで膜の緻密化が  
12 起こることを解明している<sup>10-15)</sup>。明渡はこれを常温衝撃固化現象<sup>12-15)</sup>と呼称して  
13 いる。このような基礎研究を進める一方で、セラミックス膜を用いた応用研究も  
14 行ってきた。一例として、エアロゾルデポジションで作製した Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜は半導体  
15 製造装置用のプラズマ耐食コーティングとして実用化に至っている。

16 上述のエアロゾルを用いた幾つかの製膜技術は、ガス中で生成した直後の粒子  
17 を原料とするか否かの違いはあるにせよ、本質的に同じものであると考えている。  
18 したがって、この膜形成技術の概念を生み出した林らの命名<sup>14)</sup>を採用し、筆者  
19 らはこれらの製膜法をすべて広義の GD 法と呼ぶことにしている<sup>16-22)</sup>。

20

### 21 3. 蓄電池電極作製へのエアロゾルプロセスの適用

22 現行のリチウムイオン電池の製造工程においては粉体状の活物質を電極化す  
23 るプロセスが確立しており、次世代の電極活物質が採用された場合においてもこ  
24 の粉体プロセスは容易に変わり得ないことは想像に難くない。この工程では、粉  
25 体を層状にするための結着剤（高分子材料）と電極の電子伝導性を維持するため  
26 の導電助剤（カーボン材料）を活物質と混ぜ、これらを有機溶剤に分散させたス  
27 ラリー状混合物を集電体基板上に塗布して電極としている（Fig. 1）。しかしなが  
28 ら、このような塗布電極では可逆的な Li 吸蔵-放出に関与しない副反応が結着  
29 剤や導電助剤に起因して発生してしまい、これが新規活物質を探索するうえで大  
30 きな障害となっていた。これに対し、スパッタリング法などの気相蒸着法やめっ  
31 き法では集電体と活物質層のみからなる薄膜電極を作製できる。これらの手法で  
32 得られる電極は一般的に 1 μm 以下の薄膜では良好な特性を示す。ただし、活物

1 質層は緻密な膜で構成されるため、これを超える厚さを持つ厚膜電極では活物質  
2 の膨張－収縮で生じる応力をそれ自身で緩和することができず、簡単に活物質層  
3 の崩壊を招いてしまう。特に、Si などの高容量負極材料を扱う場合にはこの問題  
4 は深刻である。

5 このような背景の下、筆者らは Si をはじめとする種々の金属・合金・酸化物  
6 系負極活物質からなる蓄電池電極の作製に初めて GD 法を適用したところ、特筆  
7 すべき効果が得られることを 2004 年頃から見出してきた<sup>16-35)</sup>。筆者らはガス中  
8 蒸着ではなく別途調製しておいた活物質粉体を原料に用い製膜を行っている。Si  
9 のように導電性に乏しい活物質の粉体であっても、常温衝撃固化現象により膜内  
10 では粒子間および粒子－集電体基板間が強固に密着し集電性に優れた電極を得  
11 ることが可能である<sup>20,21)</sup>。明渡はコーティング材等への応用のため緻密な膜の形  
12 成を目的としていたが、大きな体積変化をとまなう活物質の評価のためには膜内  
13 部に空隙を導入する必要があると筆者らは考えた。そこで、われわれの蓄電池電  
14 極の開発では製膜条件を最適化し厚膜内部に敢えて適度な空隙が形成されるよ  
15 うな条件で製膜を行っている。エアロゾルであるがゆえ分散媒である搬送ガスは  
16 膜形成後に不純物相を残すことなく膜中の空隙から容易に除去されるのも、この  
17 手法の特長である。GD 法の効果を明確に示す好例として、2 μm を超える膜厚を  
18 有する Si 厚膜負極の評価結果を **Fig. 2** に示す。比較のために評価した Si 塗布電  
19 極では結着剤や導電助剤を使用しているにもかかわらず、Li 吸蔵－放出時におけ  
20 る約 380% もの Si の体積変化により発生した応力が活物質層の崩壊を招くことで、  
21 充放電を 5 回繰り返したただけでその容量をほとんど失ってしまっている。他方、  
22 GD 法で得た Si 負極ではこの急激な容量衰退が大幅に改善されることが確認で  
23 きる。この結果は、活物質粒子間の強固な密着による集電性の向上と、適度な空  
24 隙の導入に基づく Si からの応力の緩和によるものと考えられる。このように活  
25 物質層の構造は電極性能に多大な影響を与えるものであるが、GD の製膜条件に  
26 よりこの構造を制御できることも確かめている。**Fig. 3** は搬送ガスに Ar もしく  
27 は He を用いた場合の Si 電極の表面形状を示している<sup>28)</sup>。He で製膜した Si 負極  
28 の表面粗さは Ar の場合にくらべ約 2 倍の表面粗さを有することがわかった。He  
29 ガスの気体密度は Ar ガスに比べ非常に小さいため、約 10 倍もの大きい速度でエ  
30 アロゾルが噴出すると考えられる<sup>28)</sup>。このような高速での活物質粒子の集電体箔  
31 との衝突が表面粗さの大きい膜が得られた要因の一つであると予想される。表面  
32 粗さが大きい電極については、より多孔質で密度の低い活物質層が形成されてい

1 るものと推察される。充放電測定の結果、搬送ガスを He に替え表面粗さを増大  
2 させることで、筆者らの期待通り初回容量が約 40%増加することを確認している  
3 28)。

#### 4. コンポジット化によるケイ素負極の性能の改善

6 もう一つのガスデポジション法の特長として、比重が異なる活物質粒子であつ  
7 てもこれらを均一に混合した状態で膜形成を行える点が挙げられる。これは Si  
8 負極の性能向上において極めて重要な意味を持つ。Si は電子伝導性に乏しいだけ  
9 でなく、硬くて脆く、Li イオンの拡散が遅いという大きな欠点を抱える活物質で  
10 ある。この改善を図るため、Si を他の元素と化合物化するとその最大の魅力であ  
11 る高容量の特長が著しく損なわれてしまう。したがって、Si 自体は単体で用いつ  
12 つ、その欠点を補う他の活物質とコンポジット化させることが性能向上の大きな  
13 カギとなることを筆者らは提案し、その考えが正しいことを実証してきた  
14 17-19,21,23-27,29,30)。性能向上に有効な活物質として、金属・合金・酸化物などの種々  
15 の無機材料を検討してきた。ノズルから噴出した粒子はガス流に搬送され、秒速  
16 数十メートルから数百メートルの速さにまで瞬時に加速される<sup>1-3,11-14)</sup>。このよう  
17 な高速で移動する粒子は重力の影響を受けにくいいため、比重の異なる二種類以上  
18 の粒子を原料に用いてもこれらが均一に混ざり合った堆積体を得ることができ  
19 る。また、蒸発などの気相状態を経ずに粒子を膜化できるため、蒸気圧やスパッ  
20 タ率の異なる元素からなる合金・化合物を原料に用いた場合でもその組成を変え  
21 ずに製膜できる点も大きな特長である。

22  $Mg_2Ge$  はリチウム貯蔵性金属間化合物の一つである。Mg の蒸気圧は Ge に比  
23 べ非常に高いため、気相蒸着法で得られた膜中の Mg 濃度が低下しやすいが、GD  
24 法で得た膜では原料粉からの組成のずれが全く無いことを確認している<sup>21,22)</sup>。

25  $Mg_2Ge$  は変形しやすく、高い電子伝導性を有する合金材料である。そこで、筆者  
26 らはこれを Si とコンポジット化させることでその負極性能を改善できるものと  
27 考えた。Fig. 4 は  $Mg_2Ge$  と Si の混合粉末を原料に用いて作製したコンポジット  
28 電極の電子顕微鏡観察および充放電試験の結果を示す。 $Mg_2Ge$  の真密度は  $3.10\text{ g cm}^{-3}$   
29  $\text{cm}^{-3}$  であり Si のそれ ( $2.33\text{ g cm}^{-3}$ ) よりも大きいものの、両者が均一に混合した  
30 堆積体で構成される電極が得られていることがわかる。このように複数の電極材  
31 料が均質に分布していることは性能向上において非常に重要である。予想通り、  
32 このコンポジット電極では  $Mg_2Ge$  が Si の欠点を補うことで充放電サイクルにと

1 もなう容量の衰退を改善できる結果が示された<sup>21,23)</sup>.

2 **Mg<sub>2</sub>Ge** と **Si** からなる電極は製膜時に活物質のコンポジット化が行われた例で  
3 あるが、一方で、既に **Si** と他の活物質が数 10 nm から 1 μm のスケールで均一に  
4 混じり合った組織を有するコンポジット体を原料に用いて電極を作製しても性  
5 能改善が図れることを示してきている<sup>24,27,30)</sup>. 種々の活物質を検討しているが、  
6 筆者らは特に希土類元素のケイ化物 (シリサイド) に着目している. なぜなら、  
7 希土類元素のシリサイドは熱力学的に非常に安定であるため、長期間にわたり  
8 **Li** との反応を繰り返しても分解せず **Si** の欠点を補い続けることができると考え  
9 たからである. **Si** とコンポジット化させるシリサイドとして、ランタンシリサイ  
10 ド (**LaSi<sub>2</sub>**) の有用性を最初に見出した<sup>24)</sup>. そこで、数種の希土類元素に対して  
11 調査を展開したところ、特にガドリニウムシリサイド (**Gd-Si**) が 1000 サイクル  
12 後においても黒鉛電極の 2 倍以上の高容量を保持する突出した負極特性を示す  
13 ことを明らかにした (**Fig. 5**). これは、**Gd-Si** が他の希土類シリサイドと比較し  
14 てより弾性的にふるまうことで **Si** の体積変化により生じる応力を効果的に緩和  
15 し、結果として電極の崩壊を抑制したためと推察している<sup>30)</sup>. 前述の電極性能は  
16 従来の有機溶媒電解液を用いて得られたものである. これに対し、電気化学的安  
17 定性に優れるイオン液体を用いた電解液に **Si** 負極に適用すると、より均一な被  
18 膜が **Si** 表面上に形成され電極表面全体での均一な **Li** 挿入-脱離が起こり、電極  
19 崩壊が抑制されることを筆者らは最近明らかにしている<sup>31,32)</sup>. そこで、この  
20 **Gd-Si/Si** 電極に対してもイオン液体電解液を適用した. 従来の有機電解液中では  
21 約 70 サイクル目から容量の衰退が始まったのに対し、イオン液体電解液を適用  
22 した場合には 500 サイクルもの長いサイクルにわたり 1000 mA h g<sup>-1</sup> の容量を全  
23 く損なうことなく維持し、特筆すべき高いサイクル安定性を得ることに成功した.

24 このエアロゾルプロセスに基づく電極作製技術は従来のリチウムイオン電池  
25 だけでなく次世代の蓄電池の評価にも有用であることを筆者らは確認しつつあ  
26 る. ナトリウムイオン電池はリチウムイオン電池よりも低コストかつ資源の心配  
27 が無い材料で構成できるため魅力的な次世代蓄電池である. ただし、その電極活  
28 物質は **Li** イオンより 2.4 倍も大きい体積を持つ **Na** イオンを吸蔵-放出しなけれ  
29 ばならないため、充放電の際にはさらに大きな体積変化の影響を受けることにな  
30 る. 加えて、**Na** は **Li** よりもさらに活性が高いため電極反応において種々の副反  
31 応を起こしやすくその詳細は未解明な部分が多い. 粉体粒子を強く凝着させ集電  
32 性に優れる電極を作製できる手法はこのような活物質の材料探索にも非常に有

1 効である。筆者らは GD 法による材料探索を行い、 $\text{SnO}^{36}$ 、 $\text{Si}^{37}$ 、 $\text{Rutile TiO}_2^{38}$ 、  
2  $\text{Sn}_4\text{P}_3^{39}$ などの資源的に豊富な元素で構成される有望なナトリウムイオン電池用  
3 負極活物質の創製に成功している。他方、全固体電池の評価においても本手法が  
4 有効であることが最近報告されてきている。全固体電池は優れた安全性と高いエ  
5 ネルギー密度を兼ね備えた究極の蓄電池の形態であるが、電極活物質と固体電解  
6 質のいずれもが粉体粒子であるためこれらの界面での電氣的接触が非常に乏し  
7 くなってしまふ等の極めて深刻な課題を抱えている。豊橋技科大の櫻井<sup>40</sup>、名古  
8 屋大の入山<sup>41</sup>や首都大の金村<sup>42</sup>らは同様のエアロゾルプロセスに基づく電極作  
9 製がこの問題を解決できることを示しつつあり、今後この分野の研究の推進に拍  
10 車がかかることが強く期待される。

11

## 12 5. おわりに

13 エアロゾルプロセスを用いた膜形成技術は圧電体や超伝導体の電極のみなら  
14 ず蓄電池電極の作製にも有効であることを本稿で紹介した。日本人の研究者らが  
15 創始し発展させてきたこの手法がリチウムイオン電池の材料評価において極め  
16 て有利な特徴を備えていることを筆者らは実証してきた。今後は、この手法を駆  
17 使した電極評価技術がリチウムイオン電池に加えて、ナトリウムイオン電池や全  
18 固体電池などの次世代蓄電池の開発を促すことが大いに期待できる。リチウムイ  
19 オン電池と同じく、これらの蓄電池が日本人の手により実用化されることになれ  
20 ば極めて意義深いことである。本稿で述べた知見が我が国の蓄電池産業を活性化  
21 させエネルギー・環境問題を解決する一助となることを願ってやまない。

22

## 23 謝辞

24 本研究の一部は、文部科学省および日本学術振興会の科学研究費助成事業（課  
25 題番号 17550167, 19550179, 21550172, 24350094, 25620195, 16K05954）、新エネル  
26 ギー・産業技術総合開発機構（NEDO）Li-EAD プロジェクト、科学技術振興機  
27 構研究成果最適展開支援プログラム（A-STEP, シーズ顕在化）、および京都大学  
28 エネルギー理工学研究所ゼロエミッションエネルギー研究拠点平成 27 年度・平  
29 成 28 年度共同研究の助成を受けて実施されたものである。関係各位に深く感謝  
30 する。

31

32

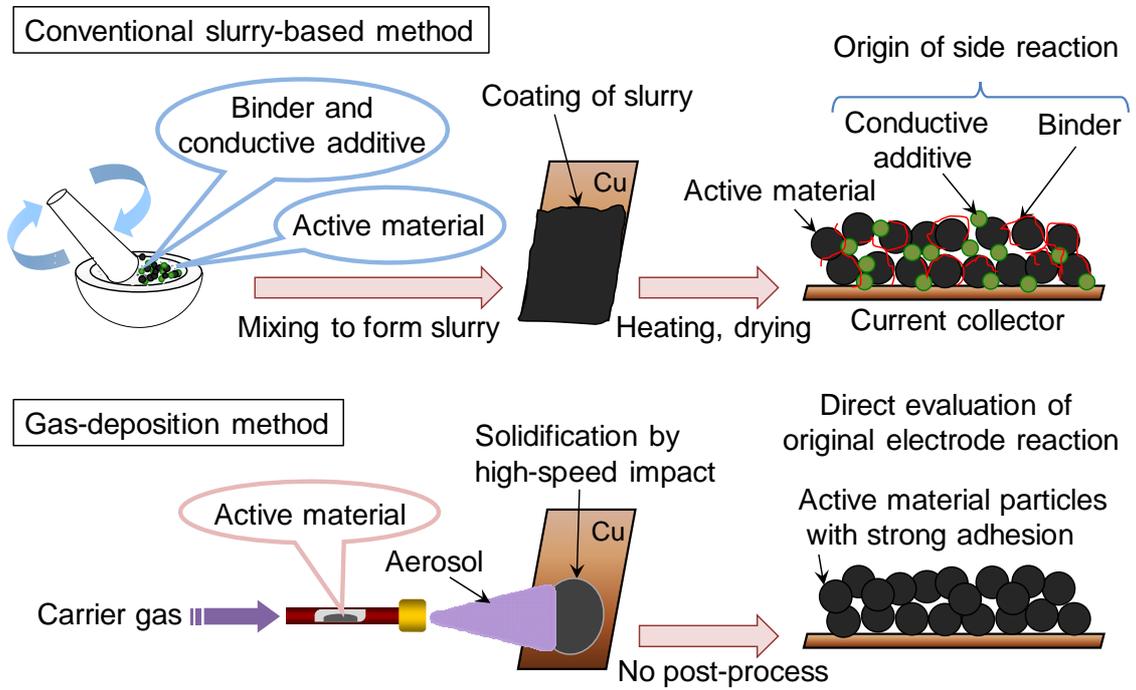
## References

- 1 1) Kashu, S., Fuchita, E., Manabe, T., Hayashi, C.: Deposition of Ultra Fine Particles  
2 Using a Gas Jet, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23** (12), L910–L912 (1984)
- 3 2) Hayashi, C.: Gas Deposition of Ultra-fine Particles, *OYO BUTURI*, **54** (7), 687–693  
4 (1985) (in Japanese)
- 5 3) Hayashi, C.: Ultra-fine Particles and Aerosols, *Earozoru Kenkyu*, **1** (1), 23–29 (1986)  
6 (in Japanese)
- 7 4) Kashu, S., Matsuzaki, Y., Kaito, M., Toyokawa, M., Hatanaka, K., Hayashi C.:  
8 Preparation of BPSCCO Superconductivity Thick Films by using of Gas-Deposition  
9 method and Their Properties, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **37** (1), 94–98  
10 (1990) (in Japanese)
- 11 5) Kashu, S. and Mihara, Y.: Preparation of PZT Deposited Films Using an Aerosol Jet  
12 Printing System and their Electric Properties, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **42**  
13 (3), 314–317 (1995) (in Japanese)
- 14 6) Fuchita, E.: Gas Deposition Apparatus Using Nanoparticles as Coating and Those  
15 Applications, *Earozoru Kenkyu*, **22** (1), 26–33 (1986) (in Japanese)
- 16 7) Akedo, J.: Deposition method using an ultrafine particle beam and its application to  
17 microfabrication, *OYO BUTURI*, **68** (1), 44–47 (1999) (in Japanese)
- 18 8) Akedo, J. and Lebedev, M.: Microstructure and Electrical Properties of Lead Zirconate  
19 Titanate ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{52}/\text{Ti}_{48})\text{O}_3$ ) Thick Films Deposited by Aerosol Deposition Method, *Jpn. J.*  
20 *Appl. Phys.*, **38**, 5397–5401 (1999)
- 21 9) Akedo, J. and Lebedev, M.: Influence of Carrier Gas Conditions on Electrical and  
22 Optical Properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  Thin Films Deposited by Aerosol Deposition Method,  
23 *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 5528–5532 (2001)
- 24 10) Lebedev, M., Akedo, J., Ito, T.: Substrate heating effects on hardness of an  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$   
25 thick film formed by aerosol deposition method, *J. Cryst. Growth*, **275**, e1301–e1306  
26 (2005)
- 27 11) Akedo, J.: Aerosol Deposition of Ceramic Thick Films at Room Temperature:  
28 Densification Mechanism of Ceramic Layers, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1834–1839 (2006)
- 29 12) Akedo, J.: Room Temperature Impact Consolidation (RTIC) of Fine Ceramic Powder  
30 by Aerosol Deposition Method and Applications to Microdevices, *J. Therm. Spray*  
31 *Technol.*, **17** (2), 181–198 (2008)
- 32 13) Akedo, J.: Room Temperature Impact Consolidation of Ceramic Particles on Aerosol

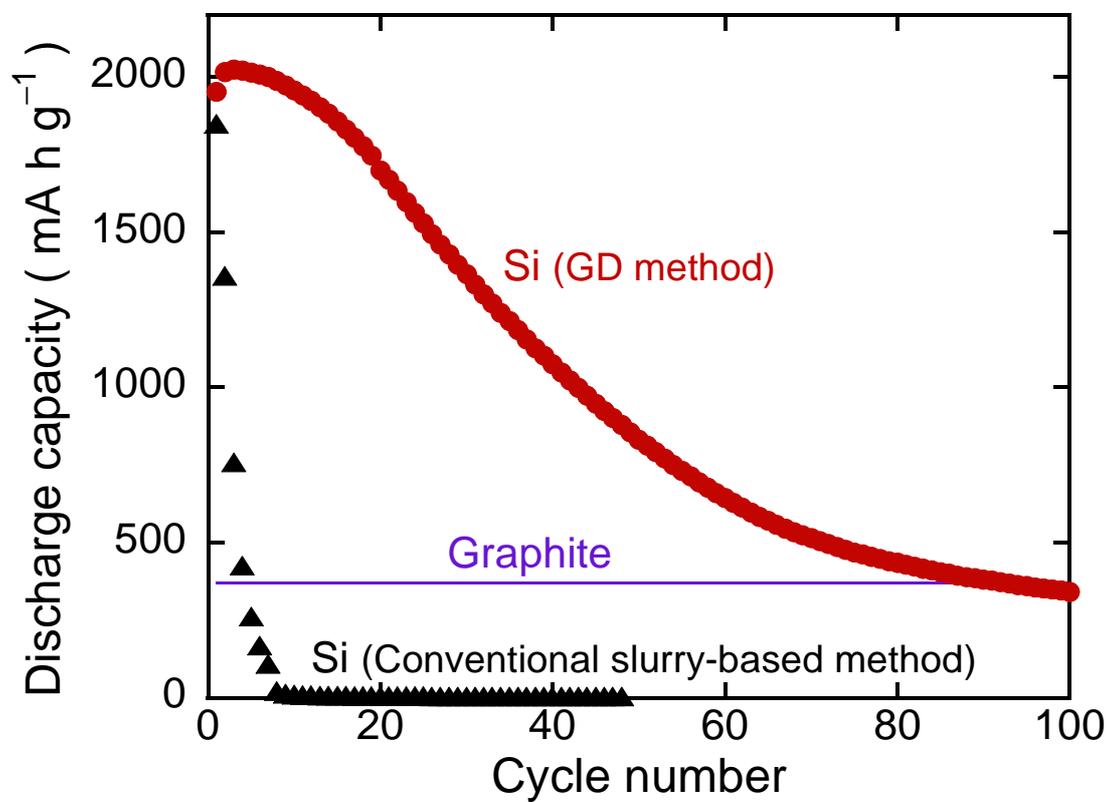
- 1 Deposition and Its Applications, *J. Jap. Welding Soc.*, **75** (8), 639–647 (2008) (in  
2 Japanese)
- 3 14) Akedo, J.: Aerosol Deposition Process: The Basic and Application,  
4 (ISBN-978-4-7813-0017-7), (2008) (in Japanese)
- 5 15) Popovici, D., Nagai, H., Fujishima, S., Akedo, J.: Preparation of Lithium Aluminum  
6 Titanium Phosphate Electrolytes Thick Films by Aerosol Deposition Method, *J. Am.*  
7 *Ceram. Soc.*, **94**, 3834–3850 (2011)
- 8 16) Sakaguchi, H. *et al.*, Jpn. Patent 4626966 (in Japanese)
- 9 17) Sakaguchi, H., Iida, T. *et al.*, Jpn. Patent 5145494 (in Japanese)
- 10 18) Sakaguchi, H., Iida, T. *et al.*, Jpn. Patent 5146652 (in Japanese)
- 11 19) Sakaguchi, H., Usui, H. *et al.*, Jpn. Patent 5755246 (in Japanese)
- 12 20) Sakaguchi, H., Shibamura, N., Esaka, T.: Anode properties of Si-based electrodes  
13 Prepared by Gas-Deposition Method, *The 73th Annual Meeting of the electrochemical*  
14 *Society of Japan*, Abstr. 252 (2006) (in Japanese)
- 15 21) Sakaguchi, H.: Preparation of Lithium Storage Alloy Negative Electrodes Using  
16 Gas-Deposition, *Powder Science & Engineering*, **39** (7), 61–74 (2007) (in Japanese)
- 17 22) Sakaguchi, H., Toda, T., Nagao, Y., Esaka, T.: Anode Properties of Lithium Storage  
18 Alloy Electrodes Prepared by Gas-Deposition, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10** (11),  
19 J146–J149 (2007).
- 20 23) Iida, T., Hirono, T., Shibamura, N., Sakaguchi, H.: Mg<sub>2</sub>Ge/Si Composite Electrodes  
21 Prepared by Gas-Deposition as Anodes for Lithium Rechargeable Battery,  
22 *Electrochemistry*, **76** (9), 644–648 (2008)
- 23 24) Sakaguchi, H., Iida, T., Itoh, M., Shibamura, N., Hirono, T.: Anode Properties of  
24 LaSi<sub>2</sub>/Si Composite Thick-Film Electrodes for Lithium Secondary Batteries, *IOP Conf.*  
25 *Series: Mater. Sci. Eng.*, **1**, 012030-1–5 (2009)
- 26 25) Usui, H., Nishinami, H., Iida, T., Sakaguchi, H.: Anode Properties of Cu-Coated Si  
27 Thick Film Electrodes Prepared by Electroless Deposition and Gas-Deposition,  
28 *Electrochemistry*, **78** (5), 329–331 (2010)
- 29 26) Usui, H., Shibata, M., Nakai, K., Sakaguchi, H.: Anode properties of thick-film  
30 electrodes prepared by gas deposition of Ni-coated Si particles, *J. Power Sources*, **196**,  
31 2143–2148 (2011)
- 32 27) Sakaguchi, H. and Usui, H.: Development of Si-Based Composite Thick-Film

- 1 Anodes for Next-Generation Li-Ion Battery, *Electrochemistry*, **80** (1), 45–50 (2012)
- 2 28) Usui, H., Kiri, Y., Sakaguchi, H.: Effect of carrier gas on anode performance of Si  
3 thick-film electrodes prepared by gas-deposition method, *Thin Solid Films*, **520**,  
4 7006–7010 (2012)
- 5 29) Usui, H., Wasada, K., Shimizu, M., Sakaguchi, H.: TiO<sub>2</sub>/Si composites synthesized  
6 by sol–gel method and their improved electrode performance as Li-ion battery anodes,  
7 *Electrochim. Acta*, **111**, 575–580 (2013)
- 8 30) Usui, H., Nomura, M., Nishino, H., Kusatsu, M., Murota, T., Sakaguchi, H.:  
9 Gadolinium silicide/silicon composite with excellent high-rate performance as  
10 lithium-ion battery anode, *Mater. Lett.*, **130**, 61–64 (2014)
- 11 31) Shimizu, M., Usui, H., Matsumoto, K., Nokami, T., Itoh, T., Sakaguchi, H.: Effect of  
12 Cation Structure of Ionic Liquids on Anode Properties of Si Electrodes for LIB, *J.*  
13 *Electrochem. Soc.*, **161** (12), A1765–A1771 (2014)
- 14 32) Shimizu, M., Usui, H., Suzumura, T., Sakaguchi, H.: Analysis of the Deterioration  
15 Mechanism of Si Electrode as a Li-Ion Battery Anode Using Raman Microspectroscopy,  
16 *J. Phys. Chem. C*, **119** (6), 2975–2982 (2015)
- 17 33) Domi, Y., Usui, H., Shimizu, M., Miwa, K., Sakaguchi, H.: Effect of Film-forming  
18 Additive on Electrochemical Performance of Silicon Negative-Electrode in Lithium-Ion  
19 Batteries, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **10**, 9678–9686 (2015)
- 20 34) Shimizu, M., Usui, H., Sakaguchi, H.: Functional ionic liquids for enhancement of  
21 Li-ion transfer: the effect of cation structure on the charge–discharge performance of the  
22 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> electrode, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 5139–5147 (2016)
- 23 35) Domi, Y., Usui, H., Shimizu, M., Kakimoto, Y., Sakaguchi, H.: Effect of  
24 Phosphorus-Doping on Electrochemical Performance of Silicon Negative Electrodes in  
25 Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 7125–7132 (2016)
- 26 36) Shimizu, M., Usui, H., Sakaguchi, H.: Electrochemical Na-insertion/extraction  
27 properties of SnO thick-film electrodes prepared by gas-deposition, *J. Power Sources*,  
28 **248**, 378–382 (2014)
- 29 37) Shimizu, M., Usui, H., Fujiwara, K., Yamane, K., Sakaguchi, H.: Electrochemical  
30 behavior of SiO as an anode material for Na-ion battery, *J. Alloys Compd.*, **640**, 440–443  
31 (2015)
- 32 38) Usui, H., Yoshioka, S., Wasada, K., Shimizu, M., Sakaguchi, H.: Nb-Doped Rutile

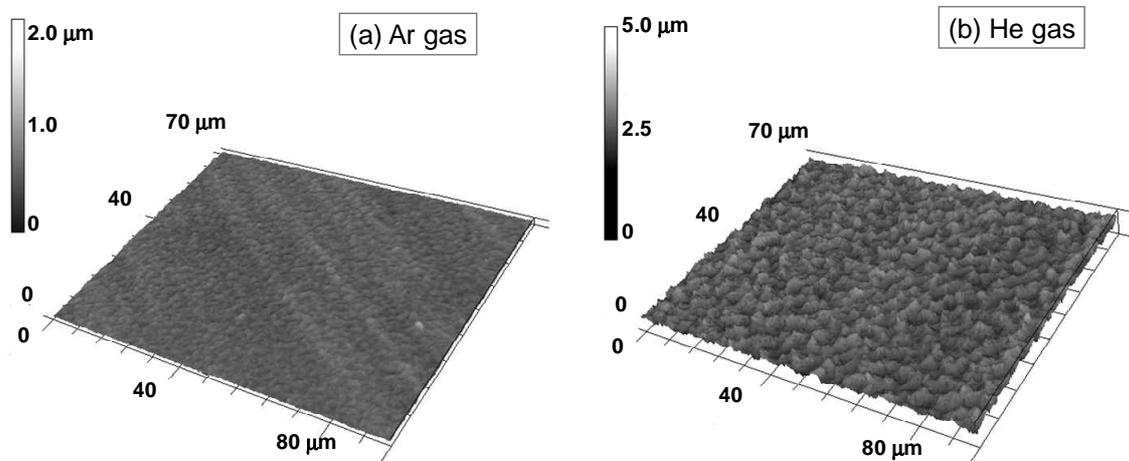
- 1 TiO<sub>2</sub>: a Potential Anode Material for Na-Ion Battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**,  
2 6567–6573 (2015)
- 3 39) Usui, H., Sakata, T., Shimizu, M., Sakaguchi, H.: Electrochemical  
4 Na-insertion/Extraction Properties of Sn–P Anodes, *Electrochemistry*, **83** (10), 810–812  
5 (2015)
- 6 40) Inada, R., Ishida, K., Tojo, M., Okada, T., Tojo, T., Sakurai, Y.: Properties of aerosol  
7 deposited NASICON-type Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> solid electrolyte thin films, *Ceram. Int.*,  
8 **41**, 11136–11142 (2015)
- 9 41) Iriyama, Y.: Room Temperature Fabrication of Electrode-Solid Electrolyte Composite  
10 for All-Solid-State Rechargeable Lithium Batteries, *The Micromeritics*, **59** (3), 10–16  
11 (2016) (in Japanese)
- 12 42) Kanamura, K., Kimura, T., Shoji, M., Munakata, H.: All Solid State Battery with LLZ  
13 Solid Electrolyte and Li Metal Anode, *The 18th International Meeting on Lithium*  
14 *Batteries*, Abstr. 45 (2016)
- 15



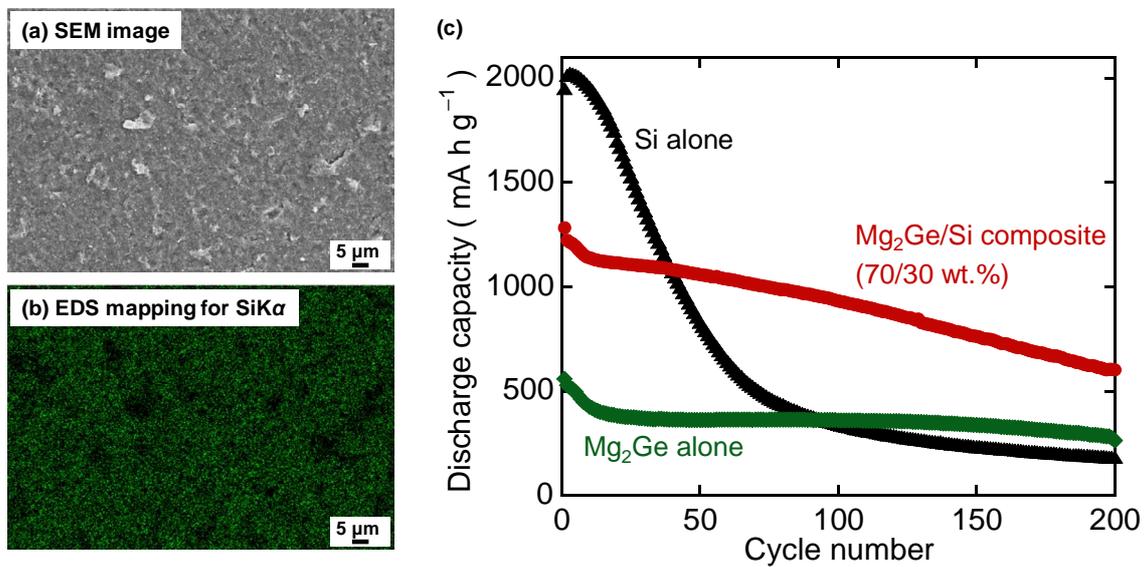
**Fig. 1** Preparation process of rechargeable battery electrodes by gas-deposition (GD) method and comparison with conventional slurry-based method. (Online version in color.)



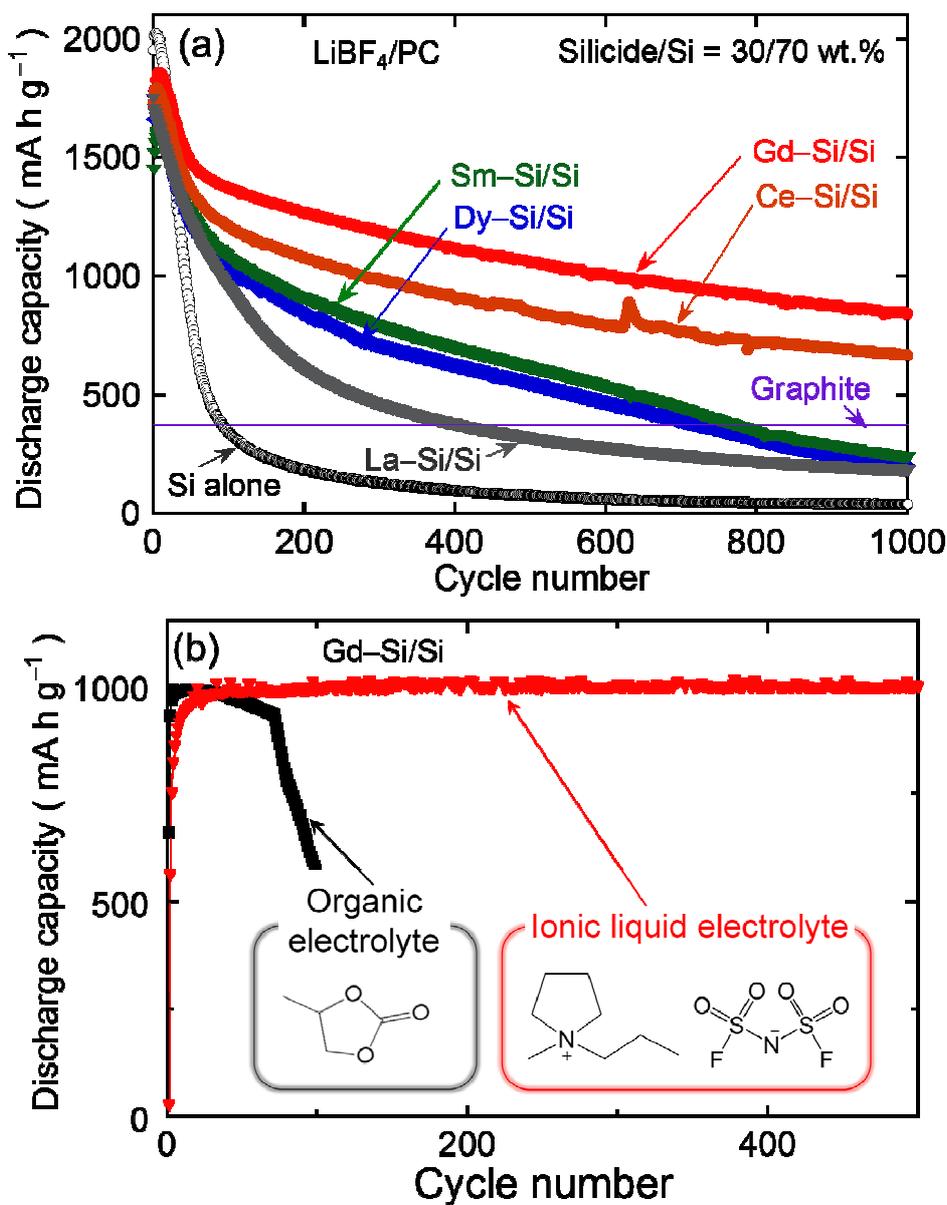
**Fig.2** Charge–discharge cycling performance of Si anode prepared by GD method. For comparison, the figure shows performance of Si anode obtained by conventional slurry-based method using polyimide binder and conductive additive of acetylene black. (Online version in color.)



**Fig.3** Confocal laser scanning microscope images of Si anodes prepared by GD using nozzle of 0.3 mm in diameter and carrier gases of (a) Ar and (b) He. The surface roughness of Si anodes was 0.16 μm and 0.34 μm in case of Ar and He, respectively.



**Fig.4** Surface observation results of composite electrode prepared by GD using mixed powders of Mg<sub>2</sub>Ge and Si with particle sizes of 0.5–3 and 0.3–0.5 μm: (a) scanning electron microscopic (SEM) image and (b) corresponding energy dispersive spectroscopic (EDS) mapping for SiKα. (c) Cycling performance of the Mg<sub>2</sub>Ge/Si composite electrode. (Online version in color.)



**Fig.5** (a) Long-term cycling performances for composite electrodes consisted of rare-earth-metal silicide and Si. After composites of silicide/Si were prepared by arc melting method, the composites were deposited on Cu current collectors to form the silicide/Si composite electrodes. (b) Cycling performances of Gd-Si/Si electrode in ionic liquid electrolyte (LiFSA/Py13-FSA) and conventional organic electrolyte (LiBF<sub>4</sub>/PC). The charge capacities were limited to 1000 mA h g<sup>-1</sup>. (Online version in color.)