

平成27年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「充電にともなう材料の膨張を抑制したリチウムイオン
電池向けシリコン系高容量負極材の実用化」

研究開発成果等報告書

平成28年 3月

委託者 近畿経済産業局

委託先 公益財団法人 京都高度技術研究所

目 次

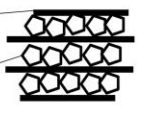
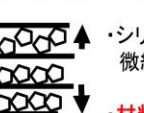
第1章 研究開発の概要.....	1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標.....	1
1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）.....	7
1-3 成果概要.....	10
第2章 本論.....	13
2-1 実施内容1 シリコン分散技術の開発.....	13
2-2 実施内容2 材料内リチウム挿入技術の開発.....	15
2-3 実施内容3 ナノ空間設計技術の開発.....	16
2-4 実施内容4 電池性能評価.....	18
最終章 全体総括.....	22

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

背景

- ・Li-ion電池向け高容量負極材を開発、パナソニックなどにサンプル提供中
スマートフォンやノートPC等小型情報家電への応用を想定
- ・開発中の他社シリコン系材料よりも優れた性質を持つが、
「充放電による材料の膨張」というシリコン系材料特有の問題が残る

	従来材料	他社シリコン系材料	CONNEXX社シリコン系材料
材料構造 (イメージ)			
充放電後の 材料構造			
容量(mAh/g)	300	600-800	>1000
寿命	◎	×	○

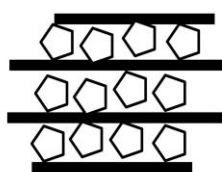
5 March 2014

4

目的

充放電にともなう材料の膨張を抑制した
「膨張抑制シリコン・カーボン複合負極材」を開発する

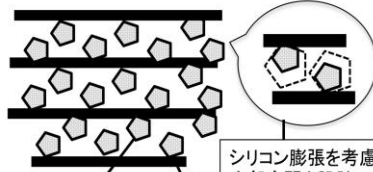
CONNEXX社シリコン系材料
【従来品】



問題：充放電にともなう
材料の膨張
(電極の膨張率250%以上)

ユーザー要求
電極の膨張率
200%以下

膨張抑制シリコン・カーボン
複合負極材【新技術】



炭素材料中のシリコン
分散状態をさらに向上

シリコンにリチウムを挿入
あらかじめシリコンを膨張

シリコン膨張を考慮した
内部空間を設計

目標：電極の膨張率180%以下

【新技術を実現するために解決すべき研究課題】

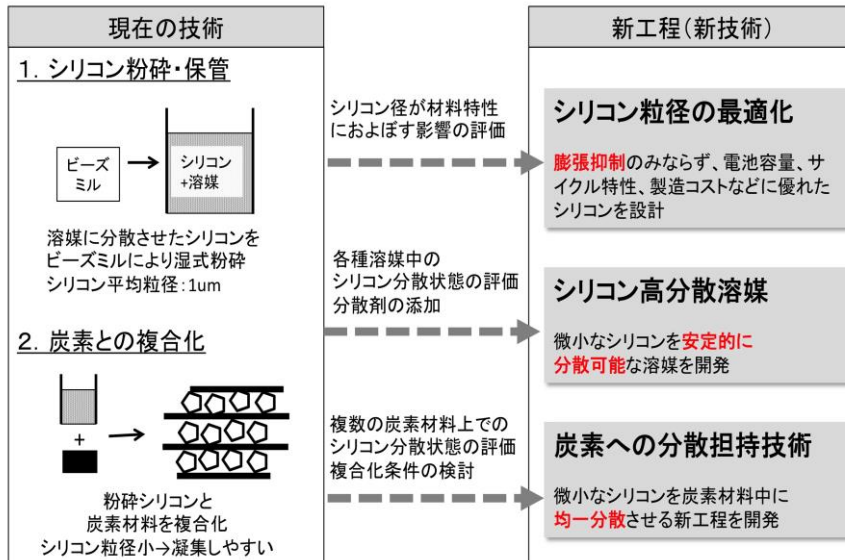
1. シリコン分散技術の開発：炭素材料中のシリコンの分散状態をさらに向上
2. 材料内リチウム挿入技術の開発：材料内のシリコンにリチウムを挿入
3. ナノ空間設計技術の開発：材料内にシリコン膨張吸収用の空間を作る
4. 負極材の電池評価：開発した材料を各種電池で評価

5 March 2014

7

実施内容1:シリコン分散技術の開発

シリコン粒径を最適化し、炭素材料内に均一分散させる技術を開発
材料の均質性を向上し、局所的な膨張を抑制する

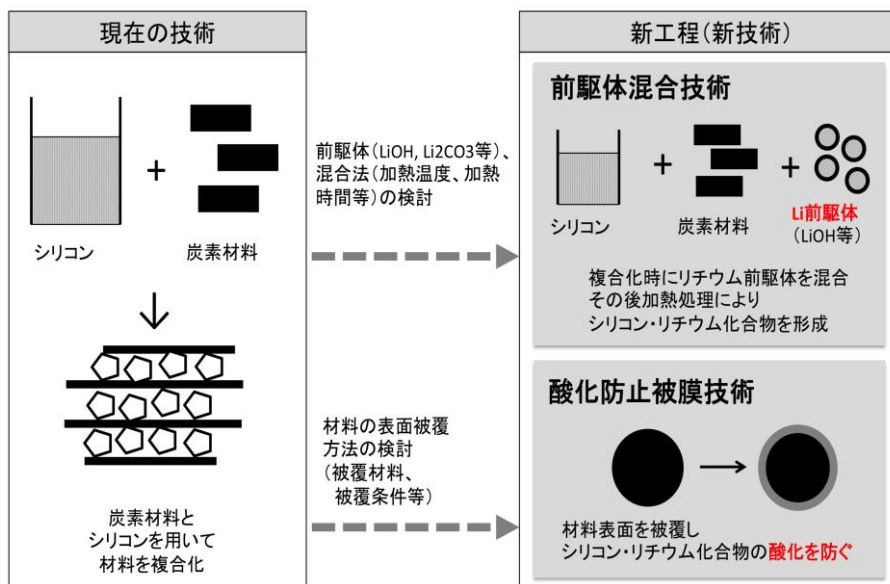


5 March 2014

8

実施内容2:材料内リチウム挿入技術の開発

材料内のシリコンにリチウムを化合させることであらかじめ膨張させ、
充電による膨張を抑制

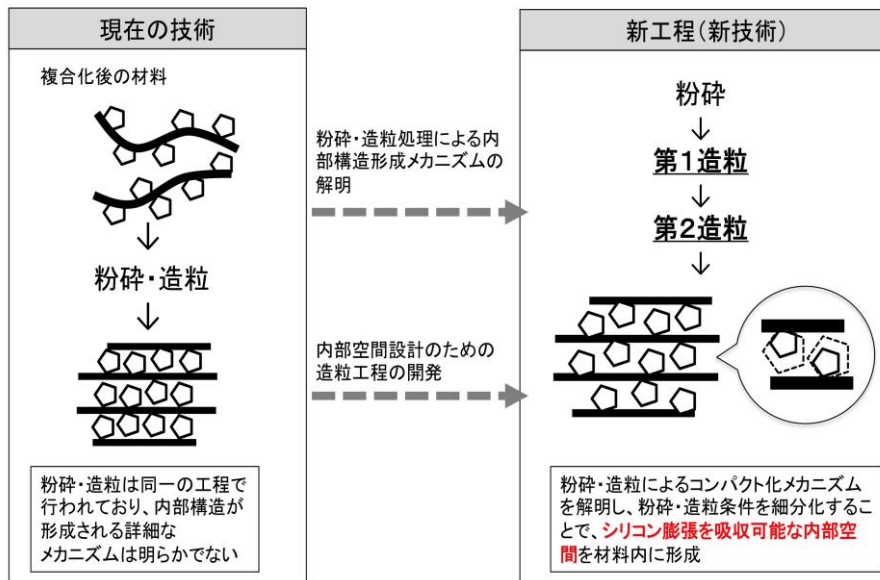


5 March 2014

9

実施内容3: ナノ空間設計技術の開発

粉碎・造粒工程を設計して材料内にシリコン膨張吸収用の空間を形成

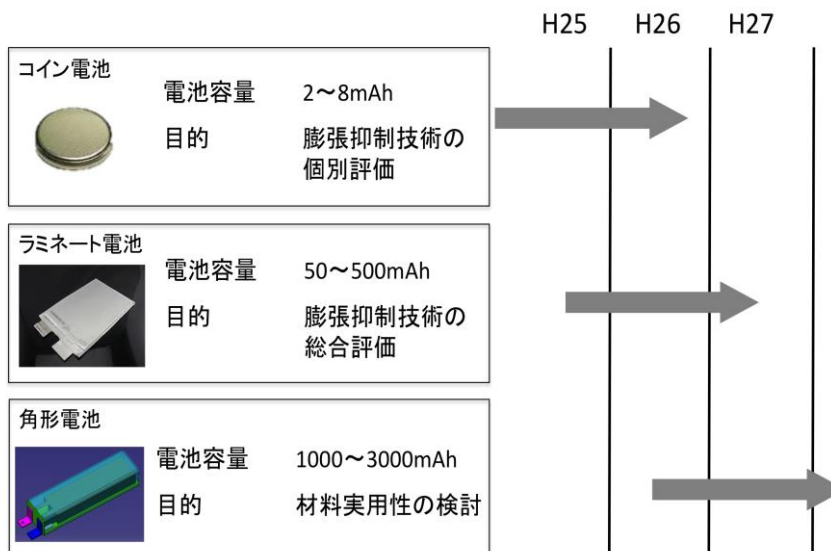


5 March 2014

10

実施内容4: 電池性能評価

ラミネート電池、角形電池を用いて
材料膨張および電池特性を定量的に評価



5 March 2014

11

1-1-1 研究開発の背景

【概要】

スマートフォン、タブレット PC、ノート PC 等の情報家電、電気自動車（ハイブリッド自動車、アイドリングストップ自動車等を含む）等においては、使用時間、消費電力の増大にともない、より容量の大きな（持ちが良い）リチウムイオン電池が求められている。負極材に炭素（グラファイト）を用いた現行のリチウムイオン電池はその容量が理論限界（負極換算で 372mAh/g）にほぼ近づいており、さらなる高容量化のために、スズ（994mAh/g）やシリコン（4200mAh/g）などを用いた負極材の実用化が求められている。CONNEXX SYSTEMS 株式会社（以下、CONNEXX 社ともいう）では、シリコンと炭素とを高度に均一分散させた負極材「シリコン・カーボン複合負極材」を開発し、国内外の電池メーカー等に現在、サンプル提供を行っている。

シリコンは負極材として大きな容量を持つが、炭素と比較して原子あたりのリチウムイオン吸蔵量が大きいため、充電による体積膨張が著しい（炭素の体積膨張率 110%、シリコンは 400%程度）。このシリコン膨張は、一般的に以下の 2 つの問題を引き起こす。

- 1) シリコンが応力割れを起こし微粉化が進行することで、シリコンが材料内の集電ネットワークから孤立し、サイクルに伴う容量低下が起こる
- 2) 電極の膨張を考慮した電池設計が必要になるため、電池設計が困難である

そのため、シリコン系負極材の実用化は困難であり、現時点で実用化されているのは日立マクセルが開発した、グラファイトに微量のシリコンを混合した負極材のみであり、その容量もグラファイト負極材の 1.2 倍にとどまるのが現状である。

CONNEXX 社の負極材は、サブミクロンサイズの微小シリコンを炭素からなる導電ネットワークに分散させたものであり、炭素とシリコンのネットワークが非常に緻密であるために、従来のシリコン負極材と異なり、サイクルに伴う容量低下が大きく抑制されている。しかしながら、負極材そのものは膨張するために、電池設計が困難であるという問題が依然残っている。このような経緯から、シリコン系負極材の実用化のためには、以下のような要件が求められている。

- 1) 負極材を電極に塗工した際の電極厚み膨張率：200%以下

- 2) 電池寿命：500 回充放電後の容量維持率 70%
- 3) 電池レベルのエネルギー密度：660 Wh/L（現在最高水準の小型電池からさらに 20%向上）
- 4) 負極材の電気容量：600 mAh/g（負極材重量換算、従来品のグラファイト負極材は 300 mAh/g 程度）

小型情報家電の市場は今後も右肩上がり成長を続けることが予想される。小型情報家電の代表例であるスマートフォンの場合、総務省 H24 年度版情報通信白書によると、2013 年の予想販売台数は 841 万台であり、2015 年には従来型携帯電話（1083 万台）を上回る 1165 万台の販売が、2018 年には約 1500 万台の販売が予測されている。

【これまでの取り組み】

現在、様々な企業・研究機関でシリコン系負極材の開発が進められている。最も優れた性能を有するものは、スタンフォード大の Yi Cui らが開発した負極材で、容量 700 mAh/g、6000 サイクル後の容量維持率 85%という性能を有する。これは非常に優れた材料であるが、金属箔へ微細なシリコンパターン形成させるという特殊な製法を用いているために、現行の電極量産ラインに乗せることが不可能であるため、潜在的に高コストであり、早期の実用化は難しい。現行の量産ラインに乗せられるシリコン系負極材としては、炭素にシリコンを担持させる方法が開発されており、JFE ケミカルではこの方法により、容量 500mAh/g、100 回充放電後の容量維持率 90%（ただし対極が金属リチウムのいわゆる半電池）という負極材を報告している。

CONNEXX 社では早期の実用化を想定し、JFE ケミカルと同様、炭素にシリコンを担持させる方法に着目し、先に述べた「シリコン・カーボン複合負極材」を開発した。この負極材は、1000 mAh/g 以上という非常に高い容量と、160 サイクル後の容量維持率 80%（半電池ではなく、実際の正極を用いたより実用に近いフルセル）という、現状の開発水準よりも優れた特性を有する。さらに、CONNEXX 社負極材の主な材料は炭素材料とシリコン粉末のみであり、製造工程も簡便であるため、ドライルームやグローブボックスを使うことなく、安価な材料、工程で製造することが可能である。

CONNEXX 社負極材に関する技術は、既に特許登録がなされており、CONNEXX 社が実施権者となっている（特許第 5227483 号）。類似特許については、韓国 KNU が出願している特表 2009-535776 がある。これは CONNEXX 社と同様の原料を用いた負極

材に関する技術であるが、国際出願時の調査報告によると「既存技術に対する進歩性が無い」と判断されており、特許査定がなされない可能性が高い。また仮に特許になったとしても、CONNEXX 社特許は材料表面構造において類似特許出願には無い定義がされているため、特許抵触の可能性は低い。これ以外の類似特許には、第 5000979 号（宇部興産）、第 4379971（三菱化学）、第 4103285 号（日立化成工業）などがあるが、そのどれもが材料構造の定義に大きな違いがあるため、特許抵触の可能性は低い。

1-1-2 研究目的

上記の背景を踏まえ、本事業では、CONNEXX SYSTEMS 株式会社が開発したリチウム二次電池向け材料「シリコン・カーボン複合負極材」の更なる改良を図ることを目的とする。具体的には、「充電によるシリコン膨張にともない材料が膨張する」という課題を解決する新技術を開発し、これによって「膨張抑制シリコン・カーボン複合負極材」の実現を目指す。

1-1-3 目標

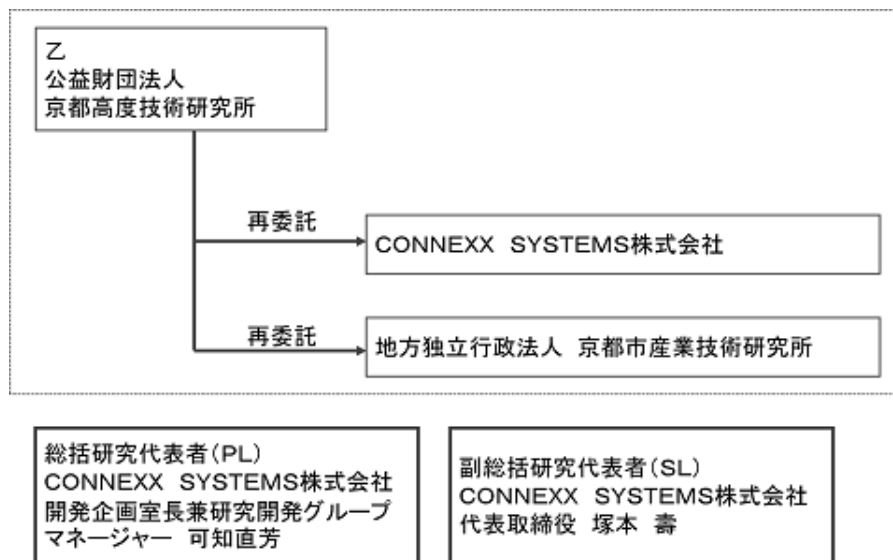
- 1) 負極材を電極に塗工した際の電極厚み膨張率：180%以下（現行品（250%）から 3 割減）
- 2) 負極材の電気容量：1200 mAh/g
- 3) 負極材を用いた 3000mAh 級角形電池のエネルギー密度：715 Wh/L
- 4) 同角形電池の電池寿命：500 回充放電後の容量維持率 70%（耐久性の向上）

以上の要件は、スマートフォン・タブレット PC 向けの角形電池をターゲットにしているもので、エネルギー密度を現在の世界最高レベル（550 Wh/L）からさらに 30%以上向上させることを目標にしている。

1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

1-2-1 研究組織・管理体制

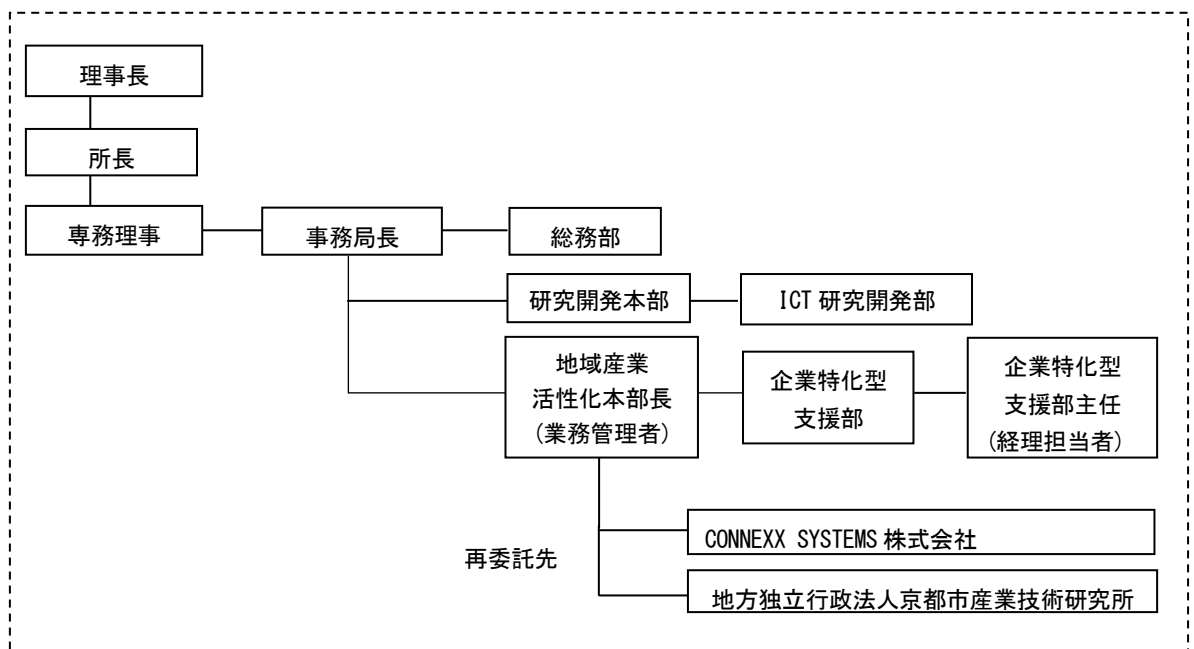
研究組織（全体）



管理体制

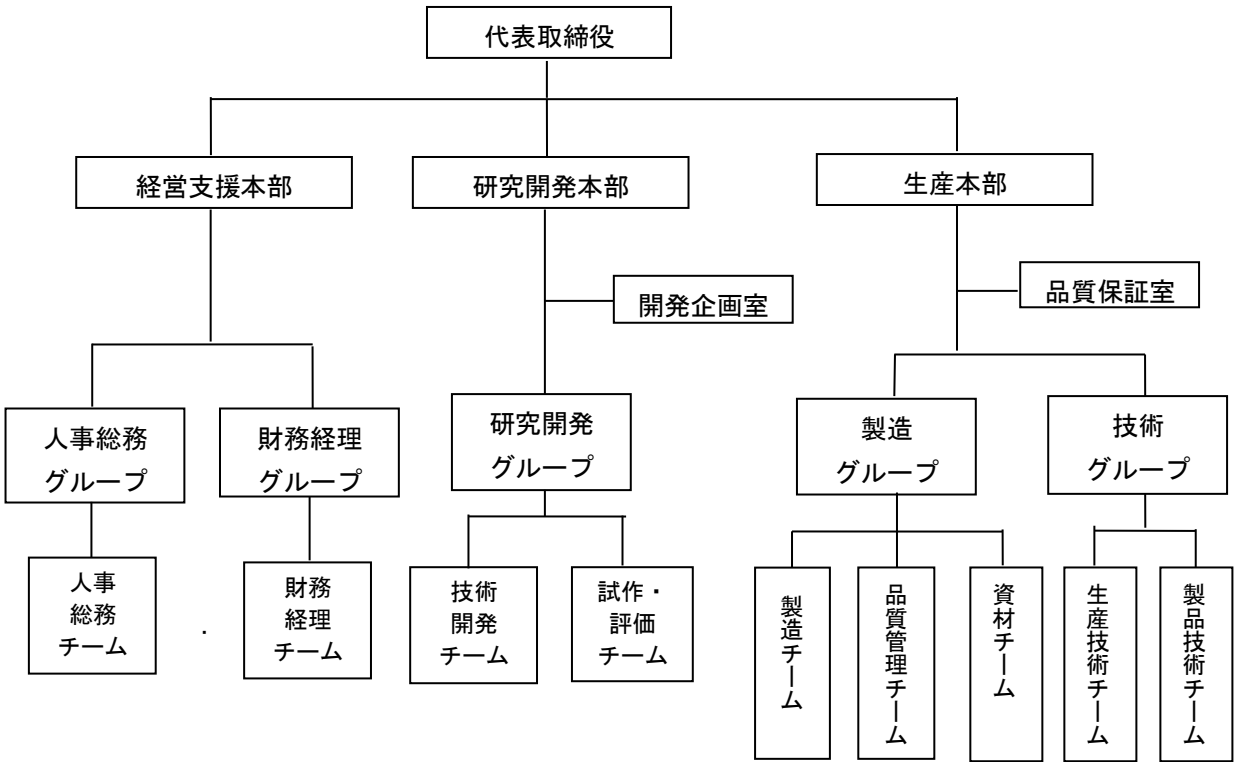
①事業管理機関

公益財団法人 京都高度技術研究所

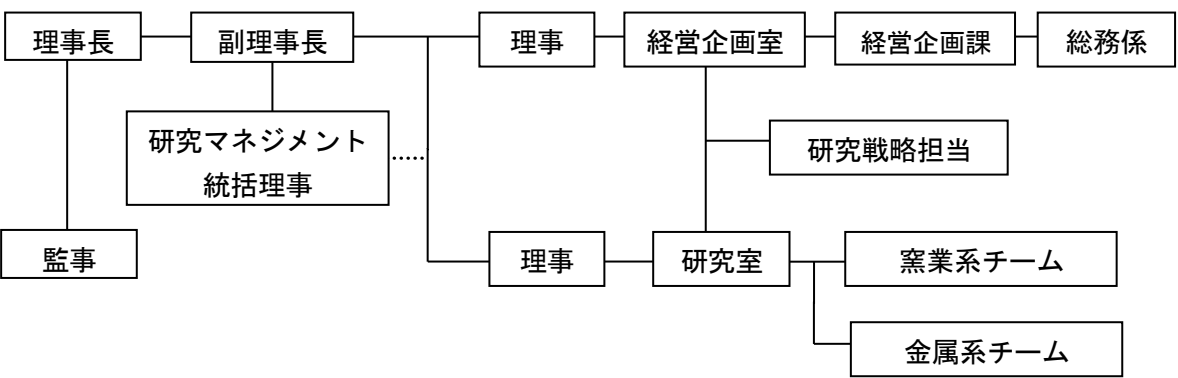


②再委託先

CONNEXX SYSTEMS株式会社



地方独立行政法人 京都市産業技術研究所



1-2-2 研究者氏名

CONNEXX SYSTEMS株式会社

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
可知 直芳	開発企画室 室長 兼	①②③④
塚本 壽	研究開発グループ マネージャー	①②③④
小林 一成	代表取締役	①②③④
川西 秀樹	製造グループ マネージャー	①②③④
的場 智彦	試作・評価チームリーダー兼	①②③④
斉藤 昇	技術開発チーム エンジニア	①②③④
加藤 健太郎	技術開発チーム エンジニア	①②③④
山本 義弘	技術開発チーム 兼	①②③④
植苗 圭一郎	試作・評価チーム エンジニア	①②③④
	品質管理チームリーダー兼	①②③④
	製品技術チーム エンジニア	①②③④
	製造チーム エンジニア	①②③④
	技術開発チーム エンジニア	①②③④

地方独立行政法人 京都市産業技術研究所

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
高石 大吾	窯業系チーム 主席研究員	①②③④
稲田 博文	窯業系チーム 次席研究員	①②③④
荒川 裕也	窯業系チーム 次席研究員	①②③④
門野 純一郎	金属系チーム 研究副主幹	①②③④
南 秀明	金属系チーム 研究副主幹	①②③④
丸岡 智樹	金属系チーム 次席研究員	①②③④
塩見 昌平	金属系チーム 次席研究員	①②③④

1-2-3 協力者

松原 英一郎（国立大学法人 京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 材料設計工学分野 教授）

永井 愛作（株式会社 永井技術事務所 代表取締役）

西 美緒（西 美緒技術研究所 代表）

大村 泰三（TAO 代表）

稲葉 稔（同志社大学 理工学部 機能分子・生命化学科 教授）

1-3 成果概要

成果の概要を、実施内容ごとに述べる。

実施内容1 シリコン分散技術の開発

(CONNEXX SYSTEMS株式会社、地方独立行政法人京都市産業技術研究所)

実施内容1-1 シリコン粒径の最適化

- 平均粒径 1 μ m、0.5 μ m、0.3 μ m の3種類のシリコン粉末を用いて負極材を製造し、材料膨張抑制率、電池容量、サイクル特性、製造コスト等の評価チャートを作成した。
- 分散材を添加せずとも凝集および性能低下の無いシリコン粉碎条件および溶媒を開発し、粉碎から1週間後も充放電性能の変わらないシリコンスラリーを製造する技術確立した。

実施内容1-2 シリコンの炭素材料への分散担持技術の開発

- 炭素材料の比表面積や空隙率等を改良し、SEMによる定性的な観察において現行品よりも分散状態が良好な負極材料を確立した。

実施内容1-3 材料膨張抑制の評価

- 実施内容1-1で開発した高分散シリコンスラリーおよび1-2で開発した分散担持技術を用いて負極材を製造し、約60サイクル後の容量維持率、クーロン効率、電極膨張率に関するデータを取得した。
- 量産性を考慮し、水系溶媒を用いたシリコン分散技術の開発を行った。水系溶媒およびこれに可溶な添加剤の検討を行い、量産性に優れたシリコン分散技術確立した。また、得られた負極材料のシリコン分散性を評価するとともに、シリコン分散性と電極膨張率の相関関係を明らかにした。

/実施内容2 材料内リチウム挿入技術の開発

(CONNEXX SYSTEMS株式会社、地方独立行政法人京都市産業技術研究所)

実施内容2-1 前駆体混合技術の開発

- 文献等から前駆体混合技術を調査し、前駆体混合技術の条件ごとの評価チャート(項目: 用いる前駆体、加熱温度、加熱時間、雰囲気ガス等)を作成した。
- 材料内リチウム挿入技術の開発過程で発見された、シリコン酸化物を出発原料とした負極材を開発し、良好なサイクル特性および膨張抑制率を達成できる可能性を見いだした。

実施内容2-2 材料の酸化防止被膜技術の開発

- ・文献等から酸化防止被膜技術を調査し、条件ごとの評価チャート（項目：被膜材料、被膜条件等）を作成した。
- ・実施内容2-1で述べたように材料内リチウム挿入技術そのものの開発は困難であったものの、開発過程で発見されたシリコン酸化物を出発原料とした負極材は、シリコン粒子が緻密な酸化防止被膜に被われているために大気中でも非常に安定であることを明らかにした。

実施内容2-3 材料膨張抑制の評価

- ・実施内容2-1および2-2の開発で得られたシリコン酸化物を出発原料とした負極材について、コイン電池による初期容量、60サイクル後の容量維持率、クーロン効率、電極膨張率に関するデータを取得した。
- ・材料内リチウム挿入技術の一環として、炭素系材料を用いた革新的な酸化防止被膜技術を開発した。得られた負極材についてコイン電池による評価を行い、約60サイクル後の電極膨張率180%以下を達成した。

実施内容3 ナノ空間設計技術の開発

（CONNEXX SYSTEMS株式会社、地方独立行政法人京都市産業技術研究所）

実施内容3-1 内部空間設計のための造粒工程の開発

- ・粉砕器の粉砕時間を変化させて造粒を実施し、造粒後の内部構造をSEM観察により観察し、内部構造形成のメカニズムに関する推定を行った。
- ・造粒条件（粉砕条件、粉砕時間、粉砕温度、雰囲気ガス等）の検討を行い、条件ごとの負極材膨張抑制に対する寄与度を示す評価チャートを作成した。

実施内容3-2 材料膨張抑制の評価

- ・実施内容3-1の開発で得られた知見をもとに負極材を製造し、コイン電池による初期容量、60サイクル後の容量維持率、クーロン効率、電極膨張率に関するデータを取得した。
- ・有機材料を材料内部に含浸させたのちに造粒・熱処理を行うことで、材料内部に微細な内部空間を形成させる新規なナノ空間設計技術の開発を行った。得られた負極材料の内部構造を定量評価し、電極膨張抑制効果の妥当性を検証した。

実施内容4 電池性能評価

（CONNEXX SYSTEMS株式会社、地方独立行政法人京都市産業技術研究所）

実施内容4-1 ラミネート電池の性能評価

- ・ラミネート電池の設計案（設計容量、電極サイズ、電極タブサイズおよび取り付け位置、電極積層枚数等）を完了したほか、角形電池の基本設計にも着手し、構造確認のためのモックアップを製作した。
- ・ユーザー等との協議を行った結果、負極材の応用先はラミネート電池ではなく角形電池が有力となることが明らかになったため、角型電池の製造と性能評価を先行して行うこととした。角形電池の製造方法が確立するまでの間、コイン電池により電極膨張率の評価を行うこととした。コイン電池による評価で、100 サイクル後の電極厚み膨張率 180%以下を達成した。

実施内容4-2 角形電池の性能評価

- ・4-1 で述べた理由により角形電池の開発を前倒しで実施し、既存ラミネート電池と同程度の性能を有する角形電池の基本構造および製造方法を確立した。
- ・実施内容1～3で得られた技術を組み合わせた負極材の電極膨張効果を、各種電池試作により検証した。3000mAh 級角形電池の試作等で得られた電池評価結果に基づき、負極材の電気容量 1200mAh/g、負極材の電極厚み膨張率 180%以下、エネルギー密度 715Wh/L、500 回充放電後の容量維持率 70%を達成可能であることを検証した。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

（事業管理機関）

公益財団法人 京都高度技術研究所

経理担当者：企業特化型支援部 主任 湯浅 直子

企業特化型支援部 主任 堀本 妙子

業務管理者：地域産業活性化本部長 孝本 浩基

（再委託先）

CONNEX SYSTEMS株式会社

経理担当者：経営支援本部 人事総務グループ兼財務経理グループ 本多 春華

業務管理者：研究開発本部 開発企画室 室長 兼 研究開発グループ マネージャー
可知 直芳

地方独立行政法人 京都市産業技術研究所

経理担当者：経営企画室 経営企画課 総務係長 恵良 陽一

業務管理者：経営企画室 研究戦略担当 研究主幹 山本 佳宏

第2章 本論

2-1 実施内容1 シリコン分散技術の開発

シリコン系負極材においては、材料内に存在するシリコンの粒径により、負極材の性能が大きく変わることが知られている。一般にシリコンの粒径が小さいほど、リチウム吸蔵にともなうシリコン粒子の膨張・収縮に起因した粒子の微細化が抑制され、材料の膨張抑制には有利であるとされている。一方で、シリコンの粒径が小さいほど粒子同士の凝集が顕著になり、材料内に均一に分散させることが困難になる。本実施内容では、CONNEXX SYSTEMS社のリチウム二次電池向けシリコン系負極材に関して、用いるシリコン粒子、およびその分散条件の最適化を行った。

図 2-1-1 に、ビーズミルによるシリコン粒子の粉碎結果のまとめを示す。図の横軸が粉碎時間、縦軸がシリコン粒径である。粉碎開始直後は粒径の低下が顕著であるが、時間の経過とともに減少は鈍化した。特に粉碎時間 3 時間以降の粒径減少は緩やかであった。この結果より、粉碎時間が製造コストに比例すると仮定することで、量産性と性能に優れたシリコン粒子の粉碎条件を選定可能である可能性が示唆された。

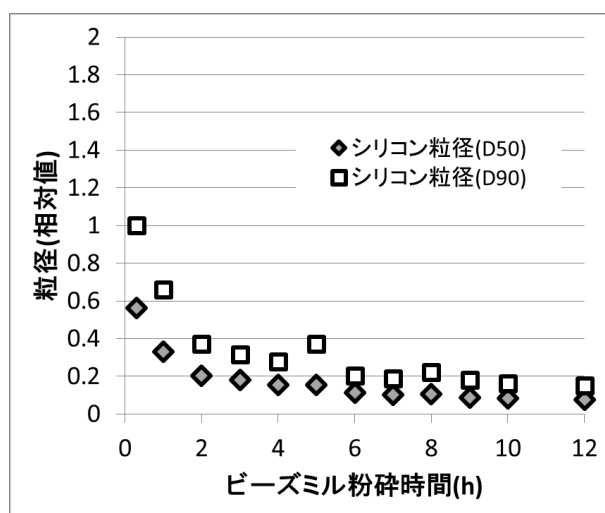


図 2-1-1 ビーズミルによるシリコン粒子の粉碎結果

炭素材料へのシリコン粒子の担持を行った材料のSEM画像を図 2-1-2 に示す。左は改良前の炭素材料を用いた材料の表面である。画像全体に見える白い点状の物質がシリコン粒子であり、特に赤丸内にシリコンの凝集がみられる。一方、改良前の炭素材料を用いた材料の表面（右図）においては、シリコンの局所的な凝集は見られず、分散状態が良好であった。

以上より、炭素材料の比表面積や空隙率等を改良し、SEM による定性的な観察において現行品よりも分散状態が良好な負極材料を確立した。

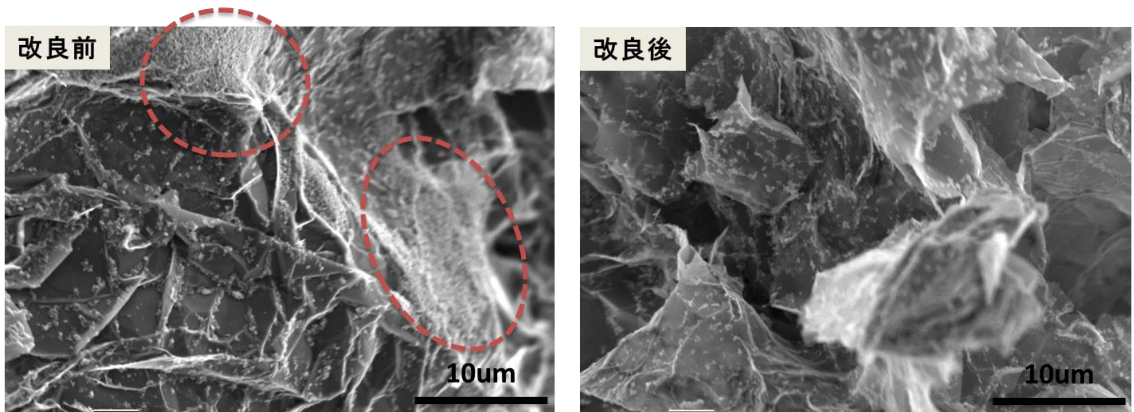


図 2-1-2 シリコン・炭素材料複合化後のシリコン分散状態（改良前）

量産性向上の一環で、水系溶媒を用いたシリコン分散工程の検討を行った。表 2-1-1 に、水系溶媒でシリコン分散させた負極材のフルセルサイクル試験結果を示す。電極膨張率に関しては、水系添加剤 1 を用いた負極材において、目標である電極膨張率 220%以下を達成した。また水系添加剤 3 を用いた負極材でも、目標に近い電極膨張率（224%）を達成した。

表 2-1-1 水系溶媒でシリコン分散させた負極材のフルセル試験結果

試料名	シリコン分散に 用いた溶媒	サイクル数	容量維持率 （％）	クーロン効率（％、 10サイクル目）	電極膨張率 （％）
有機系添加剤	有機系	100	40.29%	99.2%	286%
水系添加剤1	水系	100	29.03%	97.9%	218%
水系添加剤2		100	27.23%	98.4%	286%
水系添加剤3		100	29.76%	97.8%	224%

有機系溶媒をシリコン分散に用いる従来の工程では、水系溶媒と比較して、溶媒の材料コストが高いこと、および有機ガスや発火の対策のための安全設備コストが必要になることから、量産化を見据えた場合、水系溶媒に置換することで、より高いコスト競争力を維持することができる。従って、本開発を通し、水系溶媒をシリコン分散に用いることができる可能性が示唆された。

2-2 実施内容2 材料内リチウム挿入技術の開発

本実施内容では、負極材中のシリコンをあらかじめリチウムと反応させて膨張させ、電池内における材料の膨張を抑制する技術の開発を行うことが当初の目的であった。これに関し、シリコンと炭素材料の混合時に、リチウム前駆体を投入するなどの手法により、本技術の検討を行ったが、電極容量が非常に小さく、目標とする性能を有する負極材は得られなかった。一方で、上記リチウム前駆体を用いた検討を進める中で、シリコン酸化物を出発材料とした負極材の開発に成功した。

開発した負極材（仕掛品）のSEM画像を図2-2-1に示す。従来の負極材料と同様に、薄片化された炭素材料中にシリコン酸化物粒子が取り込まれた構造であることが示唆された。

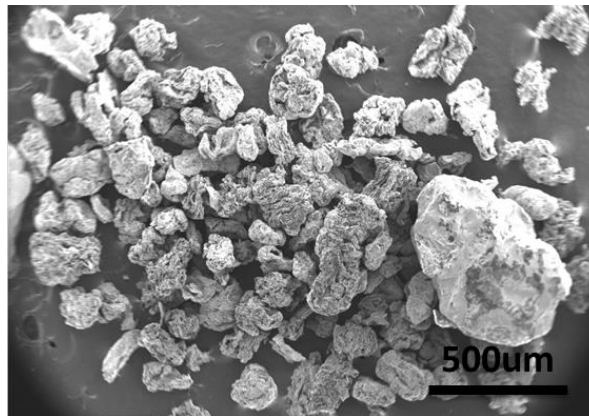


図2-2-1 シリコン酸化物を出発原料とした負極材（仕掛品）のSEM画像

上記の知見を踏まえ、新たな酸化防止被膜技術として、従来工程で製造した負極材に、さらに酸化防止被膜材料を添加し、熱処理等を行うことで被膜形成を行う技術の検討を行った。種々の材料を検討した結果、材料Xを用いることで、安定な酸化防止被膜を形成できることを明らかにした。酸化防止被膜の形成により、100サイクル後の電極膨張率が133%、まで抑制され、非常に優れた性質を示した。このアルコール系添加剤を用いた負極材はサイクル容量維持率も非常に高かった。酸化防止被膜により、シリコン粒子と電解液等との副反応が抑制されたことで、材料の不可逆な膨張が抑制され、これにより電極膨張とサイクル劣化の双方が抑制されたと考える。

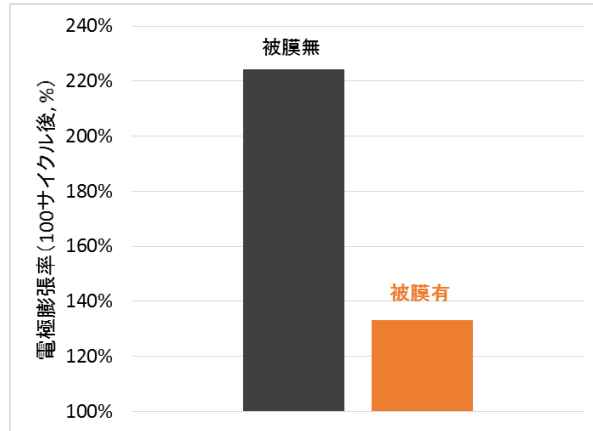


図 2-2-3 酸化防止被膜による電極膨張抑制効果

2-3 実施内容3 ナノ空間設計技術の開発

負極材内部にナノオーダーの微小な空間を設け、この空間にてシリコン膨張を吸収させる技術の開発を行った。

表 2-3-1 に、造粒条件が負極材特性、および電極膨張に与える影響を示す。造粒工程における雰囲気ガス以外は、負極材特性および電極膨張に何らかの影響を与えることが明らかになった。

表 2-3-1 造粒条件（粉碎条件、粉碎時間、粉碎温度、雰囲気ガス等）ごとの負極材膨張寄与度を示す評価チャート

		負極材特性への影響	電極膨張率への影響	推察される原因	対策
炭素材料調整	調整温度	加熱時間を長期化 →不可逆容量増大 サイクル寿命低下	増大	炭素材料の空隙率上昇により造粒後の負極材にも空隙が発生し、Si粒子の脱落を促進	加熱時間の最適化
	雰囲気ガス	雰囲気ガス: 空気 →不可逆容量増大	増大	炭素材料表面の焼結によりSi粒子の分散性低下	不活性ガスの使用
造粒	ブレード速度	回転数低下 →サイクル寿命低下	増大	粒子衝突エネルギーが不十分のため負極材に空隙が発生し、Si粒子の脱落を促進	ブレードの高速化
	粉碎時間	粉碎時間短縮 →サイクル寿命低下	増大	造粒が不十分のため負極材に空隙が発生し、Si粒子の脱落を促進	粉碎時間の最適化
	粉碎温度	粉碎チャンバ温度上昇 →負極材かさ密度上昇 不可逆容量増大	増大	温度上昇により負極材が変性し、衝突による変形挙動が変化	粉碎チャンバの冷却(水冷)
	雰囲気ガス	無し	無し		

上記の結果等を踏まえ、材料配合、および造粒条件を最適化して負極材の製造を行った。得られた負極材について、サイクル試験を行い、サイクル性能の評価を行った。図 2-3-2 に、添加剤の配合量を従来品の倍にして製造した負極材（添加剤倍量）、および従来と同一の配合で負極材を製造した後、配合量と同量の添加剤を再度負極材内に添加し、再度熱処理を行った負極材（添加剤後付け）のフルセルによる電極膨張率を示す。添加剤を倍量にすることにより、電極膨張率が標準品よりも大幅に低減された。この結果は、添加剤を倍量にすることで、熱処理後の内部構造が変化し、これが電極膨張抑制に優位に働いた（具体的には、シリコン粒子の周囲に適切な空間を形成させることができた）ものと考ええる。

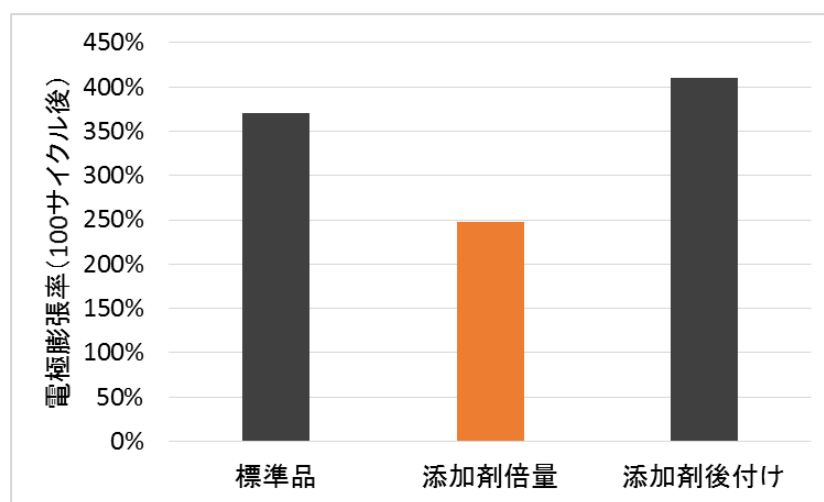


図 2-3-2 負極材原料配合の変更による電極膨張抑制効果

2-4 実施内容4 電池性能評価

2-1 から2-3で開発した技術を組み合わせることで、膨張が抑制された負極材を実現し、その性能を角形電池を用いて評価することを目的とした。具体的には、3000mAh 級角形電池において、負極材の電気容量 1200mAh/g、負極材の電極厚み膨張率 180%以下、エネルギー密度 715Wh/L、500 回充放電後の容量維持率 70%を達成することを目的とした。

試作した負極材のハーフセル放電カーブを図 2-4-1 に示す。角形電池で必要となる負極材の電極容量は 830mAh/g であるが、本負極材の容量は 837mAh/g であり、ほぼ設計通りの性能を得た。一方で、本来の目標である 1200mAh/g 以上の電極容量を有する負極材のハーフセル放電カーブを図 2-4-2 に示す。本負極材の放電容量は 1310mAh/g であり、当初目標を超える放電性能を得た。本事業で開発した負極材は、シリコンおよび炭素材料の配合率を変更することで、自由に電極容量を変更可能であり、目標である 1200mAh/g を達成可能であることが示された。

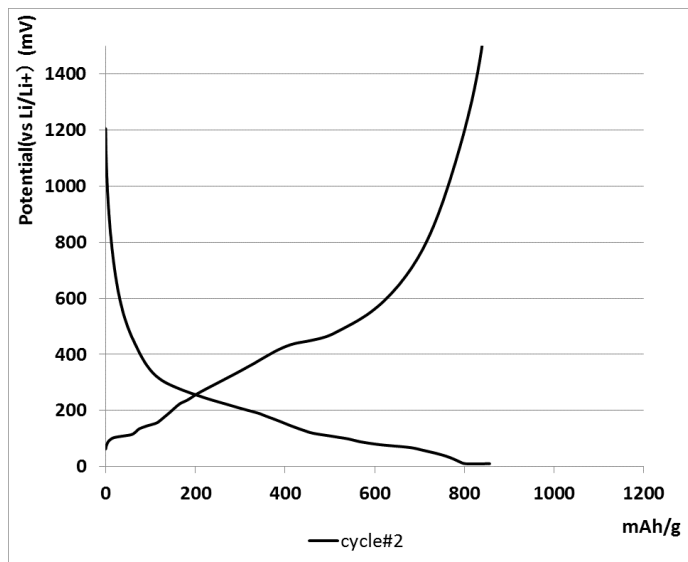


図 2-4-1 ハーフセルによる負極材の単極充放電カーブ
(放電容量 830mAh/g)

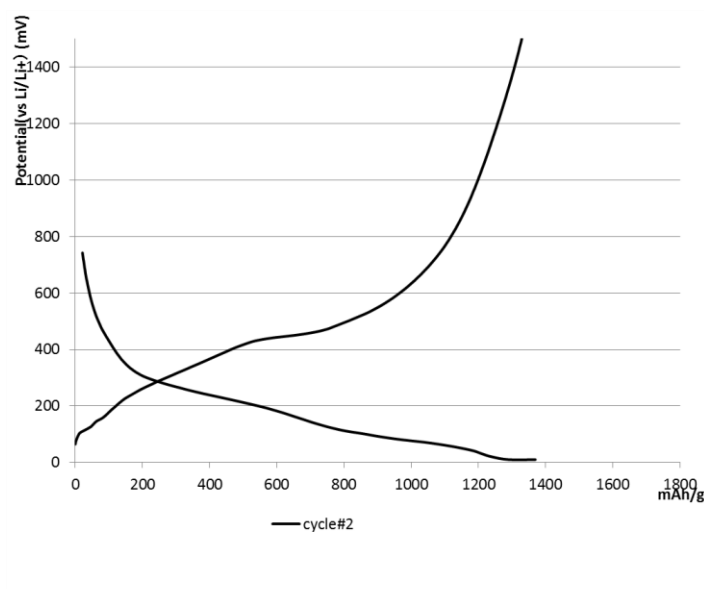


図 2-4-2 ハーフセルによる負極材の単極充放電カーブ
(放電容量 1310mAh/g)

結果を踏まえ、角形電池の性能試算を行った。図 2-4-2 に、試算に用いた角形電池の寸法を示す。この電池はある電機メーカーからのヒアリング結果に基づき、スマートフォン向け用途を想定して設計した角形電池である。

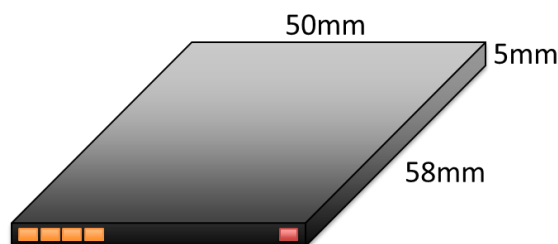


表 2-4-1 に、①～③の結果を踏まえて設計した角形電池の仕様を示す。830mAh/g の負極材を用いて、現行水準の角形電池のエネルギー密度（550Wh/L）よりも 30%向上させた、716Wh/L のエネルギー密度を実現できる可能性が示された。

表 2-4-1 開発した負極材を用いた 3Ah 級角形電池モデルの仕様

電池寸法 (端子部除く)	W	50 mm
	D	54 mm
	H	4.9 mm
電極寸法	W	49.5 mm
	D	52 mm
電極巻数		21
負極容量		830 mAh/g
負極塗工密度		3 mg/cm ²
公称電圧		3.6 V
電池容量		2.62 Ah
エネルギー		9.43 Wh
体積エネルギー密度 (端子部除く)		716 Wh/L

本角形電池のサイクル性能予測を図 2-4-3-7 に示す。サイクル試験の DOD は 60% とした。コイン電池のサイクル試験結果 (DOD90%) から、DOD60% のサイクル寿命を試算し、500 サイクル目の容量維持率を外挿計算により試算した。試算によると 500 サイクル後の容量維持率は 70.3% であり、目標である 500 サイクル後の容量維持率 70% を達成可能であることが示された。

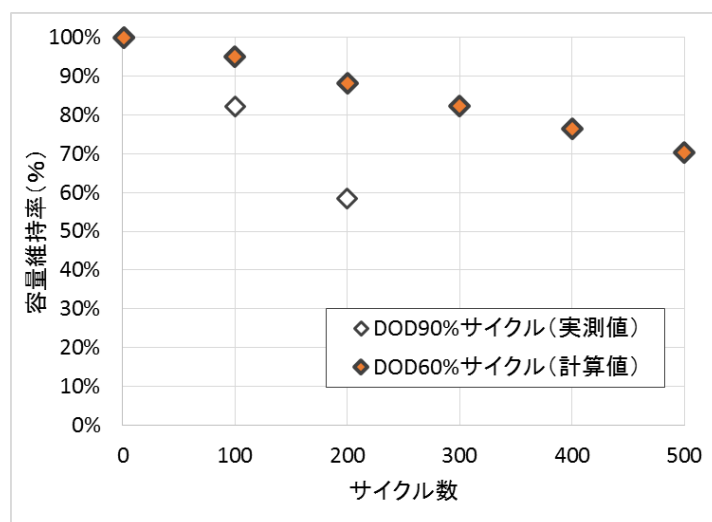


図 2-4-3 角形電池のサイクル性能試算

表 2-4-2 に、角形電池の 500 サイクル後における電極膨張率を示す。コイン電池の電極膨張率は、DOD90% の 200 サイクル後で 197% であった。角形電池においては、

DOD60%サイクルであり、また電極バインダを改良することで、その電極膨張率を61%に低減できることがこれまでの開発で明らかになっている。これらの結果から、DOD90% 200 サイクルにおける電極膨張と、DOD60%サイクルにおける500 サイクルにおける電極膨張が同一であり、かつバインダ改良によって電極膨張が約6割に低減できると仮定すると、角形電池における500 サイクル後の電極膨張率は159%であり、目標とする膨張率180%以下を達成可能であることが示された。

表 2-4-2 角形電池の500 サイクル後電極膨張率試算

電池種類	放電深度(DOD)	サイクル数	バインダ	電極膨張率
コイン電池(実測値)	90%	200	標準	197%
角形電池(計算値)	60%	500	改良	159%

以上の結果から、本開発の目標達成率をまとめると以下となる。開発した電極膨張抑制技術により、当初の目標を達成可能な角形電池を実現できる可能性が示された。

要件	目標値	達成値	備考
負極材の電気容量	1200mAh/g	1310mAh/g	角形電池の試算では830mAh/gの負極材を使用
エネルギー密度	715Wh/L	716Wh/L	スマホ向け用途を想定した角形電池の試算値
電極厚み膨張率	180%以下	159%	DOD90% 200 サイクル試験結果からの外挿
容量維持率 (500 サイクル)	70%	70.3%	DOD90% 200 サイクル試験結果からの外挿

最終章 全体総括

本事業では、CONNEXX SYSTEMS株式会社が開発したリチウム二次電池向け材料「シリコン・カーボン複合負極材」の更なる改良を図った。事業期間中に得られた成果については、1-3に述べた通りである。得られた成果に基づき、研究開発後の課題、および事業化展開について、以下に述べる。

＜研究開発後の課題・事業化展開＞

本事業の開発により、最も重要な課題であった負極材の電極厚み膨張については目標の180%以下を達成可能であることが検証された。一方で、スマートフォンや電気自動車市場が市場予想を上回るペースで成長した結果、川下企業からの要求も事業開始年度よりも高度化してきた。具体的な課題およびその対策を以下に示す。

①長寿命化

特に電池自動車を想定した用途においては、長寿命化に対する要求が当初想定よりも高度化しており、一般的なりチウムイオン電池と同等程度の容量維持率を要求する川下企業も存在するのが現状である。これに関しては、本事業で開発した、酸化防止被膜技術により、電極膨張が抑制だけでなくサイクル寿命も向上することが明らかになっている。今後さらにこの被膜技術を改良することで、川下企業が求める長寿命化要求に応えることを目指す。

②量産性検討

量産化に関しては、本事業を開始する当初から、国内メーカーX社との共同事業化を前提とし、量産設備の検討を行ってきた。開発の主眼は製造コスト削減であるが、製造工程の改良により電池性能を改善することも視野に入れ、複合化～分級までの全工程に関し、数百～数千 t/year オーダーのスループットが可能な量産設備・プロセスの開発検討を行ってきた。

また、炭素材料やシリコン材料、主要な材料メーカーとの検討も行い、調達性と品質に優れた材料の選定、サプライチェーン構築を行ってきた。今後はベンチ設備の立ち上げ、品質検証、量産化に向けての工程短縮プロセス検討を行い、その後、パイロット、量産プラント設備の設計検討に取り組む予定である。

③次世代技術への対応

本事業で開発した負極材は、従来材料の3倍以上の容量を有するという先進性から、次世代リチウムイオン電池技術と組み合わせることにより、飛躍的な性能の向上が期待できる。次世代リチウムイオン電池として有力な技術としては、全固体リチウムイオン電池、リチウム空気電池があり、次世代材料としては、硫黄系正極材、イオン液体電解液などがその一例

としてあげられる。本事業を通して、これら次世代材料を開発するメーカーとの協業可能性検討も積極的に行っており、本事業で開発した負極材は、これら次世代材料と組み合わせることで、そのエネルギー密度や寿命が飛躍的に向上することを確認している。

今後の事業化展開に関しては、2019年の事業化を目指し、X社と共同で、量産プロセスの検討と、サンプル提供を通じたマーケティング活動を行う。主要な顧客は国内大手電機メーカーA社であり、車載用途、小型情報機器への応用を想定する。目標となる性能水準が明示されており、この目標を達成することが事業化のための最も重要な課題となる。事業規模は2020年段階で1~10万tであり、事業規模としては数百~数千億円/yearを見込む。当該A社に対しては、X社と月に1度のペースで訪問し、技術面、事業面での打合せを継続して行っている。

また、A社以外にも、国内大手自動車メーカーB社、国内大手材料メーカーC社等からの引き合いもあり、要望の具体度等を考慮し、確実な事業化を行うためのリソース分配を行っている。

また、開発した負極材は、大容量電池に用いることができる一方で、従来電池と同等のエネルギーをより少ない活物質質量で達成できることから、電極厚さを従来電池よりも薄くすることができる。これにより、電池のインピーダンスを低減し、従来リチウムイオン電池では達成しえないハイパワー性能を実現することができる。

これに関しては、CONNEXX社で開発する高出力型リチウムイオン電池「ハイパー電池」へ応用することを想定する。ハイパー電池に関しては、基本技術をCONNEXX社で確立済みであり、製造に関しては、国内大手産業資材メーカーD社と量産プロセスの開発を共同することで合意を得ている。ハイパー電池事業の立ち上げ時顧客は、国内自動車メーカーE社を想定する。本メーカーでは、2020年頃から先進アイドルストップを搭載した次世代モデルを順次リリースする予定で開発を進めており、この第七世代へのハイパー電池の採用を目指す。立ち上げ時の2020年に年間48,000台（月産4,000台の想定）を導入し、翌年から別車種への横展開を行い、北米や欧州等向けアイドルストップモデルへの展開を図る。