平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「全固体蓄電部品の開発」

研究開発成果等報告書

平成22年 3月

委託者 関東経済産業局 委託先 財団法人にいがた産業創造機構

目 次

第1章	研究開発の概要		
1 - 1	研究開発の背景	• • •	p. 1
1-2	研究開発の目的及び目標	• • •	p. 1
1-3	研究体制	• • •	p. 3
1 - 4	研究成果概要	• • •	p. 4
1-5	当該プロジェクト連絡窓口	• • •	p. 4
第2章	本論		
2-1	極小・高安全性対応技術の開発	• • •	p. 5
2-2	高容量化対応技術の開発	• • •	p.11
2-3	高生産性対応技術の開発	• • •	p.14
第3章	全体総括		
3-1	技術開発成果	• • •	p.16
3-2	他の蓄電部品との比較	• • •	p.17
3-3	特許出願状況	• • •	p.18
3-4	まとめ	• • •	p.18

第1章 研究開発の概要

<u>1-1.研究開発の背景</u>

社会的な背景として CO2 排出量削減等の環境問題に対応するため、自動車のハイブ リッド化による化石燃料使用量の削減や、深夜電力の貯蔵技術が注目されている。既にハ イブリッドカーについては、各自動車メーカーにより開発が進められ上市されるに至ると 共に普及率は高まる傾向にある。しかしながら、現在ハイブリッドカーに採用されている パワーユニットは安全性を最優先に考え、今だに、高エネルギー密度を有するリチウムイ オンニ次電池を採用した自動車の上市には至っていない。高いエネルギー密度を有するリ チウムイオンニ次電池は、高電圧を実現するため発火性のある有機電解液を使用しており、 PC に採用される小型のリチウムイオンニ次電池で発火事故が起こるケースも報道され、 ついにはメーカーによるリコール回収という事態も報告されている。家庭用深夜電力貯蔵 についても同様の観点から、普及に至っていないのが現状である。また、携帯電話、ネッ トブックパソコン、携帯ゲーム機器の急速な普及に伴って小型でありながらより高性能な 蓄電部品に対する市場要求も高まっている。更には、携帯機器の高機能化、高速処理化に 対応するため、これらの機器に使用されるLSI に良質な電力を供給するための局所電源、 もしくは電力平滑化に関する技術要求も高まりを見せている。

このように、蓄電技術の分野においては自動車用、電力平滑用に使用される大型蓄電部 品から、携帯機器、電子基板に使用される小型蓄電部品の開発にまで及んでいるのが現状 である。しかしながら蓄電部品の大小にかかわらず、これら高エネルギー蓄電部品が、常 に安全な状態で稼動し続けるということは、なによりも重要視されるべき課題であると考 えられる。

1-2.研究開発の目的及び目標

前述の課題に対して、我々は、極小・高安全な二次電池としてオールセラミックスで構成される全固体リチウムイオン二次電池を選択した。

リチウムイオン二次電池の安全性や信頼性は従来から問題視されてはいたものの、相次 ぐ発火事故の発生もあり再び問題視されてきている。この問題に対しては、難燃性の電解 液を用いた電池が開発され始めてはいるが、液体であり、液漏れや発火についての不安は 拭い切れていないことから、固体電解質をセラミックスから構成する全固体型リチウムイ オン二次電池の研究開発が他社及び研究機関で活発に行なわれている。これらの電池は、 例えば、スパッタリング法や真空蒸着法などの気相成長法あるいはゾルゲル法などのソフ ト溶液プロセスを活用して作製されるが、前者は生産性に劣り高価であり、後者は複数回 の熱処理を行なうため界面部分で剥離が生じるほか、電極材料と電解質材料の界面部分で の反応制御が困難であるといった問題点がある。そこで本研究では、固体電解質にセラ ミックスを用いた不燃性や安全性及び信頼性の高い全固体型リチウムイオン二次電池を生 産性やコストパフォーマンスに優れたシート積層及び一括焼成する方法により製造する。 更に具体的な製造方法として、積層型セラミックスキャパシタ(Multi Layer Ceramic Capacitor:以下 MLCC と称す。)製造プロセスを適応することによる高い生産性の実現を目標とした。

- 極小,高安全性対応技術の開発
 ・現在一般的に製造されている MLCC と同様の極小な蓄電部品
 例:4545size(4.5mm×4.5mm×4.5mm)
 3225size(3.2mm×2.5mm×2.5mm)
 1608size(1.6mm×0.8mm×0.8mm)
- 2. 高容量化対応技術の開発

・MLCC と同様に積層構造を持ち、複数個のセルから構成される構造体の実現

3. 高生産性対応技術の開発

・MLCC 製造プロセスと同様のプロセスで生産可能な小型蓄電部品の実現

本開発課題の蓄電部品と MLCC との共通点・相違点を以下に一覧で示す。

共通点
 ●積層構造を有する蓄電部品。 ●セラミックス、無機物からなる。(可燃性有機物を含まない) ●積層後、一括焼成にて完成する。

旧逞只	
MLCC	本開発目標の全固体蓄電部品
●集電体と誘電体の2種を複数積層する。	●集電体、活物質、固体電解質を複数層積層
	する。1セルあたりの基本的な構造は正極集
	電体、正極活物質、固体電解質、負極活物
	質、負極集電体の5種からなる。
●誘電体の分極によって蓄電する。	●活物質間のリチウムイオンの移動によって
(誘電体の物理変化による蓄電方法)	蓄電する。(活物質間のリチウムイオンの移
	動、活物質の化学変化による蓄電方法)

現状では、どのようなサイズ、容量の小型チップ電池が求められているのかは明確では ないが、開発が成功した場合には、これまでのリチウムイオン電池の市場とは異なる新た な市場が開拓されてくるものと考えられる。例えば、回路上に配置し、回路部品のような 形で電池を使用することができるので、タイマー機能やトランジスタのような回路も設計 可能であると思われる。

<u>1-3.研究体制</u>



1-4.研究成果概要

①極小・高安全性対応技術の開発

リチウムイオン二次電池に代表される、リチウムイオンの電極間移動を媒介とする蓄電部品は一般に、正極集電体、正極活物質、電解質、負極活物質、負極集電体からなり、正極活物質と負極活物質とが短絡を起こさないように多孔質ポリプロピレンを始めとするセパレーターによって構成される。

本研究では、有機電解液とセパレーターを排除すると共に複数種の活物質・固体 電解質の合成を行い、各構成材料に適した粒度設計(活物質ペースト設計、固体電 解質シート設計)を施し、更にはこれらの電気化学的特性、化学特性、物理特性を 調査することで、MLCC と同様の極小サイズでありながら、MLCC 以上の蓄電容量 を有する小型蓄電部品の開発に成功した。

②高容量化対応技術の開発

MLCC は、数百層からなる積層構造をとるため、極小でありながら高い蓄電量を 有することが可能である。本開発の蓄電部品もこのことは同様である。しかし冒頭 に述べたように MLCC 構造と電池本来の構造とでは相違する部分もあり、例えば、 MLCC が誘電体層と内部集電電極層との2種の構成となっているのに対して、標準 的な電池構成は正極集電体層、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層、負極 集電体層の5種類の構成となる。この構成の差により MLCC に比べ全固体蓄電部品 の構造はより複雑であると同時に、高積層・高容量化の妨げとなっていた。この課 題に対して、本研究開発では、蓄電部品を構成する材料のポテンシャルを最大限に 引き出す検討と、構造をよりシンプルにする検討とを平行し、試作を繰り返し行 なった結果、従来の電池で成しえなかった2種類の構成物質からなる固体蓄電部品 の完成に至った。このことにより、固体蓄電部品の構造も MLCC と同様となり、 MLCC 積層装置での高積層化が可能となり、容量の高い全固体蓄電部品を完成した。

③高生産性対応技術の開発

高容量化に対応するために行なった検討から、全固体蓄電部品の構造は極めてシ ンプルなものになり、その結果、MLCC 積層技術をそのまま用いて製造できるまで に至った。このことは、既に製造方法として確立された MLCC 製造設備をそのまま 本研究開発の全固体蓄電部品の製造に適応できるようになったことを意味する。ま た、本研究開発の電池は、現在市販のリチウムイオン二次電池のようなドライプロ セス下での製造を行なう必要はなく、最終工程まで MLCC と同様のプロセスで製造 が可能であり、新たな設備開発の必要はなく、MLCC 同様の量産が可能となった。

1-5. 当該プロジェクト連絡窓口

新潟県新潟市中央区万代島5番1号 財団法人 にいがた産業創造機構 産業創造グループ シニアエキスパート 天城 和哉 TEL:025-246-0068 FAX:025-246-0033

第2章 本論

2-1. 極小・高安全性対応技術の開発

2-1-1. 開発方針

本研究開発の全固体蓄電部品への MLCC 製造技術の応用を基本開発方針とした。 具体的には、

a.)活物質、固体電解質の合成と化学特性、物理特性の調査を通じた本研究開発の 一括焼成型全固体蓄電部品に適した材料の選択。

b.)選択された活物質、固体電解質の粉体粒度設計、粉体をペースト化、スリップ 化する技術、スリップ塗布技術、ペースト印刷技術の確立。

c.)積層体一括焼成の最適条件と、ペースト特性、スリップ特性との関連付け。

2-1-2. 開発成果

a.)活物質、固体電解質の合成と化学特性、物理特性の調査を通じた本研究開発の 一括焼成型全固体蓄電部品に適した材料の選択

本研究開発にあたっては、従来より公知のリチウムイオン二次電池活物質の合成 と、固体電解質の合成を行なった。以下に本研究開発に際して合成検討を行なった 活物質、固体電解質の例を図1に示す。いずれの活物質、固体電解質も複合酸化物 であり合成は固相法によって行い、固相合成に適切な温度と焼成時間については、 TG-DTA、焼成環境の設定については、活物質、固体電解質合成使用した出発原料 に含まれる元素の価数と、化学的物性から推察し、環境を定めることができた。ま た、合成した活物質のリチウムイオンインターカレーション、デインターカレー ション機能は、有機電解液を使用した湿式電池にて評価することで可能であり、ま た、バルク内のリチウムイオン伝導性及び、電子伝導性については、交流インピー ダンス測定による解析結果、直流抵抗測定による抵抗緩和時間等を参考に調査を進 めた。

図2に合成を行なった固体電解質の交流インピーダンス測定例を示す。インピー ダンスの測定は、固体電解質シートを複数枚重ね、真空プレスを行なった後、円形 にくりぬき、得られた円板の両面に貴金属電極を形成することによってサンプルを 作製した。

活物質	固体電解質
Li-Mn系、Li-Co系	Li-La-Ti系、Li-Zn-Nb系
Li-Ni系、Li-Ni-Co-Mn系	Li-Si-P系、Li-Al-Si系、
Li-V-P系、Li-Co-Si系	Li-Ba-La-Ta系など
Li-Co-P系、Li-Mn-Si系	
等	

【図1:合成を検討した活物質・固体電解質の例】



【図2:固体電解質のインピーダンス測定例】

図3に合成した活物質の湿式評価に用いたセルの構造・外観を示す。活物質の評価は、正極活物質、負極活物質に係らず対極にリチウムメタルを用いた簡易湿式セルによる評価からその充放電容量を調査した。また、充放電測定結果の一例を図4 に示す。



【図3:合成した活物質の評価に使用した湿式セルの構造と外観】



【図4:合成した活物質(LiMn₂O₄)の充電曲線】

また、本研究開発の全固体蓄電部品の接合界面形成は、一括焼成によって行なわれることから、活物質と、固体電解質との間に形成される接合界面に留意して、検討を行なった。蓄電部品の接合界面に形成される物質の性質を特定することは、そのサイズから非常に難しく、本研究開発を進めるにあたっては固体蓄電部品の開発 と同時に、微小領域の物質の変化を分析する技術を確立する必要があった。 図5は蓄電内部の観察するために用いた高精度切削機(Surface And Interfacial Cutting Analysis System (以下、SAICAS と称す。))の外観である。図6はこの SAICAS による蓄電部品切削の様子である。



【図5:SAICAS の外観】



【図6:SAICAS による切削の様子】

切削の方向については、直交切削と斜交切削の方法にて検討を行なった。直交切 削法と斜交切削法の相違を図7に示す。



【図7:切削法の相違】

- また、直交切削断面と斜交切削断面の観察結果を図8に示す。

【図8:切削面の様子 直交切削断面(左)、斜交切削断面(右)】

こうして得られた切削断面の分析に顕微赤外ラマン分光分析の適応を試みた。 微細領域の分析手法は、各種活物質、固体電解質、集電体及びこれら構成部材間 に生成しうるであろう物質の合成を行い、予め顕微赤外ラマン分光分析装置にて分 析測定を行なった。(図9)こうして出来上がったデータベースを基に、先の切削断 面のスポット分析を行い微細構造内での変化を調査することが可能になった。



【図9:顕微 Raman 分光分析による蓄電部品内部の分析結果】

こうした一連の調査により本研究開発に好適な固体電解質と活物質種を特定する ことが可能となり、それらの物性を把握することが可能となった。

b.)選択された活物質、固体電解質の粉体粒度設計、粉体をペースト化、スリップ 化する技術、スリップ塗布技術、ペースト印刷技術の確立

圧密により接合界面を形成する全固体蓄電部品とは異なり、本研究開発の全固体 蓄電部品は、各種活物質層、集電電極層、固体電解質層を予め積層した後、一括焼 成によって各部材間の界面接合を行なうという特徴がある。バインダー中に分散さ れた活物質、固体電解質の粒度設計及び粉体とバインダーとの混合比率、分散剤量、 分散手法は一括焼成後の固体蓄電部品の特性に極めて大きな影響を及ぼす。これら 粉体の粒度、粒度の分布はバインダーに分散された際の空隙率に大きく影響してお り、バインダー塗膜の塗膜密度に影響を及ぼし、一括焼成時の収縮率に関係する。 このことは MLCC の製造においても同様であり、多くの検討が繰り返されている。

本研究開発の全固体蓄電部品においても同様で、特に MLCC に比べ構成部材数の 多い積層一括焼成型全固体蓄電部品の開発の場合はより慎重な検討を要した。更に は粉体粒度のみならず、活物質、固体電解質が本来持ち合わせている特性(焼結開 始温度、焼結挙動等)の相違から、それぞれの性質に合わせたバインダー、分散剤 の選択が必要であり、これらの表面平滑性に優れた塗膜を形成するために重要な要 素技術についてあらゆる角度から検討を行い、MLCC 同様の極小全固体型蓄電部品 の完成に至った。 図10に、①正極集電体層、②正極活物質層・固体電解質層、③負極活物質層、 ④負極集電体層計5種のバインダーバーンアウト(以下、BBO と称す。)までの焼 成工程における収縮挙動検討の一例を示す。BBO が完了するまでの塗膜の収縮挙動 とバインダー量に着目し検討を行なった。粒度分布が同一である粉体を用いた場合、 バインダー量に応じて BBO 過程における収縮量は異なり、バインダー量が多い程 収縮量は大きくなる。本検討ではバインダー量の異なる4水準の固体電解質塗膜を 作製し、この塗膜にそれぞれ正極集電体、正極活物質を塗布したシート、負極集電 体、負極活物質を塗布したシートを作製し、交互積層を行ない全固体蓄電部品グ リーンとした後、一括焼成した後の外観を図11に示す。



【図10:固体電解質シートのバインダー量と収縮挙動の関係】



【図11:固体電解質シートのバインダー量と焼成後の蓄電部品の外観】

検討した4水準の内、収縮挙動が大きく外れると考えられる2水準については、 全固体蓄電池に部材間剥離が生じ、蓄電部品としては機能しないことがわかる。こ れに対して、収縮挙動を、正極集電体、正極活物質、負極集電体、負極活物質のそ れぞれの収縮挙動範囲内に収まるようにバインダー量を調整した2水準については、 それぞれの界面間に良好な接合状態を保つことができ、充放電可能な小型蓄電部品 を形成していることが確認できた。 この結果が指し示すように、BBO までの収縮特性についてのみに着目し検討を行 なった場合においても、バインダー量の緻密な調整が全固体蓄電部品の最終形態に 大きく影響することを確認できた。

c.)積層体一括焼成の最適条件と、活物質ペースト特性、固体電解質シート特性との 関連付け

本蓄電部品の課題として、前述のような BBO 過程までの収縮過程の影響に加え、 BBO終了後さらに焼成温度を上げ、部材粉体を焼結させることにより、リチウムイ オン移動がスムースに行なわれる部材間界面形成を行なう必要がある。この一括焼 成温度の決定は、正極集電体層、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層、負 極集電体層の化学的性質によって影響を受ける。とりわけ必要以上に高温での一括 焼成では、前記部材を構成する元素の熱拡散が顕著になり、本来の機能を失い蓄電 性能に影響することが考えられる。これに対して、適正温度よりも低温で一括焼成 がなされた場合には、前記部材間の界面接合は不十分なものになり、部材間でのリ チウムイオンの移動が不十分になると共に、部材間剥離の一因ともなり良好な蓄電 部品を得る事ができない。

また、固体電解質シートの表面性も重要であり、固体電解質粉体がバインダー内 に十分に分散され、十分な平滑性を有する必要がある。十分な平滑性を実現するた めには、バインダーへの分散技術、粒度設計、固体電解質の化学的性質を加味した 分散剤の検討、十分な強度を持つバインダーの選択を行なう必要があった。

図12に、本研究開発に適した固体電解質シート表面の観察写真と、不適なもの について示す。図12右の固体電解質シート表面は固体電解質粉体の分散状態も良 好であり、本研究開発の固体電解質シートとして適した表面状態となっている。こ れに対して図12左の固体電解質シートは、固体電解質粉体の分散状態が悪く適さ ない。図12右に示されるような良好な分散状態と十分な平滑性と強度を兼ね備え た固体電解質シートを完成した。



[【]図12:固体電解質シート表面の比較】

積層蓄電部品は、更にこのようにして得られた固体電解質シート上に活物質集電体ペースト、活物質ペーストを印刷・乾燥することで得られる。印刷時に生じる課

題の一つとして、ペースト中に含まれる固体電解質シートへのシートアタックが挙 げられる。図13左は電解質シート上に前出のペーストを印刷し、乾燥した際の シートアタックによる固体電解質シートに生じた亀裂を示す。亀裂を生じたシート は、積層の際にさらに亀裂が拡大し高精度積層の妨げとなり良好な固体蓄電部品と はならない。本研究開発では、固体電解質シートに使用されるバインダーの特性と 活物質、集電電極ペーストに使用されるバインダーの特性と適応性を、これまで高 性能 MLCC の開発過程で得た知見を基に検討して、全固体蓄電池用ペーストの開発 を完了した。このペーストを用いて印刷を行なった固体電解質シートの裏面(図1 3右参照)には亀裂が生じることは無く、全固体蓄電部品に好適な活物質、集電体 ペーストを完成させた。



【図13:固体電解質シートへのシートアタックの様子】

2-2. 高容量化対応技術の開発

リチウムイオンの電極間移動を媒介とする蓄電部品の場合、セルーつあたりの蓄 電能力は、一般に両極に使用される活物質のリチウムイオン放出能と吸蔵能により 規定される。蓄電部品に使用される活物質種が特定されればその活物質単位重量 (または単位体積)あたりの持つリチウムイオン放出能、吸蔵能は一定であると考 えられる。蓄電部品の持つ電圧も同様であり、正極活物質と負極活物質とがそれぞ れ持つリチウムイオンインターカレーション、デインターカレーション電位の差が、 蓄電部品の電圧となるため、電圧もまた活物質種の組合せに依存する。蓄電可能な エネルギーもまた、平均電圧と容量の積算で示されるため、蓄電部品の容量は物質 に依存する。そのため、高容量化に対応するためには、高積層化によって達成する 必要があった。

図14に積層セル数と放電容量との関係を、図15に積層品の内部構造を示す。 この結果から、必ずしも積層数が容量増加と比例しないとの結果を得た。また、固 体電解質厚みは、リチウムイオン伝導性が及ぼす内部抵抗、積層数を増やす観点か ら考察すれば薄いほうが好ましいが、この検討結果からは理論とは一致しなかった。 この原因に関しては明確にはなっていないが、積層数の増大による段差による影響 で、積層された一部のセルにおいて部分剥離が生じ、蓄電機能を果たさないセルが 存在した等の理由が一因として挙げられる。更に積層数を増やし検討を続けたが、 同様に積層セル数に容量が比例しないか、または一括焼成後に部材間剥離を生じる 割合が多くなる等の課題が発生した。







【図15:積層体断面の様子】

MLCC と異なり、材質の異なる5層を交互積層して成す全固体蓄電部品にあって は、固体電解質シート上に印刷した印刷層の段差は、MLCC に比べ大きくなる。そ のため、積層数が多くなるにつれて、印刷によって生じた段差の影響はより大きく なり、十分な収縮調整を行なった固体電解質シート、活物質ペースト、集電体ペー ストの組合せであってもこの段差の影響が無視できなくなる。これを解決する為の 手段として、a.)ペースト印刷層の厚みに対して固体電解質シートを厚くする、 b.)ペースト印刷厚みを薄くする、等の方法が考えられた。しかしながら、前者の 場合、固体電解質中のリチウムイオン伝導性と、積層数の増大を考慮すれば蓄電部 品の性能向上とは相反する手法である。後者の場合、固体電解質シートに塗布され るペースト層の厚みが薄くなることにより、印刷かすれによる印刷面の連続性、集 電効率の低下等の懸念があった。

また、固体電解質ペーストによって生じた印刷段差を埋め、積層することにより 高積層時の段差が生じないようにする等の手法も考えられたが、更に印刷工程が増 えてしまうこと、高い印刷精度が必要であるなどの課題がある。 更に、本研究開発の蓄電部品の高積層化に関する課題解決方法の一つとして、可能な限り MLCC と同様な構造とする方法が考えられた。MLCC は誘電体層と集電電極層の2種の異なる材料から構成されるため、5種類の異なる材料から構成される全固体蓄電部品にくらべ段差は格段に小さい。

本検討では、先ず活物質と集電電極材料を混合し、集電機能と活物質としての機能を同時に合わせもつペーストを作製した。集電体となりうる粉体と活物質との比率は、それぞれの電気化学特性等から勘案、検討を繰り返した後、最適な比率を決定するに至った。また、これをペースト化し印刷することでこれまで要していた三回の印刷工程を一回とし、印刷をMLCCの電極印刷工程と同じとした。これにより、印刷時に生じる段差はMLCCと同様にすることができ、高積層に対応できる印刷段差とすることが可能となった。

更に、これまで合成を行なってきた活物質の中から、正極活物質としての機能と 負極活物質としての機能を同時に合わせ持つ活物質に着目して、これを本検討の蓄 電部品に適応した。このため二系統の印刷工程は不要となり、極性の無い全固体蓄 電部品の完成に至った。

2-3.高生産性対応技術の開発

本開発の小型蓄電部品の製造方法は、MLCC 製造方法を応用しており最も理想的 な製造方法としては、完全に MLCC 製造プロセスと一致させることである。既に MLCC の製造は日本国内各社で行なわれており、製造技術は確立されたものになっ ている。本研究開発では、MLCC の試作に使用される MLCC 試作装置を用いて開 発を進めた。

図16は固体蓄電部品の高生産性対応技術の開発を行なう際に使用した装置とそのフローである。



【図16:全固蓄電部品作製装置とフロー】

具体的には、1)アライメント印刷機にて、全固体蓄電部品の構造に依るが例えば 固体電解質シート上に正極活物質ペーストを印刷する。その後、2)乾燥装置にて 塗布した正極活物質ペーストを乾燥し、3)高精度膜厚測定機により膜厚を測定する。 そして再度、1)アライメント印刷機にて塗布された膜厚分のギャップの調整とX、 Y、0位置の調整を行った後、先に形成した正極活物質上に正極集電体を印刷する。 そして、2)乾燥装置にて乾燥、3)高精度膜厚測定機にて膜圧測定をする。この 1)~3)の装置を繰り返し使用し、所望の電池構造を形成した後、4)切断機にて切 断する。切断した積層体を金型に投入し、真空プレスすることにより積層品のグ リーンサンプルを得る事ができる。

本節の検討では、この積層品試作用の装置を用いて、前節にあった無極性蓄電部 品用シートを高積層化することが可能か否かの検討を行っている。積層限界(安定 して作製できる限界積層数)を見定めるため、本装置を用いて前節の蓄電部品の1 Oセル品、3Oセル品、1OOセル品、15Oセル品の試作を行なった。その結果、 いずれの積層数の場合であっても安定的に蓄電部品の製造が可能であることが分 かった。更に、繰り返し積層検討を行なうことにより、積層数に応じた最適な装置 設定に関する知見を得る事ができ、高い歩留まりを実現することができるように なった。 正極活物質と負極活物質とを同じ材料で構成した場合、図17に示すように積層 数と容量はほぼ比例関係となることを確認した。このことから、蓄電部品を構成す る各セルが良好に界面接合しており等しく良好に蓄電機能を果たしているものと推 察される。



【図17:正負極同一構成の蓄電部品のセル数と容量の関係】

ー連の高生産性対応技術の開発を進めるにあたって、MLCC 試作用プロセスを用いて本検討の全固体蓄電部品の製造が可能であることを確認することができた。

第3章 全体総括

3-1. 技術開発成果

ー連の研究開発を通じて、我々は MLCC 製造設備を用いて、MLCC 同等サイズ の小型蓄電部品を完成させた。その蓄電容量は同サイズの MLCC と比べ約 1680 倍の蓄電能力に値する。図18は本開発の蓄電部品の電気特性を示す。図18左は 初期の充放電容量、図18右はサイクル特性を示す。図19左は本蓄電部品による デモンストレーションの一例である。低消費電力の液晶表示式デジタルクロックで あれば、単セル構成の全固体蓄電部品であっても動作可能であることを確認した。 図19右は150セル積層品による発光ダイオードの点灯例である。



【図18:本研究開発の全固体蓄電部品の電気化学特性 容量(左)、サイクル特性(右)】





【図19:本研究開発の全固体蓄電部品によるデモンストレーション例】



本研究開発の 小型蓄電部品

3-2.他の蓄電部品との比較

図20に他の蓄電材料との比較を示す。サイズ・形状は MLCC とほぼ同等で且つ 安全性の高い蓄電部品である。また、図21は従来の小型蓄電部品(コンデン サー)との容量比較を行なった。コンデンサーの容量は、静電容量とOV-4.5V 充 電がなされたときに蓄えられる電気容量で計算し、比較した。

	MLCC 100 µ F(3225size)	電解コンデンサー 1500 µ F(シリンダー 型)	市販のリチウムイオ ン二次電池	開発中の全固体二次 電池(3225size)
形状	小型直方体	シリンダー型が一般 的	シリンダー型、角型	小型直方体
内部抵抗	Ø	Ø	0	Δ
安全性	可燃性のものを使用 していないため安全 性高い(◎)	高温下で液漏れをお こす虞あり(△)	可燃性電解液を使用 しているため発火の 虞あり(×)	可燃性のものを使用 していないため安全 性高い(◎)
耐電圧	電解コンデンサーに 比べて高い(◎)	一般的に低い(△)	低い。安全回路必要 (×)	未確認
耐湿性	あり (©)	あり (©)	耐湿外缶必要(△)	耐湿コート必要 (△)
その他	表面実装・埋込実装 可能。(リフロー加 熱実装可能)(©)	表面実装。大型部品 (Δ)	大型であり、耐熱性 が低いため、加熱実 装不可。(×)	表面実装・埋込実装 可能。(リフロー加 熱実装可能)(©)

【図20:本研究開発の全固体蓄電部品による電子機器の駆動】



[【]図21:各種蓄電部品との蓄電容量の比較】

今後の課題としては、固体電解質、固体電解質と活物質界面とのイオン伝導性が、 液体電解液を使用したリチウムイオン二次電池に及んでいないため、コンデンサー に比べ内部抵抗が高く、レート特性が低いことが挙げられる。今後、更なる固体電 解質の改良を加えレート特性の改善を行なう必要がある。

<u>3-3.特許出願状況</u>

本研究開発の固体蓄電部品に関する特許出願の状況は図22の通り。

出願国	出願番号	出願日
PCT	JP2007/052530	2007/02/13
US	2009202912(A1)	2009/08/13
KR	20090030271.0	2009/03/24
CN	101461087	2009/06/17
EP	2058892	2009/05/13
PCT	JP2007/052530	2007/02/13
JP	2007-032611	2007/02/13
PCT	JP2008/058616	2008/05/16
台湾	97117387.0	2008/05/12
JP	2007-305103	2007/11/26
PCT	JP2008/071032	2008/11/19
台湾	97144879	2008/11/20
JP	2008-314737	2008/12/10
JP	2009-089420	2009/04/01
PCT	JP2009/070603	2009/12/09
JP	2009-289571	2009/12/09
JP	2010-005125	2010/01/13

【図22:全固体蓄電部品に関する特許出願の一覧】

<u>3-4. まとめ</u>

本研究開発では、従来に無いー括焼成法による極小蓄電部品の開発を行なった。 検討を要する項目は多岐に渡ったが、精査を繰り返すことで MLCC と同様のサイズ と安全性を有し、実装用に使用される蓄電部品としては最大蓄電容量の作製に至っ た。今後は残された課題の検討を引き続き行うと共に、用途開発と用途に応じた蓄 電部品のモデファイ、更なる高性能化をテーマに開発を進める。