

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年1月29日(29.01.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/012101 A1

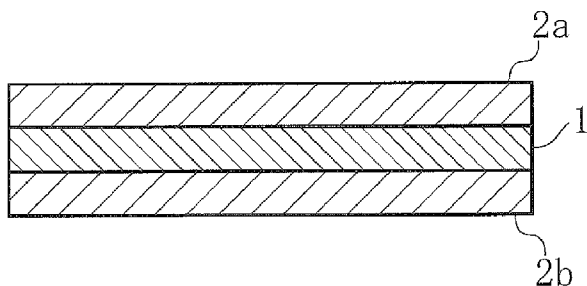
- (51) 国際特許分類:
H01G 11/56 (2013.01) H01G 11/46 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/068217
- (22) 国際出願日: 2014年7月8日(08.07.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-152625 2013年7月23日(23.07.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP). エナジー・ストレージ・マテリアルズ合同会社(ENERGY STORAGE MATERIALS LLC.) [JP/JP]; 〒2510051 神奈川県藤沢市白幡4丁目11番7号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 横溝 聡史(YOKOMIZO Satoshi); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 國弘 安俊(KUNIHIRO Yasutoshi); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14-10 サムティ新大阪フロントビル10階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SOLID ION CAPACITOR
(54) 発明の名称: 固体イオンキャパシタ

[図1]

Fig. 1



(57) Abstract: A positive electrode (2a) and a negative electrode (2b) are formed on the two principal surfaces of a solid electrolyte (1). The solid electrolyte (1) is preferably formed into a 200µm or thinner thin film body, and contains a Li ion- or other ion-conductive compound. Further, the positive electrode (2a) and the negative electrode (2b) contain less than 50 vol % (but not 0 vol%), and preferably 1-35 vol% of an ion conductive material, e.g., Li₂O, that contains an ion-conductive element such as Li. Use of the thin-film solid electrolyte makes it possible to achieve a large static capacitance despite the small size and a solid ion capacitor with excellent cycle characteristics.

(57) 要約: 固体電解質 1 の両主面に陽極 2 a 及び陰極 2 b が形成されている。固体電解質 1 は、好ましくは厚みが 200 µm 以下の薄膜体に形成されると共に、Li イオン等のイオン伝導性化合物が含有されている。そして、陽極 2 a 及び陰極 2 b には Li 等のイオン伝導性元素を含有したイオン伝導性物質、例えば Li₂O が 50 vol% 未満 (0 vol% を含まず。)、好ましくは 1 ~ 35 vol% の

範囲で含有されている。薄膜の固体電解質を使用することにより、小型で大きな静電容量を得ることができ、かつ良好なサイクル特性を有する固体イオンキャパシタを実現する。

WO 2015/012101 A1

明 細 書

発明の名称： 固体イオンキャパシタ

技術分野

[0001] 本発明は、固体イオンキャパシタに関し、より詳しくは、固体電解質を使用して蓄電する固体イオンキャパシタに関する。

背景技術

[0002] 携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラ等の各種電子機器の普及に伴い、これら電子機器のコードレス電源として、各種蓄電デバイスの研究・開発が盛んに行われている。そして、これら蓄電デバイスのうち、電気二重層キャパシタは、高速充放電が可能であり、充放電を繰り返しても性能の劣化が少ないことから、パソコンメモリ等のバックアップ電源やハイブリッド自動車等の補助電源などの用途に広く用いられている。

[0003] 上記電気二重層キャパシタは、電圧を印加すると陽極又は陰極と電解質との間に極薄の電気二重層が形成されることを利用したものであり、充電中に電気二重層を形成して電荷を蓄積し、放電によって荷電粒子は充電前の状態に戻ることから、化学反応を利用せず、繰り返し充放電を行っても発熱や劣化がなく、高効率で急速な充放電が可能であり、良好なサイクル特性を得ることが可能と考えられる。

[0004] そして、特許文献1には、固体電解質と、集電体とを備え、前記固体電解質が無機固体電解質である全固体型電気二重層キャパシタが提案されている。

[0005] この特許文献1では、液体電解質（電解液）を使用すると、漏液により劣化が生じるおそれがあることから、無機化合物からなる固体電解質を使用し、これにより漏液が生じるのを回避している。

[0006] すなわち、この特許文献1では、 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ で表わされるナシコン（NASICON）型結晶構造を有するLiイオン伝導性化合物を使用し、該Liイオン伝導性化合物を主体とする直径が14.5mm、厚

みが0.97mmの固体電解質を作製している。そして、この固体電解質の両面にAu製の電極を形成し、静電容量が20 μ Fの全固体型電気二重層コンデンサーを得ている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2008-130844号公報（請求項1、段落番号〔0050〕～〔0051〕、表1等）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 特許文献1のようなナシコン型結晶構造を有するLiイオン伝導性化合物では、充電時に陽極及び陰極との間に電圧を印加すると、陰イオンは結晶格子中に存在して移動せず、陽イオンのみが移動することから、電気二重層キャパシタのように、電界が印加される領域（以下、「電界印加領域」という。）が遮蔽されることもなく、これにより電界印加領域の増加が期待される。
- [0009] すなわち、液体電解質を使用した従来の電気二重層キャパシタでは、極薄の電気二重層以外の部分では、液体電解質は単なる導電体として作用し、陽イオンは陽極近傍の陰イオンに引き寄せられ、陰イオンは陰極近傍の陽イオンに引き寄せられる。このため電界印加領域は陽極及び陰極の各近傍域に止められ、液体電解質の内部に浸入しないように遮蔽されることから、電界印加領域の増加は困難である。
- [0010] これに対し特許文献1は、電圧を印加しても、上述したように陰イオンは結晶格子中に存在して移動せず、陽イオンのみが移動することから、電界印加領域の遮蔽もなく、これにより電界印加領域の増加が期待できる。そして、電界により移動する電荷によって分極が大きくなることから、陽極及び陰極に蓄積される電荷が増加し、体積当たりの静電容量を大きくすることができると考えられる。

[0011] しかしながら、特許文献1では、固体電解質の厚みが0.97mmと大きく、このため固体電解質中の体積当たりの電界印加領域を増加させることができず、陽極及び陰極と固体電解質との界面に電気二重層が形成された状態を維持する。このため充電時に印加される電圧は、電気二重層のみに負荷されることとなり、所望の大きな静電容量を得るのが困難となる。

[0012] したがって、大きな静電容量を得るためには固体電解質を薄膜化すればよいと考えられるが、本発明者の研究結果により、固体電解質を薄膜化しても、充放電を繰り返すと静電容量の低下が顕著となり、良好なサイクル特性を確保できないことが分かった。

[0013] 本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、薄膜の固体電解質を使用することにより、小型で大きな静電容量を得ることができ、かつ良好なサイクル特性を有する固体イオンキャパシタを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者は、薄膜化された固体電解質の両主面に電極を形成して鋭意研究を行なったところ、電極中に所定量のイオン伝導性を含有した物質を含ませることにより、大きな静電容量を確保しつつ、サイクル特性の劣化を抑制できるという知見を得た。

[0015] 本発明はこのような知見に基づきなされたものであって、本発明に係る固体イオンキャパシタは、固体電解質の両主面に電極が形成された固体イオンキャパシタであって、前記固体電解質は、薄膜体からなると共に、イオン伝導性化合物が含有され、前記電極には、イオン伝導性元素を含有した物質が含まれると共に、前記イオン伝導性元素を含有した物質の前記電極中での体積含有量が50vol%未満(0vol%を含まず。)であることを特徴としている。

[0016] これにより固体電解質全体に電界が印加されるようになり、電極近傍の電荷が反対側の電極近傍まで移動できるため、極めて大きな分極が生ずることとなり、陽極及び陰極に蓄積される電荷が増加し、静電容量を大幅に増大さ

せることが可能となる。しかも、上述した所定量のイオン伝導性を含有した物質が電極中に含有されているので、イオン伝導性化合物中のイオン伝導性元素が充放電時に電極側に移動しても、電極と固体電解質との界面で意図しない化学反応を抑制することができ、サイクル特性の劣化を抑制することができる。

[0017] さらに、本発明の固体イオンキャパシタは、前記体積含有量は、1～35vol%であるのが好ましい。

[0018] また、本発明の固体イオンキャパシタは、前記イオン伝導性を含有した物質に含まれる前記イオン伝導性元素が、前記イオン伝導性化合物に含有されるイオン伝導性元素と同一である前記イオン伝導性元素は、前記イオン伝導性化合物に含有される元素であるのが好ましい。

[0019] さらに、本発明の固体イオンキャパシタは、前記イオン伝導性元素が、Liであるのが好ましい。

[0020] また、本発明の固体イオンキャパシタは、前記イオン伝導性化合物は、ナシコン型結晶相を含有すると共に、少なくともLi、Al、P、及びOを含んでいるのが好ましい。

[0021] これによりOイオンが結晶格子に配された状態でLiイオンのみを移動させることができ、電界を効率良く増加させることができることから、静電容量の大幅増加を効果的に達成することが可能となる。

[0022] また、本発明の固体イオンキャパシタは、前記イオン伝導性化合物が、ガラス成分を含有しているのが好ましい。

[0023] この場合は、ガラス成分を含んだガラスセラミックからなる固体電解質が、水分に対しても良好な安定性を示すことから、耐吸湿性に優れた固体イオンキャパシタを実現することが可能となる。

[0024] また、本発明の固体イオンキャパシタは、前記電極が、弁作用を有さない非弁作用材料で形成されているのが好ましい。

[0025] これにより固体電解質と電極との界面に絶縁層が形成されることもなく、イオン伝導性を確保することができ、所望の多くの電荷を電極に蓄積するこ

とができる。

[0026] また、本発明の固体イオンキャパシタは、前記非弁作用材料が、貴金属材料、遷移金属材料、酸化物材料、及び半導体材料、又はこれらを組み合わせた材料であるのが好ましい。

[0027] さらに、本発明の固体イオンキャパシタは、前記非弁作用材料は、Pd、Pt、及びCuの中から選択された少なくとも1種を含むのが好ましい。

発明の効果

[0028] 本発明の固体イオンキャパシタによれば、固体電解質の両主面に電極が形成された固体イオンキャパシタであって、前記固体電解質は、薄膜体からなると共に、イオン伝導性化合物が含有され、前記電極には、イオン伝導性元素を含有した物質が含まれると共に、前記イオン伝導性元素を含有した物質の前記電極中での体積含有量が50vol%未満(0vol%を含まず。)、好ましくは1~35vol%であるので、固体電解質全体に電界が印加されるようになり、電極近傍の電荷が反対側の電極近傍まで移動できるため、極めて大きな分極が生ずることとなり、陽極及び陰極に蓄積される電荷が増加し、静電容量を大幅に増大させることが可能となる。しかも、上述した所定量のイオン伝導性元素を含有した物質が電極中に含有されているので、イオン伝導性化合物中のイオン伝導性元素が充放電時に電極側に移動しても、電極内のイオン伝導性元素が、固体電解質との界面で意図しない化学反応を生じるのを抑制し、これにより充放電を繰り返しても静電容量の低下が少ないサイクル特性の良好な固体イオンキャパシタを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明に係る固体イオンキャパシタの一実施の形態を模式的に示す断面図である。

[図2]固体イオンキャパシタの動作原理を示す図である。

[図3]実施例における充放電サイクルの電圧プロファイルを示す図である。

[図4]実施例における放電電流の経時変化を示す図である。

[図5]実施例におけるLi₂Oの体積含有量と比容量変化率ΔCの関係を示す

図である。

発明を実施するための形態

[0030] 次に、本発明の実施の形態を詳説する。

[0031] 図1は、本発明に係る固体イオンキャパシタの一実施の形態を模式的に示す断面図であって、該固体イオンキャパシタは、固体電解質1の両主面に陽極2a及び陰極2b（電極）が形成されている。

[0032] そして、固体電解質1は、薄膜体からなると共に、イオン伝導性化合物が含有され、さらに陽極2a及び陰極2bには、イオン伝導性元素を含有した物質（以下、「特定元素含有物質」という。）が含まれると共に、前記特定元素含有物質の陽極2a及び陰極2b中での各体積含有量が50vol%未満（0vol%を含まず。）とされている。

[0033] このように固体電解質1を薄膜体とすることにより、大きな静電容量を得ることができ、陽極2a及び陰極2b中に特定元素含有物質を上記所定量含有させることにより、充放電を繰り返しても静電容量の低下が抑制されたサイクル特性の良好な固体イオンキャパシタを得ることができる。

[0034] すなわち、従来の電気二重層キャパシタでは、電気二重層を形成している部分にのみ電圧が印加されて電荷が蓄積され、静電容量は電解質の厚みに依存しないことから、静電容量を増大させるためには電極面積を大きくする必要がある。しかし、電極面積を大きくするにも限界があることから、静電容量は、比容量に換算して $25\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 程度しか得ることができなかつた。

[0035] これに対し本発明の固体イオンキャパシタでは、固体電解質1の厚みを薄層化することにより、固体電解質1での電界印加領域を増加させることができ、これにより電極面積を増加させなくとも静電容量を大幅に増大させることが可能となる。

[0036] 図2は、上記固体イオンキャパシタの動作原理を説明する図であり、図2(a)は、固体イオンキャパシタを模式的に示した図、図2(b)は図2(a)の等価回路、図2(c)は図2(a)の電位分布をそれぞれ示している。

。

[0037] 固体電解質 1 では、固体中を陽イオン又は陰イオンのいずれか一方のイオンのみが移動し、他方のイオンは結晶格子を形成し、移動しない。例えば、固体電解質 1 が Li イオン等の陽イオンを含有した陽イオン伝導性化合物で形成されている場合、陽極 2 a 及び陰極 2 b 間に電圧を印加しても、陽イオンは固体電解質 1 内を移動するが、陰イオンは結晶格子から容易には移動しない。したがって、固体電解質 1 を薄層化することにより、固体電解質 1 と陽極 2 a 又は陰極 2 b との界面には、電気二重層が形成され難くなり、電界印加領域は固体電解質 1 の内部にまで達する。すなわち、固体電解質 1 が薄層化されると、陽極 2 a 及び陰極 2 b の近傍域において電界が遮蔽されることもなく、電界は固体電解質 1 の内部に侵入して電界印加領域が増加し、図 2 (b) に示すように、単一のキャパシタ C を形成する。

[0038] この場合、固体イオンキャパシタの電位分布は、図 2 (c) に示すように、陽極 2 a から陰極 2 b に架けて略直線的に低下し、固体電解質 1 内では平坦部が形成されないか、又は極短距離の平坦部しか形成されない。

[0039] このように固体イオンキャパシタでは、固体電解質 1 の厚みを薄層化することによって電界印加領域を増加させることができ、固体電解質 1 を挟んで陽極 2 a 及び陰極 2 b 間で単一のキャパシタ C を形成することが可能となる。そして、電界印加領域の増加によって電界により変位するイオンにより形成される分極が増加することから、陽極 2 a 及び陰極 2 b に蓄積される電荷が増加し、これにより体積当たりの静電容量を大幅に増大させることが可能となる。

[0040] そして、このような固体電解質 1 の厚みとしては、電界印加時に電界が固体電解質 1 の内部に浸入して十分な電界印加領域を確保できる薄膜体であれば特に限定されるものではないが、 $200\ \mu\text{m}$ 以下に形成するのが好ましい。

[0041] また、固体電解質 1 を形成する材料としては、固体電解質 1 中をイオンが移動するイオン伝導性化合物を含んでいけば特に限定されるものではないが、正八面体構造の頂点と正四面体構造の頂点とが共有されて 3 次的に配列

されたナシコン型結晶構造を含むのが好ましい。ナシコン型結晶構造は、結晶構造中に大きな空隙を有し、陽イオンが容易に移動する一方、陰イオンの移動が極めて困難である。また、このようなイオン伝導性化合物の中でもナシコン型結晶構造と AlPO_4 （ベルリナイト）との混合相がより好ましい。イオン伝導体元素としてはLiを好んで使用することができ、イオン伝導体化合物のその他の含有成分としては、Al、P、及びTiやGe等を含有した複合酸化物形態のものを好んで使用することができる。

[0042] さらに、イオン伝導性化合物としては、 SiO_2 等のガラス成分を含有したガラスセラミックを使用するのも好ましい。Liを含有したセラミックは、通常、吸湿性を有し、水分に対して不安定であるが、ガラス成分を含有させることにより、水分に対し良好な安定性を示し、耐吸湿性の向上を図ることができる。

[0043] さらに、本実施の形態では、陽極2a及び陰極2b中に50vol%未満（0vol%を含まず。）の特定元素含有物質を含有させることにより、充放電を繰り返しても静電容量の低下が抑制されたサイクル特性の良好な固体イオンキャパシタを得ている。

[0044] すなわち、〔発明が解決しようとする課題〕の項でも述べたように、固体電解質を単に薄膜化しただけでは、充放電を繰り返すと静電容量の低下が顕著となり、良好なサイクル特性を確保できない。

[0045] これは、固体電解質1に含有されるイオン伝導性元素が、充放電時に不可逆反応を伴って電極（陽極2a又は陰極2b）や電極と固体電解質1との界面に移動する際に不純物を生成する結果、充放電を繰り返すと静電容量が低下し、サイクル特性の劣化を招くものと思われる。

[0046] そこで、本実施の形態では、陽極2a及び陰極2b中に特定元素含有物質を含有させることにより、固体電解質1に含有されるイオン伝導性元素が充放電時に陽極2a及び陰極2b側に移動しても、陽極2a及び陰極2b内のイオン伝導性元素が、固体電解質1との界面で意図しない化学反応を生じるのを抑制し、これにより充放電を繰り返しても静電容量の低下が少ないサイ

クル特性の良好な固体イオンキャパシタを得ることができる。

[0047] ただし、特定元素含有物質の電極中での含有量が50vol%以上になると、静電容量の取得に寄与する化学反応を伴わない電子の伝導をも妨げてしまうことから、大きな静電容量を安定して取得するのが困難になるおそれがある。

[0048] そこで、本実施の形態では、電極（陽極2a及び陰極2b）中での特定元素含有物質の含有量が50vol%未満（0vol%を含まず。）、好ましくは1～35vol%となるように調整している。

[0049] このような特定元素含有物質としては、イオン伝導性元素を含有していれば特に限定されるものではないが、通常は、固体電解質1内のイオン伝導性化合物に含有されるイオン伝導性元素と同一の元素を含有した物質、例えば、固体電解質1内のイオン伝導性化合物に含有されるイオン伝導性元素がLiの場合、LiやLiを含有したLi化合物が好んで使用される。

[0050] 陽極2a及び負極2bに使用される電極材料は、特に限定されるものではないが、弁作用を有さない非弁作用材料、例えばAu、Pt、Pd等の貴金属材料、Ni、Cu、Cr、Mn、Fe、Co等の遷移金属材料を好んで使用することができ、酸化物材料やSiC等の半導体材料を使用することも可能である。

[0051] ただし、Al、Ti、Ta、Nb、或いはこれらの金属を含んだ合金等、弁作用を有する弁作用金属は、固体イオンキャパシタの作製時に陽極2a又は負極2bと固体電解質1との界面に容易に絶縁層を形成してしまうおそれがあり、静電容量の低下を招くおそれがあることから、好ましくない。

[0052] また、固体電解質1と陽極2a又は陰極2bとの界面が微小凹凸構造を有するように、前記界面を粗面化するのも好ましい。これにより陽極2a又は陰極2bの電極面積が増加することから、固体電解質1の薄層化と相俟って静電容量をより一層大きくすることが可能となる。

[0053] 尚、固体電解質1は、後述するように焼成処理により形成される焼結体であることから、焼結された段階で表面は或る程度の凹凸構造を有しており、

したがって焼結体の表面が微小凹凸を有するように研磨処理を施した後、陽極 2 a 又は陰極 2 b を形成したり、或いは焼結体を研磨せずに陽極 2 a 又は陰極 2 b を形成することにより、前記界面を容易に微小凹凸構造とすることができる。また、固体電解質 1 の両主面に適宜エッチング等を施して微小凹凸構造とすることもできる。

[0054] 次に、上記固体イオンキャパシタの製造方法を説明する。

[0055] まず、原材料を所定量秤量し、混合する。例えば、作製するイオン伝導性化合物が Li、Ti、P、及び O を含むナシコン型結晶相と $AlPO_4$ との混合相である場合は、原材料として Li_2CO_3 等の Li 化合物、 $AlPO_4$ や H_3PO_4 等の P 化合物、更には TiO_2 等の Ti 化合物を用意し、これら原材料を所定量秤量し、混合して混合物を得る。

[0056] 次に、この混合物を所定の熱処理プロファイルで熱処理し、イオン伝導性化合物を作製する。

[0057] 尚、イオン伝導性化合物中にガラス成分を含ませる場合は、 SiO_2 等の Si 化合物を含むガラス材料を所定量秤量して前記原材料と共に混合し、加熱・熔融させた後、急冷してガラス化し、その後、前記所定の熱処理プロファイルで熱処理し、イオン伝導性化合物を作製するのが好ましい。

[0058] 次に、このイオン伝導性化合物を、湿式で粉砕した後、バインダ、溶剤、可塑剤等を添加して湿式で十分に混合し、スラリーを得る。そしてこのスラリーを乾燥し造粒した後、ペレット形状等にプレス成形し、薄膜の成形体を得る。

[0059] ここで、バインダ、溶剤、可塑剤等は、特に限定されるものではなく、例えば、バインダとしてはポリビニルブチラール樹脂等、溶剤には酢酸 n-ブチル等、可塑剤にはフタル酸ジブチル等をそれぞれ使用することができる。

[0060] その後、前記成形体を、例えば、焼成温度を $400^{\circ}C \sim 1250^{\circ}C$ 、焼成時間を 3~70 時間に設定して焼成し、これにより薄膜体（例えば、厚みが $200 \mu m$ 以下）の固体電解質 1 を作製する。

[0061] 次に、電極ペーストを作製する。すなわち、イオン伝導性元素を含有した

特定元素含有物質、例えばLiやLi化合物等の特定元素含有物質を用意する。また、導電性粉末として、好ましくは弁作用を有さない非弁作用材料、例えば、Au、Pt、Pd等の貴金属材料、Ni、Cu、Cr、Mn、Fe、Co等の遷移金属材料、酸化物材料やSiC等の半導体材料を用意する。

[0062] 導電性粉末及び特定元素含有物質の総量、すなわち固形分中の特定元素含有物質の体積含有量が50vol%未満(0vol%を含まず。)、好ましくは1~35vol%となるように、導電性粉末及び特定元素含有物質を秤量する。そして、この秤量物にワニスやその他の添加剤を添加し、三本ロールミル等を使用し、有機ビヒクル中で混練してペースト化し、これにより電極ペーストを作製する。

[0063] 次に、この電極ペーストを固体電解質1の両主面に塗布し、その後所定温度で焼き付け処理を行って陽極2a及び陰極2bを作製し、これにより固体イオンキャパシタが作製される。

[0064] このように本実施の形態では、特定元素含有物質が陽極2a又は陰極2b中にそれぞれ50vol%未満(0vol%を含まず。)の範囲で含有されているので、イオン伝導性化合物中のイオン伝導性元素が充放電時に電極側に移動しても、陽極2a及び陰極2b内のイオン伝導性元素が固体電解質1との界面で意図しない化学反応が生じるのを抑制し、これにより充放電を繰り返しても静電容量の低下が少ないサイクル特性の良好な固体イオンキャパシタを得ることができる。

[0065] 尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではなく、要旨を逸脱しない範囲で変形可能である。上記実施の形態では、単板形状の固体イオンキャパシタを例示したが、積層セラミックコンデンサに類似した積層構造とするのも好ましい。すなわち、薄膜体からなる固体電解質の一方の主面に陽極が形成され、他方の主面に陰極が形成されるように、固体電解質、陽極、及び陰極からなるキャパシタ素体を多数積層してキャパシタ本体部を形成し、該キャパシタ本体部の両端部に外部電極を形成することにより、積層セラミックコンデンサに類似した積層構造となり、小型でより大きな静電容量を有す

る固体イオンキャパシタを容易に実現することができる。

[0066] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

実施例

[0067] [試料の作製]

[電極ペーストの作製]

導電性粉末としてPt粉末、Pd粉末及びCu粉末を用意し、特定元素含有物質としてLi₂O粉末を用意した。

[0068] 次に、各導電性粉末とLi₂O粉末との総計に対するLi₂O粉末の体積含有量が0vol%、1vol%、3vol%、10vol%、20vol%、35vol%、及び50vol%となるように、各導電性粉末とLi₂O粉末を秤量した。そして、この秤量物にワニスを追加し、三本ロールミルを使用し有機ビヒクル中で混練してペースト化し、これによりLi₂O粉末の体積含有量が異なる7種類のPtペースト、Pdペースト、及びCuペーストを作製した。

[0069] [固体イオンキャパシタの作製]

原材料としてH₃PO₄、Li₂CO₃、Al(PO₃)₃、SiO₂、及びTiO₂を用意し、これら原材料を所定量秤量して混合し、混合物を得た。

[0070] 次に、この混合物を溶融窯に投入し、1500℃の温度で3時間加熱して溶融させ、溶融した混合物を溶融窯の底に設けられたスリット状穴から300℃の温度で成形型に流し出して急冷し、ガラス状の成形体を得た。

[0071] 次に、このガラス状の成形体を所定の熱処理プロファイルで熱処理し、Liイオン伝導性化合物を得た。具体的には、熱処理炉を300℃/hの昇温速度で室温から600℃まで上昇させた後、100℃/hの昇温速度で950℃まで上昇させ、その後、熱処理温度を950℃に設定して10時間保持し、その後室温まで徐冷し、これにより結晶化されたLiイオン伝導性化合物を得た。

[0072] このLiイオン伝導性化合物についてX線回折装置を使用してX線回折スペクトルを測定したところ、LiTi₂(PO₄)₃のナシコン型結晶とAlPO₄(ベルリナイト)型結晶の混合相であることが確認された。

[0073] そして、このLiイオン伝導性化合物の成分組成をICP発光分析装置（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製ICAP6300）を使用して測定したところ、組成は $\text{Li}_{1.21}\text{Al}_{0.64}\text{Ti}_{1.53}\text{Si}_{0.16}\text{P}_{2.82}\text{O}_{12}$ であることが確認された。

[0074] 次に、このLiイオン伝導性化合物を、湿式で粉砕した後、バインダとしてのポリビニルブチラル樹脂、溶剤としての酢酸n-ブチル、及び可塑剤としてのフタル酸ジブチルを添加して湿式で十分に混合し、スラリーを得た。そしてこのスラリーを乾燥し造粒した後、プレス成形し、成形体を作製した。

[0075] その後、前記成形体を、800℃の焼成温度で12時間焼成し、焼結体を得た。次いで、この焼結体を厚みが160μmとなるようにダイヤモンドカッターで切断し、機械的な研磨によって表面を鏡面仕上げし、これにより固体電解質を得た。

[0076] 次に、上記Ptペースト、Pdペースト、又はCuペーストを固体電解質の両主面に塗布し、600℃の温度で焼き付け処理を行い、これにより厚みが1μmの陽極及び陰極を形成し、試料番号1～21の各試料を得た。尚、陽極及び陰極の電極表面積は、それぞれ0.25cm²であった。

[0077] [試料の評価]

試料番号1～21の各試料について、定電圧式の充放電特性評価装置を使用して所定の充放電プロファイルで充放電を行った。

[0078] 図3は、本実施例で使用した充放電プロファイルを示す図であり、横軸は時間（分）、縦軸は印加電圧（V）である。

[0079] すなわち、2.5Vの定電圧を陽極及び陰極間に印加して30分間充電し、次いで30分間放電し、さらに60分間、陽極及び陰極間を短絡させて放電状態を維持し、その後再度、2.5Vの定電圧を陽極及び陰極間に印加して30分間充電するという充放電サイクルを10回繰り返した。

[0080] 尚、短絡時間を設けたのは、次回サイクルでの静電容量の測定に影響を与えるのを抑止するためである。

[0081] そして、充放電時の電流特性から各充放電サイクルにおける比容量を求め、サイクル特性を評価した。

[0082] 図4は、充放電時の電流特性を示し、横軸は時間（分）、縦軸は電流（a.u）である。

[0083] 比容量は、この電流特性から放電時の電流値を時間で積分し、電荷に換算し、電荷量から静電容量を算出し、さらにこの静電容量を電極表面積で除算して求めた。

[0084] また、数式（1）に基づき、比容量の初期値 C_1 及び10サイクル後の比容量 C_{10} から比容量変化率 ΔC を求めた。

[0085] $\Delta C = (C_{10} / C_1) \times 100 \dots (1)$

表1は、試料番号1～21における Li_2O の体積含有量、比容量の初期値 C_1 及び比容量変化率 ΔC を示している。

[0086]

[表1]

試料番号	電極材料	Li ₂ O体積含有量 (vol%)	比容量の初期値C1 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	比容量変化率 ΔC (%)
1*	Pt	0	1141	74.5
2		1	1184	76.3
3		3	1103	79.3
4		10	1154	82.1
5		20	1081	85.1
6		35	1039	86.3
7*		50	1027	—
8*	Pd	0	1203	78.2
9		1	1254	80.9
10		3	1054	82.2
11		10	1101	85.1
12		20	1150	88.2
13		35	1059	89.3
14*		50	1062	—
15*	Cu	0	1154	78.1
16		1	1132	79.7
17		3	1117	81.9
18		10	1230	84.7
19		20	1234	87.6
20		35	1068	89.7
21*		50	964	—

* は本発明範囲外

[0087] 試料番号1～7は、Ptペーストを使用した試料である。

[0088] 試料番号1～7のいずれの試料においても、固体電解質の厚みが160 μm の薄膜体であるので、比容量の初期値C1は1027～1184 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ となり、1000 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上の大きな比容量を得ることができた。

[0089] しかしながら、試料番号1は、比容量変化率 ΔC が74.5%となり、充放電を繰り返すと比容量の低下が大きくなることが分かった。これは電極中

に特定元素含有物質としての Li_2O が含有されていないため、固体電解質に含有される Li が、充放電時に不可逆反応を伴って電極や電極と固体電解質との界面に移動する際に不純物を生成し、その結果、充放電を繰り返すと静電容量が低下したものと思われる。

[0090] 一方、試料番号7は、サイクル回数の初期では静電容量を測定できたが、10サイクル後には安定した静電容量を測定できなかった。これは Li_2O の体積含有量が過剰であるため、静電容量の取得に寄与する化学反応を伴わない電子の伝導をも妨げてしまい、このため安定した静電容量が測定できなかったものと思われる。

[0091] これに対し試料番号2～6は、陽極又は陰極中に35vol%以下の範囲で Li_2O が含有されているので、陽極及び陰極内の Li が固体電解質との界面で意図しない化学反応を生じるのを抑制し、その結果、比容量変化率 ΔC は、試料番号1に比べて小さく、10サイクル後であっても比容量の低下が抑制されることが分かった。

[0092] 試料番号8～14は、Pdペーストを使用した試料である。

[0093] 試料番号8～14のいずれの試料においても、固体電解質の厚みが160 μm の薄膜体であるので、比容量の初期値 C_1 は1062～1254 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ となり、1000 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上の大きな比容量を得ることができた。

[0094] しかしながら、試料番号8は、比容量変化率 ΔC が78.2%となり、試料番号1と同様の理由から充放電を繰り返すと比容量の低下が大きくなることが分かった。

[0095] 一方、試料番号14は、サイクル回数の初期では静電容量を測定できたが、試料番号7と同様の理由から、10サイクル後には安定した静電容量を測定できなかった。

[0096] これに対し試料番号9～13は、陽極又は陰極中に35vol%以下の範囲で Li_2O が含有されているので、陽極及び陰極内の Li が、固体電解質との界面で意図しない化学反応を生じるのを抑制し、その結果、比容量変化率 ΔC

は、試料番号8に比べて小さく、10サイクル後であっても比容量の低下が抑制されることが分かった。

[0097] 試料番号15～21は、Cuペーストを使用した試料である。

[0098] 試料番号15～21のいずれの試料においても、固体電解質の厚みが160 μm の薄膜体であるので、比容量の初期値C1は964～1234 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ と950 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上の大きな比容量を得ることができた。

[0099] しかしながら、試料番号15は、比容量変化率 ΔC が78.1%となり、試料番号1と同様の理由から充放電を繰り返すと比容量の低下が大きくなることが分かった。

[0100] 一方、試料番号21は、サイクル回数の初期では静電容量を測定できたが、試料番号7と同様の理由から、10サイクル後には安定した静電容量を測定できなかった。

[0101] これに対し試料番号16～20は、陽極又は陰極中に35 vol%以下の範囲で Li_2O が含有されているので、陽極及び陰極内のLiが固体電解質との界面で意図しない化学反応を生じるのを抑制し、その結果、比容量変化率 ΔC は、試料番号8に比べて小さく、10サイクル後であっても比容量の低下が抑制されることが分かった。

[0102] このように本実施例の固体イオンキャパシタでは、 Li_2O を50 vol%未満、好ましくは1～35 vol%の範囲で電極中に含有させることにより、 Li_2O を含有しない場合に比べて比容量変化率 ΔC は抑制されており、サイクル特性の改善がなされているのが確認された。

[0103] 図5は、Ptペースト、Pdペースト及びCuペーストにおける Li_2O の体積含有量と比容量変化率 ΔC との関係を示す図である。横軸が Li_2O の体積含有量 (vol%)、縦軸が比容量変化率 ΔC (%) であり、図中、◆印がPtペースト、●印がPdペースト、×印がCuペーストである。

[0104] この図5から明らかなように、35 vol%以下の範囲で Li_2O の体積含有量を増量するに伴い、比容量変化率 ΔC はより効果的に抑制でき、サイクル特性の改善に寄与することが分かった。

[0105] 尚、上記実施例は、本発明を具現化した一例に過ぎず、この実施例に限定されるものではない。例えば、固体電解質に含有される元素種についても、例えばTiに加え或いはTiに代えてGe等の元素を含有させても同様の作用効果を得ることができる。

産業上の利用可能性

[0106] 大きな静電容量を有し、かつサイクル特性の良好な固体イオンキャパシタを実現することができる。

符号の説明

- [0107] 1 固体電解質
2 a 陽極
2 b 陰極

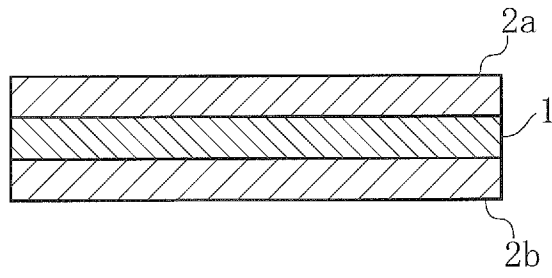
請求の範囲

- [請求項1] 固体電解質の両主面に電極が形成された固体イオンキャパシタであって、
- 前記固体電解質は、薄膜体からなると共に、イオン伝導性化合物が含有され、
- 前記電極には、イオン伝導性元素を含有した物質が含まれると共に、前記イオン伝導性を含有した物質の前記電極中での体積含有量が50 vol%未満（0 vol%を含まず。）であることを特徴とする固体イオンキャパシタ。
- [請求項2] 前記体積含有量は、1～35 vol%であることを特徴とする請求項1記載の固体イオンキャパシタ。
- [請求項3] 前記イオン伝導性を含有した物質に含まれる前記イオン伝導性元素は、前記イオン伝導性化合物に含有されるイオン伝導性元素と同一であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の固体イオンキャパシタ。
- [請求項4] 前記イオン伝導性元素は、Liであることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の固体イオンキャパシタ。
- [請求項5] 前記イオン伝導性化合物は、ナシコン型結晶相を含有すると共に、少なくともLi、Al、P、及びOを含んでいることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の固体イオンキャパシタ。
- [請求項6] 前記イオン伝導性化合物は、ガラス成分を含有していることを特徴とする請求項5記載の固体イオンキャパシタ。
- [請求項7] 前記電極は、弁作用を有さない非弁作用材料で形成されていることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の固体イオンキャパシタ。
- [請求項8] 前記非弁作用材料は、貴金属材料、遷移金属材料、酸化物材料、及び半導体材料、又はこれらを組み合わせた材料であることを特徴とする請求項7記載の固体イオンキャパシタ。

[請求項9] 前記非弁作用材料は、Pd、Pt、及びCuの中から選択された少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項8記載の固体イオンキャパシタ。

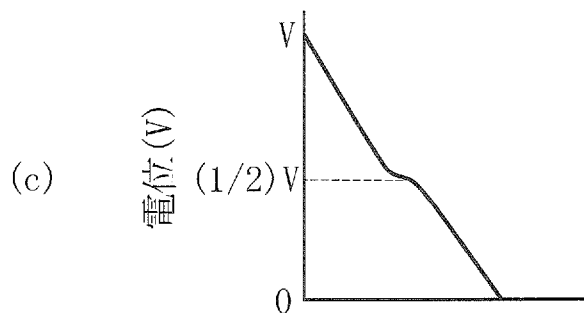
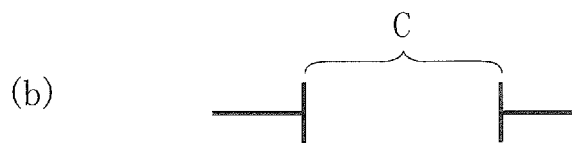
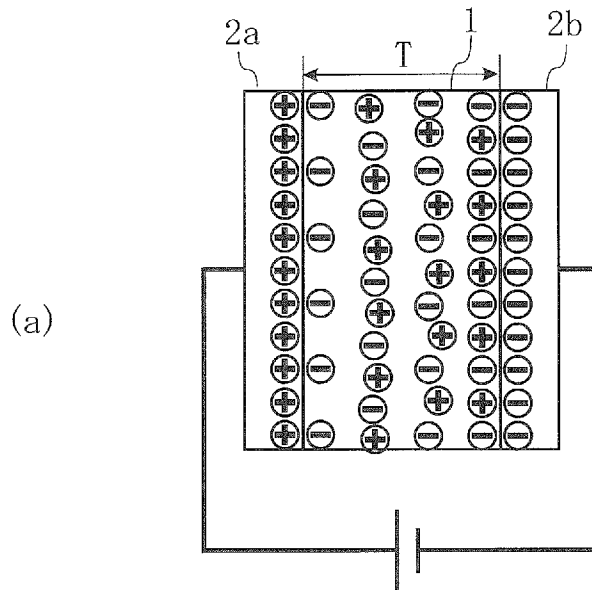
[図1]

Fig. 1



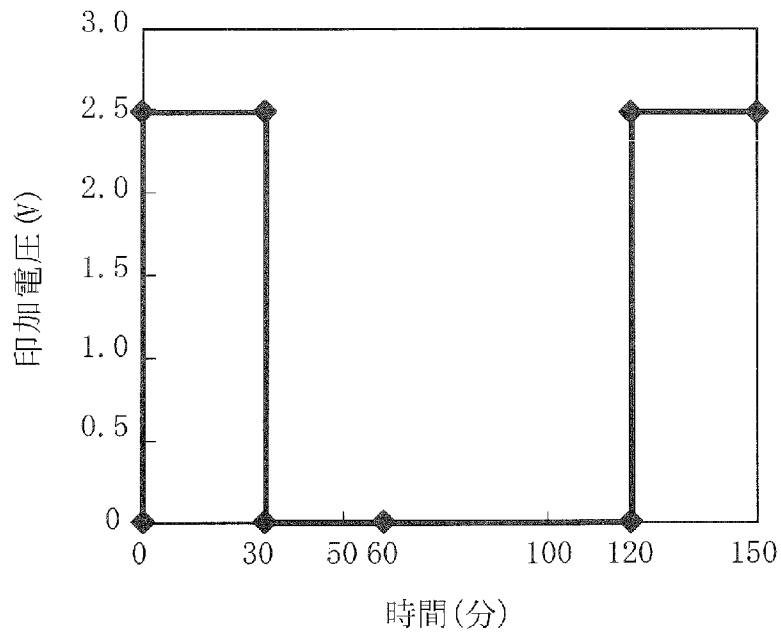
[図2]

Fig. 2



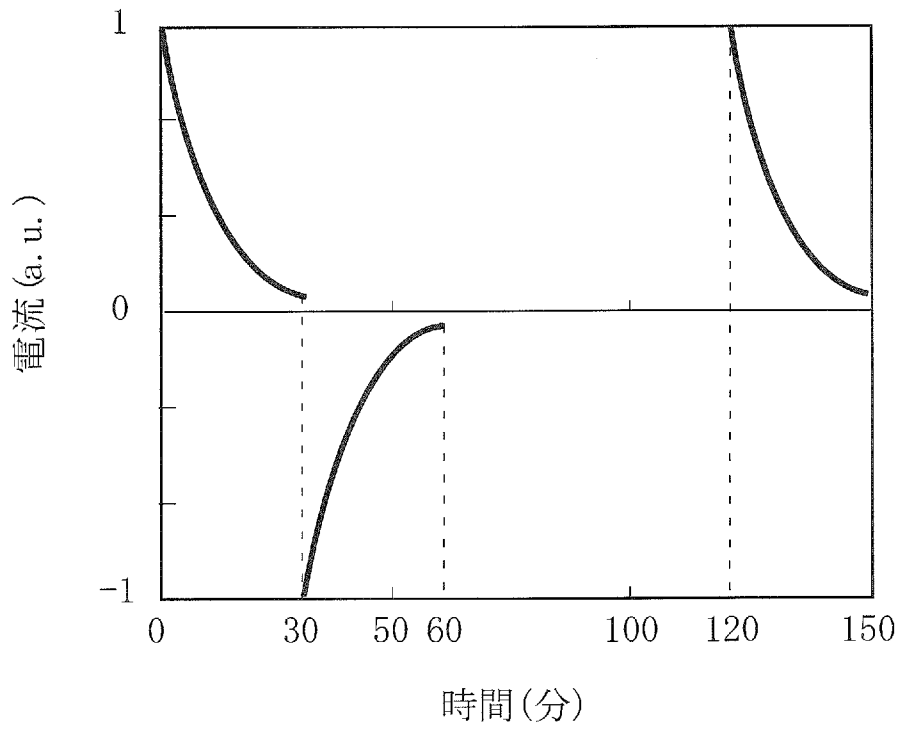
[図3]

Fig. 3



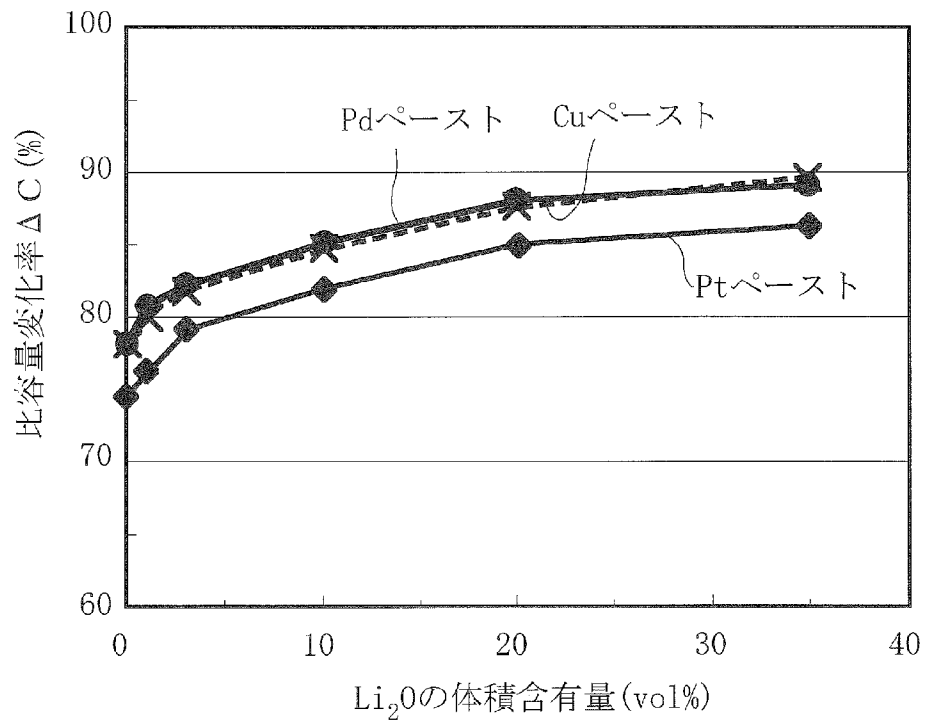
[図4]

Fig. 4



[図5]

Fig. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/068217

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01G11/56(2013.01) i, H01G11/46(2013.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01G11/56, H01G11/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), Scopus

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-15119 A (Ohara Inc.), 19 January 2012 (19.01.2012), paragraphs [0030] to [0037], [0050] & US 2007/0231704 A1 & US 2011/0300451 A1	1-9
A	JP 10-154415 A (TDK Corp.), 09 June 1998 (09.06.1998), paragraphs [0050] to [0056] & US 6051343 A	1-9
A	JP 2008-130844 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 05 June 2008 (05.06.2008), entire text; fig. 1 & US 2008/0117563 A1	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 07 October, 2014 (07.10.14)	Date of mailing of the international search report 21 October, 2014 (21.10.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/068217

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2013-191769 A (Tohoku University), 26 September 2013 (26.09.2013), paragraphs [0014] to [0017], [0022]; fig. 5 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01G11/56(2013.01)i, H01G11/46(2013.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01G11/56, H01G11/46		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), Scopus		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-15119 A (株式会社オハラ) 2012.01.19, 段落【0030】 - 【0037】, 【0050】 & US 2007/0231704 A1 & US 2011/0300451 A1	1-9
A	JP 10-154415 A (ティーディーケー株式会社) 1998.06.09, 段落【0050】 - 【0056】 & US 6051343 A	1-9
A	JP 2008-130844 A (松下電器産業株式会社) 2008.06.05, 全文, 図1 & US 2008/0117563 A1	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	07.10.2014	国際調査報告の発送日
		21.10.2014
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 佐久 聖子 電話番号 03-3581-1101 内線 3551	5 D 3 1 4 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	JP 2013-191769 A (国立大学法人東北大学) 2013. 09. 26, 段落【0014】 － 【0017】, 【0022】, 図5 (ファミリーなし)	1-9