

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2023-87747
(P2023-87747A)

(43)公開日 令和5年6月26日(2023.6.26)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
H 0 1 G	4/12 (2006.01)	H 0 1 G	4/12	1 8 0	4 G 0 4 8
H 0 1 G	4/30 (2006.01)	H 0 1 G	4/30	5 1 5	5 E 0 0 1
C 0 1 G	33/00 (2006.01)	H 0 1 G	4/30	5 1 6	5 E 0 8 2
		H 0 1 G	4/30	2 0 1 L	
		H 0 1 G	4/30	2 0 1 D	
		審査請求	未請求	請求項の数	17 O L (全18頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-202202(P2021-202202)	(71)出願人	301023238
(22)出願日	令和3年12月14日(2021.12.14)		国立研究開発法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
		(72)発明者	長田 実 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内
		(72)発明者	海老名 保男 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内
		(72)発明者	佐々木 高義 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内
		F ターム (参考)	4G048 AA04 AA05 AB01 AC02 AC06 AC08 AD02 AE05 5E001 AB01 AC09 AD04 AE03 最終頁に続く

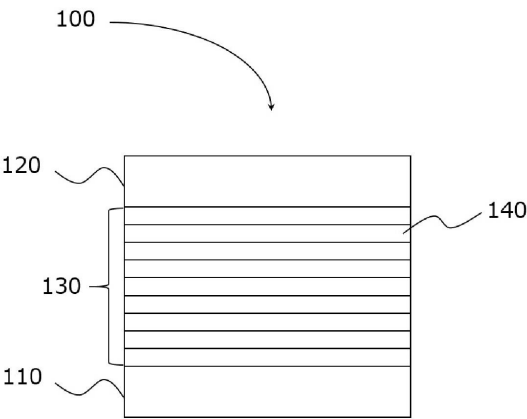
(54)【発明の名称】 キャパシタ型蓄電デバイス

(57)【要約】

【課題】 高エネルギー密度、短い充電時間および優れたサイクル安定性を有する、キャパシタ型蓄電デバイスを提供すること。

【解決手段】 本発明のキャパシタ型蓄電デバイスは、第1の電極と、第2の電極と、第1の電極と第2の電極との間に位置する誘電体層とを備え、誘電体層は、一般式 $A_{n-1}M_3Ti_{n-3}O_{3n+1-d}$ （ただし、 $n=4, 0 \leq d \leq 1$ 、A元素は、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、鉛(Pb)およびビスマス(Bi)からなる群から少なくとも1種選択される元素であり、M元素は、ニオブ(Nb)および/またはタンタル(Ta)である）で表されるナノシート単層膜の積層体からなる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の電極と、

第 2 の電極と、

前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に位置する誘電体層とを備え、

前記誘電体層は、一般式 $A_{n-1}M_3Ti_{n-3}O_{3n+1-d}$ (ただし、 $n=4, 0$
 $d=1$ 、A 元素は、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)
)、バリウム (Ba)、鉛 (Pb) およびビスマス (Bi) からなる群から少なくとも 1
 種選択される元素であり、M 元素は、ニオブ (Nb) および / またはタンタル (Ta) で
 ある) で表されるナノシート単層膜の積層体からなる、キャパシタ型蓄電デバイス。

10

【請求項 2】

前記ナノシート単層膜は、一般式 $K[A_{n-1}M_3Ti_{n-3}O_{3n+1-d}]$ で表され
 る無機層状物質から単層剥離された膜である、請求項 1 に記載の蓄電デバイス。

【請求項 3】

前記 A 元素は、Sr および / または Ca である、請求項 1 または 2 に記載の蓄電デバイス。

【請求項 4】

前記 M 元素は、Nb である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の蓄電デバイス。

【請求項 5】

前記ナノシート単層膜の厚さは、0.5 nm 以上 10 nm 以下の範囲である、請求項 1
 ~ 4 のいずれかに記載の蓄電デバイス。

20

【請求項 6】

前記誘電体層の厚さは、1 nm 以上 100 nm 以下の範囲である、請求項 1 ~ 5 のい
 ずれかに記載の蓄電デバイス。

【請求項 7】

前記誘電体層中の欠陥密度は、1 % 以上 7 % 以下の範囲である、請求項 1 ~ 6 のい
 ずれかに記載の蓄電デバイス。

【請求項 8】

前記誘電体層の比誘電率は、700 以上 2000 以下の範囲を満たし、

前記誘電体層のバンドギャップは、3 eV 以上 5 eV 以下の範囲を満たす、請求項 1 ~
 7 のいずれかに記載の蓄電デバイス。

30

【請求項 9】

エネルギー密度は、 $5 \times 10^2 \text{ J} / \text{cm}^3$ 以上 $1 \times 10^5 \text{ J} / \text{cm}^3$ 以下の範囲である
 、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の蓄電デバイス。

【請求項 10】

NbO_6 八面体の歪みは、 3° 以上 10° 以下の範囲である、請求項 1 ~ 9 のい
 ずれかに記載の蓄電デバイス。

【請求項 11】

前記第 1 の電極は、伝導性ペロブスカイト酸化物、透明酸化物導電膜、および、金属
 からなる群から選択される、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の蓄電デバイス。

40

【請求項 12】

前記伝導性ペロブスカイト酸化物は、ルテニウム酸ストロンチウム ($SrRuO_3$)、
 ルテニウム酸カルシウム ($CaRuO_3$)、バナジウム酸ストロンチウム ($SrVO_3$)
 、クロム酸ストロンチウム ($SrCrO_3$)、コバルト酸ストロンチウム ($SrCoO_3$)
)、ニオブ酸ランタン ($LaNbO_3$)、ニオブドープチタン酸ストロンチウム ($SrTiO_3$: Nb)
)、および、ランタンドープチタン酸ストロンチウム ($SrTiO_3$: La)
) からなる群から選択される、請求項 11 に記載の蓄電デバイス。

【請求項 13】

前記透明酸化物導電膜は、錫ドープ酸化インジウム (ITO)、アルミニウムドープ酸
 化亜鉛 (AZO)、アンチモンドープ酸化スズ (ATO)、ホウ素ドープ酸化亜鉛 (BZ

50

Ｏ）、および、ニオブドープ酸化チタン（ＴＮＯ）からなる群から選択される、請求項１１に記載の蓄電デバイス。

【請求項１４】

前記金属は、金（Ａｕ）、白金（Ｐｔ）、銅（Ｃｕ）、および、ニッケル（Ｎｉ）からなる群から選択される、請求項１１に記載の蓄電デバイス。

【請求項１５】

前記第２の電極は、金（Ａｕ）、白金（Ｐｔ）、銅（Ｃｕ）、および、ニッケル（Ｎｉ）からなる群から選択される、請求項１～１４のいずれかに記載の蓄電デバイス。

【請求項１６】

前記第１の電極の厚さは、１０ｎｍ以上１０μｍ以下の範囲である、請求項１～１５のいずれかに記載の蓄電デバイス。 10

【請求項１７】

前記第２の電極の厚さは、５ｎｍ以上１μｍ以下の範囲である、請求項１～１６のいずれかに記載の蓄電デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、キャパシタ型蓄電デバイスに関する。

【背景技術】

【０００２】

高性能蓄電デバイスは、温室効果ガス排出削減、ＳＤＧｓ達成など、環境・エネルギー分野の長中期的課題の実現のためのキーテクノロジーであり、世界中で研究開発が盛んに行われている。高性能蓄電デバイスとしては、リチウム二次電池、電気二重層キャパシタなどの開発、実用化が進んでいる。これらの蓄電デバイスは、リチウム、コバルトなどの希少金属が利用されており、元素戦略上の課題となっている。また、蓄電デバイスに電解質を用いる場合、長い充電時間、電解質の劣化・寿命、安全性といった問題を抱えている。

【０００３】

これに対し、誘電体を用いた誘電体キャパシタが知られている（例えば、非特許文献１および２を参照）。非特許文献１では、 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ であるナノシートの積層体を用いた、 $\text{Au}/(\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10})_n/\text{SrRuO}_3$ キャパシタ（ $n=3$ ）において、 350MVm^{-1} の絶縁破壊強度を有し、蓄電デバイスへの適用が示唆される。 30

【０００４】

非特許文献２では、 $(\text{Ca}_2\text{Na}_{m-3}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+1})$ （ $m=3\sim6$ ）であるナノシート積層体を用いた、 $\text{Au}/(\text{Ca}_2\text{Na}_{m-3}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+1})_n/\text{SrRuO}_3$ キャパシタ（ $n=5, 8$ ）の蓄電デバイスへの適用が示唆される。しかしながら、これらのナノシートを蓄電デバイスとして実用化するには、エネルギー密度の向上、短い充電時間、サイクル安定性が求められる。

【０００５】

一方、一般式 $\text{A}_{n-1}\text{M}_3\text{Ti}_{n-3}\text{O}_{3n+1}$ （ $n=4$ 、Ａは、Ｍｇ、Ｃａ、ＳｒおよびＢａからなる群から選択される元素である）で表されるペロブスカイトナノシートが、誘電体材料として機能することが報告されている（例えば、特許文献１を参照）。しかしながら、特許文献１のペロブスカイトナノシートの誘電特性については十分に知られておらず、好ましい用途の開発が望まれている。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】特開２０１４－１５２０５２号公報

【非特許文献】

【０００７】

【非特許文献1】Minoru Osadaら, ACS Nano 2010, 4, 9, 5225-5232

【非特許文献2】Bao-Wen Li, J. Am. Chem. Soc., 2017, 139, 31, 10868-10874

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

以上から、本発明の課題は、高エネルギー密度、短い充電時間および優れたサイクル安定性を有する、キャパシタ型蓄電デバイスを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明によるキャパシタ型蓄電デバイスは、第1の電極と、第2の電極と、前記第1の電極と前記第2の電極との間に位置する誘電体層とを備え、前記誘電体層は、一般式 $A_{n-1}M_3Ti_n-3O_{3n+1-d}$ (ただし、 $n=4, 0 \leq d \leq 1$ 、A元素は、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、鉛(Pb)およびビスマス(Bi)からなる群から少なくとも1種選択される元素であり、M元素は、ニオブ(Nb)および/またはタンタル(Ta)である)で表されるナノシート単層膜の積層体からなり、これにより上記課題を解決する。

前記ナノシート単層膜は、一般式 $K[A_{n-1}M_3Ti_n-3O_{3n+1-d}]$ で表される無機層状物質から単層剥離された膜であってもよい。

前記A元素は、Srおよび/またはCaであってもよい。

前記M元素は、Nbであってもよい。

前記ナノシート単層膜の厚さは、0.5 nm以上10 nm以下の範囲であってもよい。

前記誘電体層の厚さは、1 nm以上100 nm以下の範囲であってもよい。

前記誘電体層中の欠陥密度は、1%以上7%以下の範囲であってもよい。

前記誘電体層の比誘電率は、700以上2000以下の範囲を満たし、前記誘電体層のバンドギャップは、3 eV以上5 eV以下の範囲を満たしてもよい。

エネルギー密度は、 $5 \times 10^2 \text{ J/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^5 \text{ J/cm}^3$ 以下の範囲であってもよい。

NbO_6 八面体の歪みは、 3° 以上 10° 以下の範囲であってもよい。

前記第1の電極は、伝導性ペロブスカイト酸化物、透明酸化物導電膜、および、金属からなる群から選択されてもよい。

前記伝導性ペロブスカイト酸化物は、ルテニウム酸ストロンチウム($SrRuO_3$)、ルテニウム酸カルシウム($CaRuO_3$)、バナジウム酸ストロンチウム($SrVO_3$)、クロム酸ストロンチウム($SrCrO_3$)、コバルト酸ストロンチウム($SrCoO_3$)、ニオブ酸ランタン($LaNiO_3$)、ニオブドーブチタン酸ストロンチウム($SrTiO_3:Nb$)、および、ランタンドーブチタン酸ストロンチウム($SrTiO_3:La$)からなる群から選択されてもよい。

前記透明酸化物導電膜は、錫ドーブ酸化インジウム(ITO)、アルミニウムドーブ酸化亜鉛(AZO)、アンチモンドーブ酸化スズ(ATO)、ホウ素ドーブ酸化亜鉛(BZO)、および、ニオブドーブ酸化チタン(TNO)からなる群から選択されてもよい。

前記金属は、金(Au)、白金(Pt)、銅(Cu)、および、ニッケル(Ni)からなる群から選択されてもよい。

前記第2の電極は、金(Au)、白金(Pt)、銅(Cu)、および、ニッケル(Ni)からなる群から選択されてもよい。

前記第1の電極の厚さは、10 nm以上10 μm 以下の範囲であってもよい。

前記第2の電極の厚さは、5 nm以上1 μm 以下の範囲であってもよい。

【発明の効果】

【0010】

本発明のキャパシタ型蓄電デバイスは、第1の電極と、第2の電極と、これらの間に位

10

20

30

40

50

置する誘電体層とを備え、誘電体層は、一般式 $A_{n-1}M_3Ti_{n-3}O_{3n+1-d}$ (ただし、 $n=4$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、A 元素は、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、鉛 (Pb) およびビスマス (Bi) からなる群から少なくとも 1 種選択される元素であり、M 元素は、ニオブ (Nb) および / またはタンタル (Ta) である) で表されるナノシート単層膜の積層体からなる。このように、ナノシート単層膜の中でも、可動性イオンである 1 価のアルカリ金属イオンを有さないため、高電界印加下においても、サイクル安定性を向上させ、短い充電時間を達成できる。さらに、Nb に代えて Ti とすることにより、比誘電率およびエネルギー密度を向上できる。このようなキャパシタ型蓄電デバイスは、リチウム二次電池を超えるエネルギー密度、ならびに、誘電体キャパシタを超える出力密度の両方を満たしつつ、さらにサイクル安定性および短い充電時間を達成する。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図 1】本発明の蓄電デバイスを示す模式図

【図 2】本発明の蓄電デバイスを製造する例示的なフローチャート

【図 3】例 1 の蓄電デバイスの模式図および断面 TEM 像を示す図

【図 4】例 1 および例 2 の蓄電デバイスのリーク電流特性および耐電圧を示す図

【図 5】例 1 および例 2 の蓄電デバイスの比誘電率および誘電損失の周波数依存性を示す図

【図 6】例 1 の蓄電デバイスの充放電特性を示す図

【図 7】例 1 および例 2 の蓄電デバイスのエネルギー密度変化を示す図

【図 8】例 1 の蓄電デバイスのエネルギー密度の充放電サイクル安定性を示す図

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。なお、同様の要素には同様の番号を付し、その説明を省略する。

本発明は、キャパシタ型蓄電デバイスに関するが、本明細書において、蓄電デバイスとは、高耐電圧特性を有する高誘電体に、高い電圧を印加して、高い分極状態、高いエネルギー密度の利用しており、低電圧利用、省消費電力が求められる、電子機器で使用するコンデンサ素子やキャパシタとは異なる。

【0013】

詳細には、本発明のキャパシタ型蓄電デバイスは、印加電界 100 MV m^{-1} 以上 1000 MV m^{-1} 以下の高電界を印加し、 $5 \times 10^1 \text{ J cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^5 \text{ J cm}^{-3}$ 以下の範囲のエネルギー密度が得られるものである。

【0014】

図 1 は、本発明の蓄電デバイスを示す模式図である。

【0015】

本発明の蓄電デバイス 100 は、第 1 の電極 110 と、第 2 の電極 120 と、これら第 1 の電極 110 と第 2 の電極 120 との間に位置する誘電体層 130 とを備える。さらに、本発明の蓄電デバイス 100 において、誘電体層 130 は、ナノシート単層膜 140 の積層体からなる。

【0016】

ここで、誘電体層 130 を構成するナノシート単層膜 140 は、無機層状物質が単層剥離されたナノシートが重なることなく稠密に配列して形成する膜を意図する。誘電体層 130 は、同一の種類のナノシート単層膜を積層した多層膜であってもよいし、異なる種類のナノシート単層膜を 2 種以上組み合わせて積層した多層膜であってもよい。

【0017】

本願発明者らは、種々報告されている誘電特性を示すナノシートの中でも、一般式 $A_{n-1}M_3Ti_{n-3}O_{3n+1-d}$ (ただし、 $n=4$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、A 元素は、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、鉛 (P

b) およびビスマス (Bi) からなる群から少なくとも 1 種選択される元素であり、M 元素は、ニオブ (Nb) および / またはタンタル (Ta) である) で表されるナノシートを選択し、この積層体 (すなわち、ナノシート単層膜の積層体) からなる誘電体層を採用すれば、高エネルギー密度、短い充電時間および安定化したサイクル特性が可能となることを発見し、蓄電デバイスを提供できることが分かった。パラメータ d は、酸素による電荷補償を考慮した範囲である。

【0018】

非特許文献 1 ~ 2 に記載の $Ca_2Na_{m-3}Nb_mO_{3m+1}$ ナノシートにおいては、1 価の Na^+ イオンが含まれている。本願発明者らは、1 価のアルカリ金属イオンは可動性イオンと呼ばれ、高電界印加下では可動であるため、充電放電速度の律速、サイクル安定性劣化など、蓄電デバイスに負の影響を及ぼすことを特定した。このような知見から、高電界を印加する蓄電デバイスにおいては、Na イオンなどの可動性イオンを有しないナノシートが好ましく、上述の $A_{n-1}M_3Ti_{n-3}O_{3n+1}$ で表されるナノシートを採用するに至った。

10

【0019】

さらに、驚くべきことに、非特許文献 1 ~ 2 に記載の $Ca_2Na_{m-3}Nb_mO_{3m+1}$ ナノシートにおいて、Nb の一部を Ti とすることにより、比誘電率およびエネルギー密度が顕著に向上することが分かり、数あるナノシートの中でも上述の $A_{n-1}M_3Ti_{n-3}O_{3n+1-d}$ で表されるナノシートは、蓄電デバイスに有効であることが確認された。

20

【0020】

一般式 $A_{n-1}M_3Ti_{n-3}O_{3n+1-d}$ で表されるナノシートは、 MO_6 八面体ブロックと TiO_6 八面体ブロックの組み合わせを内包し、これらの比率を人為的に設計できる。

【0021】

A 元素は、好ましくは、Sr および / または Ca である。これらの元素であれば、 NbO_6 八面体ブロックが歪むため、比誘電率およびエネルギー密度を向上させることができる。A 元素は、より好ましくは、Sr である。これにより、 NbO_6 八面体ブロックの歪みがさらに増強され、高い分極が実現され、比誘電率およびエネルギー密度をさらに向上させることができる。

30

【0022】

なお、 NbO_6 八面体ブロックの歪みは、ラマン分光測定によって評価でき、好ましくは、 3° 以上の八面体ブロックの回転歪みを満たす。これにより、さらに高い分極が実現され、比誘電率およびエネルギー密度がさらに向上し得る。上限は特に設定しないが、好ましくは、 10° 以下であればよい。

【0023】

このような無機層状物質は、一般式 $K[A_{n-1}M_3Ti_{n-3}O_{3n+1-d}]$ で表される無機層状物質である。K はカリウムであり、A 元素は、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、鉛 (Pb) およびビスマス (Bi) からなる群から少なくとも 1 種選択される元素であり、M 元素は、ニオブ (Nb) および / またはタンタル (Ta) である。

40

【0024】

なお、無機層状物質の単層剥離処理は、ソフト化学処理と呼ばれ、酸処理とコロイド化処理を組み合わせた処理であり、例えば、特許文献 1 を参照できる。

【0025】

ナノシート単層膜 140 の厚さは、好ましくは、 0.5 nm 以上 10 nm 以下の範囲である。この範囲であれば、サイズ効果により、大きな比誘電率および大きなバンドギャップが得られる。

【0026】

誘電体層 130 の厚さは、ナノシート単層膜 140 が積層されていればよい、好まし

50

くは、1 nm以上100 nm以下の範囲を満たす。この範囲であれば、上述の比誘電率および大きな絶縁破壊強度を達成する。さらに好ましくは、誘電体層130の厚さは、5 nm以上50 nm以下の範囲である。

【0027】

蓄電デバイス100に使用する誘電体層130は、好ましくは、700以上2000以下の範囲の比誘電率を満たす。これにより、エネルギー密度を向上させることができる。さらに、誘電体層130は、好ましくは、3 eV以上5 eV以下の範囲のバンドギャップを満たす。これにより、絶縁破壊強度が増大するため、エネルギー密度を向上させることができる。既存の誘電体では、非誘電率と絶縁破壊強度との間に逆相関関係を有したが、本発明の誘電体層130では、このような逆相関関係とは異なり、比誘電率および絶縁破壊強度とがともに増大する相関関係を有する。

10

【0028】

誘電体層130は、さらに好ましくは、750以上1200以下の範囲の比誘電率を満たす。誘電体層130は、さらに好ましくは、3.5 eV以上3.9 eV以下の範囲のバンドギャップを満たす。これにより、エネルギー密度をさらに向上させる。

【0029】

誘電体層130は、好ましくは、1%以上7%以下の範囲の欠陥密度を有する。これにより、高い絶縁破壊強度を達成する。誘電体層130は、より好ましくは、2%以上5%以下の範囲の欠陥密度を有する。なお、欠陥密度は、原子間力顕微鏡の画像解析ソフト(SII Nano Technology社製Nano Navi、バージョン5.02)を用い、ナノシートの非被覆部分の面積より算出される。

20

【0030】

第1の電極110は、好ましくは、伝導性ペロブスカイト酸化物、透明酸化物導電膜、および、金属からなる群から選択される。これらであれば、ナノシート単層膜との接触抵抗が少ない。

【0031】

伝導性ペロブスカイト酸化物は、例示的には、ルテニウム酸ストロンチウム(SrRuO_3)、ルテニウム酸カルシウム(CaRuO_3)、バナジウム酸ストロンチウム(SrVO_3)、クロム酸ストロンチウム(SrCrO_3)、コバルト酸ストロンチウム(SrCoO_3)、ニオブ酸ランタン(LaNbO_3)、ニオブドープチタン酸ストロンチウム($\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$)、および、ランタンドープチタン酸ストロンチウム($\text{SrTiO}_3:\text{La}$)からなる群から選択される。

30

【0032】

透明酸化物導電膜は、錫ドープ酸化インジウム(ITO)、アルミニウムドープ酸化亜鉛(AZO)、アンチモンドープ酸化スズ(ATO)、ホウ素ドープ酸化亜鉛(BZO)、および、ニオブドープ酸化チタン(TNO)からなる群から選択される。

【0033】

金属は、金(Au)、白金(Pt)、銅(Cu)、および、ニッケル(Ni)からなる群から選択される。これ以外にも、銀(Ag)、鉄(Fe)、スズ(Sn)、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、クロム(Cr)等を採用してもよい。

40

【0034】

第1の電極110の厚さに特に制限はないが、好ましくは、10 nm以上10 μm 以下の範囲であってよい。この範囲であれば、単結晶基板からなる第1の電極110を採用できる。あるいは、第1の電極110が単結晶基板でない場合には、第1の電極110が、基板上に付与されていることが好ましい。これにより、後述する製造プロセスの実施を容易にする。

【0035】

第2の電極120は、好ましくは、第1の電極110と同様の金属からなり、例示的には、金(Au)、白金(Pt)、銅(Cu)、および、ニッケル(Ni)からなる群から選択される。第2の電極120の厚さに特に制限はないが、上述の金属であれば、5 nm

50

以上 $1\ \mu\text{m}$ 以下の範囲であってよい。この範囲であれば、物理的気相成長法などによって第 2 の電極 120 を付与できる。

【0036】

本発明の蓄電デバイス 100 は、好ましくは、 $5 \times 10^2\ \text{J}/\text{cm}^3$ 以上 $1 \times 10^5\ \text{J}/\text{cm}^3$ 以下の範囲のエネルギー密度を達成する。さらに、本発明の蓄電デバイス 100 は、好ましくは、 $1 \times 10^2\ \text{MW}/\text{cm}^3$ 以上 $5 \times 10^4\ \text{MW}/\text{cm}^3$ 以下の範囲の出力密度を達成する。このように、上述のナノシートを採用することにより、高いエネルギー密度および高い出力密度の両方を達成する蓄電デバイスを提供できる。

【0037】

図 2 は、本発明の蓄電デバイスを製造する例示的なフローチャートである。

10

【0038】

ステップ S210：無機層状物質が単層剥離されたナノシートが分散媒に分散されたコロイド分散液を調製する。

ステップ S220：コロイド分散液を用いて、第 1 の電極上にナノシート単層膜の積層体を形成する。

ステップ S230：ナノシート単層膜の積層体上に第 2 の電極を形成する。

以上の方法により、上述した本発明の蓄電デバイス 100 が得られる。無機層状物質、第 1 の電極および第 2 の電極は、上述したとおりであるため、説明を省略する。

【0039】

各ステップについて詳述する。

20

ステップ S210 において、上述の無機層状物質の粉末に塩酸などの酸水溶液を接触させ、生成物をろ過、洗浄後、乾燥させると、処理前に層間に存在していたアルカリ金属イオンがすべて水素イオンまたはオキソニウムイオンに置き換わり、水素イオン交換体を得られる。次に、得られた水素イオン交換体をテトラブチルアンモニウムイオン (TBA^+)、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン、 n -プロピルアミン、 n -エチルアミンおよびエタノールアミンなどの塩基性物質を含有する水溶液中に入れ攪拌すると、コロイド化する。このようにして、層状構造を構成していた層が 1 枚 1 枚にまで剥離され、ナノシートが得られる。このような処理は、例えば、特許文献 1 を参照されたい。

【0040】

30

ステップ S220 において、第 1 の電極は、上述の材料からなる薄膜を備えた基板であってもよいし、上述の材料からなる単結晶または多結晶基板、あるいは、金属基板であってもよい。基板であれば、取り扱いに優れるため、ナノシート単層膜の積層体の形成が容易である。

【0041】

なお、第 1 の電極が、基板上の薄膜である場合には、スパッタリング、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、分子線エピタキシー法、イオンプレーティング等の物理的気相成長法、あるいは、熱 CVD、光 CVD、プラズマ CVD、原子層堆積、有機金属気相成長法等の化学的気相成長法によって薄膜を形成してよい。

【0042】

40

ステップ S220 において、ナノシート単層膜の積層体の形成には、好ましくは、ラングミュアプロジェクト法 (LB; Langmuir-Blodgett) 法、レイヤバイレイヤ法 (LBL; layer-by-layer) 法、スピンコート法、滴下法、スリットコーティング、バーコーティングおよびディップコーティングからなる群から選択される手法が採用される。

【0043】

LB 法は、表面圧力を用いてナノシート単層膜を形成する手法である。第 1 の電極を浸漬させたトラフ (水槽) にコロイド分散液を展開し、気液界面にナノシートを浮遊させる。コロイド分散液の表面を一定の表面圧まで圧縮し、来液界面を形成した後、第 1 の電極を垂直方向に引き上げればよい。これにより、第 1 の電極上にナノシート単層膜が転写さ

50

れる。このプロセスを繰り返すことにより、第 1 の電極上にナノシート単層膜の積層体が形成される。

【 0 0 4 4 】

L B 法であれば、展開液表面にナノシートが互いに重なることなく、面方向に集積した単層膜が気液界面に形成されるので、極めて均質かつ良質なナノシート単層膜を第 1 の電極上に形成することができる。

【 0 0 4 5 】

L B L 法は、交互吸着法とも呼ばれ、静電相互作用を利用してナノシート単層膜を形成する手法である。第 1 の電極上にカウンターイオン（例えば、カチオン性ポリマー）を付与し、次いで、コロイド分散液を付与する。これにより、カウンターイオンと静電相互作用し、ナノシートが強固に結合し、ナノシート単層膜となる。これらを所望の厚さになるまで繰り返し、紫外線等の光を照射してカウンターイオンを除去する。これにより、第 1 の電極上にナノシート単層膜の積層体が形成される。

【 0 0 4 6 】

スピンコート法は、スピンコート材としてコロイド分散液を用いる。高速で回転する第 1 の基板上にコロイド分散液を滴下し、遠心力によって均一なナノシート単層膜からなる積層体を得る。スピンコート法を用いれば、比較的簡便に、均一なナノシート単層膜からなる積層体を得られる。

【 0 0 4 7 】

滴下法は、第 1 の電極上にコロイド分散液をピペット等により滴下し、乾燥させればよい。これにより、ナノシート単層膜からなる積層体を得られる。

【 0 0 4 8 】

ディップコート法は、第 1 の電極をコロイド分散液に浸漬させ、引き上げ、乾燥させればよい。この場合も、ドロップ法同様、ナノシート単層膜からなる積層体を得られる。

【 0 0 4 9 】

バーコーティング法、スリットコーティング法においても、既存の方法にコロイド分散液を用いて採用できる。

【 0 0 5 0 】

ステップ S 2 3 0 では、ステップ S 2 2 0 で得られた積層体に、上述の第 2 の電極となる薄膜を、スパッタリング、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、分子線エピタキシー法、イオンプレーティング等の物理的気相成長法、あるいは、熱 C V D、光 C V D、プラズマ C V D、原子層堆積、有機金属気相成長法等の化学的気相成長法によって形成すればよい。このようにして、本発明の蓄電デバイス 1 0 0（図 1）が製造される。

【 0 0 5 1 】

次に具体的な実施例を用いて本発明を詳述するが、本発明がこれら実施例に限定されないことに留意されたい。

【 実施例 】

【 0 0 5 2 】

[例 1]

例 1 では、一般式 $A_{n-1}M_3Ti_{n-3}O_{3n+1-d}$ において、 $n = 4$ 、 $d = 0$ 、A 元素は Sr であり、M 元素は Nb であるナノシート単層膜を 10 層積層した積層体を有する蓄電デバイスを製造した。

【 0 0 5 3 】

無機層状物質 $KSr_3Nb_3TiO_{13}$ は、 $KSr_2Nb_3O_{10}$ および $SrTiO_3$ をモル比 1 : 1 の割合で混合し、1273 K で 24 時間焼成して得た。得られた粉体 5 g を室温にて 5 規定の硝酸溶液 200 cm³ 中で酸処理を行ない、水素イオン交換体を得た。この水素イオン交換体 0.4 g にテトラブチルアンモニウム水酸化物（以下、TBAOH と記載する）水溶液 100 cm³ を加えて室温にて 7 日間攪拌、反応させて、組成式が $Sr_3Nb_3TiO_{13}$ で表される厚さが約 2 nm、横サイズ約 10 μm の長方形のナノシートが分散した乳白色状のゾル溶液（コロイド分散液）を作製した。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 4 】

コロイド分散液を用いて、第 1 の電極として SrRuO_3 単結晶基板上に LB 法によりナノシート単層膜からなる積層体を形成した。 SrRuO_3 単結晶基板は、オゾン雰囲気紫外線照射し、表面洗浄された。

【 0 0 5 5 】

1 dm^3 のメスフラスコにコロイド分散液 8 cm^3 を超純水中に分散させた。この分散溶液を半日～1 日程度放置し、次いで、アセトンによりよく洗浄した LB トラフに分散溶液を展開後、水面の安定および下層液の温度が一定となるように 30 分間待った。その後、 SrRuO_3 単結晶基板を LB 製膜装置にセットし、次に示す一連の操作を 1 サイクルとし、10 サイクル繰り返し、ナノシート単層膜からなる積層体を形成した。

(1) 圧縮速度 0.5 mm/分 でバリヤを移動させて表面を圧縮することにより、気-液界面上に分散したナノシートを寄せ集め、一定圧力になった後 30 分間静置する。

(2) 引き上げ速度 0.8 mm/分 で SrRuO_3 単結晶基板を垂直に引き上げて気-液界面上に集まったナノシートを基板に付着させることで、ナノシートが重なることなく稠密に配列した、ナノシート単層膜を形成する。

【 0 0 5 6 】

得られた積層体にキセノン光源を用いて紫外線 (波長; $200 \sim 300 \text{ nm}$ 、強度; 1 mW/cm^2) を 72 時間照射し、剥離剤として用いた TBAOH 等の有機物を分解、除去した。次に、積層体上に第 2 の電極として金ドット電極 ($100 \mu\text{m}$) を、真空蒸着装置 (サンヨー電子社製、SVC-700) を用いて蒸着し、例 1 の蓄電デバイスを製造した。なお、金ドット電極を蒸着する前に、積層体における NbO_6 八面体の歪みを、ラマン分光装置 (堀場 Jobin-Yvon 社製、型番 T64000) を用いて評価したところ、 7° であった。

【 0 0 5 7 】

例 1 の蓄電デバイスの断面を、透過型電子顕微鏡 (日立ハイテク社製、H-9000) を用いて観察した。断面の観察結果を図 3 に示す。また、表面を原子間力顕微鏡 (エスアイ・ナノテクノロジー社製、E-Sweep) により観察し、ナノシートの被覆率を求め、欠陥密度を算出した。参照用試料として、 SrRuO_3 単結晶基板と同一条件で、石英ガラス基板上に積層体を作製し、吸収スペクトルよりバンドギャップを算出した。直線外挿法によりバンドギャップを算出したところ、 3.81 eV であり、従来のバルク材料 BaTiO_3 の値 (3.2 eV) に対して大きく、絶縁破壊強度の向上が期待される。

【 0 0 5 8 】

例 1 の蓄電デバイスの漏れ電流密度、絶縁破壊強度および比誘電率を測定した。漏れ電流密度は、ケースレー社製半導体パラメータアナライザー (4200-SCS) により印加電圧 100 MVm^{-1} 印加時における電流密度を測定した。また、印加電圧を上げ、絶縁破壊強度 (耐電圧) を調べた。比誘電率はアジレントテクノロジー社製高精度 LCR メーター (4284 A) により周波数 10 kHz での静電容量を計測し、比誘電率を算出した。

【 0 0 5 9 】

例 1 の蓄電デバイスの充放電特性およびサイクル特性を測定した。蓄電デバイスに異なるパルス幅の電気パルスを印加し、電荷量変化を高抵抗メータ (ケースレー社製、 6517 A) により測定した。パルス幅は、任意波形発生器 (TEGAM 社製、 2414 B) により $10 \mu\text{s} \sim 1 \text{ ms}$ で変化させた。これらの結果を図 4～図 8 および表 2 に示し、詳述する。

【 0 0 6 0 】

[例 2]

例 2 では、一般式 $\text{A}_{n-1}\text{M}_3\text{Ti}_{n-3}\text{O}_{3n+1-d}$ において、 $n=4$ 、 $d=0$ 、A 元素は Ca であり、M 元素は Nb であるナノシート単層膜を 10 層積層した積層体を有する蓄電デバイスを製造した。 $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ および SrTiO_3 に代えて、 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ および CaTiO を用いた以外は、例 1 と同様であるため、説明を省略す

10

20

30

40

50

る。このようにして得られた例 2 の蓄電デバイスについて、例 1 と同様に評価した。結果を図 4、図 5、図 7 および表 2 に示し、詳述する。

【 0 0 6 1 】

[例 3]

例 3 では、一般式 $A_{n-1}M_3Ti_{n-3}O_{3n+1-d}$ において、 $n = 5$ 、 $d = 0$ 、A 元素は Sr であり、M 元素は Nb であるナノシート単層膜を 10 層積層した積層体を有する蓄電デバイスを製造した。 $KSr_2Nb_3O_{10}$ および $SrTiO_3$ のモル比を 1 : 2 とした以外は、例 1 と同様であるため、説明を省略する。このようにして得られた例 3 の蓄電デバイスについて、例 1 と同様に評価した。結果を表 2 に示し、詳述する。

【 0 0 6 2 】

[例 4]

例 4 では、一般式 $A_{n-1}M_3Ti_{n-3}O_{3n+1-d}$ において、 $n = 5$ 、 $d = 0$ 、A 元素は Ca であり、M 元素は Nb であるナノシート単層膜を 10 層積層した積層体を有する蓄電デバイスを製造した。 $KSr_2Nb_3O_{10}$ および $SrTiO_3$ に代えて、 $KCa_2Nb_3O_{10}$ および $CaTiO_3$ を用い、モル比 1 : 2 とした以外は、例 1 と同様であるため、説明を省略する。このようにして得られた例 4 の蓄電デバイスについて、例 1 と同様に評価した。結果を表 2 に示し、詳述する。

【 0 0 6 3 】

[例 5]

例 5 では、 $Ca_2Nb_3O_{10}$ のナノシート単層膜を 10 層積層した積層体を有する蓄電デバイスを製造した。無機層状物質として $KCa_2Nb_3O_{10}$ を用いた以外は、例 1 と同様に LB 法により蓄電デバイスを製造した。このようにして得られた例 5 の蓄電デバイスについて、例 1 と同様に評価した。結果を表 2 に示し、詳述する。

【 0 0 6 4 】

[例 6]

例 6 では、 $Ca_2NaNb_4O_{13}$ のナノシート単層膜を 10 層積層した積層体を有する蓄電デバイスを製造した。無機層状物質として $KCa_2NaNb_4O_{13}$ を用いた以外は、例 1 と同様に LB 法により蓄電デバイスを製造した。このようにして得られた例 6 の蓄電デバイスについて、例 1 と同様に評価した。結果を表 2 に示し、詳述する。

【 0 0 6 5 】

[例 7]

例 7 では、 $Ca_2Na_2Nb_5O_{16}$ のナノシート単層膜を 10 層積層した積層体を有する蓄電デバイスを製造した。無機層状物質として $KCa_2Na_2Nb_5O_{16}$ を用いた以外は、例 1 と同様に LB 法により蓄電デバイスを製造した。このようにして得られた例 7 の蓄電デバイスについて、例 1 と同様に評価した。結果を表 2 に示し、詳述する。

【 0 0 6 6 】

[例 8]

例 8 では、 $Ca_2Na_3Nb_6O_{19}$ のナノシート単層膜を 10 層積層した積層体を有する蓄電デバイスを製造した。無機層状物質として $KCa_2Na_3Nb_6O_{19}$ を用いた以外は、例 1 と同様に LB 法により蓄電デバイスを製造した。このようにして得られた例 8 の蓄電デバイスについて、例 1 と同様に評価した。結果を表 2 に示し、詳述する。

【 0 0 6 7 】

簡単のため、例 1 ~ 例 8 に示す蓄電デバイスの構成を表 1 に示し、結果を表 2 に示し、まとめて説明する。

【 0 0 6 8 】

10

20

30

40

【 表 1 】

例	無機層状物質	ナノシート	積層数	第 1 の電極	第 2 の電極
1	KSr3Nb3TiO13	Sr3Nb3TiO13	10	SrRuO3	Au
2	KCa3Nb3TiO13	Ca3Nb3TiO13	10	SrRuO3	Au
3	KSr4Nb3Ti2O16	Sr4Nb3Ti2O16	10	SrRuO3	Au
4	KCa4Nb3Ti2O16	Ca4Nb3Ti2O16	10	SrRuO3	Au
5	KCa2Nb3O10	Ca2Nb3O10	10	SrRuO3	Au
6	KCa2NaNb4O13	Ca2NaNb4O13	10	SrRuO3	Au
7	KCa2Na2Nb5O16	Ca2Na2Nb5O16	10	SrRuO3	Au
8	KCa2Na3Nb6O19	Ca2Na3Nb6O19	10	SrRuO3	Au

表 1：例 1 ～例 8 の蓄電デバイスの構成の一覧

【表 2】

例	積層体の厚さ(nm)	バンドギャップ(eV)	*2欠陥密度	比誘電率	*1漏れ電流(Acm-2)	耐電圧(MVm-1)	エネルギー密度(Jcm-3)	出力密度(MWcm-3)	充放電効率(%)	サイクル特性(サイクル数)	充電時間(μs)
1	20	3.81	3%	940	1×10 ⁻⁸	390	640	520	83	>10 ⁹	0.5
2	20	3.85	3%	780	1×10 ⁻⁸	410	516	515	87	>10 ⁹	≤0.5
3	23	3.55	3%	1160	3×10 ⁻⁸	380	780	520	83	>10 ⁹	≤0.5
4	23	3.59	3%	900	2×10 ⁻⁸	390	620	530	80	>10 ⁹	≤0.5
5	15	3.81	3%	210	4×10 ⁻⁹	470	172	550	98	>10 ⁷	>0.5
6	18	3.68	2%	308	3×10 ⁻⁹	430	199	560	94	>10 ⁸	>0.5
7	22	3.45	5%	390	4×10 ⁻⁸	380	212	544	80	>10 ⁷	>0.5
8	26	3.34	5%	480	1×10 ⁻⁷	370	272	525	89	>10 ⁷	>0.5

表 2：例 1～例 8 の蓄電デバイスの特性の一覧

*1:100MVm-1印加時
*2:ナノシート被覆率より算出

【 0 0 7 0 】

図 3 は、例 1 の蓄電デバイスの模式図および断面 TEM 像を示す図である。

【 0 0 7 1 】

図 3 によれば、SrRuO₃ 単結晶基板上に積層体が形成されており、積層体は、明確なラメラ構造を有し、10 層のナノシート単層膜が確認された。積層体すなわち誘電体層の厚さ 20 nm であった。基板と積層体との界面、ならびに、積層体と金電極との界面は、相互拡散がなく、原子レベルで平坦かつ明瞭であった。また、AFM から算出した欠陥密度は、3 % であった。図示しないが、例 2～例 8 の蓄電デバイスも同様の TEM 像を示し、欠陥密度は 5 % 以下であった。

【 0 0 7 2 】

図 4 は、例 1 および例 2 の蓄電デバイスのリーク電流特性および耐電圧を示す図である。

【 0 0 7 3 】

例 1 および例 2 の蓄電デバイスのリーク電流密度は、いずれも、 100 MV m^{-1} で $1 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$ 以下であった。また、例 1 および例 2 の蓄電デバイスの耐電圧は、それぞれ、 390 MV m^{-1} および 410 MV m^{-1} であり、高い絶縁破壊強度を有した。例 3 および例 4 の蓄電デバイスにおいてもリーク電流は小さく、耐電圧は 380 MV m^{-1} を超えていた。

【 0 0 7 4 】

図 5 は、例 1 および例 2 の蓄電デバイスの比誘電率および誘電損失の周波数依存性を示す図である。

【 0 0 7 5 】

Ti を含有する例 1 および例 2 の蓄電デバイスの比誘電率は、それぞれ、940 および 780 であり、誘電損失も小さかった。また、例 1 および例 2 の蓄電デバイスの誘電特性は、1 ~ 2 MHz の広い範囲にわたって安定していた。同様に、表 2 に示すように、例 3 および例 4 の蓄電デバイスの比誘電率も 800 を超えており、安定していた。一方、Ti を含有しない例 5 ~ 例 8 の蓄電デバイスの比誘電率は 500 にも満たなかった。このことから、Ti を含有することにより、比誘電率が劇的に向上することが分かった。

【 0 0 7 6 】

例 1 の蓄電デバイスに用いた $\text{Sr}_3\text{Nb}_3\text{TiO}_{13}$ ナノシートにおける NbO_6 八面体の歪みは、 7° であり、例 2 の蓄電デバイスに用いた $\text{Ca}_3\text{Nb}_3\text{TiO}_{13}$ ナノシートにおける NbO_6 八面体のそれ (5°) に比べて大きいことが分かった。このことから、 NbO_6 八面体の歪みが大きくなると、誘電特性が向上することが示唆される。

【 0 0 7 7 】

図 6 は、例 1 の蓄電デバイスの充放電特性を示す図である。

【 0 0 7 8 】

図 6 に示すように、Na イオンを含有しない例 1 の蓄電デバイスは、充電および放電ともに、約 $0.5 \mu\text{s}$ の超短時間で完了することが分かった。表 2 に示すように、例 2 ~ 例 4 の蓄電デバイスの充電時間は、いずれも、 $0.5 \mu\text{s}$ 以下であった。一方、Na イオンを含有する例 5 ~ 例 8 の蓄電デバイスの充電時間は、 $5 \mu\text{s}$ を超えていた。このことは、可動性イオンである Na イオンを含有しないことにより、充電放電特性が向上することを示唆する。

【 0 0 7 9 】

図 7 は、例 1 および例 2 の蓄電デバイスのエネルギー密度変化を示す図である。

【 0 0 8 0 】

図 7 によれば、Ti を含有する例 1 および例 2 の蓄電デバイスのエネルギー密度は、 400 MV m^{-1} の高電界において、それぞれ、 640 J cm^{-3} および 516 J cm^{-3} に達した。表 2 に示すように、例 3 および例 4 の蓄電デバイスのエネルギー密度は、 780 J cm^{-3} および 620 J cm^{-3} であった。一方、Ti を含有しない例 4 ~ 例 8 の蓄電デバイスのエネルギー密度は、最大でも 272 J cm^{-3} であり、小さかった。このことから、Ti を含有することにより、エネルギー密度が顕著に向上することが分かった。

【 0 0 8 1 】

エネルギー密度を充放電時間で除することにより、例 1 ~ 例 8 の蓄電デバイスの出力密度を算出したところ、表 2 に示すように、 500 MW cm^{-3} を超えていた。しかしながら、 500 MW cm^{-3} を超える出力密度、ならびに、 500 J cm^{-3} を超えるエネルギー密度の両方を達成しているのは、例 1 ~ 例 4 の蓄電デバイスのみであり、リチウム二次電池を超える優れた蓄電デバイスであることが示された。

【 0 0 8 2 】

図 8 は、例 1 の蓄電デバイスのエネルギー密度の充放電サイクル安定性を示す図である

。

【 0 0 8 3 】

サイクル安定性は、 200 MV m^{-1} で 10 kHz 三角波を印加した後、電気変位と電界の挙動（D - E ループ）を最大 10^8 回まで行い評価した。図 8 に示すように、Na イオンを含有しない例 1 の蓄電デバイスのエネルギー密度は、 10^8 回まで変化せず、優れたサイクル安定性を有した。図示しないが、例 2 ~ 例 4 の蓄電デバイスも同様の挙動を示した。一方、Na イオンを含有する例 5 ~ 例 8 の蓄電デバイスのエネルギー密度は、 10^6 回を超えると低下した。このことから、可動性イオンである Na イオンを含有しないことにより、サイクル安定性が向上することが分かった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 8 4 】

本発明の蓄電デバイスは、高エネルギー密度、短い充電時間、サイクル安定性に優れるため、携帯端末の電池代替、電気自動車 / ハイブリッド自動車のエネルギー回生システム、電力貯蔵等に適用され得る。

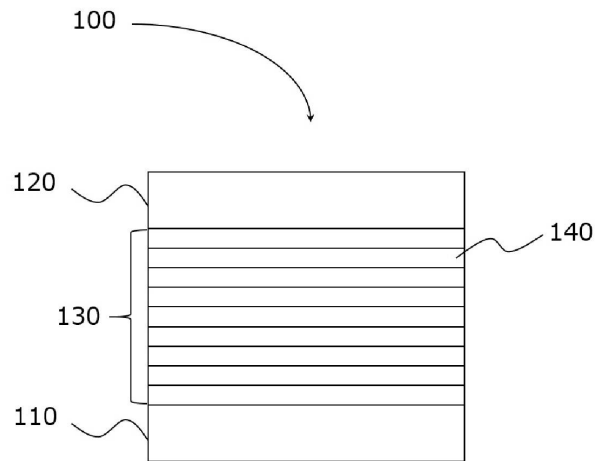
【 符号の説明 】

【 0 0 8 5 】

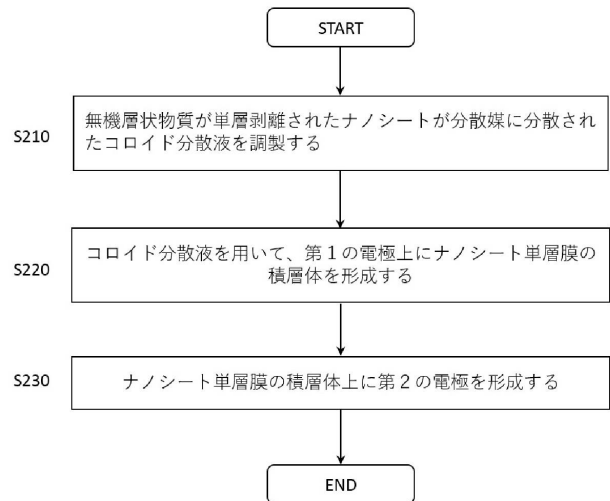
- 1 0 0 蓄電デバイス
- 1 1 0 第 1 の電極
- 1 2 0 第 2 の電極
- 1 3 0 誘電体層
- 1 4 0 ナノシート単層膜

【 図面 】

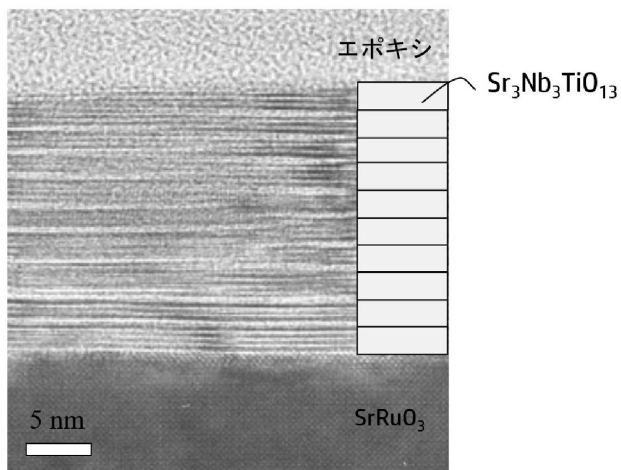
【 図 1 】



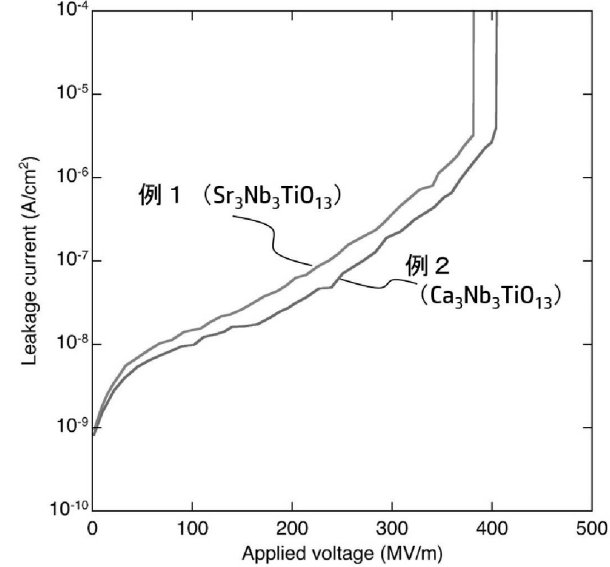
【 図 2 】



【 図 3 】

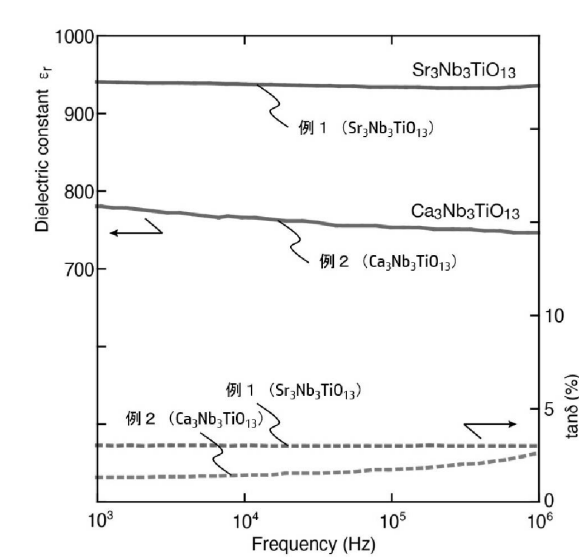


【 図 4 】

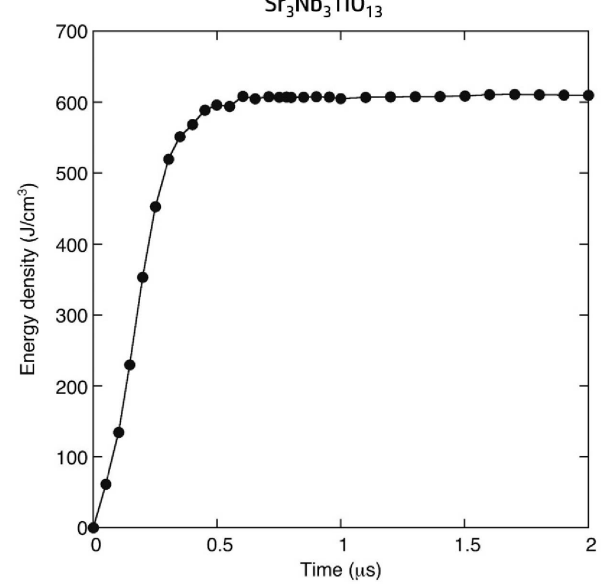


10

【 図 5 】



【 図 6 】



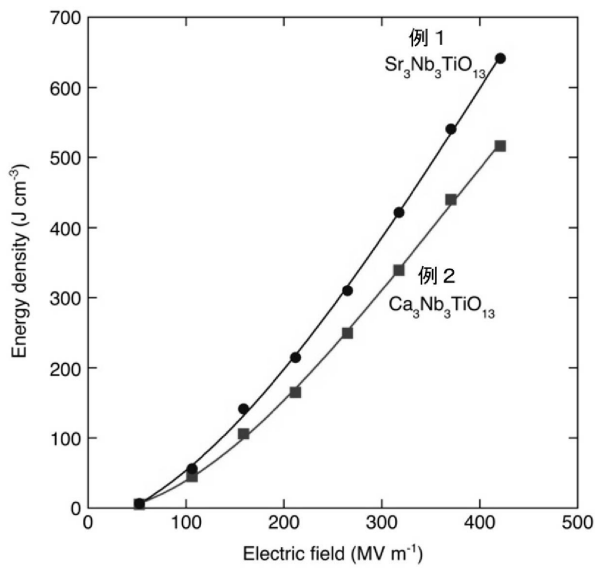
20

30

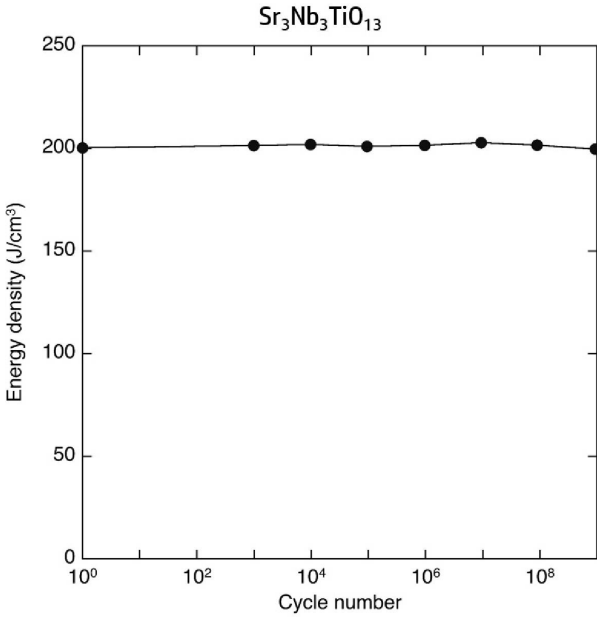
40

50

【 図 7 】



【 図 8 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)	
	H 0 1 G	4/30	2 0 1 G
	H 0 1 G	4/30	2 0 1 F
	H 0 1 G	4/30	5 1 3
	C 0 1 G	33/00	A

F ターム (参考)	AJ02
5E082	AB01 EE22 EE27 FF05 FG02 FG03 FG22 GG10 GG12 PP09