

# 「全固体リチウムイオン二次電池の開発と製造技術」 目次

## 1章 全固体リチウムイオン二次電池のメカニズムと将来展望

1. 電解質の性質
2. 界面の形成
3. 全固体電池開発の現状
4. 高分子固体電解質
5. 全固体電池への期待

## 2章 特許からみたりチウムイオン二次電池の技術動向

1. 特許出願動向
  - 1.1 出願人国籍別出願動向
  - 1.2 技術区分別動向
  - 1.3 出願人別動向
  - 1.4 注目特許
2. 研究開発動向
  - 2.1 研究者所属機関国籍別動向
  - 2.2 研究者所属機関別動向調査

## 3章 全固体リチウムイオン二次電池の高性能化にむけた要素技術

### 1節 無機固体電解質のイオン導電メカニズムと設計

1. 無機固体電解質の設計指針
2. 無機固体電解質の代表例
  - 2.1 イオン導電性と構造上の特徴
  - 2.2 Li<sub>3</sub>N
  - 2.3 NASICON型リチウムイオン導電体
  - 2.4 ペロブスカイト型リチウムイオン導電体
  - 2.5 リシコン(LISICON)
  - 2.6 ガラスセラミックス
  - 2.7 Li<sub>10</sub>Ge<sub>2</sub>PS<sub>12</sub>
3. ガラス系無機固体電解質

### 2節 高分子固体電解質のイオン伝導メカニズムと設計

1. 高分子中のイオン伝導メカニズム
2. 高導電率発現のためのポリエーテル設計
3. 選択的リチウムイオン輸送の実現
4. 界面電荷移動反応とポリエーテル構造
5. 高いイオン伝導性と低い電荷移動抵抗を実現するリチウム塩設計

### 3節 無機固体電解質・電極界面の入出力密度向上に向けた界面制御法とメカニズム

1. 無機固体電解質を用いた全固体電池の特長
2. 出力性能の律速段階
3. 界面イオニクス現象
4. 全固体リチウム二次電池の高出力化
5. 界面抵抗の発生要因

## 4章 固体電解質の開発

### 1節 チオリシコン固体電解質とそれを用いた二次電池の特性

1. チオリシコン
2. チオリシコンを用いた全固体電池
3. 全固体電池の実現に向けて

### 2節 多価イオン伝導性固体電解質の開発

1. 3価イオン伝導体
  - 1.1  $\beta$ -アルミナ( $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),  $\beta$ "-アルミナ( $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)型3価イオン伝導体
  - 1.2 ペロブスカイト型3価イオン伝導体
  - 1.3 タングステン酸スカンジウム(Sc<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)型3価イオン伝導体
  - 1.4 ナシコン(NASICON)型3価イオン伝導体
2. 4価イオン伝導体

- 2.1 Zr<sub>20</sub>(P<sub>04</sub>)<sub>2</sub>
- 2.2 ナシコン(NASICON)型4価イオン伝導体

### 3節 PEO系固体電解質とそれを用いた二次電池の特性

1. 全固体型リチウムポリマー電池
2. PEO系リチウムイオン導電性ポリマー
  - ・マトリックスポリマーを改善する試み
  - ・無機フィラーを使う試み
  - ・可塑剤を添加する試みなど
  - ・ルイス酸性物質をポリマー電解質中に導入
3. 全固体リチウムポリマー電池の製作
4. 全固体リチウムポリマー電池の電気化学特性

### 4節 有機イオン性プラスチック電解質の開発と可能性

1. プラスチッククリスタルとは
2. ユニークな固体電解質としての可能性
  - 2.1 分子系

2.2 有機イオン性プラスチッククリスタル  
5節 ホウ素の特性を活用した有機・無機ハイブリッド型イオンゲル電解質

1. 電解質へのホウ素の導入効果
2. in-situ ゴルゲル法による有機・無機ハイブリッド型イオンゲル電解質
3. セルロースを利用した有機ホウ素系イオンゲル電解質
4. アミロースを用いた有機ホウ素系イオンゲル電解質
5. シクロデキストリンから誘導したホウ素多置換型マクロサイクルの利用

6節 真性ポリマー電解質の開発とそれを用いた二次電池の特性

1. 真性ポリマー電解質について
  - 1.1 真性ポリマー電解質の定義
  - 1.2 真性ポリマー電解質の特徴と課題
2. 真性ポリマー電解質の課題解決方法
  - 2.1 ポリマーの化学構造からの解決
  - 2.2 ポリマーの形状からの解決
3. 我々の取組の紹介
  - 3.1 シアノエトキシメチル基を有するポリ(オキセタン)誘導体を用いた例
  - 3.2 リン酸エステル構造を有するポリ(オキセタン)誘導体を用いた例

5章 全固体リチウムイオン二次電池電極の設計と開発

1節 粉体技術による無機固体リチウムイオン二次電池の電極設計

1. バルク型全固体リチウム二次電池の構築
2. バルク型全固体電池の高出力化にむけた電極設計
  - 2.1 電極活物質の微粒子化
  - 2.2 電極活物質の表面修飾
3. バルク型全固体電池の高容量化にむけた電極設計
  - 3.1 硫黄正極活物質の適用
  - 3.2 固体電解質薄膜コーティングの適用

2節 3次元全固体リチウムイオン電池の電極設計

1. 3次元電池の構造
2. 三次元電池用電極の作製

2.1 楕形電極を用いた方法

2.2 楕形電極とレジスト壁の組み合わせ

2.3 規則的なホールアレイを有する固体電解質

質

3. その他の方法

4. リチウム金属負極を用いた三次元電池

6章 全固体リチウムイオン二次電池の製造技術

1節 エアロゾルデポジション(AD)法による常温衝撃固化現象と

全固体薄膜型リチウム・イオン電池への応用

1. エアロゾルデポジション法による常温衝撃固化現象

2. 成膜条件の特徴

2.1 基板加熱の影響

2.2 原料粉末の影響

3. 常温衝撃固化と成膜メカニズムに関する検討

3.1 粒子衝突速度の測定

3.2 緻密膜形成の基本メカニズム

4. 高硬度、高絶縁AD膜と実用化への試み

5. 全固体・薄膜型リチウムイオン電池への応用

6. 大面積コーティングへの挑戦

7. 今後の技術展望

2節 スプレー法による正極・負極・電解質の薄膜作製

1. 正極の薄膜作製

2. 負極の薄膜作製

3. 固体電解質の薄膜作製

4. 積層電池の作製

3節 PLD法を用いた正極材料・固体電解質の薄膜化

1. 薄膜電池とは

2. PLD法

3. 正極材料の薄膜化

3.1 LiCoO<sub>2</sub>

3.2 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

3.3 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

3.4 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

3.5 その他の材料

4. 固体電解質の薄膜化

5. 全固体電池の作製

4節 酸化物系全結晶型リチウムイオン二次電池の実現をめざしたフラックスコーティング技術

1. フラックス法
2. フラックスコーティング法
3. フラックス法による酸化物系全結晶型 LIB 用結晶粒子の育成

3.1 フラックス法による酸化物系全結晶型 LIB 正極用結晶粒子の育成

3.2 フラックス法による LIB 負極用結晶粒子の育成

3.3 フラックス法による酸化物系結晶電解質粒子の育成

4. 酸化物系全結晶型 LIB 創成へのフラックスコーティング法の応用

4.1 フラックスコーティング法による集電体表面での LIB 正極および負極活物質用結晶層の直接成長

4.2 フラックスコーティング法による正極活物質結晶層/結晶電解質層積層体の作製

～結晶電解質表面での正極活物質結晶層の直接成長～

## 5 節 薄膜全固体リチウムイオン二次電池の量産技術

1. 量産技術の概要
  - 1.1 量産装置の概要
  - 1.2 スパッタリングターゲットの概要
    - 1.2.1 LPO ターゲット
    - 1.2.2 LCO ターゲット
  - 1.3 第一世代量産ライン
2. 薄膜形成プロセスの概要
  - 2.1 正極 (LiCoO<sub>2</sub>) 膜の形成
  - 2.2 固体電解質 (LiPON) 膜の形成
3. 薄膜全固体リチウム二次電池の特性