

Hitachi Chemical
Technical Report

Hitachi Chemical
Working On Wonders

日立化成 テクニカルレポート

第**57**号 / 2014.12



巻頭言

- 社会システムの安全と環境に貢献する日立化成の蓄電ビジネス 4
伊藤 繁 執行役常務 エネルギー事業本部長

総 説

- 蓄電デバイス&システム 6
児玉 弘則 エネルギー事業本部 エネルギー開発センタ

技術レポート

- スマートグリッド向けリチウムイオン電池システム 16
廣田 昇一・加納 光益・原 享・柴田 康博 エネルギー事業本部 エネルギー開発センタ システム開発部
- ISS車用高耐久高充電受入性鉛電池 18
荒城 真吾 エネルギー事業本部 エネルギー開発センタ 自動車電池開発部
柴原 敏夫 新事業本部 筑波総合研究所 電池技術開発センタ
- 電力平準化用大容量ハイブリッド蓄電池システム 20
有田 裕・河原 洋平・廣田 昇一 エネルギー事業本部 エネルギー開発センタ
武田 賢治 株式会社日立製作所 日立研究所
- リチウムイオン電池および関連材料の高度機能解析 22
住谷 圭二・平野 博紀 新事業本部 筑波総合研究所
- リユース対応黒鉛垂直配向熱伝導シート “TC-S01A” 24
矢嶋 倫明・油井 基彰 機能材料事業本部 基盤材料事業部 無機材料開発部
吉川 徹 新事業本部 筑波総合研究所 社会インフラ関連材料開発センタ
- 波長変換粒子 26
波江野 滋 機能材料事業本部 基盤材料事業部 機能性樹脂開発部
澤木 琢 新事業本部 筑波総合研究所
- オープン・ラボのコンセプトと取り組み状況の紹介 28
高野 希 機能材料事業本部 先進材料事業部 先端実装技術センタ
- モバイル用低誘電率多層材料 “MCL-E-78G” 30
白男川 芳克・金子 辰徳・垣谷 稔 機能材料事業本部 基盤材料事業部 配線板材料開発部
- LED用新規高耐熱白色モールド樹脂 32
小谷 勇人・秋元 孝幸・松野 達也・林 智弘 機能材料事業本部 先進材料事業部 封止材料開発部
- 磁性粉用耐熱樹脂の開発 34
石原 千生 自動車部品事業本部 粉末冶金事業部 粉末冶金開発部
丸山 鋼志 新事業本部 筑波総合研究所 基盤技術開発センタ
- シルクフィブロイン多孔質シートを用いたスキンケア材料 36
小林 一穂・角 直祐 新事業本部 筑波総合研究所 未来技術開発センタ

● Commentary	4
Shigeru Ito	
● Electrical Energy Storage Devices & Systems	6
Hironori Kodama	
● Lithium-ion Battery System for Smart Grid	16
Shoichi Hirota Mitsuyoshi Kanoh Takashi Hara Yasuhiro Shibata	
● Flooded Type ISS Battery with Improved High Durability and High Charge Acceptance	18
Shingo Araki Toshio Shibahara	
● Large Format Hybrid Energy Storage System for Power Leveling	20
Hiroshi Arita Yohei Kawahara Shoichi Hirota Kenji Takeda	
● Advanced analysis of LIB and Related Material	22
Keiji Sumiya Hiroki Hirano	
● Reusable Thermal Conductive Sheet Containing Vertically Oriented Graphite Fillers “TC-S01A”	24
Michiaki Yajima Motoaki Yui Toru Yoshikawa	
● Wavelength Conversion Particle	26
Shigeru Haeno Taku Sawaki	
● Concept & Situation of Open Laboratory	28
Nozomu Takano	
● Low Dielectric Constant Multilayer Material for Mobile “MCL-E-78G”	30
Yoshikatsu Shiraokawa Tatsunori Kaneko Minoru Kakitani	
● New High Heat Resistant White Molding Compound for LED	32
Hayato Kotani Takayuki Akimoto Tatsuya Matsuno Tomohiro Hayashi	
● Development of Heat-resisted Polymer for Magnetic Powder Coating	34
Chio Ishihara Tetsushi Maruyama	
● Silk Fibroin Sponge Sheet for Skin Care	36
Kazutoshi Kobayashi Naosuke Sumi	



総説「蓄電デバイス&システム」(p.7)より



執行役常務
エネルギー事業本部長

伊藤 繁

社会システムの安全と環境に 貢献する日立化成の蓄電ビジネス

Electrical Energy Storage Business of Hitachi Chemical Contributing to the Secure Social System and Environmental Conservation

地球温暖化、資源問題、高齢化の進展など、これからの社会環境に大きな影響を及ぼす中長期的な課題が山積しています。日立化成では、「情報通信・ディスプレイ」、「自動車・交通インフラ」、「環境・エネルギー」、「ライフサイエンス」を重点事業領域と定め、多種多様な材料・部品を提供するとともに、新製品・新事業の創出に取り組んでいます。特に、上記の社会的課題にも関連し、今後の成長が期待される「環境・エネルギー」、「ライフサイエンス」を注力分野として事業拡大をめざしています。

環境・エネルギー分野では、蓄電デバイス事業を本事業領域の中核事業へと育成するべく、事業の迅速なグローバル化への対応や蓄電ビジネスの一段の強化をめざして、2012年4月に新神戸電機株式会社を完全子会社化しました。これにより、技術開発の面でも新神戸電機が保有していた電池開発・製造技術や電源システム技術と、当社が創業以来培ってきた材料技術や材料分析・解析技術などの強みを融合し、シナジー創出による新製品の開発を加速しています。

当社では、産業用と自動車用の2つの領域で蓄電デバイス事業を展開しています。産業用の領域では、東日本大震災を契機に、非常時や需給逼迫時の電源確保、および電力の高度有効利用による節電・省エネ対策強化が強く意識されるようになり、企業においてはBCP(事業継続計画)の観点でも対策が進められています。蓄電システムは、非常用電源としての機能のほか、平常時におけるピークシフトや対象エリア・地域内でのエネルギーマネジメントなどのキーとなる設備として、今後の市場拡大が期待されます。また、地球温暖化対策においては発電時に二酸化炭素の排出のない風力発電、太陽光発電などの再生可能エネルギーへの期待が高まっています。しかしながら気象条件などで発電量が不規則に変動するため、再生可能エネルギーによる発電が大量に導入されると、電力系統が不安定になるという課題があり、この出力変動を緩和し安定化する対策として、蓄電システムの導入拡大が期待されています。当社はすでにこの用途で、風力発電向けに17年という長寿命の鉛蓄電池を使った蓄電システムを開発・上市し、2009年から納入しています。当社は、産業用の領域でオフィスや携帯電話基地局のバックアップ用途などを中心とした鉛蓄電池事業のほか、風力・太陽光発電の電力変換回路や各種電源向けのコンデンサ事業などを推進

しています。今後ともリチウムイオン電池、リチウムイオンキャパシタの新デバイス事業の展開も図りながら、上記のようなニーズに的確に応え、エネルギーの安定供給と低炭素社会の実現に資する蓄電デバイス／システムの開発・製品化に注力してまいります。自動車用の領域では、地球温暖化対策として低燃費車の開発と普及が進んでおり、中でもアイドリングストップ(ISS)車は低コストで燃費性能を向上できることから今後も拡大が予想されています。当社は今後ともISS車向け鉛蓄電池の高性能化に注力し、ISS車の燃費性向上によるCO₂排出削減に貢献してまいります。

このような事業を取り巻く環境から、蓄電デバイス事業を高機能材料、自動車部品に次ぐ第3の基幹事業へ成長させることをめざしています。当社は、特徴ある4つの蓄電デバイス製品、すなわち鉛蓄電池、リチウムイオン電池、リチウムイオンキャパシタ、コンデンサ事業を保有し、さらに電源装置や蓄電システム製品事業を保有することが大きな特長です。この特長を十分に活かすことで蓄電デバイス事業の成長を図っていきたいと考えており、その一つの方法がハイブリッド化です。蓄電システムには、適用する容量帯や用途に応じて多様なシステムニーズがあり、これらに一種類のデバイスで対応するのは必ずしも最適でないケースがあります。これに対して、当社が保有する複数種類の特徴あるデバイスを組み合わせたハイブリッド蓄電システムにより、性能、コストなどの幅広いニーズに最適に応えることが可能になります。4つの蓄電デバイスの性能向上に加えて、それぞれを組み合わせることでさらに特長を引き出し、さまざまな用途に最適な蓄電ソリューションの提供を進めていきたいと考えています。さらなる事業拡大に向けて、一層のグローバル化と事業ポートフォリオの拡大も進めています。日立グループの保有する豊富なリソースも活用させていただきながら、グループ一体となった推進により加速を図ってまいります。グローバル展開では、一例として北米における電力系統安定化事業において、当社のリチウムイオン電池を搭載したコンテナ型蓄電システム[CrystEna：日立製作所開発]を用いたアンシラリー(周波数調整)サービスの実証試験が2014年6月から始まっています。事業ポートフォリオの拡大に向けては、新用途向け蓄電システムを中心に、電池状態監視、エネルギーマネジメント、メンテナンスなどのサービス事業への拡大を図っています。

当社では、環境・エネルギー分野で、蓄電デバイス以外にも、太陽電池用各種高機能材料や風力発電機用材料、熱マネジメント材料など、種々の材料も開発しています。今回の日立化成テクニカルレポートでは、「環境・エネルギー分野」を中心に、当社の取り組みの一端を紹介させていただきます。環境、エネルギー問題がますます深刻化する中、これらの課題を解決し低炭素社会を実現するために、我々もその一翼を担っていききたいと強く願っています。サステナブルな社会の実現へ向けて、企業理念である「時代を拓く優れた技術と製品の開発を通して社会に貢献する」を実践していく所存です。

蓄電デバイス&システム

Electrical Energy Storage Devices & Systems

児玉 弘則 *Hironori Kodama*

エネルギー事業本部 エネルギー開発センター

地球温暖化やエネルギー資源問題への対策として再生可能エネルギーへの期待が高まる一方、出力変動が大きい風力、太陽光発電の大量導入で電力系統の不安定化が懸念されており、その安定化対策が重要課題となっている。また東日本大震災後の長期停電や電力不足・電力制限の経験を経て、電力の安定供給と省エネ・節電の一層の推進の両観点から電源の分散化や電力・エネルギー利用の高度化への意識が高まってきている。蓄電システムは、これらを実現するキー設備として今後ますます重要性が増すものと思われる。本稿では、蓄電システムや各種エネルギー関連機器の省エネルギー化に貢献する当社の4つの蓄電デバイスおよびシステム製品とそれらを支える技術について概説する。

Expectations of renewable energy as a measure to solve the issues of global warming and energy resource shortage are increasing. However, concerns over unstabilization of power grids are growing, as the amount of wind power and photovoltaic energy sources – the generating power of which fluctuates intensely – increases, and stabilizing the electrical power grid is becoming important issue. On the other hand, experiences of long-term blackouts and following electricity shortages and restrictions after the Great East Japan Earthquake have increased awareness of the need for power source decentralization and high-level energy management for further stable electric power supply and energy conservation. Electrical energy storage systems are expected to increase their important roles as key facilities to solve the above issues. In this paper, products and technologies of four electrical energy storage devices & systems contributing to energy storage systems and energy conservation of various types of energy managing equipment are overviewed.

1 緒言

近年、世界各地で頻発する異常気象など、地球温暖化の着実な進行による影響を強く懸念させる事象が増えてきている。温暖化対策の切り札として温室効果ガス排出のない風力、太陽光などの再生可能エネルギー利用の普及・拡大が期待されている。また新興国の経済発展によるエネルギー資源需要の増大で、将来的に化石燃料の確保が難しくなる事態が想定され、エネルギー安全保障の観点からも再生可能エネルギー利用の重要性が増している。各国とも再生可能エネルギーの導入促進を図ってきたが、最近では天候により出力が大きく変動する風力、太陽光発電の導入量増加に伴い、電力系統の不安定化が懸念される状況となりつつある。解決策の一つとして、今後、蓄電システムの導入による出力変動緩和や系統安定化の重要性が増すものと思われる。

一方、東日本大震災での長期停電の経験とそれ以降の電力不足や電力制限により、電力安定供給に対する関心が高まり、非常時の電力確保の観点だけでなく、平常時における省エネ・節電の一層の推進の観点でも、電源の分散化や需要地でのエネルギー確保とそれらに加えてエネルギー、特に電力利用の高度化(スマート化)への意識も高まりつつある。家庭、ビル、工場、商業施設、もしくは地域といったさまざまな対象範囲で高度なエネルギーマネジメントを導入し、電源関連機器と蓄電システムをネットワークでつないでトータルでエネルギー効率を上げていく取り組みが各所で始まっている。この中で、蓄電システムは非常用電源としてだけでなく、エネルギーマネジメントのキー設備として今後さらなる市場の拡大が期待される。

従来からの省エネ、CO₂削減の動きも一層の推進強化が図られている。主要なCO₂排出源の一つである自動車においては、欧州、日本、北米の先進国地域で2020年に2014年の燃費規制値のさらに約30%の削減目標が検討されており¹⁾、中国などの新興国においても先進国並みの燃費規制の導入が検討されている。今後とも燃費向上をめざしてさまざまな電動化システムやパワートレインの効率化がなされていくものと考えられる。

低炭素社会の実現に向けては、上述のように電力供給サイドでの再生可能エネルギーの利用拡大や既存設備の高効率化、需要家サイドではハード／ソフト両面での省エネルギー化に向けた努力、すなわち技術面での機器、システムの省エネ化だけでなく、消費行動としての節電、省エネも含めた総合的な取り組みが必要となる。本稿では、これらの取り組みの中でますます重要性を増す蓄電システムや各種機器の省エネルギー化にハード面で貢献する当社の蓄電デバイス／システム製品およびそれらを支える技術について、その一端を紹介する。

当社グループでは、蓄電デバイス事業の一層の強化を図るため、2012年4月に新神戸電機株式会社を完全子会社化し、その後、研究・開発部門も一体化した。これにより新神戸電機が保有する蓄電デバイスの開発・製造技術と、当社が創業以来培ってきた材料開発、評価解析・分析技術などの基盤技術の強みを融合した優位性の高い製品の開発を推進している。

当社蓄電デバイス事業の大きな特長は、異なる特性を有する4種類の蓄電デバイス(鉛蓄電池、リチウムイオン電池、リチウムイオンキャパシタ、コンデンサ)事業を展開していることである。さらにこれらのデバイスの特性向上に欠かせない材料、および各デバイスの特長を引き出すシステム技術・製品も保有しており、相互シナジーを発揮した開発加速と事業拡大をめざしている(図1)。以下、それぞれのデバイスおよびシステムに分けて、当社の取り組みを紹介する。

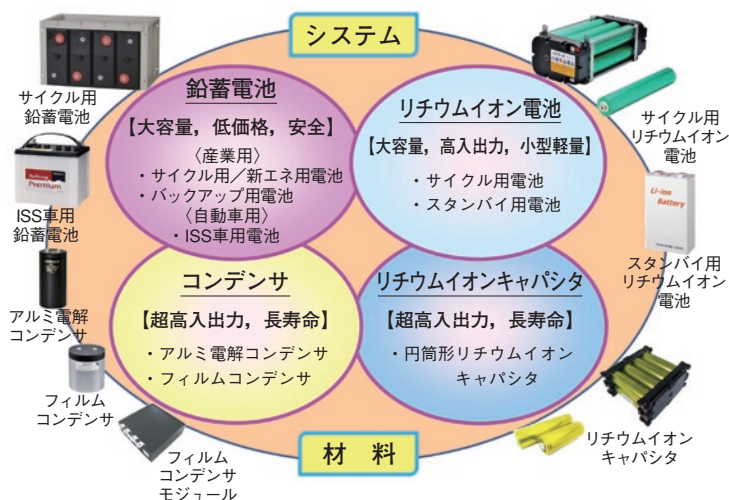


図1 当社の保有する4つの蓄電デバイス

Figure 1 Four electrical energy storage device businesses at Hitachi Chemical

2.1 自動車用鉛蓄電池

当社の鉛蓄電池事業は自動車および産業用途向けに展開しており、本節では、まず自動車用鉛蓄電池について紹介する。CO₂排出削減のため、自動車メーカー中心にハイブリッド車や電気自動車、燃料電池車などの駆動方式そのものを変えていく取り組みのほか、従来型の内燃機関自動車(ガソリン車およびディーゼル車)においても、燃料燃焼方式の改善、車体の軽量化、小型化(ダウンサイジング)など燃費向上のためのさまざまな取り組みと技術開発が進められている。ハイブリッド車は燃費改善効果が大きい反面、コストが高く、普及地域は当面日本、北米などに限定的との見通しである。今後も自動車需要の大半を占めると予想される内燃機関自動車では、燃費向上策としてISS(Idle Stop System)車が注目されている。ISS車は発電機、スターター、鉛蓄電池など数種部品の設計変更のみで実現が可能で、燃費向上効果が大きくコスト効率が高いため、欧州や新興国を中心に拡大すると予測されており、2020年には販売台数が3,500万台を超え(現在の約5倍)、全世界の販売台数の30%に達する見通しである²⁾。ISS車では、信号待ちの停車時などにエンジンを停止するため始動・停止の回数が多く、さらにエンジン停止中は蓄電池から電装品に電力供給を行い、走行時に高出力のオルタネータを用いて短時間の回生充電を行う。鉛蓄電池は頻繁に短時間での充電と大きな放電を繰り返すことになるため、充電不足の状態になりやすい。従ってISSの性能を十分に発揮させるには減速時のエネルギー回生効率を向上させることが必要で、従来より短時間で効率良く充電できる高い充電受け入れ性能と、充放電の繰り返しに対する高い耐久性を満足する高性能鉛蓄電池が必要となる。ISS搭載による燃費改善効果が大きい軽自動車では設置スペースの制約により搭載電池サイズが小さく制限されるため、特に高い性能が必要となる。

当社は2006年に環境対応車の一種であるオルタネータ回生制御(オルタネータの稼働を制御してエンジンの負荷を減らし燃費を改善する)車用に、高い充電受け入れ性を有する鉛蓄電池を他社に先駆けて開発した³⁾。この技術をベースに、2010年に乗用車を対象としたISS車用第1世代品を開発、2011年には軽自動車向けに性能をさらに高めた第2世代品を開発した^{4),5)}。図2に一般車用電池およびISS車用第1世代品と第2世代品の充電受け入れ性能の比較、図3には耐久性能の比較を示す。充電受け入れ性能向上のためには律速になっていた負極の充電反応を促進する必要があるため、対策として負極に添加する有機炭添加剤とカーボンの新規開発を中心に検討した。加えて正極活物質の適正化や電極格子の低抵抗化などの設計面での改良も世代ごとに進めた結果、第2世代品の充電受け入れ性能を当社の一般車用電池比で約2倍に向上できた。第2世代品では負極添加剤に一般車用に適用しているカーボンブラックに比べて導電性を10倍に高めた新カーボンを採用した。成層化(電解液上下部に濃度差が生じる現象)やサルフェーション(硫酸鉛の蓄積)を抑制できた結果、耐久性能は約5倍に向上した。これにより乗用車に比べて放電深度が10%を越える過酷な条件で使用する軽自動車のISS車にも搭載可能な高性能な電池を開発できた⁵⁾。引き続き、さらなる性能向上をめざし、新型セパレータ構造(本誌技術レポートに詳述)などの新技術の開発を推進中である。

鉛蓄電池はその性能発現に化学反応が深く関与するデバイスであり、材料による電池反応のコントロールがキーとなる。上述の負極添加剤の開発では、電池性能に大きな影響を及ぼす負極活物質の充放電反応生成物の形状・物性を最適にコントロールする材料の探索を進めた。これらの探索にあたっては、株式会社日立製作所日立研究所と共同で、原子間力顕微鏡(AFM)により充放電反応中の活物質の形態変化や生成物の導電性を直接その場(in-situ)観察する手法を用いて、添加剤の効果と効果

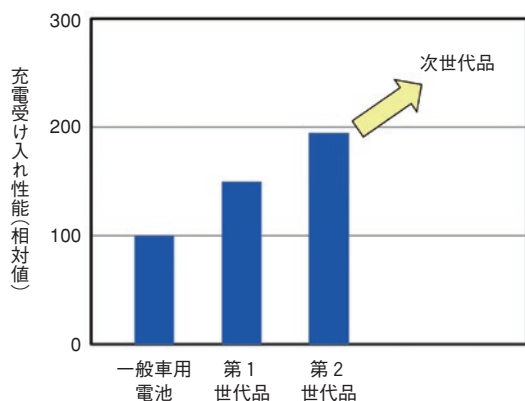


図2 充電受け入れ性能比較
(一般車用電池を100とした相対値)

Figure 2 Comparison of charge acceptance performance between conventional and developed batteries

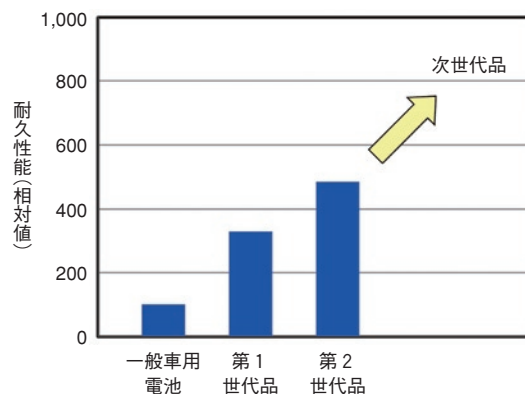


図3 耐久性能比較
(一般車用電池を100とした相対値)

Figure 3 Comparison of durability between conventional and developed batteries

発現のメカニズムの解明を進めた⁶⁾。図4はその観察の一例を示したもので³⁾、添加剤の違いによる影響で明らかに充放電時の硫酸鉛(PbSO_4)や鉛(Pb)の量や形状に違いが認められた。この手法を用いることで同じ場所での物質の変化がその場観察でき、添加剤による効果がより明瞭に確認できるようになった結果、メカニズムの解明と開発の加速が図られている。有機添加剤の開発では当社材料部隊が持つ量子計算化学を用いた材料設計技術や材料合成・分析技術との連携など、今後ともグループのシナジーを発揮した開発により、さらなる性能向上を進めていく。

自動車システムにおいては、これまでの燃費性能向上の動きに加えて、今後、高安全化のための追突防止、自動運転などの高度運転支援システムの適用が進むと予想される。これに伴い必要電力の増加や、万が一の電源トラブル発生時の冗長性確保といった要求に 대응していく必要がある。今後とも電源のさらなる大容量化と信頼性の向上を進めるとともに、性能を大幅に進化させる革新型鉛蓄電池の開発やリチウムイオンキャパシタなどの他電源との複合化など、いろいろな可能性も含めた検討と開発を進めていく。

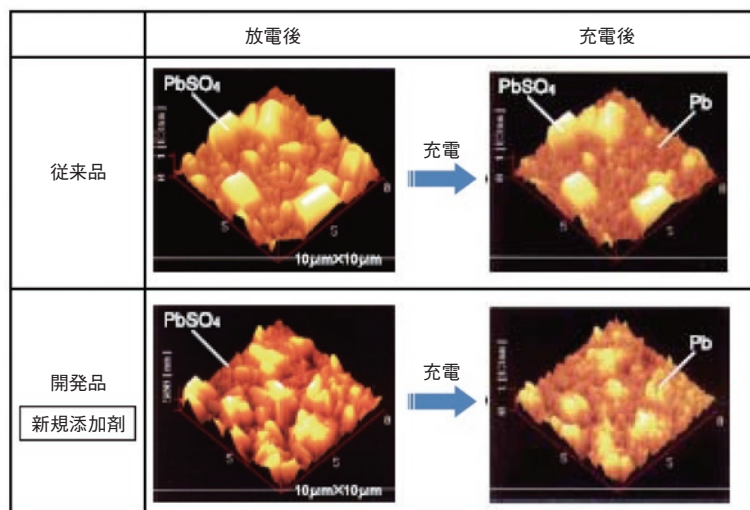


図4 AFMを用いた電極活物質の充放電中の形状変化のその場観察例

Figure 4 Images of *in-situ* AFM observations which visualize the morphology changes of electrode active materials during charge-discharge cycles

2.2 産業用鉛蓄電池

産業用鉛蓄電池の分野では、鉛蓄電池の低価格で安全、大容量、運転が容易といった特長を活かして、従来よりオフィス、工場のほか、病院・公共施設、固定／携帯電話基地局、データセンタ、発電所などの社会インフラとして重要な施設の電源バックアップ用途を中心に事業を展開している。これらに加え、夜間の余剰電力を貯蔵し昼間のピーク時に使用する電力貯蔵・負荷平準化(ピークカット／ピークシフト)用や再生可能エネルギーによる発電の出力変動緩和用などのサイクル用途での事業展開の強化・拡大を図っている。これらの用途には長寿命、高信頼性、補水不要のローメンテナンス性を特長とする制御弁式鉛蓄電池が用いられており、本節ではサイクル用途での制御弁式鉛蓄電池の長寿命化、高性能化へ向けた取り組みについて紹介する。

従来の制御弁式鉛蓄電池では充放電サイクル寿命が200～500回で、電力貯蔵用や出力変動緩和用のサイクル用途には寿命の面で適用が難しかった。そこで2001年に電力貯蔵用途向けに寿命特性を大幅に改善し、期待寿命^{*1}が3,000サイクルとなるLL形蓄電池を開発した⁷⁾。2005年には期待寿命をさらに4,500サイクルに向上したLL-S形⁸⁾を、2009年には再生可能エネルギーによる発電での出力変動緩和用途で期待寿命17年(業界最長^{*2})となるLL-W形蓄電池を開発した⁹⁾。制御弁式鉛蓄電池の構造を

*1 期待寿命：当社推奨使用条件下での推定寿命

*2 業界最長：2014年8月末時点、当社調べ

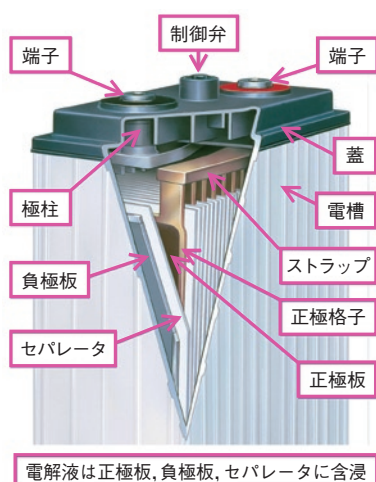


図5 制御弁式鉛蓄電池の構造
Figure 5 Structure of valve-regulated lead-acid battery

表1 LL1500-WS(新製品)とLL1500-Wの仕様と外観比較

Table 1 Comparison of specifications and appearances between LL1500-WS (new product) and LL1500-W

		LL1500-WS(新製品)	LL1500-W
単電池	外観写真		
	端子本数	正極 3 本／負極 3 本	正極 1 本／負極 1 本
	公称電圧-公称容量	2 V-1,500 Ah (10 HR, 25℃)	
	最大放電電流	900 A	600 A
	最大充電電流	450 A	300 A
期待寿命*1		変動緩和用途で17年 (25℃) [放電深度70%で4,500サイクル]	
システム例*	1 MW×1 h放電	蓄電池容量3.8 MWh	蓄電池容量4.6 MWh
	1 MW×0.5 h放電	蓄電池容量3.1 MWh	蓄電池容量4.6 MWh

※ 代表例であり、システムの詳細仕様や運用条件等により効果が異なる場合がある。

図5に示す。前記の開発においては、正極および負極に用いる活物質の改良、正極格子の合金組成や形状デザインの見直し、電解液、セパレータ仕様の最適化などの電池主要構成部分に対する改良だけにとどまらず、蓄電池の充電条件の適正化、極板の水平方向設置(図1左上のサイクル用鉛蓄電池モジュール写真参照)や長寿命化にあわせた長期使用に耐える電池筐体(電槽・蓋)材料の改良なども含めたさまざまな対策を施して長寿命化を達成している^{7)~12)}。さらに2014年9月には端子部およびストラップ部の電極構造を見直し、大電流放電時の発熱や電圧降下を抑えることにより、長寿命のまま充放電性能をLL1500-Wの1.5倍に高めた高率充放電型のLL1500-WSを製品化した¹³⁾。表1にLL1500-WSの特性をLL1500-Wとの比較で示す。表のシステム例で示したように、単位電池当たり高い出力電流が得られることから、短時間での高い放電電流量が求められるシステムでは、より少ない電池数で性能を満たすことができるようになりコスト低減、設置スペースの削減、重量低減が可能となる。引き続き、さらなる高性能化に向けた開発も推進し、大容量鉛蓄電池の適用範囲の拡大を図っていく。

上述の長寿命化、高性能化の開発では、正極格子デザインの最適化による格子の腐食変形の抑制やストラップ部および極柱・端子部分での発熱抑制を実現する電極設計技術がキー技術の一つであった。当社では、設計の高度化と設計期間の短縮を目的に、電極設計のCAE(Computer Aided Engineering)化を日立製作所日立研究所と共同で推進してきた。格子の集電性(電圧降下、電流分布)や腐食変形、さらには設計した格子の鋳造工程での製造性(湯流れ、凝固)を予測できる独自のシミュレーション技術を開発した^{12),14)}。図6は、正極格子の腐食変形シミュレーション結果と実際の格子での変形の比較例を示しており、外枠格子の湾曲変形や変形量をよく再現できている。これにより設計段階での電極格子の最適化が短時間で可能となり、製品開発のスピードアップに効果を発揮している。

鉛蓄電池は、常に満充電状態で待機するバックアップ(スタンバイ)用途と充放電を頻繁に繰り返すサイクル用途、さらには同じサイクル用途でも電力貯蔵用途と出力変動緩和用途など、使用条件の違いで劣化モードが異なる。例えば風力発電の出力変動緩和用途では、発電量の変化に対して電池は常に充電受け入れが可能な状態にある必要があるため、部分充電状態(満充電でない状態)でかつサイクル使用となり、鉛蓄電池の使用方法としては非常に厳しい条件となる。電池性能のうち、特に長寿命化に関する性能の向上には、長期間の実稼働実績を積んだ電池の調査・解析とさまざまな稼働モードを想定した模擬試験の両面からのしっかりとした劣化解析や劣化予測が重要であり、それらのデータの蓄積が大きな財産・ノウハウとなる。当社

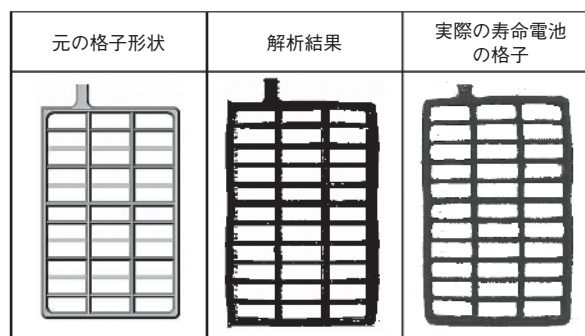


図6 正極格子の腐食変形シミュレーション結果と実際の格子での変形の比較

Figure 6 Simulation result of the corrosion deformation of a positive electrode grid compared with the deformation of an actual battery grid

グループでは、すでに2002年から出力変動緩和用途で風力発電所への導入実績があり^{9),15)}、この分野でのフィールドデータを積み上げてきており、さらにこれらのデータベースを用いた寿命予測技術の高度化などを強みにした開発を進めていく。

2.3 産業用リチウムイオン電池


リチウムイオン電池は小型、軽量、大容量、高出力といった特長を有し、民生用の小型モバイル機器を中心に広く普及している。また自動車用途でも環境意識の高まりから、燃費性能向上の要求と連動して各種環境対応車での本格的な実用化・普及拡大の段階にある。一方、産業用では非常時の電源バックアップ、鉄道車両や各種産業機械の駆動／回生、負荷平準化、再生可能エネルギーによる発電の出力変動緩和、系統電力の安定化などで、今後の市場拡大が見込まれている。

当社では、産業分野をターゲットとしたリチウムイオン電池事業を推進しており、デバイス開発では大きく分けて入出力(充放電)を頻繁に繰り返すサイクル用途向け電池と、満充電状態で長期間待機する非常用電源向けのスタンバイ(バックアップ)用電池の2タイプの開発を進めてきた。当社の電池は、大容量でかつ安全性、信頼性を両立させる設計を特長としている。セル(単電池)の容量が大きいことで所望のシステム容量を実現するために必要なセル数を少なくできるため、周辺部品まで含めた総部品点数を大幅に削減でき、システム全体としての信頼性を高めることができる。

サイクル用電池では、これまでに日立製作所と共同で電気自動車(EV)用、およびハイブリッド車(HEV)用リチウムイオン電池を開発し、2000年には商用車での世界初の実用化も実現した^{16)~18)}。2004年に日立マクセル株式会社を加えた3社で設立した日立ピークルエナジー株式会社へ自動車用リチウムイオン電池の開発・製造業務を移管、2009年からは大容量の産業用途向け電池の開発を行っている。当社では長年、自動車用電池開発以来培ってきた大型・円筒形状を特徴とした電池の開発を進めており、今回75 Ahという大容量のセルでありながら、安全性に優れ、かつ高出力、長寿命の新型リチウムイオン電池CH75を開発した。表2に開発したCH75セルの仕様と電池の外観写真を示す。安全性を向上させるための技術のポイントは大きく3つ挙げられる(図7)。第1のポイントは円筒形状で真円電極群を採用したことにある。これにより均一な電極面荷重を実現し、不均一構造に起因する内部短絡要因を排除し、耐内部短絡性を高めている。また繰り返し充放電時の電極の膨張収縮によるひずみの発生が少なく、10,000サイクルの寿命が期待^{*1)}できる電池となっている。2つ目は高剛性な円筒型SUS缶に内蔵したことで、作動時の膨れを防止するとともに、外部からの衝撃による損傷の小さい高信頼の構造とした。3つ目のポイントは熱安定性に優れたマンガン系正極を採用したこと、これにより産業用リチウムイオン電池の安全性要求(JIS C8715-2)を満足する電池を実現している。本CH75電池は、日立製作所が開発した1 MW コンテナ型蓄電システム“CrystEna”に搭載され、北米における電力系統安定化事業においてアンシラリー(周波数調整)サービスの実証試験が開始されている¹⁹⁾。

近年の情報通信の高容量化、高速化に伴い通信機器の消費電力が増大しており、これら設備の非常用電源に必要な電力も増加している。一方、都市部のデータセンタでは設置スペースの制約から従来の鉛蓄電池によるシステムの増設が困難になりつつあり、体積エネルギー密度の高いリチウムイオン電池による省スペース化が期待されている。さらにデータセンタ向けでは、データ量の増大に伴い非常時には大規模での緊急退避が必要となり、非常用発電機が動作するまでの10分間程度の短時間大電流でのバックアップニーズがある。大容量が必要な長時間バックアップ用には容量200 Ah級の大容量リチウムイ

表2 サイクル用リチウムイオン電池 CH75セルの仕様と外観
Table 2 Specifications and appearance of a lithium-ion battery CH75 cell for cyclic use

蓄電池		CH75	外観写真
公称電圧		3.7 V	
公称容量		75 Ah	
通電電流	放電	連続：225 A 最大：300 A	
	充電	225 A	
質量		約3 kg	
寸法		Φ 67×410 mm	
期待寿命 ^{*1)}		10,000サイクル	

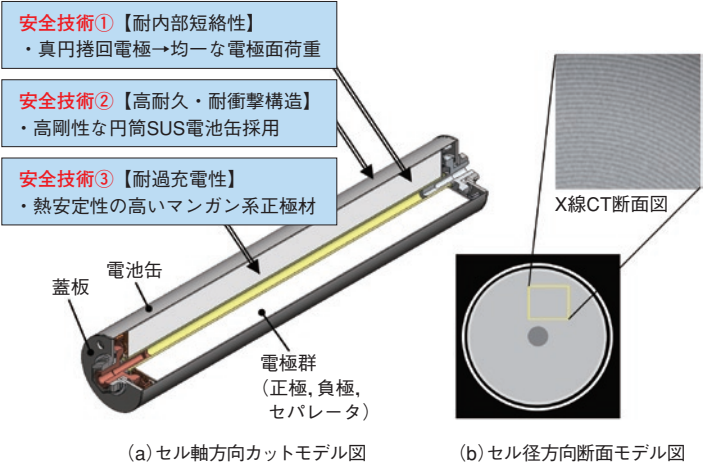


図7 リチウムイオン電池CH75セルの安全技術
Figure 7 Safety technologies of a lithium-ion battery CH75 cell

オン電池KL200(期待寿命^{*1}10年)²⁰⁾を、短時間大電流でのバックアップ向けには急速大電流の放電が可能な新型電池TH100を開発した。スタンバイ(バックアップ)用途では、電池は常時満充電状態で使用されるため、万が一の充電装置故障による過充電や内部短絡時などに、リチウムイオン電池では熱暴走状態に至る場合も想定する必要がある。さらに非常用電源装置は都市部のビル内に設置されることから高い安全性が要求される。このような背景からスタンバイ用リチウムイオン電池の開発では、株式会社NTTファシリティーズ殿と共同で高安全化技術として電解液の難燃化に取り組んできた。開発に当たっては、難燃化だけでなく長寿命化との両立が大きな技術課題であった。難燃化では可燃性の有機電解液にホスファゼン系の難燃剤を添加し、UL94-V0^{*3}相当の自己消火性を有する難燃化電解液を開発した²¹⁾。従来のリチウムイオン電池ではサイクル用途での使用が多く、スタンバイ用途での検討は不十分であった。リチウムイオン電池は満充電状態で放置で容量劣化が進むことが知られており²²⁾、これに対し容量劣化メカニズムの詳細解析を進め、対策としてMn系正極活物質の改良や新規な電解液組成の採用などにより長寿命化と難燃化の両立を達成した²⁰⁾。TH100の開発では、急速大電流放電を可能とするため、正極の導電剤量の増加と電極の薄膜化により電極の低抵抗化を図り、新たに大電流放電特性と寿命を両立させた。表3にそのセル仕様と外観写真を示す。TH100は容量100 Ah、最大放電電流500 Aで10分以上の連続放電が可能であり、大型で高安全な電池となっている。

2.4 リチウムイオンキャパシタ

リチウムイオンキャパシタは、電気二重層キャパシタの正極構造とリチウムイオン電池の負極構造を備えた蓄電デバイス²³⁾で、①電気二重層キャパシタに比べて動作電圧が高く、エネルギー密度が高い、②リチウムイオン電池に比べて出力密度が高く、急速充放電が可能(高入出力)、③100万回以上の充放電サイクル(充電深さ100%室温)が可能(長寿命)、④自己放電が小さい、⑤安全性が高い、等の特長を有する²⁴⁾。これらの特長を活かし、機器の主電源、電力回生、電力安定化等の目的で、工場の無人搬送車(AGV)やスタッカークレーン²⁵⁾、建設機械²⁶⁾、瞬低補償装置²⁷⁾等の産業分野での採用が進んでいる。さらに風力や太陽光発電で生じる電力の短周期変動を抑制するために、リチウムイオンキャパシタを用いた電力系統安定化技術の検討も進められており、今後は地球温暖化対策に向けた環境対応自動車の回生用途等への展開も期待される。

当社ではリチウムイオン電池で開発した技術をベースに(前節参照)、大型円筒形を特徴とするリチウムイオンキャパシタをLCAPの商標で2009年10月に量産化した²⁸⁾。LCAPでは、製造工程で負極にリチウムイオンを予備充電(ブレードプ)する必要がある。量産化に当たっては、当社で長年培った電池製造技術を応用して大型円筒形セルでの予備充電技術を確立し、製品化を実現した。LCAPは、円筒形構造で真円捲回電極群を採用したこと、および堅牢なスチール缶を使用していることにより、建設機械などの厳しい振動環境にも対応可能な高い耐震性、耐衝撃性や高温での使用を可能とする高い耐熱性を有し、さらに過充電や過放電をしても膨れ変形がない、等の優れた特長を持っている。上記量産化後も継続的な静電容量向上、直流抵抗低減等の性能向上を進めてきており、現在、表4に示す特性の製品をラインナップしている。

当社ではリチウムイオン電池や鉛蓄電池で培った制御技術やパッケージング技術を活かし、LCAPの監視回路やパック(複数セルと監視回路をまとめてモジュール化/パッケージング化したもの)、キュービクル(複数のパックと制御回路を収めた蓄電盤)の開発も行っている^{29),30)}。図8にはパック、およびキュービクルの代表例を示す。(a)はLCAPを8セル直列接続した

表3 スタンバイ用リチウムイオン電池TH100セルの仕様と外観
Table 3 Specifications and appearance of a lithium-ion battery TH100 cell for standby use



蓄電池	TH100	外観写真
公称電圧	3.7 V	
公称容量	100 Ah	
最大放電電流	500 A	
質量	約7 kg	
寸法	153×255×72 mm	
期待寿命 ^{*1}	7年	

表4 LCAP仕様と外観
Table 4 Specifications and appearances of lithium-ion capacitors/LCAP

項目	SLC-B110A	SLC-B152A	外観写真
動作電圧範囲	2.2~3.8 V		<div>SLC-B152A</div>  <div>SLC-B110A</div>
使用温度範囲	-15~80℃		
静電容量	1200 F	2000 F	
直流抵抗(実力値)	2.0 mΩ	1.6 mΩ	
サイズ	Φ 40×110 mm	Φ 40×152 mm	
質量	270 g	350 g	

*3 UL94-V0：米Underwriters Laboratories Inc. が定めた、樹脂の難燃性を規定する材料、製品の安全規格。
「V0は炎を離れた後10秒以内で自己消火性を有する」ことを示す。蓄電池には難燃規格がないため、樹脂の規格を引用して評価した。

ホルダタイプのパック、(b)は(a)の8セルパックを5直列構成で収納した40セル直列のボックスタイプのパック外観を示しており、さらに各セルの電圧検出、温度検出、セル間の電圧ばらつき補正、上位システムへの異常通知等の機能を持つセルコントローラを内蔵している。(c)は大容量蓄電システム向けに開発したキュービクルの内部を示しており、(b)に示した40セル直列パックを4直列3並列構成で12パック搭載している。このキュービクルにはバッテリー・マネジメント・ユニットも搭載しており、セルコントローラからの情報を統合し、さらに上位のシステムへとLCAPの状態を伝えることができる。本キュービクルは、既に太陽光発電の出力変動緩和用途向けに納入実績がある。



図8 開発したLCAPパック、およびキュービクルの例
Figure 8 Examples of developed LCAP packs and cubicle

2.5 コンデンサ

コンデンサは対向する電極間に誘電体を挟んだ構造をしており、電極に電圧を印加した際の分極現象を利用して電荷を一時的に蓄える受動部品である。電池のような電気化学的な反応を伴わないため、蓄電できるエネルギーは電池より小さい反面、短時間の繰り返し充放電や瞬間的な大電流放電が可能(高入出力、長寿命)なデバイスである。またコンデンサには直流を通さず交流を通す性質があり、高周波ノイズの除去、信号の伝達、電圧変動の抑制や平滑化等の、回路上で重要な役割を担う不可欠のデバイスである。近年、家電製品から産業用機器までさまざまな分野で、低消費電力化や高効率化のためのパワーエレクトロニクス化／インバータ化の動きが急速に進展してきており、このインバータ制御回路に必須の部品として直流用コンデンサが用いられている。このコンデンサは直流電圧に重畳するリプル電流(脈流)やノイズを除去し、さらに電荷を蓄えて瞬時電圧低下時の電圧変動を抑制するなどの役割を担っており、高耐圧、大容量で、かつ耐リプル電流性能に優れることが要求されている。

当社ではアルミ電解コンデンサとフィルムコンデンサを対象に事業展開している。本節では特に風力発電、太陽光発電等の新エネルギー機器や環境対応自動車、鉄道車両、大型産業機器に用いられる高圧インバータ制御回路に適した高圧大容量のアルミ電解コンデンサおよびフィルムコンデンサを中心に、当社コンデンサの特長とその技術を紹介する。

アルミ電解コンデンサの断面構造を図9に示す。アルミ電解コンデンサは、アルミニウム金属箔を陽極とし、陽極表面に形成した酸化皮膜(Al_2O_3)を誘電体とする構造で、誘電体厚さが薄く、表面積が大きいほど蓄電性能が高くなる。誘電体は厚さ約 $0.5\sim 0.8\ \mu\text{m}$ 、耐電圧約 $700\ \text{V}/\mu\text{m}$ の高耐圧薄膜であり、さらにエッチングによる微細な表面凹凸形成により陽極の表面積を約20～40倍に拡大し、単位体積当たりの蓄電エネルギーが大きいコンデンサを実現している。耐リプル電流性能の向上には、リプル電流による発熱をいかに抑えるかがカギとなる。当社のアルミ電解コンデンサは要求される小型化(単位体積当たりで大容量化)と高い耐リプル電流性能を実現するため、エッチング技術の改良による表面積の拡大や誘電体酸化皮膜の改質、電解液の低抵抗化、コンデンサ素子のケースへの収納構造の見直し等により低抵抗化と放熱性の改善を行ってきた³¹⁾。図10にこれまでの当社における性能向上の推移を示す。20年間で2倍以上のリプル電流耐性向上と約30%の小型化を実現している。

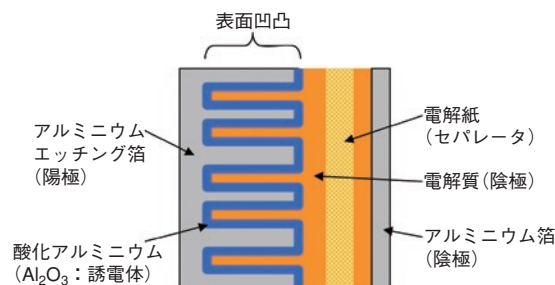


図9 アルミ電解コンデンサの断面構造模式図

Figure 9 Schematic cross-section of an aluminum electrolytic capacitor

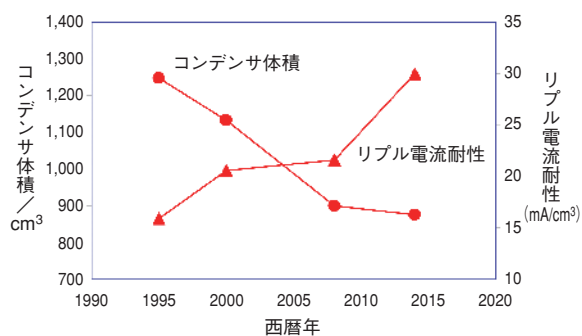


図10 当社ネジ端子形アルミ電解コンデンサの製品体積とリプル電流耐性の推移(定格450 V, 6800 μF)

Figure 10 Volume and ripple current durability change of our screw terminal type aluminum electrolytic capacitors (rated voltage of 450 V, 6800 μF)

フィルムコンデンサは、ポリプロピレン(PP)等のプラスチックフィルムを誘電体としたコンデンサで、電極となるアルミニウム等の金属を蒸着した前記フィルムを捲回した構造である(図11)。アルミ電解コンデンサと比較して高耐圧が特長であり、さらに誘電体損失が小さく温度・周波数等による静電容量変化が少ないことから、リップル電流による自己発熱が小さく長寿命である³²⁾。当社では、自己修復性(セルフヒーリング性)や自己保安性能を付与する蒸着電極の設計の最適化、蒸着フィルムの捲回におけるストレス低減や集電電極形成(メタリコン)などの素子製造技術の改善、ケース内部での素子収納構造や配線構造の改良などを進め、高耐圧、低抵抗、高耐リップル電流性能を実現してきた^{33),34)}。図12に高圧大容量コンデンサとして開発した(a)円筒金属ケース形、および(b)モジュール形製品の代表的な外観写真を示す。(b)のモジュール形は、樹脂ケース内部に複数個の捲回形フィルムコンデンサ単素子を並列接続した素子群を収納し、樹脂封止したコンデンサモジュールである³⁴⁾。

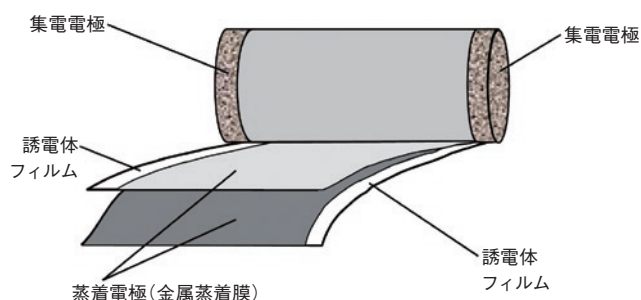


図11 蒸着電極形フィルムコンデンサ素子の構造
Figure 11 Structure of metallized film capacitor element

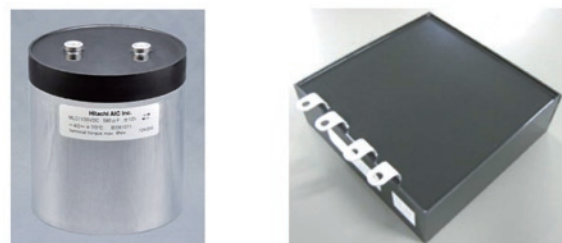


図12 パワーエレクトロニクス用高圧大容量フィルムコンデンサ
Figure 12 High voltage & large capacity film capacitors for power electronics applications:
(a) cylindrical metal case type, (b) module type capacitor array

2.6 蓄電システム

当社では保有する各種蓄電デバイスを用いて、停電時の非常用電源、電力の負荷平準化(ピークカット／ピークシフト)用蓄電システム〔商標名：Seflaシステム〕、クレーンや交通車両等の回生電力を蓄えて再利用する回生エネルギー蓄電システム³⁵⁾、系統安定化用蓄電システムなどの多様な蓄電システム製品を開発している。Seflaシステムは鉛蓄電池またはリチウムイオン電池と電力変換装置(PCS)を組み合わせた蓄電システムで、夜間に蓄えた電力を昼間の電力ピーク時に放電することによりピーク電力を抑制すると同時に、非常用電源として事業活動の維持(BCP)対策等の役割を同時に実現していく電力貯蔵システムである^{36),37)}。

近年では蓄電システムの容量もより大規模化し、鉛蓄電池では10 MWhクラス⁹⁾、リチウムイオン電池でも数 MWhクラスの蓄電システム³⁸⁾が実用化されている。蓄電システムには使用する目的や用途に応じてさまざまな要求があり、これらに1種類の蓄電デバイスで対応するのは必ずしも最適でないケースがある。各種蓄電デバイスはそれぞれ異なる特徴を有しており、複数種の蓄電デバイスを組み合わせることで、システムの最適化が図れる。当社はこのようなハイブリッド蓄電システムの実用化検討も進めており、各蓄電デバイスが持つ特長を活かすことでシステムとしての性能、コスト、大きさなどのバランスの取れたソリューションを提供することができる。図13にハイブリッド蓄電システムの概念図を示す。例えば風力発電の出力変動緩和においては、長周期変動と短周期変動の双方の緩和が必要になる。安価で比較的ゆっくりした充放電が得意な鉛蓄電池によって長周期変動を緩和し、短周期変動緩和は短時間の充放電特性に優れるリチウムイオン電池やリチウムイオンキャパシタによって行うことにより、単独の蓄電デバイスでシステムを構成する場合に比べてシステムサイズやコストを低減することが可能となる。ハイブリッド蓄電システムを設計するには、各蓄電デバイスの特性を十分に把握した上で最適な組み合わせを設定する必要がある、そのための種々の蓄電デバイスの特性を考慮に入れた設計ツールも開発している(ハイブリッド蓄電システムについては本誌技術レポートに詳述)。

蓄電システムを運用する上では、電池の状態(入出力可能な充放電電力・充電状態(SOC)・温度等)を適切に管理することが重要になる。蓄電システムの大規模化や普及拡大に伴って、保守・保全を効率的に行う必要性が増している。これまでは定期的に人手を介して各電池の状態を確認していたり、これを効率化するために各電池に状態監視用のセンサを取り付ける場合でも、有線では配線が膨大になり配線作業やシステムの信頼性を確保することが容易ではない、等の課題があった。当社では各電池の状態を子機で計測し、無線により親機に送信して多数の電池の監視を行うシステム³⁹⁾や、インターネットを通じて遠隔で状態を監視するシステム³⁷⁾を実用化している。

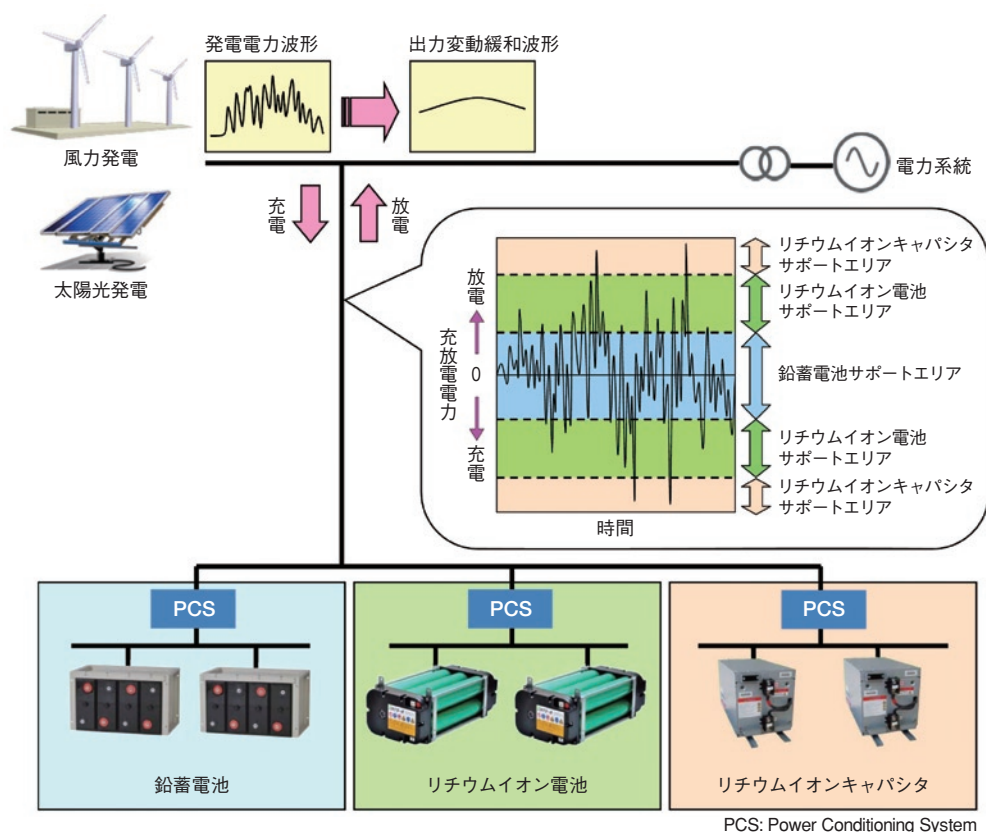


図13 ハイブリッド蓄電システム概念図

Figure 13 Conceptual diagram of hybrid type electrical energy storage system

3 結 言

蓄電デバイス／システム製品は、電力の安定供給による安心・安全な社会の基盤構築と低炭素社会の実現に重要な役割を担う製品群である。当社においても環境・エネルギー分野を重要事業領域と位置づけ、蓄電ビジネス事業を推進している。

技術開発においては、今後とも新技術の開発により各デバイスの性能向上を推進していくとともに、実用化をさらに拡大していくためには経済合理性の確保も必要であり、蓄電システムの低コスト化、長寿命化へ向けた開発を進めていく必要がある。引き続き社内外関係機関との幅広い連携を積極的に進めることで開発を加速し、製品開発および用途開拓を進めていく。当社は材料からさまざまなデバイス、さらにはシステム、サービスに至る幅広い製品群とソリューションを展開し、企業理念である「時代を拓く優れた技術と製品の開発を通して社会に貢献すること」を実践していく所存である。

【参考文献】

- 1) 電気学会技術報告：“自動車用電力マネジメント技術”，第1268号，p.3(2012)
- 2) David Alexander, et al: “Stop-Start Vehicles Micro Hybrid Technologies, Batteries, and Ultracapacitors: Global Market Analysis and Forecasts(2012)”, Pike research(2012)
- 3) 近藤隆文，他：“オルタネータ回生車両用バッテリーの開発”，新神戸テクニカルレポート，No.18，p.3-(2008)
- 4) 和田圭一，他：“ISS車両専用バッテリー”，新神戸テクニカルレポート，No.20，p.17-(2010)
- 5) 大津公二，他：“軽自動車向けISS車用バッテリー”，新神戸テクニカルレポート，No.22，p.15-(2012)
- 6) 本棒享子，他：“鉛蓄電池用負極の充放電反応におけるin-situ AFM観察”，新神戸テクニカルレポート，No.12，p.3-(2002)
- 7) 高林久顕，他：“電力貯蔵用制御弁式鉛蓄電池の開発”，新神戸テクニカルレポート，No.11，p.35-(2001)
- 8) 高林久顕，他：“サイクル長寿命電力貯蔵制御弁式鉛蓄電池LL-S形の開発”，新神戸テクニカルレポート，No.15，p.31-(2005)
- 9) 佐野伸一，他：“風力発電の出力変動緩和用制御弁式据置鉛蓄電池“LL1500-W形””，新神戸テクニカルレポート，No.21，p.15-(2011)
- 10) Hisaaki Takabayashi, et al: “Development of Value Regulated Lead Acid Batteries for Power Storage”, Proceedings of INTELEC' 03, p.383-(2003)

- 11) 川越智夫, 他: “小形サイクル長寿命制御弁式鉛蓄電池 LL50-12形の開発”, 新神戸テクニカルレポート, No.14, p.19-(2004)
- 12) 向谷一郎, 他: “鉛蓄電池正極格子の腐食変形予測による長寿命設計とMU, LL形電池への適用”, 新神戸テクニカルレポート, No.15, p.23-(2005)
- 13) 2014.9.2 日立化成株式会社ニュースリリース
- 14) 向谷一郎, 他: “据置鉛蓄電池開発におけるCAE技術”, 新神戸テクニカルレポート, No.21, p.21-(2011)
- 15) 高林久顕, 他: “サイクル長寿命制御弁式鉛蓄電池の風力発電への適用”, 新神戸テクニカルレポート, No.15, p.31-(2005)
- 16) 弘中健介, 他: “電気自動車用マンガン系リチウムイオン電池”, 新神戸テクニカルレポート, No.10, p.3-(2000)
- 17) M.Origuchi, et al.: “Lithium-ion Battery Application to the Tino Hybrid”, Proc.17th International Electric Vehicle Symposium, 3B-3, Montreal, Canada, Oct. pp.15-18(2000)
- 18) 新井寿一, 他: “車載用高出力・高容量リチウムイオン二次電池”, 日立評論, vol.86(No.5), p.15-(2004)
- 19) 2013.12.2 株式会社日立製作所ニュースリリース
- 20) 林晃司, 他: “機器バックアップ用フロート充電仕様リチウムイオン電池・電池システム”, 新神戸テクニカルレポート, No.22, p.3-(2012)
- 21) 林晃司, 他: “通信バックアップ用リチウムイオン電池の要素技術”, 新神戸テクニカルレポート, No.20, p.3-(2010)
- 22) T.Yoshida, et al.: “Degradation Mechanism and Life Prediction of Lithium-Ion Batteries”, J. of The Electrochemical Society, 153(3), A576-A582(2006)
- 23) 上原秀秋, 他: “高信頼性円筒型リチウムイオンキャパシタ”, 新神戸テクニカルレポート, No.20, p.9-(2010)
- 24) JEITA受動部品標準化専門委員会: “リチウムイオンキャパシタ(LIC)の安全アプリケーションガイド”, 一般社団法人電子情報技術産業協会, JEITA規格RCR-2377(2013)
- 25) “DCマルチリンクドライブキャパシタスタッククレーンにおける適用”, YASUKAWA NEWS, No.302, p.10-, Spring 2013
- 26) 白谷竜二, 小野哲司: “ハイブリッド型油圧ショベル SH200HB-6”, 住友重機械技報, No.185, pp.7-10, Aug.2014
- 27) 依田和之, 他: “リチウムイオンキャパシタ適用高圧瞬低対策装置「UPS8000H」”, 富士時報, Vol.83, No.2, pp.111-114 (2010)
- 28) 2011.2.3 新神戸電機株式会社ニュースリリース
- 29) 中條政重, 他: “リチウムイオンキャパシタ用電圧監視制御装置”, 新神戸テクニカルレポート, No.22, p.9-(2012)
- 30) 濱良樹, 他: “大容量リチウムイオンキャパシタLCAPの性能とモジュールの開発”, 新神戸テクニカルレポート, No.23, p.21-(2013)
- 31) 松尾隆司, 他: “FXRA/GXRAシリーズ高リプル電流対応ネジ端子形アルミ電解コンデンサ”, 新神戸テクニカルレポート, No.21, p.3-(2011)
- 32) キャパシタ便覧編集委員会: キャパシタ便覧, 丸善(2009)
- 33) 山口清治, 飯田和幸: “新エネルギー用大型フィルムコンデンサ MLCシリーズ”, 新神戸テクニカルレポート, No.22, p.27-(2012)
- 34) 佐藤一司, 他: “高圧インバータ用フィルムコンデンサモジュール”, 新神戸テクニカルレポート, No.23, p.29-(2013)
- 35) 高橋弘隆, 他: “回生電力貯蔵装置の導入事例と今後の展望”, 日立評論, vol.94(No.6), p.50-(2012)
- 36) 佐々木清久, 他: “制御弁式鉛蓄電池による電力貯蔵システムの開発”, 新神戸テクニカルレポート, No.12, p.27-(2002)
- 37) 二見基生, 他: “スマートグリッド対応リチウムイオン蓄電システム”, 新神戸テクニカルレポート, No.23, p.3-(2013)
- 38) 2014.4.28 株式会社日立製作所/日立化成株式会社ニュースリリース
- 39) 水杉真也, 他: “産業用鉛蓄電池の無線による常時状態監視システム”, 新神戸テクニカルレポート, No.23, p.15-(2013)

スマートグリッド向けリチウムイオン電池システム

Lithium-ion Battery System for Smart Grid

廣田 昇一 Shoichi Hirota 加納 光益 Mitsuyoshi Kanoh 原 享 Takashi Hara 柴田 康博 Yasuhiro Shibata
エネルギー事業本部 エネルギー開発センタ システム開発部

1 概要

スマートグリッドは、米国における電力流通設備の老朽化、電源不足に伴う大規模広域停電の発生、再生可能エネルギーの導入量の拡大に伴う系統の不安定化等を契機として、IT技術との融合によって、電力の流れを供給側・需要側の両方から制御し、最適化できる送電網として提唱されている。

スマートグリッドにおける蓄電池の役割は、ピークカット・ピークシフトのような負荷平準化、調整力としての電力系統安定化が代表例である。本稿ではその中でも再生可能エネルギーと組み合わせてのエネルギー変動緩和、需給バランスの安定化、万が一の停電時におけるライフラインの確保に寄与するリチウムイオン電池システムについて報告する。

The smart grid has been proposed as an initiative that can be optimized by fusion with IT technology, to control both supply- and demand-side power flow, the response to wide-area power outages due to the decline in power-distribution facilities and power shortages, or system instability after expanding the amount of renewable energy generated and introduced in the USA.

The battery-system roles in the smart grid include load leveling as represented by the peak cut or peak shift, power-system stabilization as an adjustment force and response in emergencies, etc. This report focuses on the contribution of lithium-ion battery system to load leveling alongside renewable energy, stabilization of the supply/ demand, and ensuring lifeline energy in the event of power failure.

2 特長

- ・国内最大級の大容量リチウムイオン電池システム
- ・電力融通、需給変動制御、停電時のライフライン維持に貢献

3 開発の経緯

スマートグリッドにおける蓄電池の設置場所は、図1に示すように発電設備併設、系統設備設置、需要家設置等が挙げられる。発電設備併設の蓄電池の役割は再生エネルギー出力変動緩和である。系統設備設置の蓄電池に期待される役割は周波数調整能力や余剰電力対策である。需要家側に設置される蓄電池の役割としては、ピークシフト・ピークカットによる契約電力超過防止、万が一の停電時のライフライン確保等が期待される¹⁾。

本稿では、需要家側に設置される蓄電池の実例として柏の葉スマートシティに納入したリチウムイオン電池システムについて報告する²⁾。柏の葉スマートシティでは、街全体のエネルギーを運用・監視・制御するためにAEMS(Area Energy Management System)が導入されており、本蓄電システムは街区間での電力融通の核となる設備として利用されている。蓄電システムに期待される役割は、電力ピークカットによる電力料金の低減や低炭素化への寄与、再生可能エネルギーである太陽光発電の変動を緩和することによる需給バランス安定化、万が一の大規模停電が発生した場合におけるライフラインの維持に必要な最低限の電力確保である。リチウムイオン電池を採用したことにより、小型軽量な特長を活かして都市部における設置スペースの削減に効果を発揮している。

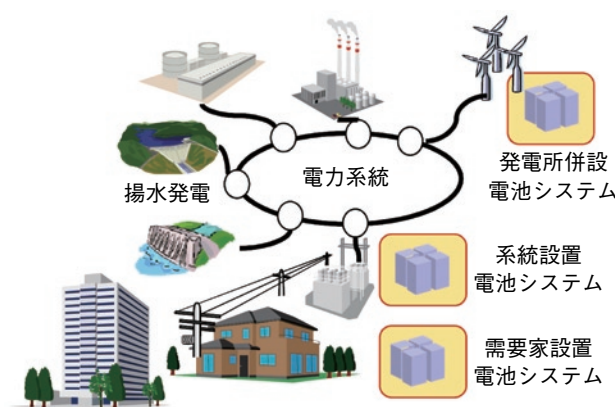


図1 スマートグリッド向け電池システム

Figure 1 Smart-grid battery system

4 技術内容

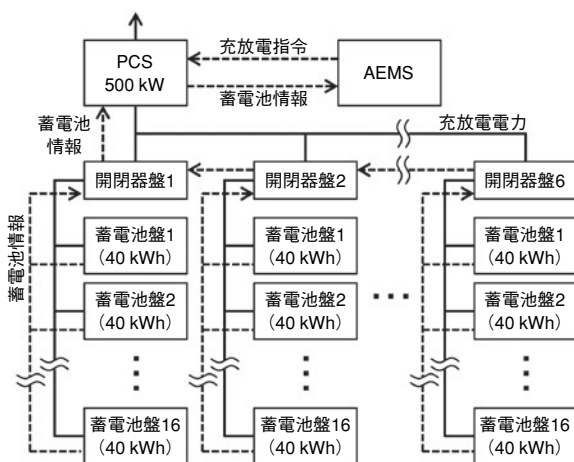


図2 リチウムイオン電池システムブロック図
Figure 2 Block diagram of the lithium-ion battery system

図2に柏の葉スマートシティに導入されたりチウムイオン電池システムのブロック図を示す。図3に納入したりチウムイオン電池システムの外観を示す。表1に本電池システム仕様を示す。本電池システムは3.8 MWhの蓄電容量を搭載しており、電池(セル)、電池パック、電池盤、開閉器盤からなる階層化構造を採用している。各開閉器盤は、直流電源である電池システムの入出力電力を交流に変換する500 kWのパワーコンディショニングシステム(PCS)とのインタフェースの役割を担っている。図4に採用した定置用途リチウムイオン電池パックCH75-6の外観、表2に仕様を示す。

各電池パックは6本のセルからなる組電池と全セルの電圧を監視するセルコントローラを搭載している。充放電を繰り返すと各セルの電圧にバラツキが生じることがあるが、セルコントローラはそれを検知して自動的に同じ電圧に揃える機能を有している。また、セルコントローラは電池パックの温度も監視している。

1台の電池盤には24台のCH75-6電池パックが直列に配列されて搭載されている。また、各電池パックのセルコントローラと通信して電池パックの状態を監視するバッテリーマネジメントユニット(BMU)も備えている。BMUは開閉器盤に設置された統括BMUと接続されている。BMUはセルコントローラからの監視情報を集約して統括BMUに通知する機能の他、各種異常・故障の検知、電池パック間の電圧バラツキの調整等の機能を備えている。

システム全体としては16電池盤を1セットとするブロックが6セット並列に設置されている。PCSと統括BMUの間で通信を行い、全ての電池の監視情報がホストシステムAEMSに通知される。統括BMUは、万が一何れかの電池盤が故障した際に、当該電池盤を切り離した状態で運転を継続する縮退運転機能も備えており、稼働率低下を防止する。



図3 納入したりチウムイオン電池システム

Figure 3 Installed lithium-ion battery system



図4 定置用途リチウムイオン電池パック“CH75-6”

Figure 4 Lithium-ion “CH75-6” battery pack for stationary use

表1 リチウムイオン電池システム仕様

Table 1 Specification of the lithium-ion battery system

項目	仕様
入出力電力	500 kW
搭載容量	3.8 MWh

表2 電池パック仕様

Table 2 Specification of the lithium-ion battery pack

項目	仕様
型式	CH75-6
公称電圧	22.2 V
公称容量	75 Ah
外形寸法	228(幅)×475(奥行き)×151(高さ) mm
質量	約23 kg

5 今後の展開

- ・次世代長寿命リチウムイオン電池を適用した周波数変動抑制用途向け高出力密度リチウムイオン電池システムの開発
- ・配電網設置蓄電システム向け高容量密度リチウムイオン電池システムの開発

【参考文献】

- 1) 西岡 等：スマートシティを実現するエネルギーマネジメント，日立評論 93，No.12 pp.32-36(2011)
- 2) 日立化成ニュースリリース：国内最大級の大容量リチウムイ

オン蓄電池システムを柏の葉スマートシティに納入

http://www.hitachi-chem.co.jp/japanese/information/2014/n_140428.html

ISS車用高耐久高充電受入性鉛電池

Flooded Type ISS Battery with Improved High Durability and High Charge Acceptance

荒城 真吾 Shingo Araki

エネルギー事業本部 エネルギー開発センタ 自動車電池開発部

柴原 敏夫 Toshio Shibahara

新事業本部 筑波総合研究所 電池技術開発センタ

1 概要

ISS (Idling Stop System) 車ではアイドリングストップ中の電力供給と回生電力受け入れのため、搭載バッテリー (鉛電池) には充電受入性能の向上と耐久性能の向上が要求されている。本検討では、特殊な不織布を従来セパレータと併用した新型構造を採用することでISS車用電池の耐久性能を第二世代品の200%に高めた第三世代品を開発した。不織布として特殊な親水処理を付与した有機繊維に着目し、薄型で高性能を実現させる新構造を決定した。

Improved charge acceptance and durability have been required for batteries loaded on the ISS (Idling Stop System) vehicle, because they have to supply electricity to the vehicle and accept high regenerative power. A new separator design, including a conventional PE separator and specific non-woven fabric, was adopted for the third-generation battery to improve durability to 200% compared to the second-generation ISS battery. We focused on an organic fiber with particular hydrophilic treatment as a non-woven fabric to achieve a new thinner structure and enhance battery performance.

2 開発品の特長

特殊な不織布を従来セパレータと併用した新型セパレータ構造を採用することで、電極の上下で電解液の濃度が異なるために起こる電極の劣化 (成層化)¹⁾ を抑制させ、ISS車用電池の耐久性能を第二世代品の200%に高めた第三世代品を開発した。

3 開発の経緯

ISS車は既存のガソリン車に対し車両システムの変更が少なく約10%の燃費改善が期待できるため、今後、世界的に拡大していくものと予想されている²⁾。当社は2010年に第一世代品のISS電池を市場に投入し、売上を拡大してきた³⁾。ISS車ではアイドリングストップ中の放電増加と回生発電により、一般電池に比べ高い耐久性能と充電受入性能が要求される。そこで、当社は正極活物質の高密度化や負極用の新カーボンといった技術改良により電極機能を大きく高めることで充電受入性能を向上させ、2012年に第二世代品を市場に投入した⁴⁾。今後は、さらなる燃費向上のためにISS車用電池の性能向上が求められる。今回、第三世代品として特殊な不織布を従来セパレータと併用した新型セパレータ構造を採用し、耐久性能向上について検討した。

4 技術内容

1. 新型セパレータ構造による成層化抑制について

図1は従来構造と新型セパレータ構造における成層化現象について示す。従来構造では、硫酸イオンが下部に沈降し、電池上下で濃度差が生じる成層化現象が見られる。充電時に極板から発生する硫酸イオンは水より比重が大きく、重力によって下降しやすい。このとき、負極は負に帯電しているため、負極から発生する硫酸イオンは静電的に反発し下降することで成層化の要因となる。新型セパレータ構造では負極表面に不織布を接置することで硫酸イオンの下降を抑制し、成層化現象を抑制する。

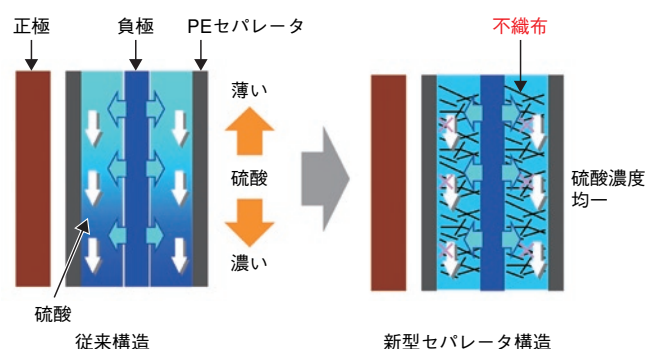


図1 従来構造と新型セパレータ構造における成層化現象

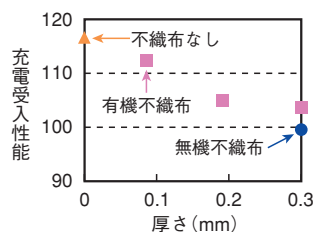
Figure 1 Stratification phenomena of conventional structure and new type separator design

2. 充電受入性能の評価

表1は評価した不織布の種類を示す。無機不織布は強度や製造方法の点から、厚さを薄くすることが難しく、電池の内部抵抗が大きくなる。一方、有機不織布は厚さをさまざまに変更可能であるため、内部抵抗を下げ、充電受入性能の向上が期待される。この際、有機不織布は水への濡れ性が低いため、繊維表面に二酸化ケイ素微粒子をコーティングする親水化処理を行った。図2は新型セパレータ構造における種々不織布の充電受入性能への影響を示す。有機不織布の厚さを薄くすることで充電受入性能が向上した。これは、不織布の厚さを薄くすることで内部抵抗が下がり、硫酸イオンが拡散しやすくなったためと考えられる。

表1 評価した不織布の種類
Table 1 Type of non-woven fabric

	仕様①	仕様②	仕様③	仕様④
材質	無機不織布	有機不織布		
厚さ (mm)	0.3	0.1	0.2	0.3



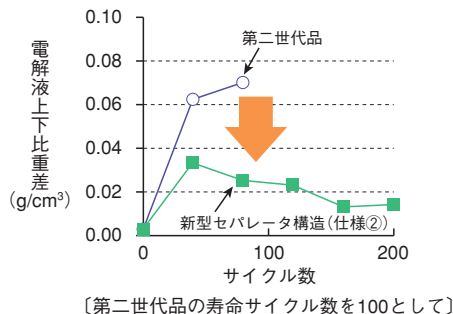
〔無機不織布の充電受入性能を100として〕

図2 新型セパレータ構造における種々不織布の充電受入性能への影響

Figure 2 Influence of various non-woven fabrics on charge-acceptance characteristics, using a new type-separator design

3. 耐久性能の評価

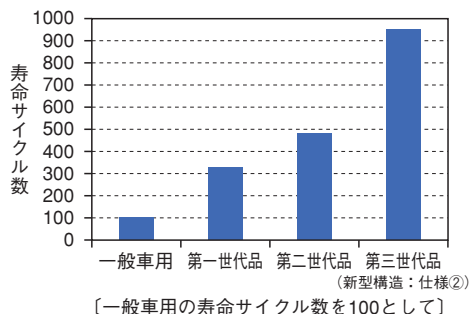
耐久性能は、ISSでの使用を模擬した放電深さが電池容量の約10%の充放電サイクルで評価した。図3は新型セパレータ構造におけるサイクル中の成層化度合いを示す。成層化度合いは電池の上下比重差で評価し、電解液の上部と下部の比重の差から求めた。図4は新型セパレータ構造の耐久性能試験結果を示す。第三世代品では新型セパレータ構造を採用することでサイクル中の成層化が抑制され、耐久性能が第二世代品に対し200%に向上した。これは、一般車用に対し約10倍のレベルである。



〔第二世代品の寿命サイクル数を100として〕

図3 新型セパレータ構造におけるサイクル中の成層化度合い

Figure 3 Comparison of stratification degree between the first generation and new type separator during cycling



〔一般車用の寿命サイクル数を100として〕

図4 新型セパレータ構造の耐久性能試験結果

Figure 4 Durability improvement by new type separator design

5 今後の予定

本ISS車用高耐久高充電受入性鉛電池のグローバルでの拡大

【参考文献】

- 1) SAUER D U, et al. "Optimum battery design for applications in photovoltaic systems. Theoretical considerations.", J Power Sources VOL. 95 NO. 1/2 ; PAGE. 130-134 ; (2001)
- 2) David Alexander, et al. "Stop-Start Vehicles Micro Hybrid Technologies, Batteries, and Ultracapacitors : Global Market Analysis and Forecasts(2012)", Pike research
- 3) 和田圭一 他：ISS車両専用バッテリー，新神戸テクニカル

ポート，No.20，P.17(2010)

- 4) 大津公二 他：軽自動車向けISS車用バッテリー，新神戸テクニカルレポート，No.22，P.15-18(2012)

【関連特許】

特許第5621841号，特許第5598532号，特許第5126454号，特許第5500315号

電力平準化用大容量ハイブリッド蓄電池システム

Large Format Hybrid Energy Storage System for Power Leveling

有田 裕 Hiroshi Arita 河原 洋平 Yohei Kawahara 廣田 昇一 Shoichi Hirota

エネルギー事業本部 エネルギー開発センタ

武田 賢治 Kenji Takeda

日立研究所 材料研究センタ 電池研究部

1 概要

地球温暖化の防止のため、太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーの導入が進んでいる。しかし、再生可能エネルギーの発電電力は天候に左右されるため、大量導入時には蓄電池等を活用した電力平準化措置が必須である。この電力平準化用途には、変動抑制、ピークカット、ピークシフトなどが存在し、それぞれ異なる容量・出力を持つ蓄電池が要求される。そこで、日立化成では鉛電池、リチウムイオン電池、リチウムイオンキャパシタのラインアップを活用し、複数の蓄電池を組み合わせるハイブリッド蓄電システムを日立製作所と共同開発、適用アプリケーションに必要な容量・出力を持つ蓄電システムを小型・低コストで実現する。

To prevent global warming, renewable energy sources, such as PV (photovoltaic) and wind power, are becoming increasingly popular. Since power generated via renewable energy sources fluctuates depending on the weather, when introduced on a large scale, power leveling using the BESS (Battery Energy-Storage System) is required. However, power-leveling applications also incorporate peak-cut, peak-shift, and power fluctuation suppression, for which different battery characteristics, e.g. in terms of power or capacity, are required. Accordingly, Hitachi Chemical Ltd. has joined Hitachi Ltd. to develop HBESS (Hybrid Battery Energy-Storage System), to provide an optimized combination of various battery technologies and a more compact and economical BESS with suitable capacity and power for the target application.

2 蓄電池ハイブリッドシステムの特長

- ・特性の異なる複数の異種電池のベストミックスにより、アプリケーションに必要な容量・出力を持つ蓄電システムを提供可能
- ・蓄電システムの「容量の最適化・小型化・長寿命化」を実現

3 開発の経緯

近年、地球温暖化対策としてCO₂を排出しないクリーンなエネルギーとして、太陽光・風力発電などの再生可能エネルギーが注目されている。固定価格買取制度(FIT)や東日本大震災後の原発再稼働問題による電力供給力不安から、再生可能エネルギーの大量導入が進んでいる。しかしながら、もともと再生可能エネルギーは天候の影響を受け発電量が変動するため、導入量が増加すると、その変動を系統側で吸収できず、電力の安定供給維持が困難となる。実際、10/1現在、各電力会社は再生エネルギーの導入を一時的に制限する施策を開始しており、その対策が急務となっている。

そこで日立化成では、昼間の太陽光発電電力を充電、夜間に放電するピークシフト機能と、数分単位の一時的な消費電力ピークに対し、蓄電池から電力供給により、系統からの最大電力を抑えるデマンドレスポンス機能を有する蓄電池システムを計画している。しかし、蓄電池に対し、ピークシフトは容量重視で鉛電池が、デマンドレスポンスは出力重視でリチウムイオン電池が、それぞれ適しており、両方要求を満足する蓄電池は存在せず、システムによる解決が必要であった。

4 技術内容

図1(a)にハイブリッド蓄電システムのコンセプトを示す。蓄電池の特性を容量と出力の関係でプロットしたグラフで、出力タイプのLIBの特性を赤い線で、容量タイプの鉛電池の特性を青い線で表している。適用するアプリケーションの容量・出力特性(☆)を満足する蓄電池システムを構築する場合、LIBでは容量ネックを、鉛は出力ネックを解消するため、それぞれ過剰な電池量が必要となる。そこで、LIBと鉛電池を組み合わせ、容量は鉛、出力はLIBで担保することで、必要な電池量を削減し、蓄電池システムを小型・低コストで実現することができる。

図1(b)にハイブリッド蓄電システムの構成図を示す。PCSは各蓄電池の充放電電力の制御と交流-直流の相互変換を行い、本PCSを介して、各蓄電池は系統に接続される。また、電力分配制御では、1)風力や太陽光の発電量の変動を検知し、蓄電池全体として必要な充放電電力を算出、2)算出した充放電電力を各蓄電池の特性に合わせ、各蓄電池に分配する充放電電力を決定、3)各PCSに充放電電力指令を出力、の処理が行われる。

図2に風力発電の平準化用途での効果の試算結果を示す。図2(a)は、その際の充放電電力波形の例、図2(b)にこのケースでのハイブリッド効果の試算結果である。本ケースでは、容量が要求される低周波部分を鉛電池が、出力が要求される高周波部分をLIBがそれぞれ分担することで過剰な電池量を削減、鉛電池及びLIB単独に比べ、蓄電池コストを約40%低減が可能との結果を得た。なお、風況や、鉛電池とLIB間の電力分配制御などシステム運用の考え方により、本コスト試算結果は影響を受ける。

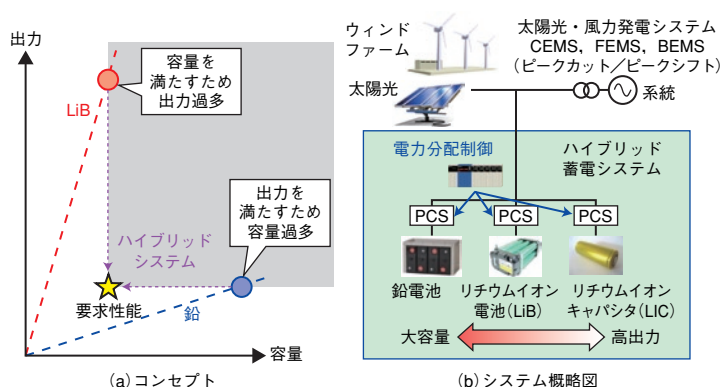


図1 ハイブリッド蓄電システムのコンセプト

Figure 1 The concept of HBESS(Hybrid Battery Energy-Storage System)

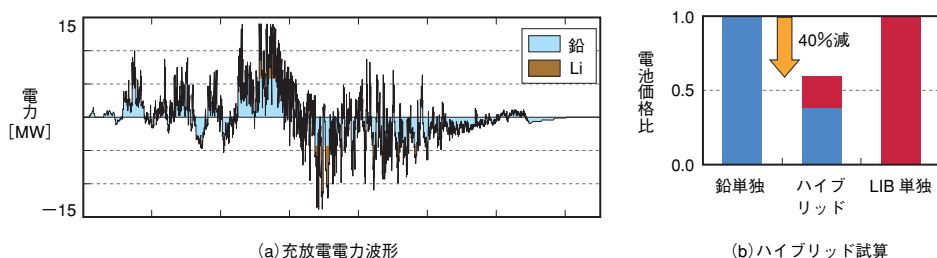


図2 風力発電へのハイブリッド蓄電システムの適用効果例

Figure 2 The application example of HBESS for the wind power

この影響の評価のため、NEDOの安全・低コスト大規模蓄電システム技術開発(2011~2015)にて、株式会社日立製作所と共同で、LICと鉛電池を組み合わせたハイブリッド蓄電システムを構築し、実証を行う計画である(図3)。

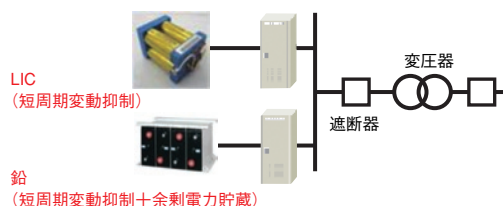


図3 LICとの鉛電池とのハイブリッドシステム

Figure 3 The application example of HBESS by LIC and Lead-acid battery

5 今後の展開

・NEDO 23年度安全・低コスト大規模蓄電システム技術開発への蓄電池ハイブリッドシステム適用(日立製作所 協業)

【参考文献】

- 1) 武田他, Design of Hybrid Energy Storage System using Dual Batteries for Renewable Applications, IEEE PES GM(2014)

リチウムイオン電池および関連材料の高度機能解析

Advanced analysis of LIB and Related Material

住谷 圭二 *Keiji Sumiya* 平野 博紀 *Hiroki Hirano*

新事業本部 筑波総合研究所

1 概要

リチウムイオン電池 (Li電池) は1991年の製品化以降, 小型モバイル機器の需要急増, HEV, EVなどの環境対応車へと市場は拡大し, 新材料も含めた新たな技術開発が進んでいる¹⁾。しかしながら, Li電池および電池材料は共通の技術課題²⁾の克服のほかに, 表面凹凸の複合活物質粒子が主体の有機/無機, 固体/液体の複合体が対象のため, その特性機能の解明の難易度は高く, 未確認の領域も多い。そこで, 本研究では, Li電池および電池材料を対象に, 二次元・三次元のナノ構造, 結晶性分布, 特定成分の分散状態の解明(可視化・定量化)を可能とする複合的な分析・解析法を新たに開発した。

To develop advanced Li-ion batteries, elucidating the influence of functional components on battery performance is crucial. However, Li-ion batteries are very difficult to analyze, because they comprise various organic-inorganic or liquid-solid materials. Accordingly, in this study, we developed a new analytical method to elucidate the two- and three dimensional nanostructure and crystalline distribution as well as a method to visualize the quantified dispersion state of the ingredient for Li-ion batteries.

2 解析技術の特徴

- ・分析領域に適した新規高度解析技術
- ・Li電池と電池関連材料の未知の機能と効果の明確化

具体的成果事例として

- 1) 表面3次元像観察: ナノ領域の被膜形成, 針状構造, 繊維(網目)状構造などの可視化。
- 2) ミクロ領域の官能基分布像から電極内のバインダ分散の可視化。
- 3) 高分解能X線CTを用い, 解析用Li電池で充放電時の電池内部ミクロ構造のin-situ観察。




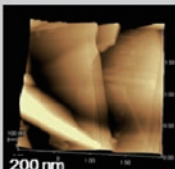
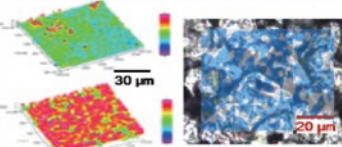
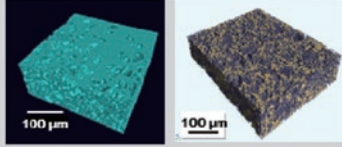
Field	Nano level / 2D & 3D	Micro level / 2D	Micro level / 3D
Target	Material, Surface	Component, Electrode	Device, Structure
Equipment	 Hybrid SPM	 Raman Microscope	 High definition X-ray CT
Point of View	3D-observation of LIB electrodes in nano scale	Mapping of crystalline state and chemical state in sub-micro scale	In-situ, 3D-observation of LIB electrodes in sub-micro scale
Output	 Height image of anode material for LIB	 Distribution of crystal on anode surface Distribution of binder polymer on electrode	 3D-CT image of voids in electrode CT image of Carbon & metal composite anode

図1 分析領域に適した新規分析技術

Figure 1 New analytical technologies suitable for various fields

3 開発の経緯

Li電池は、さらなる高エネルギー密度、長寿命化、高安全化、低コスト化などについてブレークスルーが求められており、新材料も含めた新たな技術開発が必要な状況にある。このため現状の技術課題の克服のほかに、用途に応じた要求特性の実現に向けて様々な開発が進められている。しかしながら、Li電池の機能特性の分析・解析は表面凹凸の複合活物質粒子が主体の有機／無機、固体／液体の複合体が対象のため、従来の分析・解析技術のみでは難易度は高く、未確認の領域も多い状況にある。そこで、この分野の高度な特性機能の解明を目的に、新たな解析手法を試みた。

4 技術内容

本研究では、無機／有機、固体／液体複合体の二次元・三次元のナノ構造、結晶性分布、特定成分の分散状態の解明(可視化・定量化)を可能とする以下の複合的な分析・解析法を新たに開発した。
①表面3次元像観察：ナノ領域の被膜形成、針状構造、繊維(網目)状構造などの可視化。
②ミクロ領域の官能基分布像から電極内のバインダ分散の可視化。
③高分解能X線CTを用い、解析用Li電池で充放電時の電池内部ミクロ構造のin-situ観察。これらの新規解析手法を適用することにより、Li電池、電池材料の特性発現機構について下記の事項を解明できた。

- 1) ナノ領域の形態的な差異を可視化することで、特性向上の本質的な要因を見いだした。表面プローブ顕微鏡で活物質の組成や作製条件での表面形態の差異を3次元像で平滑構造、針状構造、繊維(網目)構造の差異を明らかにした。従来の断面TEM像では困難な広域な3次元像の把握が容易となり、電池特性に影響力の高い活物質のナノ表面形態の把握が容易になった。
- 2) 組成の違いによるバインダの分散状態の差異を画像で確認し、バインダの面積占有率が低抵抗化の一因であることを明らかにした。図2にバインダ種の違いによる電極内分布と交流抵抗値の関係を示す。面積占有率が小さいバインダほど、電極の交流抵抗値が小さい傾向を確認した。絶縁材料でもあるバインダは電極内に最小面積で留まることが低抵抗化に必要である。電極内分散性評価技術の活用でバインダの組成・添加剤と分散性との最適化が図られ、電極特性向上に貢献できる。
- 3) 充放電時の電池内部ミクロ構造のin-situ観察により、充電時の電極内膨張を確認した。図3にX線CTによる非破壊で電池内部の電極の膨張／収縮の解析像を示す。充電後の負極層は充電前より12~14 μm 膨張しており、ほぼ黒鉛の理論膨張係数と一致した。今後、Li電池の長寿命化に向けて電極高耐久化、低膨張化が不可欠な状況にある。このLi電池内部の充放電時のミクロ領域での非破壊可視化計測技術の果たす役割は大きいものと期待する。

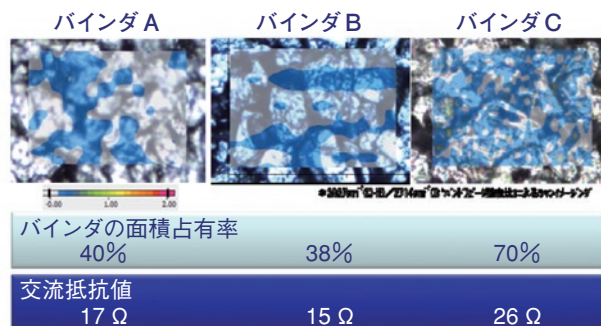


図2 バインダ種の違いによる電極内分布と交流抵抗値の関係
Figure 2 Relationship between binder distribution and AC resistance based on the difference among binders

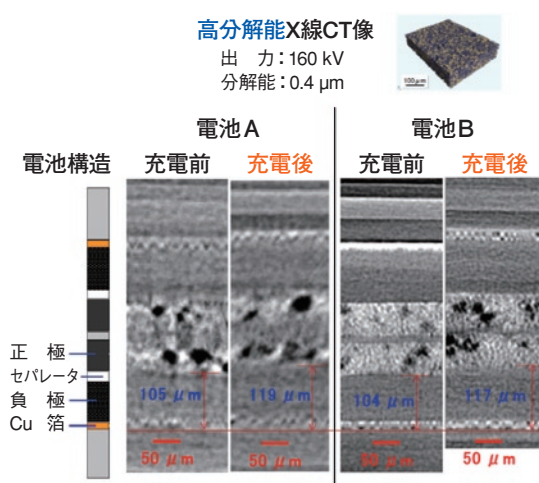


図3 X線CTによる電池内部の電極の膨張／収縮解析
Figure 3 Expansion / constrictive analysis of the battery electrode by X-ray CT

5 今後の展開

- ・本手法による各種蓄電デバイスおよびデバイス関連材料への技術展開
- ・情報通信分野、ライフサイエンス分野への無機／有機、固体／液体からなる複合材料の機能発現機構の詳細解明

【参考文献】

- 1) 境哲男：マテリアルインテグレーション, Vol.23, No.06, p1-11, ティー・アイ・シー社(2010)
- 2) 2010電池関連市場実態総調査(下巻)富士経済(2009)

リユース対応黒鉛垂直配向熱伝導シート“TC-S01A”

Reusable Thermal Conductive Sheet Containing Vertically Oriented Graphite Fillers“TC-S01A”

矢嶋 倫明 *Michiaki Yajima* 油井 基彰 *Motoaki Yui*

機能材料事業本部 基盤材料事業部 無機材料開発部

吉川 徹 *Toru Yoshikawa*

新事業本部 筑波総合研究所 社会インフラ関連材料開発センタ

1 概要

半導体パッケージの小型高集積化に伴う発熱密度の増加により、電子機器の温度上昇を抑制する冷却技術とそれに使われる熱伝導部材の高性能化が重要となっている。熱伝導部材には板厚方向に優れた熱伝導性と柔軟性が求められており、当社では黒鉛粒子を軟質アクリルゴム中に垂直配向させ、熱伝導性と柔軟性を両立させた黒鉛垂直配向熱伝導シートを開発・販売している¹⁾。

一般的に熱伝導部材は一度使用すると再使用(リユース)できない。一方CPUのBurn-In検査や電子機器の修理時などでは、リユース可能な伝熱部材が求められている。本報では作業性改善を目的として、黒鉛垂直配向熱伝導シートと金属箔を組み合わせた、リユースに対応できる高熱伝導シートを開発したので報告する。

As the performance of semiconductor package improves and they become increasingly compact, the need to control heat through thermal interface materials has become more and more important. To meet the demands for thermally conductive and flexible material, we have developed and commercialized a high-performance solution. By orienting graphite fillers vertically within an acrylic rubber-based matrix, TIM(Thermal Interface Material) we developed provides both high thermal conductivity and flexibility.

Generally, a TIM can be applied and used only once. However, we discovered that CPU testing and machine maintenance applications demand ease of reuse. In this report, we will discuss how we developed a metal foil laminated TIM which facilitates removal and reuse.

2 特長

- ・シートの片面がアルミ箔である構成であり、片面リユースが可能である。
- ・シートに黒鉛垂直配向シートを使用しており、板厚方向の高熱伝導性が確保できる。

3 開発の経緯

当社では、独自技術である黒鉛粒子と軟質アクリルゴムのコンポジット化および構造制御により、黒鉛粒子を垂直に配向させた黒鉛垂直配向熱伝導シートTC-001を開発・上市している。図1にTC-001の断面写真を示す。TC-001は大粒径の黒鉛粒子が垂直に配向かつ貫通しており、板厚方向の熱伝導率90 W/m・Kを実現している。

熱伝導部材は発熱体と放熱材間に挟み、伝熱効率を向上させるために使用されるが、CPUの初期特性確認試験として実施するBurn-In試験では、熱伝導部材を繰り返し使用して生産性を向上させる必要がある。また、電子機器で使用するCPU、パワーモジュールは交換が必要な場合、一般的に使用されるグリースでは、焼き付きが発生し、修理時の部品交換が極めて困難となる問題がある。

このような背景の中、黒鉛垂直配向シートの高熱伝導性を確保しながら、リユース性を付与する開発を試みた。

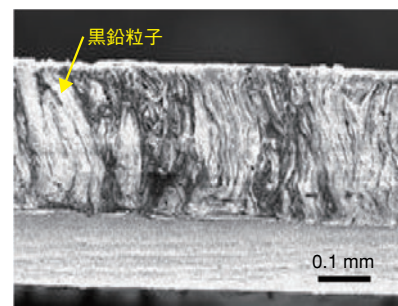


図1 TC-001の断面写真

Figure 1 Cross-sectional image of TC-001

4 技術内容

(1) リユース性付与の設計コンセプト

図2に開発品TC-S01Aの断面構成、図3に外観を示す。TC-S01Aはリユース付与材として、不動体形成により材料内部の酸化劣化を抑制できる軟質アルミ箔を使用しており、黒鉛垂直配向シートと組み合わせることで、①高熱伝導性(接触抵抗込みの熱伝導率 $15 \text{ W/m} \cdot \text{K}$)、②粘着性が無く発熱源に貼りつかない、③軟質であることを実現している。

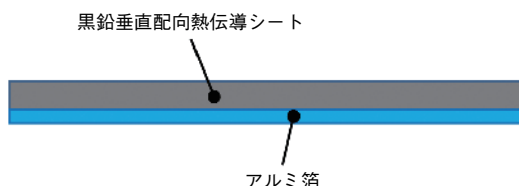


図2 TC-S01Aの断面構成
Figure 2 Structure of TC-S01A

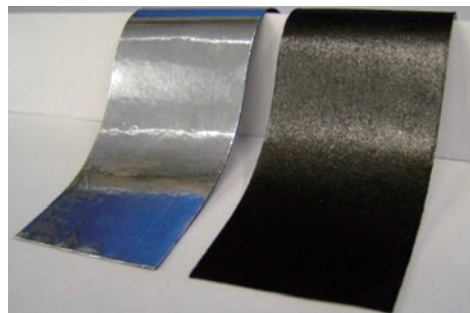


図3 TC-S01Aの外観(左)アルミ箔側(右)シート側
Figure 3 Appearance of TC-S01A (Left) Aluminum foil side (Right) Sheet side

(2) リユース性の評価

図4、5にTC-S01Aの圧縮復元試験1,000サイクル後の応力ひずみ曲線と熱抵抗変化を示す。TC-S01Aは黒鉛粒子の垂直配向で、繰り返し荷重をかけた後も板厚減少が抑制され、さらに復元特性が確保できる。また熱抵抗も維持できることを確認した。

TC-S01Aは過酷な温度条件下でのリユース性に優れ、Burn-In検査用を含む半導体用途やパワーモジュールなどの電子機器への適用が期待される。

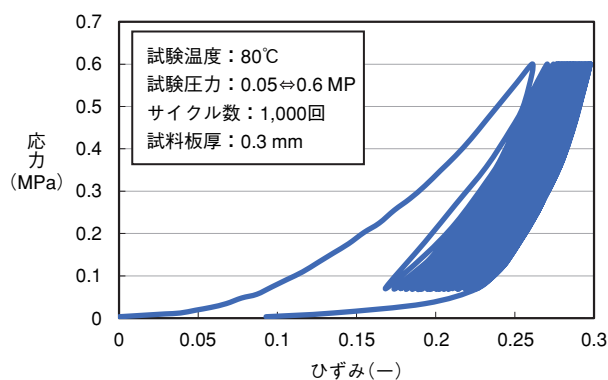


図4 応力ひずみ曲線
Figure 4 Stress-strain curve

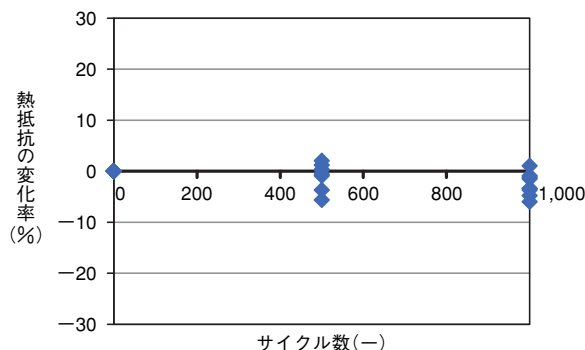


図5 繰り返し圧縮復元試験後の熱抵抗変化
Figure 5 Change of thermal resistance with compression test

5 今後の展開

・国内外の多用途への展開

【参考文献】

- 1) 日立化成テクニカルレポートNo.53(2009-10)

波長変換粒子

Wavelength Conversion Particle

波江野 滋 Shigeru Haeno

機能材料事業本部 基盤材料事業部 機能性樹脂開発部

澤木 琢 Taku Sawaki

新事業本部 筑波総合研究所

1 概要

数ある再生可能エネルギーの中でも、太陽光発電はとりわけ成長が著しく、急速に普及しつつある¹⁾。その中でも結晶シリコン太陽電池が主流であり、その生産量は今後も順調に増加していくと考えられている。太陽光発電の更なる普及のためには、発電電力単価の低減が必要であり、太陽電池の変換効率向上やコストの低減が、太陽電池メーカーと部材メーカーにとって喫緊の課題となっている。当社では、結晶シリコン系太陽電池セルの感度スペクトルと太陽光スペクトルのミスマッチによる損失を改善し、高効率化を実現する材料として、太陽電池モジュールの封止シートに適用可能な波長変換粒子(Wavelength Conversion Particle=WCP)を開発したので報告する(図1)。

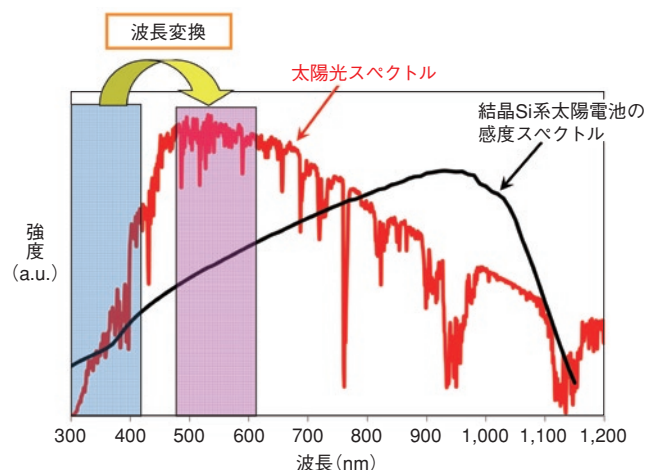


図1 太陽光スペクトルと結晶Si系PV感度スペクトル

Figure 1 The solar spectrum and spectral sensitivity of the silicon crystal

Among the many kinds of renewable energy, photovoltaic power generation has shown remarkable growth and is rapidly penetrating. The crystalline Si photovoltaic method is mainstream and its production volume is expected to increase steadily in future. However, the unit price for generated electricity must be reduced to facilitate the further penetration of photovoltaic power generation, and improving conversion efficiency and cutting costs have become urgent priorities for PV manufacturers and material suppliers. We developed wavelength-conversion particles (WCP); applicable to PV module encapsulation sheets of the PV module and capable of reducing loss due to the spectrum mismatch between the sensitivity of the crystalline Si cell and sunlight, and achieving higher conversion efficiency.

2 新製品の特長

- ・高い波長変換効果と耐久性を両立している。
- ・アクリル樹脂による蛍光体のカプセル化によって、封止シート内での良好な分散性と光学特性を発現する。
- ・従来のシート作製プロセスを変更することなく、波長変換機能を付与できる。

3 開発の経緯

当社では2007年、太陽光の有効利用を目的に短波長の光(紫外線)を長波長の光(可視光)に変換する蛍光体に着目し、研究を開始した。2011年、耐久性および光学的な散乱効果などを解析し、アクリル樹脂粒子内に蛍光体を含有させたWCPが変換効率向上に有効であることを見いだした(図2)。

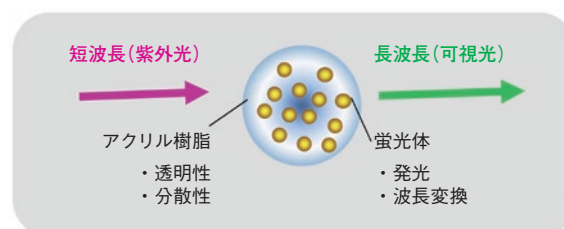


図2 波長変換粒子の概念図

Figure 2 Acrylic resin capsules enhance the wavelength conversion

4 技術内容

表1に開発したWCPの特性を、図3にWCPの外観を示す。

WCPの開発は蛍光体の励起スペクトル、蛍光強度、蛍光量子効率と、太陽光スペクトル、結晶シリコン系太陽電池セルの分光感度に着目して検討した。その結果、紫外領域の光子を効率よく変換し、結晶シリコン系太陽電池の効率向上に効果のある蛍光体を見いだした。また、当社が保有する微粒子製造技術を活用して、蛍光体をアクリル樹脂でカプセル化し、その粒子径と粒度分布およびカプセル中の蛍光体濃度を調整した。WCPは現状封止シートの主流であるEVA (Ethylene-Vinyl Acetate)を始め、オレフィン系やアイオノマー、ポリビニルブチラール等の樹脂を使用した封止シートに適用可能であり、WCPをほかの添加剤とともにシート作製時に配合することで、シート作製プロセスを変更する事無く封止シートに波長変換機能を付与できる。波長変換機能を付与したEVA封止シートを受光面側封止材として適用したモジュールは従来のEVA封止シートを用いた太陽電池モジュールと比較して、変換効率が相対値で2.2%向上した。また信頼性の評価においても従来のEVA封止シートと同様なレベルである事を確認している。本材料はWCP-Iとして、2014年上期に販売を開始し封止シートメーカーにて実用化いただいている(図4、図5)。

表1 開発品の特性
Table 1 WCP properties

項目	単位	WCP
励起波長	nm	300-400
発光波長	nm	500-600
発光色	—	緑色
粒子径	μm	90-110

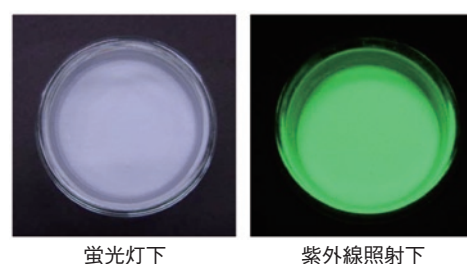


図3 波長変換粒子の画像

Figure 3 Appearance of wavelength conversion particle

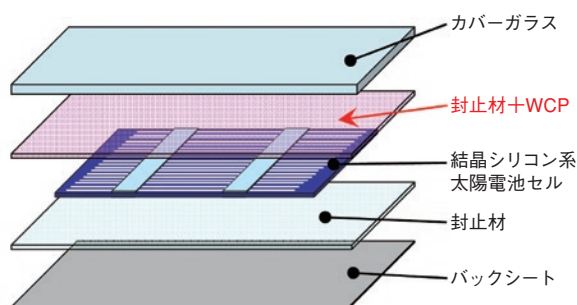


図4 波長変換粒子適用モジュールの概略図

Figure 4 The photovoltaic module using WCP

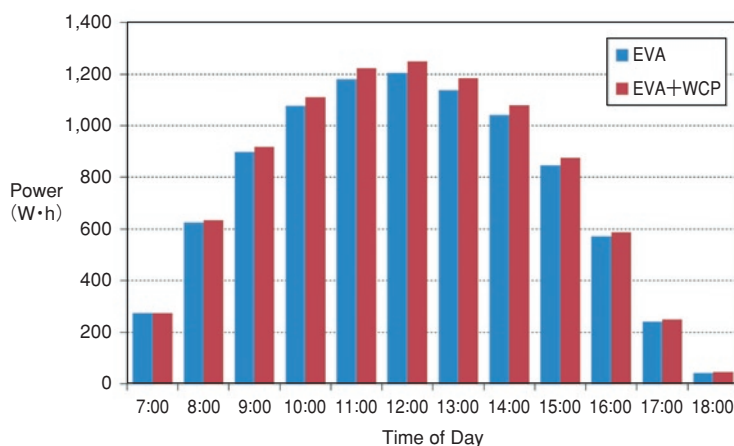


図5 WCP適用モジュールの屋外試験結果

Figure 5 Exposure test of PV module with WCP

5 今後の展開

- ・次世代高効率波長変換材料の開発
- ・波長変換機能の用途開拓(偽造防止, 真贋判別, 光学部材等)

【参考文献】

- 1) 2014年度版 太陽電池関連技術・市場の現状と将来展望, 富士経済(2014)

オープン・ラボのコンセプトと取り組み状況の紹介

Concept & Situation of Open Laboratory

高野 希 Nozomu Takano

機能材料事業本部 先進材料事業部 先端実装技術センタ

1 概要

近年の情報端末電子機器の急激な高機能化に伴い、半導体パッケージ(以下、パッケージと略す)の小型化・高密度化と構造の複雑化が進んでいる。また、製品サイクルが短くなってきているので、パッケージ用の新規な実装材料をよりタイムリーに提供することが重要となっている。我々は、これまでの実装材料の提案のみにとどまらず、最先端実装技術の開発から実装プロセスまでを含めた顧客目線での総合的なソリューションの提案をスピーディーに行うことを目的に、実装センタ内にオープン・ラボを開設した。

With the performance of electronic devices soaring in recent years, the miniaturization, high density and structural complexity of semiconductor packages (hereinafter, the package) are all progressing, while the product cycle has been shortened. Accordingly, it has become even more important to develop novel materials and provide them to customers on time. To propose integrated solutions to our customers, we established the Open Laboratory to implement total assembly-process solutions, including the development of advanced packaging technologies and proposal of materials.

2 オープン・ラボのコンセプト

当社は、世界に先駆けて1994年より半導体実装材料の評価・解析を自社で行うことを目的に実装センタを設立し、各種実装材料の開発を促進してきた(図1)。これにより、我々は半導体の前工程から後工程に関連する材料まで、その製品ラインアップを拡大している。

近年のスマートフォンやタブレットPCに代表される情報端末電子機器の急激な高機能化に伴い、パッケージは小型化・高密度化が急速に進んでいる。このため、その構造は面実装の高密度化にとどまらず、デバイスに貫通ビア(TSV: Through Silicon Via)を有する3次元化へとより複雑化しており、実装プロセスも多様化している(図2)。一方、製品サイクルも短くなっており、このような複雑なパッケージを短期間で実現するには、新規な実装材料をタイムリーに提案することはもちろんのこと、実装プロセス

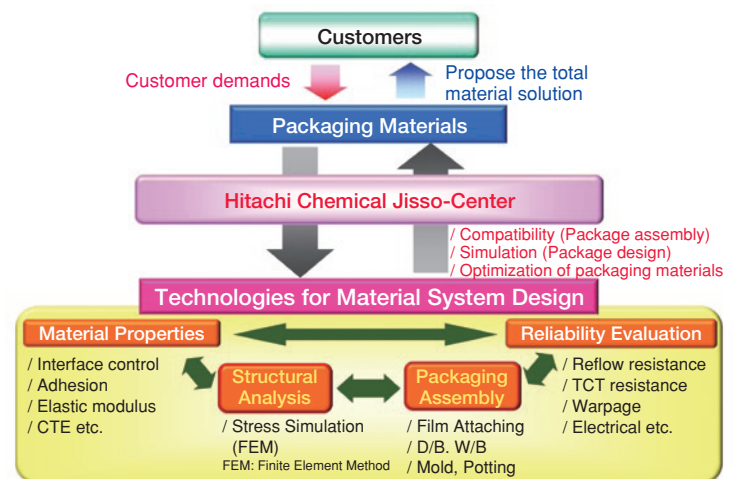


図1 実装センタの役割

Figure 1 Activities of Jisso Center

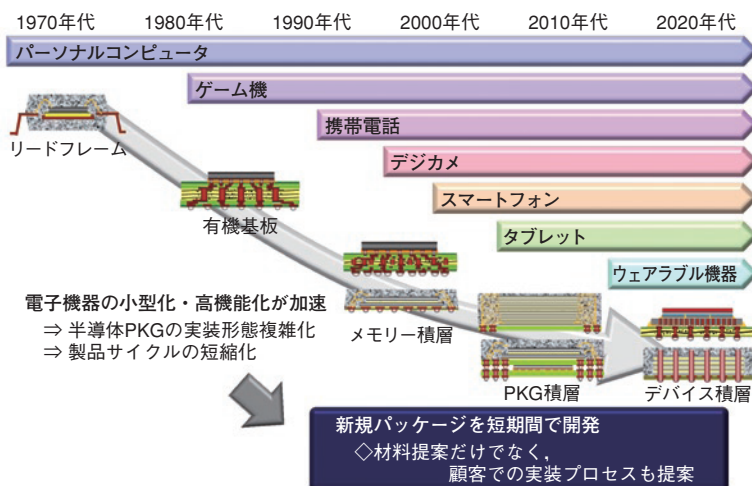


図2 電子機器と半導体パッケージ(PKG)の動向

Figure 2 Trends in electronic equipment & semiconductor package

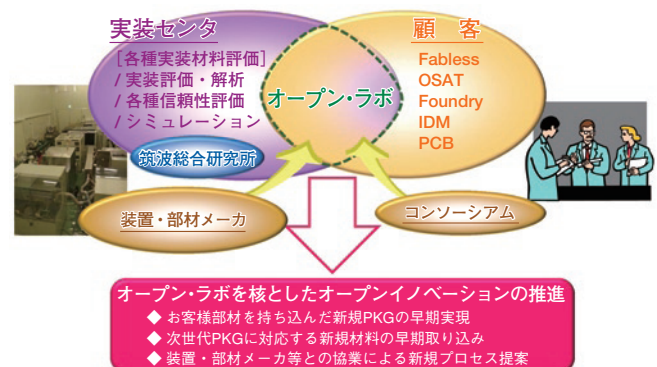


図3 オープン・ラボのコンセプト

Figure 3 Open Laboratory Concept

を含めた顧客目線での総合的なソリューションをスピーディーに提案することが重要となる。

そこで、我々は多様な実装材料技術と実装評価・解析技術をベースに、実装センタ内に新たに最先端の実装・評価設備を導入し、顧客の多様なニーズを早期に実現するオープン・ラボを開設した(図3)。オープン・ラボでは、当社が保有する多様な材料ラインアップを用いて、顧客先端パッケージの実装・評価が可能である。また、オープン・ラボを核として、装置メーカーやプロセス・部材メーカーとも積極的に協業し、新規な材料+プロセスの構築を進める。さらに、これまで蓄積した豊富な材料データベースを用いて、まだデザインベースの顧客次世代パッケージ構造に対応する各種シミュレーションを行い、最適な材料の組み合わせやプロセス提案も推進する。

3 オープン・ラボの特長と取り組み状況

オープン・ラボの特長を以下にまとめる(図4)。

- 1) $\phi 300$ mmウェハに対応した各種先端実装装置で、厚み $40\ \mu\text{m}$ 以下の極薄チップのスタックから $50\ \mu\text{m}$ ピッチ以下のファインピッチのフリップチップ実装まで、多様なパッケージ実装が可能。
- 2) 豊富な材料データベースによる、各種シミュレーションが可能。
- 3) 高精度の解析装置による、微細欠陥の解析が可能。

また、顧客からデバイス等の部材を提供いただき、各種材料を用いた実装評価が可能であり、従来の材料提案によるトライ&エラーから、顧客パッケージでのプロセス条件確立までを一貫してサポートできる。これにより、顧客での評価時間が短縮でき、顧客パッケージの早期実現に貢献できる。一方、TSVを有する3Dパッケージに関しては、IMECの3Dプログラムに参画し、各種実装材料の評価を進めている。

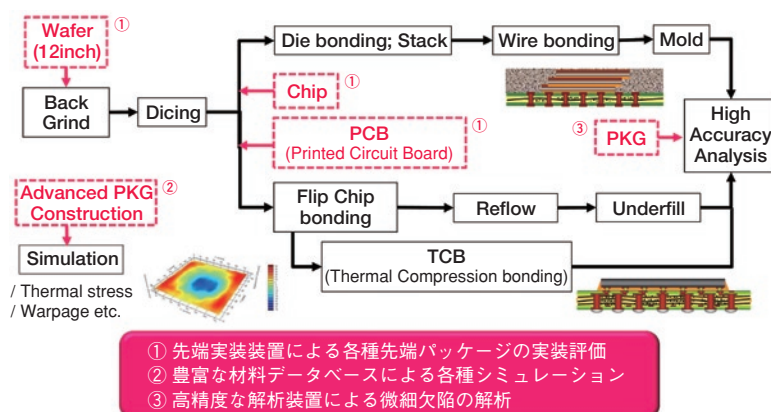


図4 オープン・ラボのアクティビティ
Figure 4 Open Laboratory Activities

4 今後の展開

- 1) 次世代パッケージに対応する実装プロセスの早期構築と材料開発の促進。
- 2) オープン・ラボを核とした装置メーカーやプロセス・部材メーカー等とのオープンイノベーション推進による、新たな価値を創造する材料・プロセスの提案。

モバイル用低誘電率多層材料“MCL-E-78G”

Low Dielectric Constant Multilayer Material for Mobile “MCL-E-78G”

白男川 芳克 *Yoshikatsu Shiraokawa* 金子 辰徳 *Tatsunori Kaneko* 垣谷 稔 *Minoru Kakitani*
機能材料事業本部 基盤材料事業部 配線板材料開発部

1 概要

スマートフォン、タブレットPC等に代表されるモバイル機器の高機能化および高速通信対応化に伴い、マザーボードの配線の狭小化や層数増大等が進んでいる。その結果、従来のFR-4材を使用したマザーボードでは、インピーダンス、RF値の設計や制御が困難となってきた^{1)~2)}。そこで、これらのプリント配線板の設計課題を解決するために、従来のFR-4材と比較して低誘電率になるよう設計したモバイル用多層材料MCL-E-78Gを開発した。MCL-E-78Gは優れた誘電特性を有しているため、配線板のインピーダンスコントロールが容易となる。その結果、パターン幅の狭小化や層数の抑制が可能となるので、プリント配線板設計への裕度を生み出すことができる。

Amid the high functionality and high-speed communication of mobile devices such as smartphones and tablet PCs, it has become difficult to control impedance and RF characteristics by increasing wiring density and layer account. Accordingly, related motherboard designs have reached the limits for standard FR-4 material.

We have developed a new low dielectric constant multilayer MCL-E-78G material for mobile devices. As this material shows good dielectric constant, it facilitates impedance control of PWB, meaning this material may provide an improved margin for PWB design compared to standard FR-4 material.

2 MCL-E-78Gの特徴

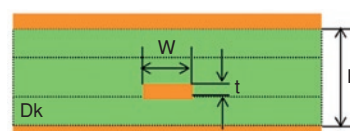
- ・優れた誘電特性を有する。
- ・高耐熱性、高ガラス転移温度(Tg)を有する。
- ・ハロゲンフリー難燃剤を採用した環境対応型材料である。

3 開発の経緯

近年、スマートフォンに代表されるモバイル機器の高機能化が進んでいる。これに伴い、マザーボードの配線の狭小化や層数増大が進み、プリント配線板の設計裕度を確保することが困難になってくることが予想される。このプリント配線板の設計課題を解決する手法の一つとして、基材の低誘電率化が挙げられる。図1より、基材の低誘電率化によって、配線パターン幅を確保するなどが可能となり、プリント配線板の設計裕度を向上することが期待される。

以上の背景から、独自の樹脂変性技術により得られた優れた誘電特性を有する樹脂を採用し、従来のFR-4材と比較して低誘電率特性を有する多層材料の開発を試みた。

$$Z_0 = \frac{60}{\sqrt{Dk}} \times \ln \left(\frac{4H}{0.67\pi W \left(0.8 + \frac{t}{W} \right)} \right) \dots \dots \text{インピーダンス計算式 (ストリップ・ライン)}$$



Item	Unit	Dk = 3.5	Dk = 4.3
Impedance (Zo)	Ω	50	50
Layer thickness (H)	μm	130	130
Line thickness (t)	μm	12	12
Line width (W)	μm	52	40

図1 低誘電率材によるプリント配線板設計への効果

Figure 1 Effect of using low dielectric constant material on PWB design

4 技術内容

1. MCL-E-78Gの設計コンセプト

MCL-E-78Gは独自の樹脂変性技術により得られた優れた誘電特性を有する樹脂を採用した。この樹脂は熱硬化時に誘電特性の低下の原因となる水酸基の生成を抑制した硬化系を用いており、誘電特性と高耐熱性の両立が可能である。また、使用する難燃剤としては、熱分解温度が高く、Tgや誘電特性の低下が少ないハロゲンフリー難燃剤を採用している。

2. MCL-E-78Gの一般特性

表1にMCL-E-78Gの一般特性を示す。MCL-E-78Gは1 GHzで比誘電率(Dk)3.5, 誘電正接(Df)0.011の誘電特性を有しており, 従来のFR-4材と比較して良好な数値を示している。また, TMA法で160℃以上のTg, 耐熱特性であるT-288(IPC TM-650による)は60分以上, 熱分解温度(5%重量減少)は380℃以上であることから, 優れた耐熱性を有していることが分かる。さらに, スルーホール壁間0.3 mm, 85℃/85%RH, 100 V印加の耐CAF性試験(Conductive Anodic Filament Resistance Test)において1,000時間経過後でも絶縁抵抗の劣化はなく, 優れた信頼性も有している。

表1 MCL-E-78Gの一般特性(厚さ0.8 mm)
Table 1 Properties of MCL-E-78G (thickness 0.8 mm)

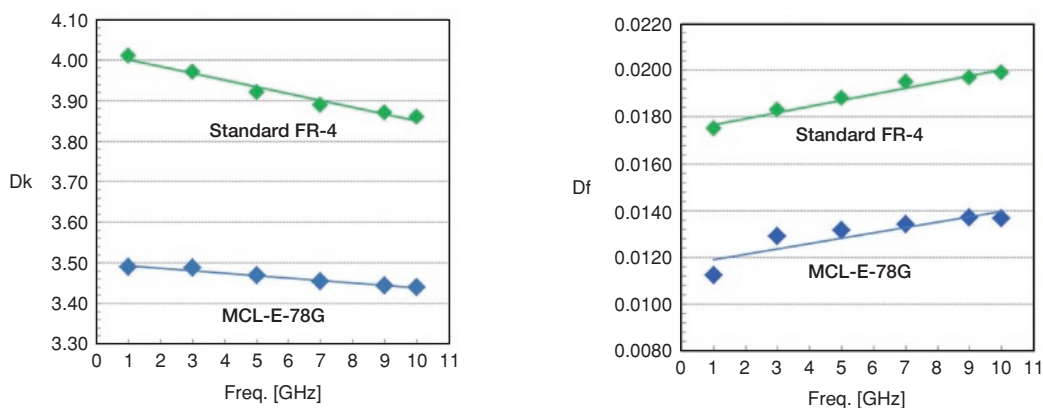
Item		Unit	MCL-E-78G	Standard FR-4
Flame Retardant		—	Halogen-free	Halogen-free
Dk (1 GHz) *1	R.C.=70%	—	3.4-3.6	3.9-4.1
Df (1 GHz) *1	R.C.=70%	—	0.009-0.012	0.016-0.019
Decomposition temp. (5% wt loss)		℃	380-400	380-390
Tg	TMA	℃	160-170	155-170
	DMA	℃	200-220	195-215
CTE	X < Tg	ppm/℃	13-15	12-15
	Y < Tg	ppm/℃	15-17	14-17
	Z < Tg	ppm/℃	35-45	30-40
	Z > Tg	ppm/℃	180-230	180-240
Cu Peel strength	Outer layer 18 μm	kN/m	1.0-1.2	1.2-1.5
T-288 (w/Cu)	TMA	min	>60	>60
Flammability	UL-94	—	V-0	V-0
CAF properties *2	85℃/85%RH, DC100 V	hrs.	>1000	>1000

*1) Measured by a Triplate-Line Resonator

*2) Drill bit: Φ0.4 mm, T/H wall distance: 0.3 mm, Pre-condition: Reflow x 2 (Max 265℃)

3. MCL-E-78Gの誘電特性

図2に10 GHzまでのDk, Dfの周波数依存性を示す。従来のFR-4材と比較して, Dkで約0.5, Dfで約0.006向上していることを確認したことから, 優れた誘電特性の発現効果を確認できた。



*) Measured by a Triplate-Line Resonator

図2 比誘電率および誘電正接の周波数依存性

Figure 2 Frequency dependency of relative dielectric constant and dissipation factor

5 今後の展開

・次世代向けモバイル用低伝送損失多層材料の開発

【参考文献】

- 1) EMデータサービス株式会社：主要デジタル機器の市場動向
～デジタル機器26品目の需要予測～(2014)

- 2) 柳田 真：JPCA Show2012 NPIプレゼンテーション予稿集
P.49～51

LED用新規高耐熱白色モールド樹脂

New High Heat Resistant White Molding Compound for LED

小谷 勇人 Hayato Kotani 秋元 孝幸 Takayuki Akimoto 松野 達也 Tatsuya Matsuno 林 智弘 Tomohiro Hayashi
機能材料事業本部 先進材料事業部 封止材料開発部

1 概要

将来的にLEDの普及が進み、パッケージの出力設計や使用する環境により素子や外部環境からの熱を受けパッケージの温度がさらに上昇することが想定される。

LEDパッケージが高温動作を行うためには、これを構成する部材にもさらに高い耐熱性を有していることが求められる。構成部材の熱による変色はLEDパッケージから放出する光の出力を低下させるためである。そこで当社は、このような市場の要求に応えるために、熱による変色を抑制することが可能な官能基を導入したエポキシ樹脂を開発し、高反射フィラーと組み合わせてLED用新規高耐熱材料を開発した。

In the spreading LED market in future, it is assumed that LED packages will be used at higher temperatures due to the output design and external circumstances, whereupon the structural materials will require higher heat resistance against discoloration than current situation. The discoloration of structural materials by heat decreases optical intensity of LED output.

To meet these requirements from market requirements, we developed an epoxy resin by introducing a functional group capable of suppressing the discoloration due to heat. Moreover, we finally obtained a new product of high heat-resistant white molding compound materials for LED in combination with a highly reflective filler.

2 特長

- ・トランスファ成形性に優れた高耐熱白色モールド樹脂

3 開発の経緯

発光ダイオード (Light-emitting Diode : LED) は、電気を光エネルギーに変換するデバイスである。LEDはその用途に応じて種々のパッケージ構造が開発されており、近年では投入電力0.5 Wクラスの表面実装型LEDパッケージが、主に液晶ディスプレイ用バックライトや一般照明への適用が進んでいる。その開発トレンドは高効率化すなわち高光束化、小型化、高電流化の実現であり¹⁾、高温で動作が可能でありかつ長寿命なLEDパッケージが実現されるようになった。そこで当社では白色リフレクタ用にLED用の白色モールド樹脂を開発し販売開始した²⁾。

しかしながら、将来的にLEDの普及が進みパッケージの出力設計や、使用する環境により素子や外部環境からの熱を受けパッケージの温度がさらに上昇することが想定される。LEDパッケージが高温動作を行うためには、これを構成する部材にも、さらに高い耐熱性を有していることが求められる。耐熱性とは熱による変色や劣化が発生し難いことである。構成部材の熱による変色はLEDパッケージから放出する光の出力を低下させるためである。本製品の開発にあたっては、こうした市場の要求に応えるためにベース樹脂の分子設計を見直し、エポキシ樹脂の特長を生かしたLED用新規高耐熱材料を開発した。

4 製品設計

4.1 適用パッケージ

本製品はLEDパッケージにおける表面実装型に関するものである。表面実装型LEDは図1に示した部材から構成されている。構成する部材とその機能は電極と基板の役割を果たすリードフレームなどの金属材料、電極間の絶縁と素子からの光を反射させるリフレクタ材料、素子を保護し波長変換を行う蛍光体粒子を分散させる役割の透明樹脂から構成される。開発材はリフレクタ材料に適用する。

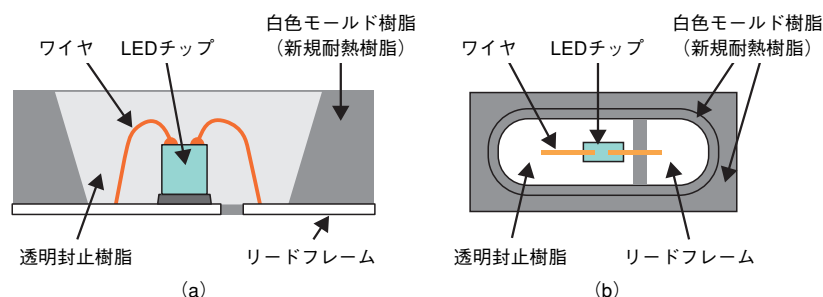


図1 表面実装型LEDパッケージ a)断面模式図 b)上面模式図
Figure 1 LED package design a) Cross-section b) Top view

4.2 基本設計

本製品の基本設計は、当社が有するトランスファ成形プロセス、LEDパッケージ組み立てプロセスへの適合、およびLEDパッケージへの要求機能として光学特性、信頼性³⁾を満足するエポキシ樹脂と高反射フィラーの複合材料を基礎とし設計した。さらに高耐熱性を得る目的で熱による変色を抑制することが可能な官能基をエポキシ樹脂に導入した。リフレクタ材料の熱による変色は、LEDパッケージの組み立てやはんだリフローによる基板への実装時の加熱プロセスにより生じる変色と、LEDを使用する際にLED素子から発せられる熱によって生じる変色に大別される。本製品ではこれらの熱変色に対して効果が得られることを確認した。耐リフロー性および耐熱性を図2にそれぞれ示す。

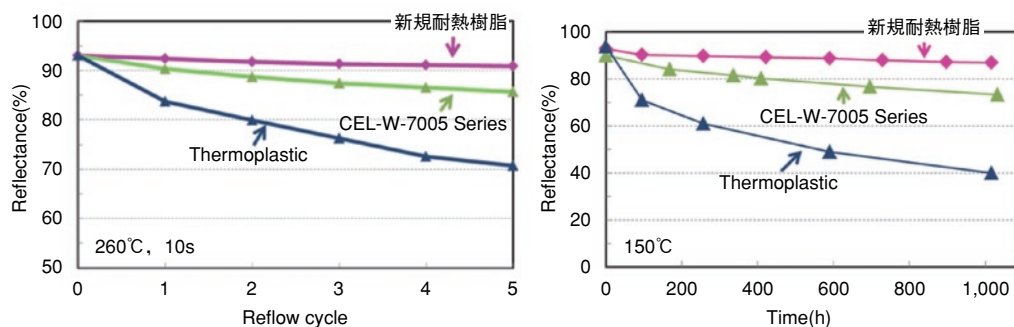


図2 開発材のa)耐リフロー性、b)耐熱性

Figure 2 Properties of the newly developed white molding material a) Reflow Resistance, b) Heat Resistance

5 今後の展開

- ・新規開発材の拡販
- ・基板大型化への対応
- ・アプリケーションの拡大

【参考文献】

- 1) 出向井幸弘, LED照明パッケージの開発とその応用, 豊田合成技報Vol.53, p.22-29(2011).
- 2) 日立化成株式会社, ニュースリリース, LEDパッケージ用

- 「白色エポキシモールド樹脂」の採用実績が拡大, (2011年10月13日).
- 3) 浦崎直之, 表面実装型LED用白色反射モールド材, 日立化成テクニカルレポート50号, p.7-10(2008).

磁性粉用耐熱樹脂の開発

Development of Heat-resisted Polymer for Magnetic Powder Coating

石原 千生 Chio Ishihara

自動車部品事業本部 粉末冶金事業部 粉末冶金開発部

丸山 銅志 Tetsushi Maruyama

新事業本部 筑波総合研究所 基盤技術開発センタ

1 概要

近年、自動車分野や産業機器分野で、圧粉磁心は高性能モータおよびアクチュエータ等の磁性部品としての開発が進んでいる。これまで圧粉磁心用のバインダ材料として、耐熱性樹脂および無機材料等¹⁻²⁾を開発してきた。今後、これらのバインダ材料は広く適用が期待され、圧粉磁心のような軟質磁性材に限らず、樹脂ボンド磁石のような硬質磁性材にも適用が期待され、特に高負荷環境で使用できることが求められる。このため、各種磁性粉のバインダ材料として用いられる樹脂には、耐熱性・耐候性等の機能向上が求められる。本報告では、電子材料用封止材開発で培った樹脂技術を適用することで、磁性粉のバインダ材として最適であり、かつ150℃以上高温使用環境下でも、圧粉体が高強度を維持できる耐熱樹脂開発について述べる。

Recently, soft magnetic composites (SMC) have been developed as magnetic parts for high performance motors and actuators utilized in the wide field of automotive and industry. Previously, we developed several resins and inorganic materials¹⁻²⁾ as binders for SMC which can make them heat-resistant. Furthermore, these kinds of binder materials will be widely used in near future, not only for soft magnetic materials, SMC and bonded magnet, but also for hard magnetic materials used under tougher conditions.

Accordingly, it will be needed for binder resins of magnetic resins that the functional properties should be improved in heat- and weather-resistance than ever before.

In this report, we describe the further development of the heat-resistant binder resin acquired in our development of epoxy molding compounds for semiconductor packages, which can give the optimized properties, especially higher mechanical strength of green compacts, even under higher temperature more than 150 °C.

2 本製品の特徴

- ・熱硬化性樹脂の配合、硬化促進剤の選択と配合の最適化を行い、硬化後樹脂の耐熱性を大幅に改善した。
- ・本バインダ樹脂をコーティングした磁性粉を成形、硬化した磁性コアは高温域で良好な強度を示した。

3 開発の経緯

当社では長年にわたり、電子材料用封止材開発を行ってきたが、その過程で蓄積された熱硬化性樹脂の硬化挙動および硬化物に関する技術を有する。フィラ(充填材)を磁性粉に変えて見立てると、これらの技術はそのまま磁性部品の高性能化に適応可能なバインダ樹脂材料として応用できると考えた。

一般的に、樹脂ボンド磁石として、生産性、耐食性に優れる射出成形ボンド磁石用があるが、そのバインダ樹脂にはナイロン系、PPS系(ポリp-フェニルスルホン)樹脂等を使用することが多い。しかしながら、圧縮性、寸法安定性の面で課題が残る。一方で、高性能磁石への要求が高まりを見せる昨今では、圧縮性に優れ、高い磁気特性が望める圧縮成形ボンド磁石が注目されている。この圧縮成形ボンド磁石用のバインダ樹脂としては、汎用エポキシ樹脂が使用されることが多いが、寸法安定性、耐熱性、耐食性等の諸特性に関しては、改善の余地があった。当社では、樹脂組成、磁性粉へのバインダ樹脂コーティング技術、成形技術を総合的に開発可能な環境にあったため、圧縮成形ボンド磁石の課題を材料組成にまで遡って開発可能となった。今回、従来のバインダ樹脂を精査し、そのコーティング時の取扱性、硬化状態、熱分解挙動から抽出された材料上の課題を勘案し、150℃を超える高温域でも強度低下を示さず、かつ取扱性にも優れる新規樹脂組成物「HC-Re01」を開発するに至った。

磁性粉の表面にコーティングされるバインダ樹脂としては、磁性粉の取扱い温度域での不用意な硬化反応が進まないこと、磁性粉を圧縮成形する際の金型抜け性が良好なこと、成形体の硬化過程においては、短時間で硬化反応が進行すること、硬化後には強固な成形体であることなどが要求される。当社ではこれら特性を満足する熱硬化性樹脂組成物としてエポキシ樹脂硬化系を設計した。以下にその設計指針を示す。

4 製品設計

強固な樹脂硬化体のためのバインダ樹脂

150℃以上の高温域でも強固な成形体(高い圧壊強度)を実現するためには、エポキシ硬化樹脂のガラス転移点を高くすることが必要となる。そのためにエポキシ樹脂および硬化剤(硬化樹脂)の選択において、分子レベルでの分岐度、多官能性(一分子当たりの反応できる部位が多い)が大きい方が有利である。つまりこれらの樹脂が分子レベルで十分に反応した際には、高い架橋度の硬化物を与えることが可能となり、結果的に強固な成形体を実現することになる。また、これらの樹脂は硬化過程(加熱過程)で迅速に反応を開始し、十分に硬化し切ることが重要となる。つまり樹脂組成が最適であっても、十分な架橋反応が進行しなければ、不完全硬化の樹脂を与えてしまい、期待したような強固な成形体とはならない。つまり、十分に硬化反応(架橋反応)を進めるには、硬化過程直前までは未反応状態を維持できる樹脂系であること、さらに硬化過程(加熱過程)が開始されれば、迅速に活性化されるように設計されていなければならない。従って、いわゆる“熱潜在性(ある温度以上で急激に反応を進行させる性質)”を有する硬化促進剤の採用が有効と考えた。当社開発のバインダ樹脂の分子設計指針の模式図(図1)とそれらを適用した磁性粉から成る圧縮熱処理体の強度特性図(図2)を以下に示す。

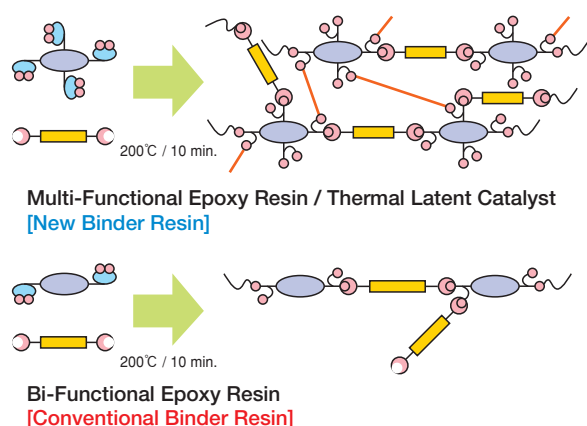


図1 バインダ樹脂の分子レベル設計

Figure 1 Designing of binder resin on the molecular level.

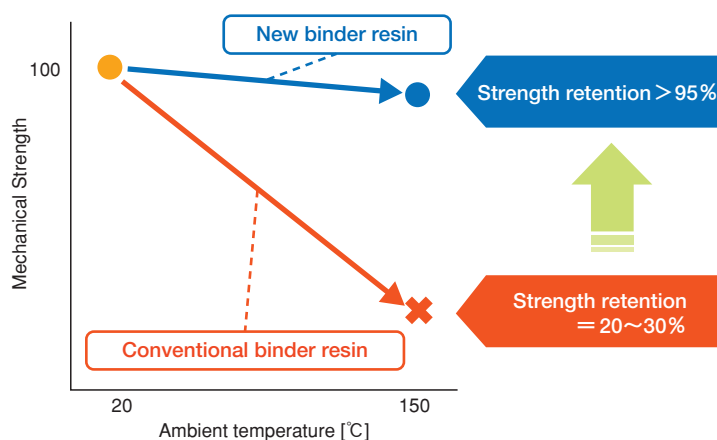


図2 新規バインダ樹脂を適用した圧縮熱処理体の強度特性

Figure 2 Strength property of cure compact applied to new binder resin.

図2に示すように、新規樹脂組成物HC-Re01を適用した磁性粉の圧縮熱処理体の機械的強度は、従来樹脂適用品では急激な低下を示すような高温域(150℃付近)でも良好に維持され、それら成形体が高温環境下で磁性部品として使用されたとしても、十分な強度安定性を発揮することが証明された。

5 今後の展開

- ・ 各種磁性粉へのバインダ樹脂としての適用検討
- ・ 高負荷領域で使用可能な本バインダ樹脂を適用した各種ステータ、ロータコアとしての拡販

【参考文献】

- 1) J.Shima, A.Hamano, C.Ishihara, H.Hamamatsu, T.Akao, 'Development of high Performance Magnetic Parts in Injectors for Common Rail Systems' Powder Metallurgy World Congress & Exhibition. 2010, vol.5, 237-243.
- 2) T.Inagaki, T.Shimoyama, C.Ishihara, T.Maruyama, 'Development of high performance powder magnetic core' Powder Metallurgy World Congress & Exhibition. 2012, 16F-T14-12.

シルクフィブロイン多孔質シートを用いたスキンケア材料

Silk Fibroin Sponge Sheet for Skin Care

小林 一穂 Kazutoshi Kobayashi 角 直祐 Naosuke Sumi

新事業本部 筑波総合研究所 未来技術開発センタ

1 概要

絹糸は独特な光沢や風合いを有することから衣料用素材として、また高強度で生体適合性に優れることから手術用縫合糸として長く使用されてきた。最近、絹糸を構成するタンパク質の一種であるシルクフィブロインを用いたフィルム、粉体や多孔質体の利用が検討されている¹⁾。多孔質体作製に関していくつか報告はあるが、強度が不十分で実用化に至っていない²⁾。当社はシルクフィブロイン多孔質体(以下、多孔質シートと表記)の作製技術を検討し、タンパク質由来多孔質体シートとしては引張強度が高いシート素材の開発に成功した³⁾。当社開発品である多孔質シートは、絹本来の優しい触感を維持し、吸水性、保水性や密着性に優れることから、スキンケア材料としての活用を提案している。以下、開発品の特長、開発経緯、技術内容について述べる。

Silk yarn has been used as fabric on account of inimitable shininess and texture, and also as surgical suture on account of high strength and bio-compatibility. By using fibroin protein that is the main constituent of silk, the utilization as the film, the powder, and the sponge is considered. There were some reports how to form the sponge, but the strength of the sponge was insufficient. Therefore, the sponge has not been implemented yet. We have examined how to make the high-strength sponge, and have succeeded in getting the sheet form of the high-strength sponge using the fibroin protein. We propose our sponge sheet as skin care materials, because our developed sponge sheet maintains the good feeling of silk itself, and has the high water absorbency, the high water holding property, and the high adherence.

2 開発品の特長

- ・天然シルクフィブロインのみで構成され、柔らかで優しい感触を実現
- ・細胞毒性試験、皮膚感作性試験、ヒトパッチテストなどの安全性試験を実施し、生体に対する高い安全性を確認
- ・フェイスマスクなどに多用されているコットン不織布と比較して、吸水性、保水性、密着性、透明性に優れるスキンケア材料の提供

3 開発の経緯

環境、安全、健康といった昨今の消費行動の変化に適合するライフサイエンス関連製品の開発を目的に、天然由来材料として蚕が産生するシルクフィブロインに注目し、当社で開発に着手した。図1にフィブロイン原料から得られるさまざまな製品形態を示す。本報告では、これら製品形態の中でも多孔質体について述べる。

タンパク質から作製可能な多孔質体としてはコラーゲンが知られているが、スキンケア材料としては強度が不十分である。シルクフィブロイン多孔質体は、コラーゲン多孔質体と比較した場合には高強度であるが、スキンケア材料としては強度が不十分であった。当社は独立行政法人農業生物資源研究所の多孔質体作製技術¹⁾を改良し、スキンケア材料として使用可能な高強度多孔質体を開発した。



図1 フィブロインから得られる様々な製品形態
Figure 1 Various fibroin product forms

4 技術内容

表1に多孔質シートの特性を示す。図2は走査電子顕微鏡で観察した多孔質シートの内部構造を示す。多孔質体を作製する条件を変えることによって表1に記載の範囲内で、孔径や空孔率などの構造、引張弾性率や圧縮硬さなどの機械特性を任意に制御可能である。

フェイスマスクとして多用されているコットンスパンレース不織布(以下、不織布と表記)を対照材料として選択して、スキンケア材料に求められる特性を評価した。多孔質シートと不織布の表面を光学顕微鏡で観察すると、多孔質シート表面は不織布表面と比較して毛羽立ちがなく平滑であり、この表面構造の違いから多孔質シートの優しい触感が生まれる。図3は多孔質シートと不織布を5分間吸水させた時の自重に対する吸水率を示す。多孔質シートは自重の約15倍程度、不織布と比較すると約2倍の高い吸水性を示す。この吸水性の違いは素材と構造の違いによると推測する。図4は吸水した多孔質シートと不織布を人肌に接触後、離す時に必要な応力を測定した結果である。多孔質シートの方が不織布と比較して約1.8倍程度密着が強いことが分かる。この結果は、不織布と比較した場合に多孔質シートの方が肌の凹凸に追従し密着性が良いことを示している。図5は吸水した多孔質シートと不織布を30秒間空气中に保持した際に、基材に保持された水分がどの程度垂れ落ちるかを測定した結果である。この結果は、例えば多孔質シートをフェイスマスク基材として使用した場合、化粧液が垂れ落ちることなく快適に装着できることを示している。図6は吸水した多孔質シートと不織布を日本人肌標準色プレートに乗せた際の基準色プレートとの色差を示す。色差が小さいほど透明であり、逆に大きいと不透明である。本結果は、多孔質シートは不織布と比較して保水時に透明感があり装着時の違和感を軽減できることを示す。

表1 フィブロイン多孔質シートの特性

Table 1 Characteristics of the fibroin sponge sheet

項目	特性
25%圧縮硬さ	2-400 kPa
引張弾性率	0.01 kPa-10 MPa
孔径	1-300 μ m
空孔率	50-98%体積比
耐熱性	150℃以上
耐溶剤性	安定

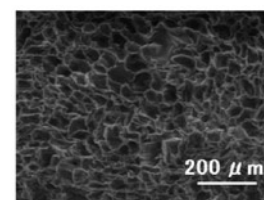


図2 フィブロイン多孔質シートのSEM画像

Figure 2 SEM image of the fibroin sponge sheet

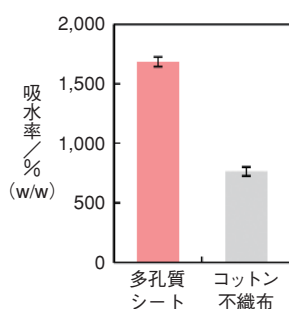


図3 フィブロイン多孔質シートとコットン不織布の吸水率の比較

Figure 3 Comparison of the water absorption ratio between the fibroin sponge sheet and the nonwoven cotton fabric

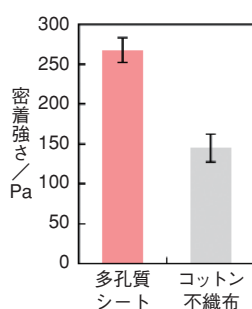


図4 フィブロイン多孔質シートとコットン不織布の肌に対する密着強さの比較

Figure 4 Comparison of the adherence strength to the skin between the fibroin sponge sheet and the nonwoven cotton fabric

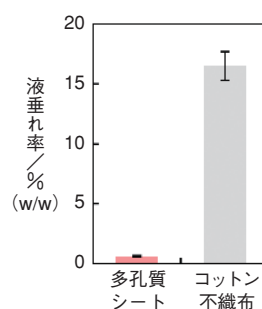


図5 フィブロイン多孔質シートとコットン不織布の液垂れ率の比較

Figure 5 Comparison of the liquid sagging ratio between the fibroin sponge sheet and the nonwoven cotton fabric

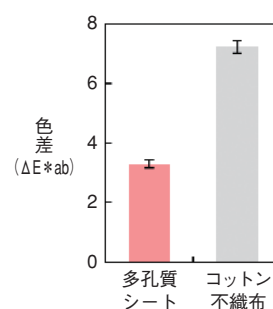


図6 フィブロイン多孔質シートとコットン不織布の色差の比較

Figure 6 Comparison of the color difference between the fibroin sponge sheet and the nonwoven cotton fabric, compared to the skin color

図7にフェイスマスク形状に打ち抜いた多孔質シートを示す。トムソン刃を使用すれば任意の形状に加工することが容易であるので、多種多様な用途へ展開できる。



図7 フィブロイン多孔質シートから作製したフェイスマスク

Figure 7 Facemask made from the fibroin sponge sheet

5 今後の展開

創傷被覆材、止血材、薬剤徐放担体、再生医療用足場材料などの医療用途への応用

【参考文献】

1) 玉田靖: バイオベースポリマーとしてのシルク, BIO INDUSTRY, 24, 5-10(2007)

2) 例えば, 箕浦憲彦, 塚田益裕: 絹フィブロイン多孔質体, 特開平1-118544, 1987

3) 角直祐他4名: 第18回ポリマー材料フォーラム講演予稿集, 高分子学会, 2009, p.201.

編集後記

当社は「未知の領域に踏み出すチャレンジ精神をもって、化学を超えた「新たな価値」を創造し、社会やお客さまの期待を超える「驚き」を実現する」ことをビジョンとしている。本号の主題とした「環境・エネルギー」及び「ライフサイエンス」関係事業の強化はこのビジョンの実現に向けて必須であり、具体的な活動の一端を本号でご理解頂ければ幸いである。

特に「環境・エネルギー」分野では、鉛蓄電池・リチウムイオン電池・リチウムイオンキャパシタ・コンデンサの4つの蓄電デバイス、及びそれらに用いられる有機・無機の材料や動作機構・劣化原因解析技術などの研究開発に留まらず、4つの蓄電デバイスを必要に応じて複合したハイブリッド蓄電システムやその制御システム、メンテナンスサービスをも含む「化学を超えた」総合的蓄電ビジネスを目指している。加えてメガソーラや風力発電など再生可能エネルギーの有効活用に寄与する技術の開発にも注力している。

当社が企業理念として掲げる「時代を拓く優れた製品の開発を通して社会に貢献する」これらの実践活動の成果が、地球規模での恒久的な安定と豊かさの確立に些かでも繋がることを願いつつ本稿を閉じる。

SU

お問い合わせ先

・掲載事項に関するお問い合わせにつきましては、弊社インターネットホームページの下記アドレスのお問い合わせフォームをご利用くださるか、または下記事務局までお問い合わせください。

お問い合わせページアドレス：

<https://www8.hitachi.co.jp/inquiry/hitachi-chem/data/form.jsp>

編集委員

内村 俊一郎	平井 修	荻原 英一	南沢 寛	高野 希	児嶋 充雅
藤縄 貢	中村 吉宏	天野 達也	和田 稔	大塚 稔	田中 庸司
荻野 晴夫	栗原 清一	安田 雅昭	篠崎 明	加藤 丈士	小野 学
鈴木 繁生	山仲 浩之	筒井 唯之	内田 剛	山本 泰司	福田 政寛
相原 章雄	鶴 義之	岡村 昌彦	関 泰幸	山口 正憲	小林 昌利
若原 康平					

日立化成テクニカルレポート 第57号

2014年12月

日立化成株式会社

〒100-6606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号(グラントウキョウサウスタワー) 電話(03)5533-7000(大代表)

事務局 新事業本部 電話(03)5533-7437

内村 俊一郎

制作協力 株式会社日立ドキュメントソリューションズ

〒101-0022 東京都千代田区神田練塀町3番地 電話(03)4554-2000(大代表)

©2014 by Hitachi Chemical Co., Ltd. Printed in Japan(禁無断転載)