

NEDO先導研究プログラム VIPワークショップ  
2024年5月22日（オンライン）

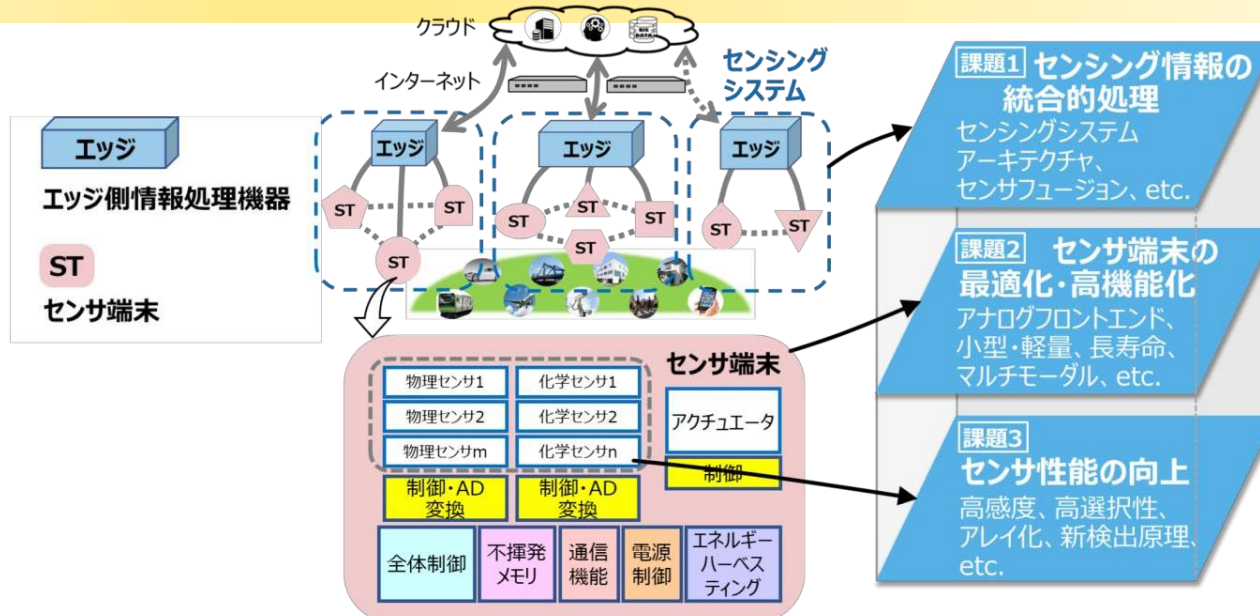


# 環境発電型オールインワン IoTの実装研究① -自己修復型蓄電素子の開発-

工学院大学 先進工学部 環境化学科  
関 志朗



# 高度なIoTシステムの構築に向けて

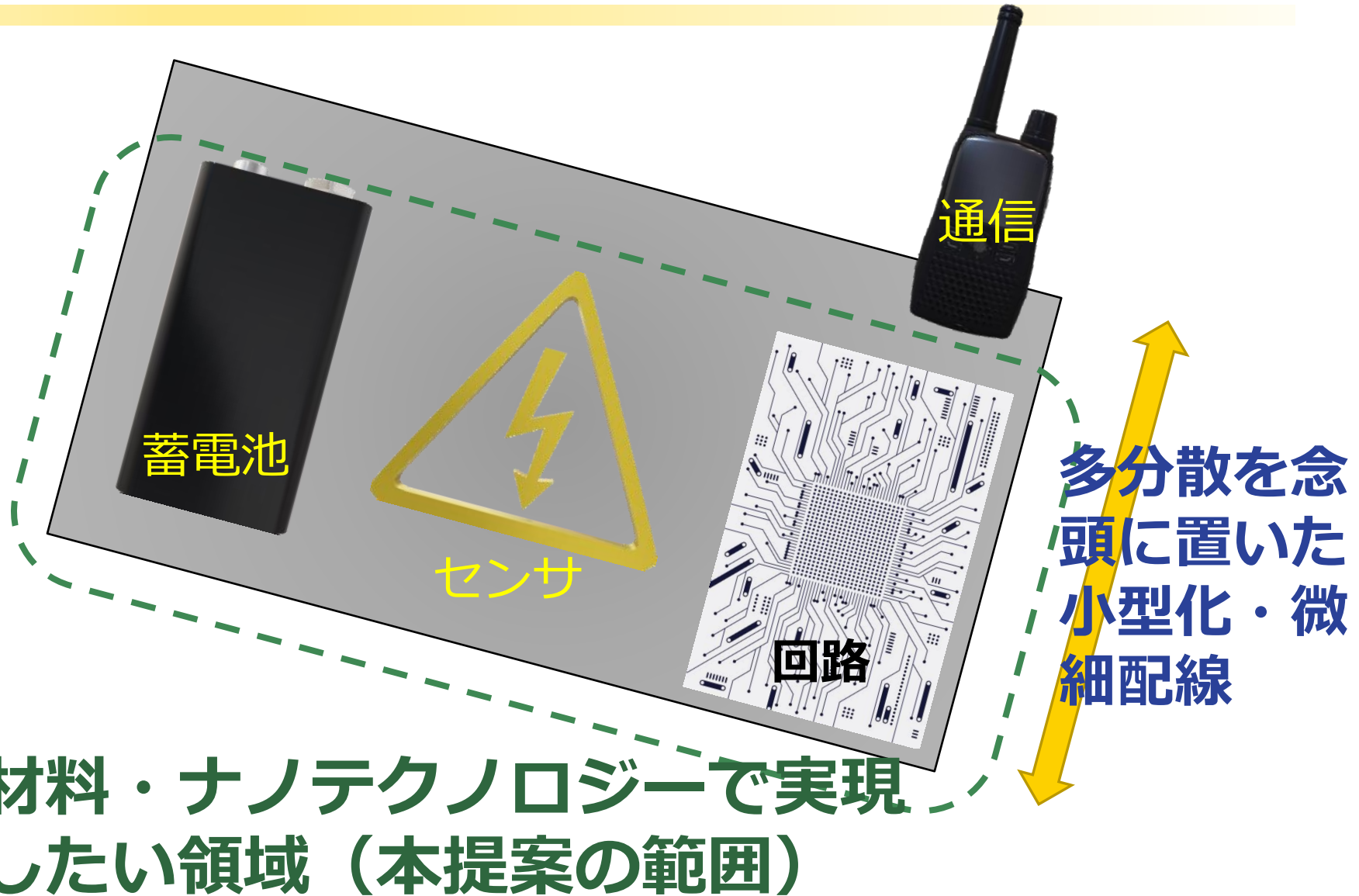


IoT時代のセンサ融合基盤技術の構築、JST研究戦略センター 戦略プロポーサル (2019).

## 【今後のIoTシステムへの社会的要請】

- 飛躍的に増えると予想される需要増大・多分散化への対応  
(様々な環境での使用を容易に)
- メンテナンスフリー化
- 低コスト

# 環境発電型オールインワンIoT



# 本日の開発提案の概要

- 塗布作製可能な全固体電池：非チップ型小型電池の提案。高精度印刷技術で作製可能な塗布型電池
- 故障時に修復可能な材料設計：オールインワンIoTの寿命の律速段階となりうる電池の劣化・故障・機械的破壊などの際に、自己修復を可能とする電池を可能とする材料系（及びシステム）の提案
- 環境発電（振動発電素子）：多様な環境下で発電可能な広域周波数対応が可能な発電素子
- 回路・システム化を含めた総合提案：超低消費電力で蓄電から情報通信を可能とする基盤技術の提案

講演①

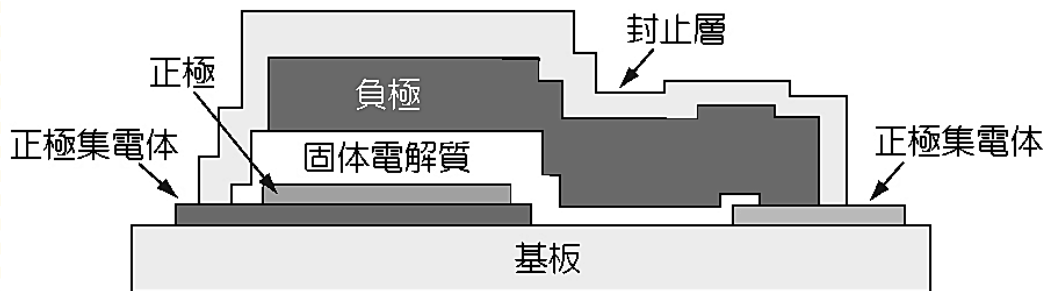
講演②

# オンチップ全固体電池と塗布型全固体電池

電池のタイプ	全固体電池						半固体電池 (電解質は液体)	
メーカー	米Cymbet	TDK	FDK	太陽誘電	村田製作所	日本ガイシ		
製品名	EnerChip	CeraCharge	未公開	未公開	未公開	EnerCera		
製品写真								
品番	CBC050					ET1210C-R	ET2010C-R	
製品化への段階	2014年から量産	月産3万個をサンプル中	2018年12月にサンプル開始	開発中。2020年にサンプル予定	開発中	サンプル中。2019年4月に量産予定		
電流量 (mAh)	0.05	0.1	0.14	0.7 (100層丸型電池) など <sup>*2</sup>	0.1 <sup>*2</sup> (3225サイズ、80層以上)	5	15	
定格出力電圧 (V)	3.8	1.4 (最大1.6)	3.0	約2.3 <sup>*2</sup>	約2 <sup>*2</sup>	2.3		
定格出力電流 (μA)	未公開	20	未公開	未公開	未公開	未公開		
最大出力電流 (mA)	未公開	1 (10C)	未公開	10C以上	未公開	25 <sup>*3</sup>	60 <sup>*3</sup>	
層数	未公開	未公開	数十層 (並列)	数十~200層 (並列)	80層以上 <sup>*2</sup> (3225サイズ)	未公開		
パッケージの寸法 (JIS規格、またはmm <sup>2</sup> )	5.7×6.1×0.2 (ペーパーチップ)	4.5×3.2×1.1	4.0×2.0×2.0	8×8サイズなど (35×20も可能)	3225サイズと1005サイズ <sup>*2</sup>	直径12×1	直径20×1	
体積エネルギー密度 (Wh/L)	未公開	8.8 <sup>*1</sup>	26	未公開	未公開	約102 <sup>*1</sup>	約110 <sup>*1</sup>	
極性の有無	あり	未公開	あり	なし	なし	あり		
充放電サイクル寿命	放電深度10%で5000サイクル以上	条件により1000サイクル	未公開	2000サイクル以上 (80°C, 10C)	条件により1000サイクル <sup>*2</sup>	1000サイクル後の容量維持率94% (25°C, CV充電)		
動作温度範囲 (°C)	-40~70	-20~80	-20~105	未公開	-40~125など <sup>*2</sup>	-20~60		
備考、特徴など	Siウエハー上で製造。3C超で充電可能	昇降圧回路でリコーと協業	チップインダクターの製造技術を転用	MLCCの製造技術を転用。短時間なら200Cも可能	MLCCの製造技術を転用	電流制限、および充放電制御に不要の定電圧 (CV) 充電が可能		

- 基板への実装を見込んだセラミックス系全固体電池の実用化が進んでいる。
- mmサイズからcmサイズ

日本経済新聞、全固体電池、まず電子基板に載る コンデンサーを代替 (2019).



S. Seki他、Membrane (2013).

- 大量製造を見込んだ完全塗布型全固体電池が期待 (塗布型有機高分子を適用)

# 一般的な全固体電池の現状

## 全固体二次電池

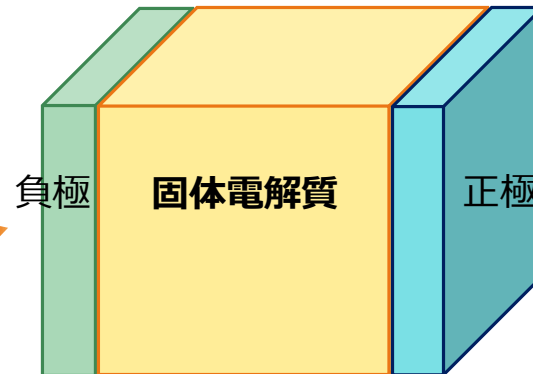
- ☹️ 通常は可燃性の有機溶媒を電解質に使用している
- 😊 電解質を難燃性の固体とし、安全性を向上させる



テスラ製EVの発火事故  
(2018年5月, フロリダ州)



難燃性・難揮発性な固体電解質の使用による安全性の向上

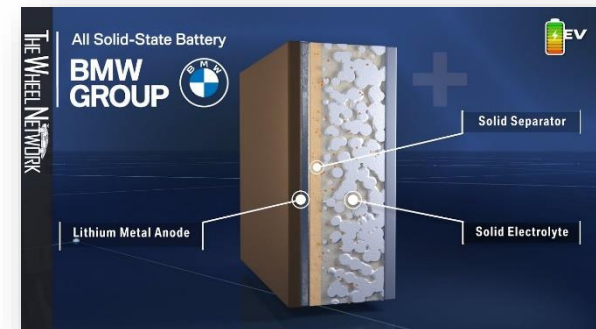


## 全固体型二次電池に適した固体電解質が求められる

### 求められる性能

- ✓ 高い伝導性
- ✓ 電極 / 電解質界面の電気化学的安定性
- ✓ 大型化時の自立性

多くの場合はセラミック（無機）材料



# ポリマー（高分子固体電解質）の立ち位置

## 無機電解質

### 硫化物

- $\text{Li}_4\text{GeS}_4$
- $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$
- $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$

### 酸化物

- $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$
- $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$

### リン酸系

- $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$
- $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$
- $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$
- LiPON

### その他

- $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4\text{-LiX}$  (X=Cl, Br or I)
- $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$

**Major**

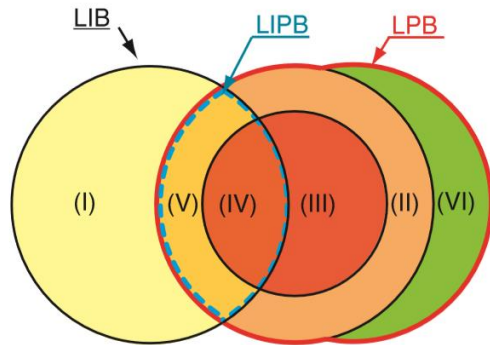
## 有機（高分子）電解質

- ポリエーテル
- ポリカーボネート
- ポリシロキサン
- ニトリル系
- 他

**Minor**

高分子が頑張れる部分  
はないか???

# 一般的なLiポリマーバッテリー (LPB)



## 電解質の構成材料

- ◆ ホスト高分子+溶媒+Li塩  
→ (ゲル) ポリマー電池
- ◆ ホスト高分子+Li塩  
→ 全固体ポリマー電池

**Figure 1** Classification of lithium secondary batteries. LIB, lithium-ion battery; LIPB, lithium-ion polymer battery; LPB, lithium polymer battery.

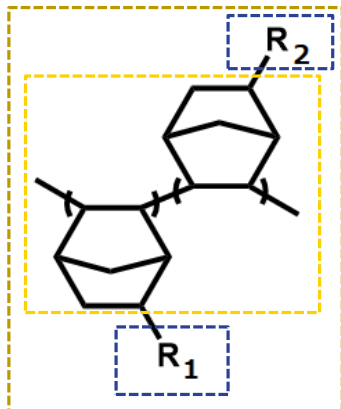
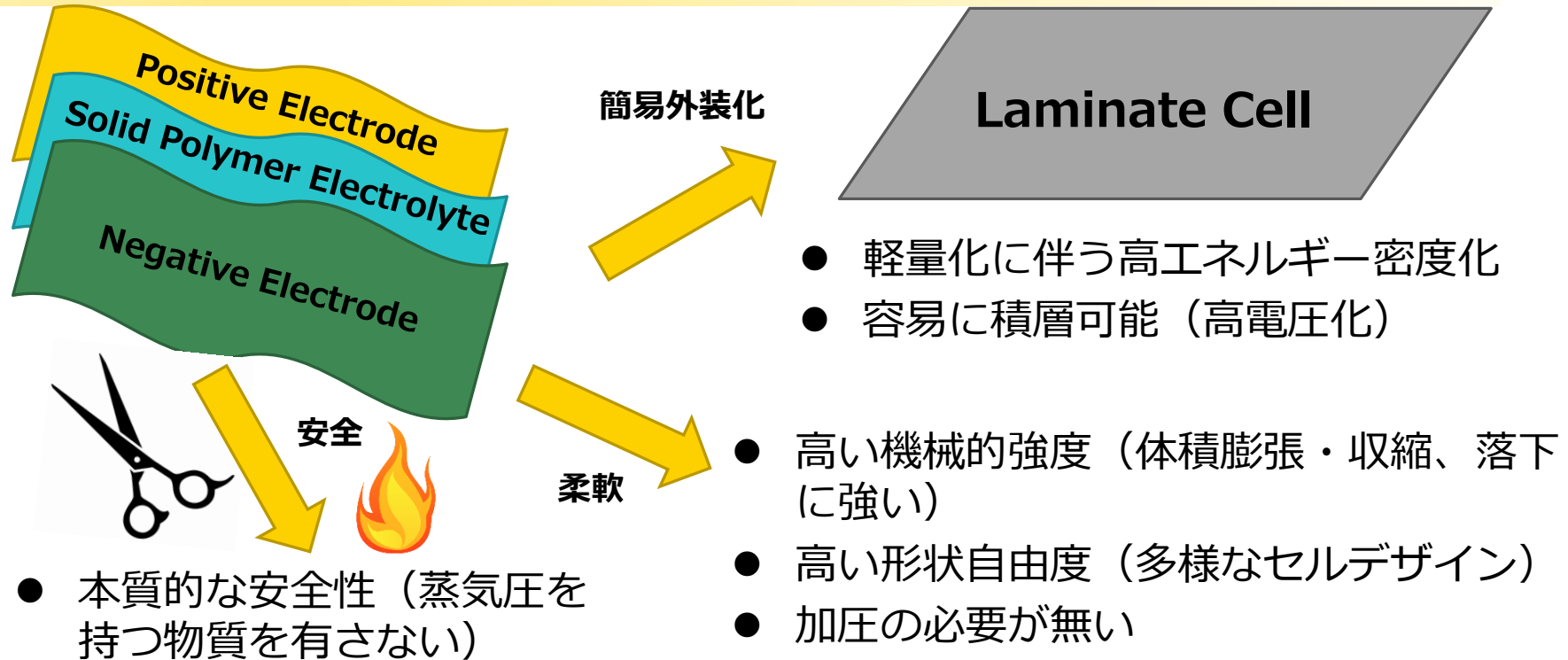
**Table 1** Classifications of lithium-ion, lithium-ion polymer, and lithium polymer batteries

Classification	Positive	Electrolyte	Negative	Research Institute
(I) Lithium-ion battery	LiCoO <sub>2</sub>	Liquid electrolyte	Carbon	SONY, etc.
(II) Lithium (gel) polymer battery	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Gel polymer electrolyte	Li	Rome Univ., etc.
(III) Lithium (solid) polymer battery	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Solid polymer electrolyte	Li	HQ, EdF
(IV) Lithium-ion (gel) polymer battery	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Gel polymer electrolyte	Carbon	Bellcore, etc.
(V) Lithium-ion (solid) polymer battery	LiFePO <sub>4</sub>	Solid polymer electrolyte	Carbon	HQ/CRIEPI
(VI) Lithium polymer (electrode) battery	PPy	Liquid electrolyte	Li	Waseda Univ., etc.

本日述べる  
「全固体電池」の範囲



# 全固体ポリマー電池の特徴



## 本開発で提案する高分子：環状脂肪族系ポリマー

- 架橋部と伝導部が同一分子内に存在
- 分子内相分離によって化学的工程を経ずに自立した膜を形成（開発上の大きなメリット）

Y. Otake, M. Matsuyama, S. Seki他, *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 040510 (2023).  
工学院大学と住友ベークライト社との共同発表論文

# 研究開発の技術的ポイント

- 電解質層に**高分子固体電解質**（及び内部に無機電解質を充填）を用いる。

【メリット】

→加工成型性に優れ、**柔軟性も高く大型電池への適用**に有利。

※多くの全固体電池は硫化物・酸化物などの無機系電解質を主としている。

高分子固体電解質を用いた全固体電池

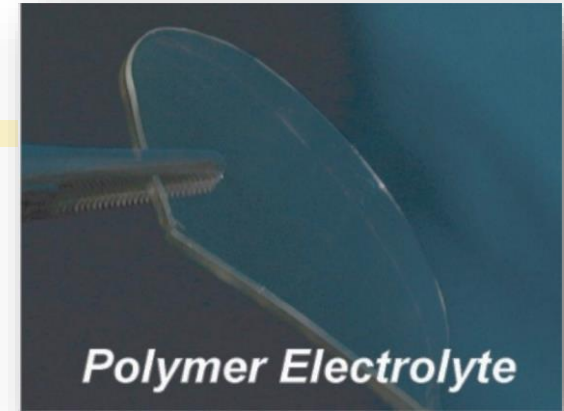
- [正極シート|高分子電解質|負極シート]の**重ね合わせ構造**からなる電池。

【メリット】

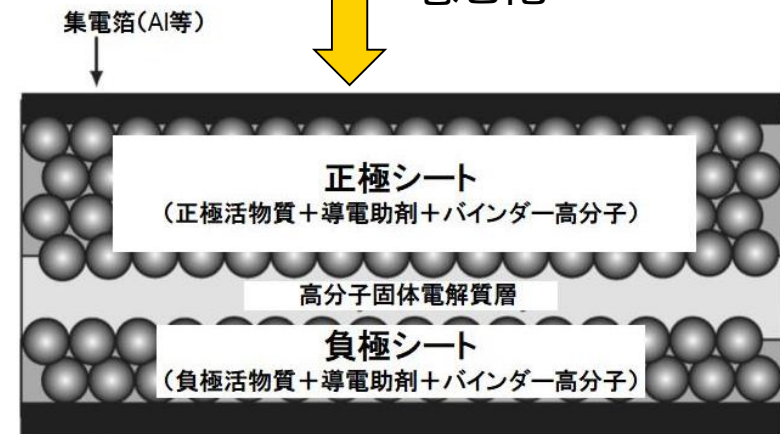
→高分子自身に接着性を有するため、簡単な貼り合わせ工程で電池を構築できる（**界面形成が容易**）。

→特別な加圧などを要せず、電池の充放電が可能。

→大型化の際には、平板型電池のみではなく、巻回型セルの作製が可能。



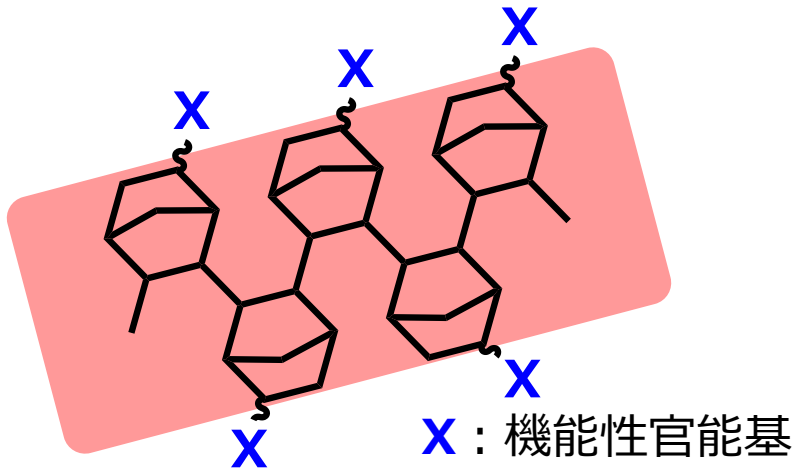
電池化



**無機型とは異なる電池系構築の期待!**

# 提案する塗布型物理架橋（自己組織）高分子

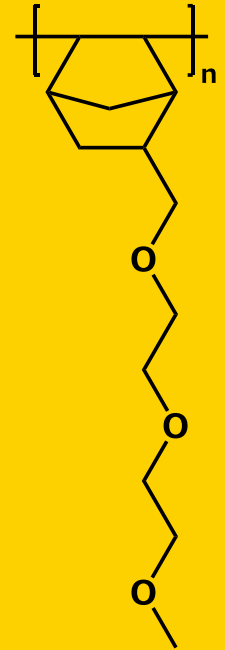
## ①高弾性：ノルボルネンポリマー(PNB)



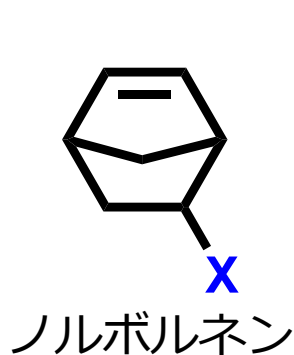
### PNBの特徴

- 高電気化学的安定性
- **高弾性**
- 高 $T_g$
- 非晶性
- 低吸水性

### 新規開発材

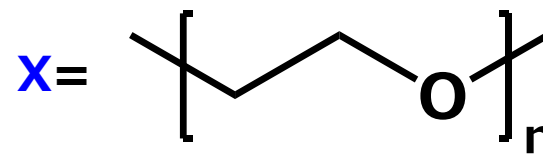


## ②高イオン伝導性：側鎖にイオン伝導性官能基を導入



溶解性 屈折率  
撥液性 低応力

様々な官能基Xを側鎖に付与できる

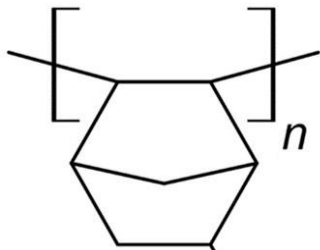


エチレンオキサイド鎖  
を側鎖Xに導入

イオン伝導性高  
分子  
P(NB/G2)

# NB系高分子を用いた電解質作製

## ノルボルネン



主鎖：(ポリ)ノルボルネン

- **熱安定性**

308 K付近にガラス転移温度 ( $T_g$ )が存在

- **機械的強度**

200 %程度の伸長性 (引張試験)

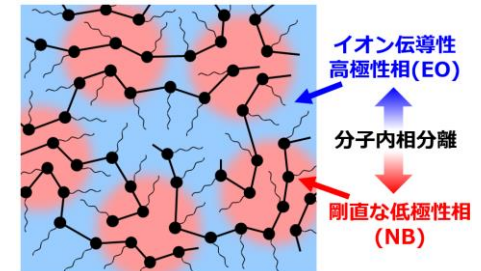
側鎖：エーテル

- **イオン伝導性**

主鎖よりも緩和時間が速いため、イオン伝導性の向上が期待

ノルボルネンが電解質における物理的架橋点となるため、化学反応による架橋を介さずに固体電解質の作製が可能

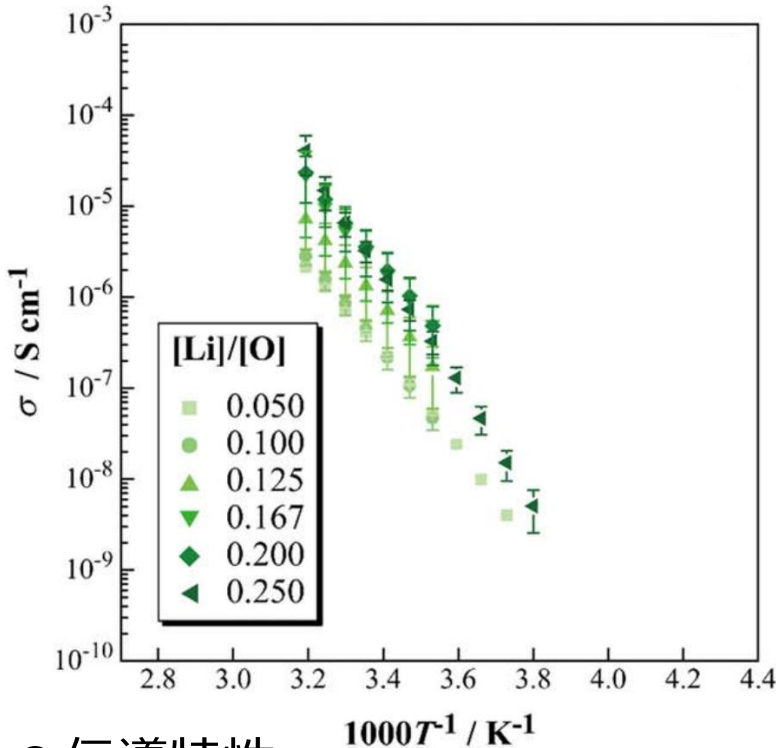
→ 実用化の際の電池作製プロセスの簡易化が期待



架橋相と伝導相が別個に存在する分子内相分離を利用した物理架橋型高分子固体電解質の創製及び物性/電池適用時の性能を評価

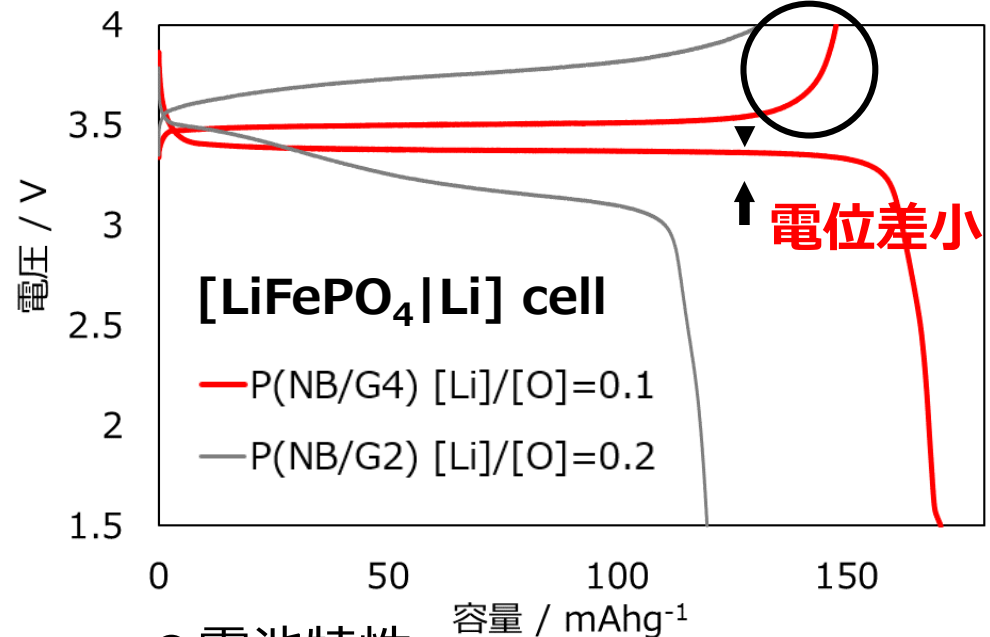
# P(NB)系電解質の特性・電池特性

電位変化大



## ●伝導特性

伝導度は比較的低いですが、温度に対しての減少度合いは小さい (Arrhenius則から見る $E_a$ は小さい)。Decoupling的傾向が確認される。



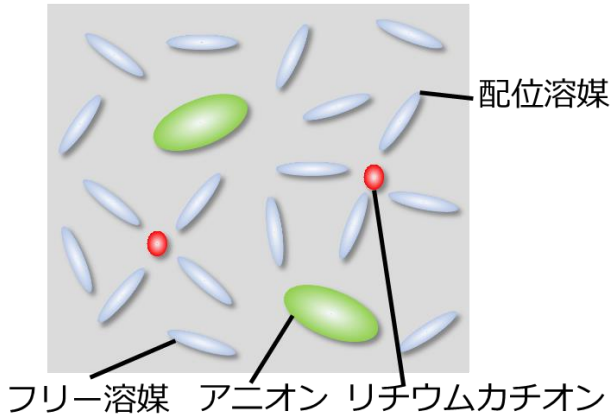
## ●電池特性

抵抗が低減され、充電終盤の電位上昇が見られる。理論容量170mAh/gに対し、放電容量169mAh/g。

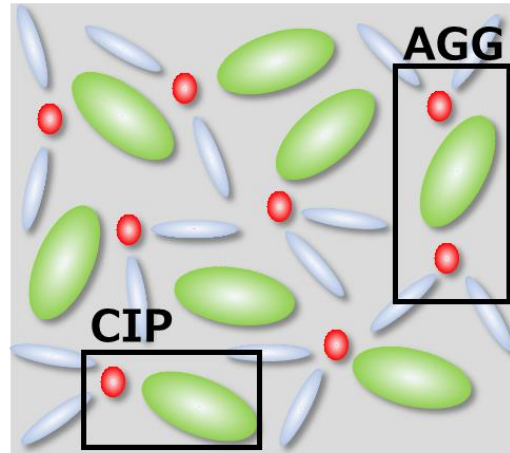
**側鎖の延長により、抵抗を低減し理論容量に近い容量が得られた**

# 近年研究されている電解液の特徴

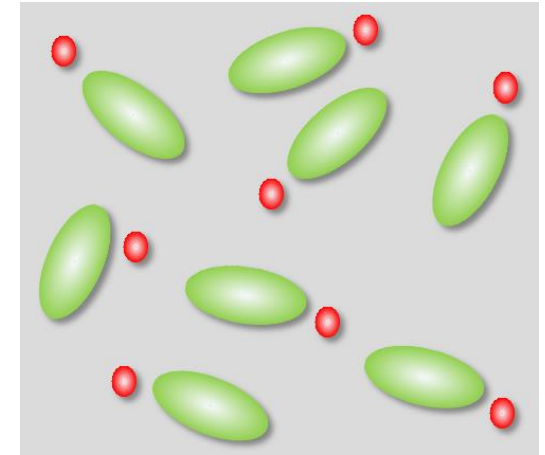
## 実用電解液(1M程度)



## 高濃度電解液(3M以上)



## 無溶媒電解液 (熔融塩、イオン液体)



### 高濃度電解液及び熔融塩の特性\*

- Li<sup>+</sup>輸率の改善
- 電気化学的安定性の向上
- 揮発性, 燃焼性の低下
- Al集電体の腐食抑制
- 電極/電解質の界面抵抗の低下

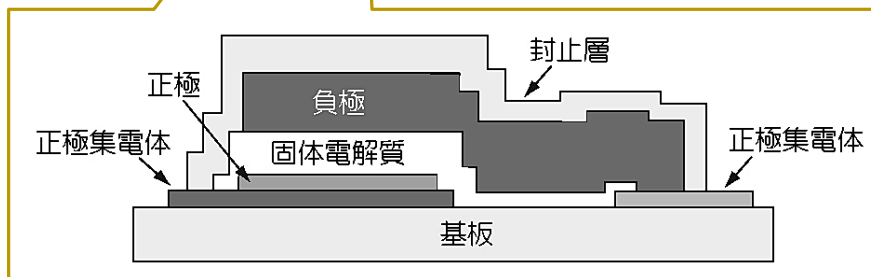
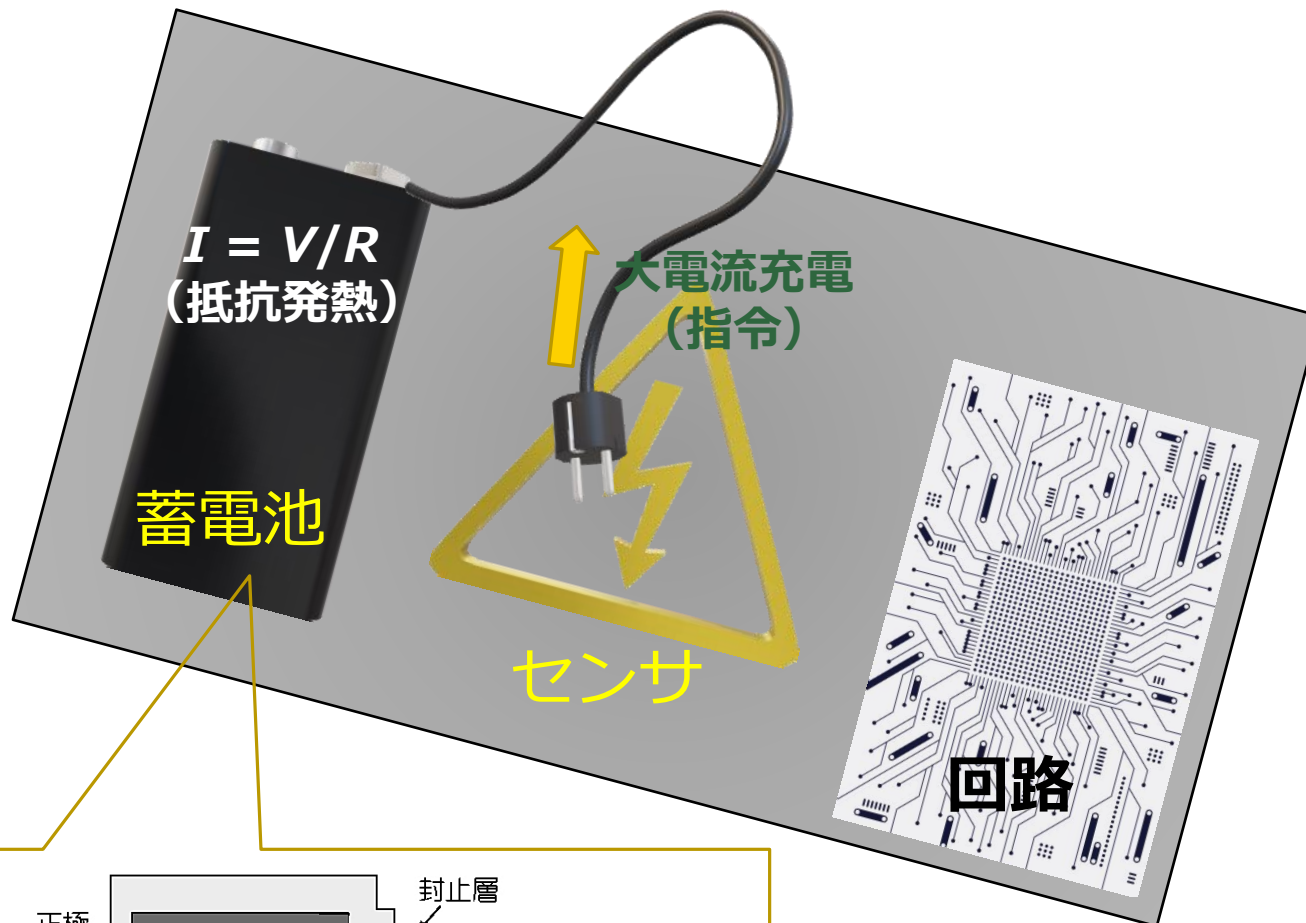
### 高濃度電解液及び熔融塩の課題点

- 電解質の融点上昇
- 粘性の増加
- 高コスト

\*R. Furui, S. Seki et.al, *J. Phys. Chem. C*, **127**, 10748 (2023).

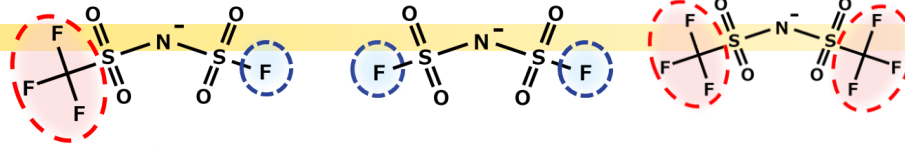
熔融塩電解質 (融点  $T_m$ :  $RT < T_m < 100^\circ\text{C}$ ) の活用により電池劣化時の修復を試みる。

# 電池の劣化修復イメージ



抵抗発熱による電解質の  
溶解⇄固化による修復

# Li伝導性溶融塩電解質の探索

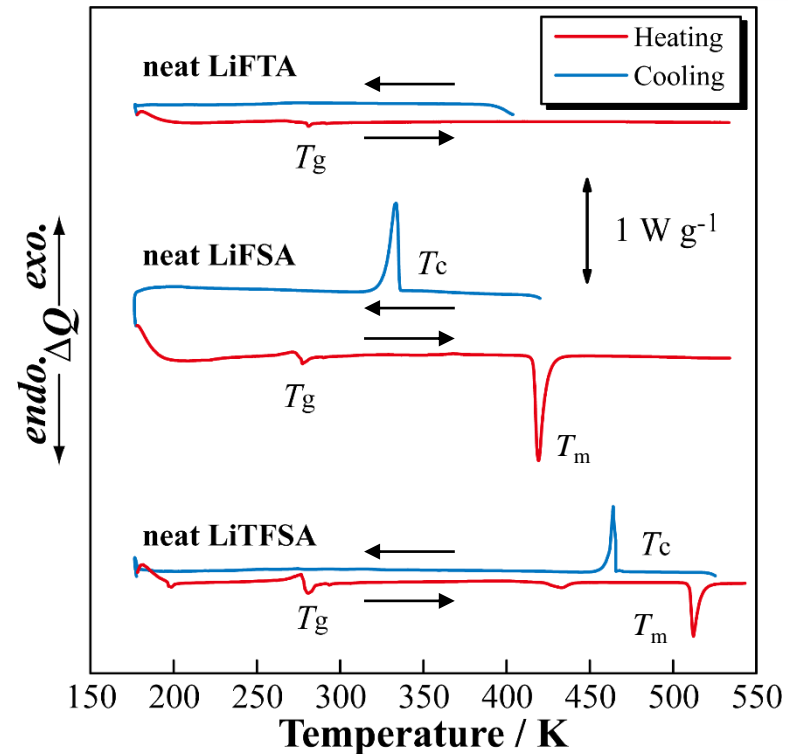
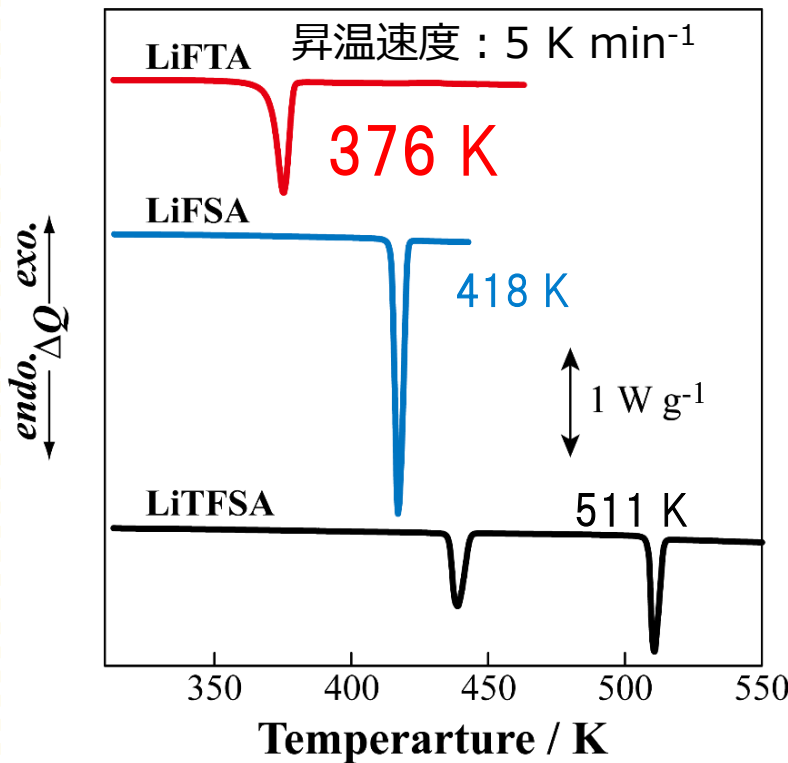


溶融状態の  
LiFTAの  
室温での外観



示差走査熱量分析(DSC)

昇降温速度 : 5 K min<sup>-1</sup>



増井, 関他, 第64回電池討論会 (2023).

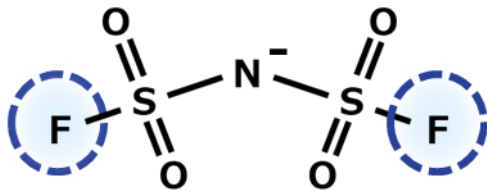
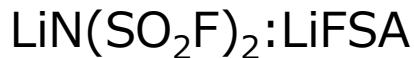
- 各単一塩で融点が観測され、LiFTAが最も低い融点(**376 K**)を示した。
- LiFTAは低融点なりチウム塩であると同時に、過冷却化・ガラス化し易い塩である。 But…LiFTAは非常に高価 (1g : 約¥8,000)



# 汎用塩を用いた低融点・低コストLi塩の創製

## 汎用的Li塩

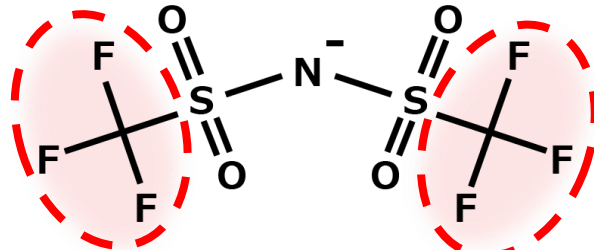
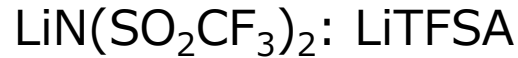
### 対称アニオン



融点 : **418 K**

$M_w$  : 187.07 g/mol

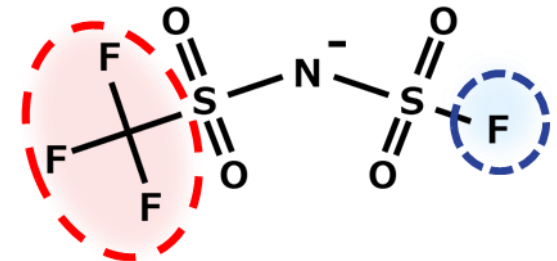
### 対称アニオン



融点 : **511 K**

$M_w$  : 287.11 g/mol

### 非対称アニオン



融点 : **376 K**

$M_w$  : 237.08 g/mol

## アニオン種の異なる 2種類のLi塩

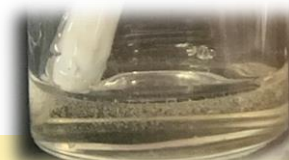
Li塩

Li塩

アニオンの対称性の違いによる極性や相互作用に  
起因する溶融塩の構造変化

→混合アニオン効果を利用した  
融点降下により低融点溶融塩の創製を図る

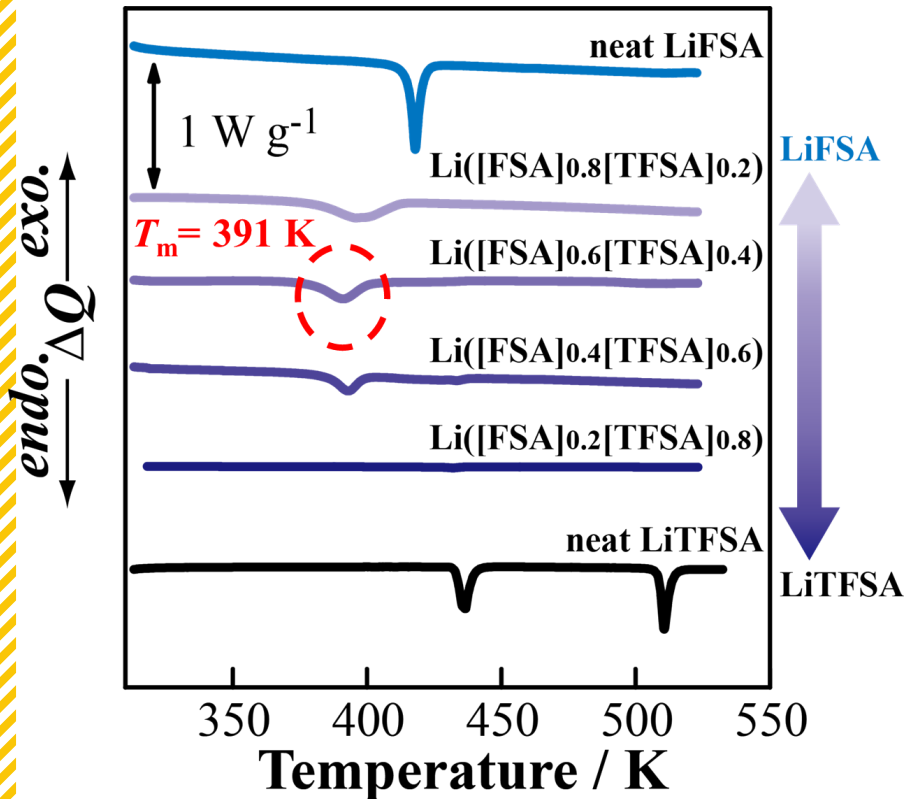
# 汎用混合塩の特性



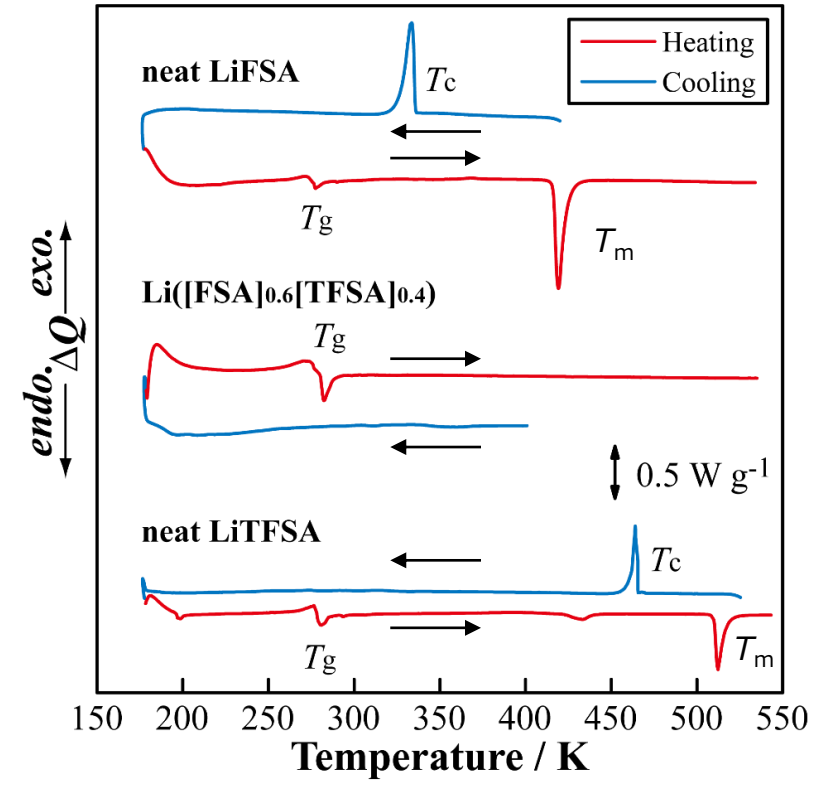
Li([FSA]<sub>0.6</sub>[TFSA]<sub>0.4</sub>)混合塩の室温での外観

## 示差走査熱量分析(DSC)

昇温速度 : 3 K min<sup>-1</sup>



昇降温速度 : 5 K min<sup>-1</sup>



- 2種類の塩の混合による共融現象を確認した。
- Li([FSA]<sub>0.6</sub>[TFSA]<sub>0.4</sub>)の混合塩は391 Kと最も低い融点を示し、汎用的なLi塩を用いて単一塩の融点以下の融点を有する混合塩の創製に成功した
- 混合塩は単独塩と比較して結晶化が抑制され、過冷却液体になり易い。

# まとめと今後の課題

- 塗布作製可能な全固体電池：分子内層分離構造を有する高分子構造の提案・適用により物理的な架橋・成膜が可能な高分子固体電解質を実現。基本的な全固体電池の特性を確認。塗布プロセスでの基板上への電池部の形成を可能に！。
- 故障時に修復可能な材料設計：オールインワン型のIoTを実現する上で、最も故障が多いと想定される電池部の修復技術として、同一回路内の指令電流（大電流パルス）による抵抗発熱で融解・再固化可能なLi系溶融塩電解質を提案。比較的低コストな汎用塩の混合・精密な組成制御により室温での過冷却液体化に成功。

**オールインワンIoTへの実装に向けた完全塗布型電池の作製  
評価・基板への実装**