IoT センサ・デバイスのための電池技術

秋 本 順 二*・永 田 裕*・片 岡 邦 光*・赤 尾 忠 義*・明 渡 純*

1. はじめに

IoT 社会の発展のためには、様々な用途・使い方に適合する多くの IoT センサ・デバイスの開発が必要となる。例えば、ウェアラブル機器など、人間のからだに接触して使用する機器の場合には、フレキシビリティと同時に高い安全性が求められ、かつ使用方法として、日常生活に不便を与えないような、生活適合性が要求される。また、安全安心な社会の実現として、人のモニタリングや医療用途のセンサ・デバイス開発が重要である。

このようなセンサ・デバイスの実現のためには、その電源技術の開発が重要であるが、現状の機器開発においては、その重要性の認識は必ずしも高くない。現行の IoT センサ用の電源としては、ボタン型一次電池やキャパシタなどの市販電池と無線給電の組み合わせが検討されている。しかしながら、電源としての持ち時間が短いので、絶えず無線給電する必要がある。その結果、IoT やウェアラブルセンサに用いる際には、絶えず無線給電できる使用距離や使用環境が必要であるため、サービス・流通分野への応用には大きな制限があった。また、ロボット技術においても、電源技術は既存技術の流用で考えている場合が多く、ロボットが重くて大きな鉛蓄電池のリュックを背負ったケースも見られることから問題であった。

このような状況で、我々は、センサ・デバイスに実装するための技術、機器と一体化した本格的な電源技術、実使用環境に適合した耐久性・安全性、センサ寿命と同程度の長時間使用可能な電源技術の開発が必要不可欠と考えている。本稿では、IoT センサ・デバイスに適する電源技術として、産業技術総合研究所（以下、産総研）で取り組んでいる全固体電池技術について紹介する。

2. IoT センサ・デバイスに適した電源技術

今日、市販されている二次電池の中で、最も一般的なものはリチウムイオン電池である。歴史的には、1990 年代

に、ポータブル電子機器用の電源として実用化され、その後、ノートパソコンや携帯電話、スマートフォンの普及を支えてきた重要な電源技術である。また、今後は、自動車用途などの大型電源技術としても普及・展開が期待されている。

現行のリチウムイオン電池は、正極材料と負極材料の間を、電解液を経由してリチウムイオンが出入りすることによって充放電が可能となる化学電池の一種である。スマートフォン用の電池では、正極材料活物質としてリチウムコバルト酸化物が、負極材料活物質としては、グラファイトなどの炭素系材料が、電解液としては無機のリチウム塩を有機系電解液に溶解させたものが用いられている。電池の構成の概念図を図 1 に示す。充電反応によって、リチウムコバルト酸化物の結晶構造から、層間のリチウムイオンの約半分が抜け出し、負極活物質であるグラファイトの層間に入る。放電反応では、逆にグラファイトの層間にいたリチウムイオンが、元のリチウムコバルト酸化物の層間に戻る。このリチウムイオンが出入りする反応は、1000 回以上繰り返しても、結晶構造が崩れることなく可逆的に起こることから、ニッケルカドミウム電池やニッケル水素電池などの他の二次電池と比べて、高電位・高容量・長寿命の二次電池であることが特徴である。

IoT センサ・デバイス用途の電源技術として、充放電可能な二次電池の中で、高容量と高電圧が可能となるこのようなリチウムイオン電池の使用が期待されている。しかしながら、例えば電池の動作環境や動作温度を考えると、現行のリチウムイオン電池の技術では、有機系の電解液を使用していることから、60℃ 以上の高温作動は不可能であ

図1 現行のリチウムイオン電池の構成の概念図

Solid-State Battery Technologies for Advanced IoT Sensor Device Applications

* Akimoto, Junji/Nagata, Hiroshi/Kataoka, Kunimitsu/Akao, Tadayoshi/Akedo, Jun
産業技術総合研究所 先進コーティング技術研究センター
つくば市東 1-1-1 (〒305-8565)
j.akimoto@aist.go.jp
2019.5.6 受理

る。また、電池からの液漏れの心配があるため、デバイスに実装することも困難と思われる。さらに現行の小型電子機器用のリチウムイオン電池は、電池の寿命も3年程度と短く、そのまま市販電池を使用した場合には電池交換が必要となることから、IoT用途に応用する際の大きな課題であった。

ウェアラブル機器の開発、高温環境下でも動作可能なIoTデバイスのために、目指すべき電源技術のスペックとしては、1) デバイスの使用期間において電池交換不要であること、2) チップコンデンサのように小型かつ大容量であること、3) 他の電子部品と一緒に集積実装可能であること、4) 無線給電により非接触で充電可能なこと、などが挙げられる。さらに、はんだリフロー温度(250℃)に耐え、耐環境性にも優れたパッケージング技術の開発も必要と考えられる。このような技術を社会実装することで、これまで別々に開発されていたデバイスと電源技術が、アプリケーションに特化した形での電源を実装したデバイス機器となることで、新しいビジネスモデルの創出が期待される。

このような新規な高容量・超小型の電源技術として、可燃性の有機系電解液を無機系の固体電解質に代替した、全固体電池の開発が最適と考えられる。電解質を固体とすることで、現行リチウムイオン電池で問題となっていた、電解液由来の副反応が起こらないため、原理的には、寿命特性の大幅な改善も期待できるというメリットもある。また、部材がすべて固体であるため、電極の積層構造化が容易であり、また、電池の形状がフレキシブルになる、などの効果も期待される。このようなメリットが多い全固体電池ではあるが、一部、薄膜電池としては実用化されたものの、現在までに全固体電池は実現できていなかった。その原因は、電解質材料自体のリチウム伝導特性が悪かった点、およびリチウムイオンが伝導できる電極材料と電解質材料の界面の構築技術、電池の製造プロセスや電池システムが確立していないことが挙げられる。

3. 全固体電池開発と現状の課題

現在、可燃性の有機電解液に替わり、固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の開発が国内外で進められている。図2に全固体電池の構成の概念図を示す。固体電解質材料としては、無機固体電解質材料と有機ポリマー材料が広く知られており、特に無機固体電解質材料は不燃性であるため、発火することがない高安全性を特徴とした全固体リチウム二次電池の実現に向けて開発が行われている。現在、有力な無機固体電解質材料として、硫化物と酸化物の二種類がある。硫化物固体電解質材料は酸化物固体電解質材料よりも一桁以上リチウムイオン伝導性が良好であり、可塑性に優れた固体であるため電極と固体電解質の界面の接合が容易に形成できる、というメリットがあることから、実用化に最も近いとされている^{1)~3)}。しかしながら、大気中に暴露すると有毒な硫化水素ガスを発生するため、実際の使用には堅牢な封止技術が必要であり、また、安全性の観点からも、ウェアラブルデバイスへの電池実装は困難と思われる。これに対して、酸化物固体電解質材料は、化学的な安定性が高く、環境適合性の点で優れるが、従来技術

図2 全固体電池の構成の概念図

では、リチウムイオン伝導性が有機電解液より低いこと、硫化物系固体電解質材料のような可塑性に乏しいため、圧粉体での界面の接合が困難なことなどが課題としてあった。セラミックスの界面を接合する技術として、通常は、高温での熱処理が一般的であるが、リチウムイオン電池の電極材料と電解質材料が反応することで、絶縁層としての界面反応層が形成されてしまう場合が多く、界面の接合に課題があった。

さらに、焼結体を用いた電解質部材の検討の結果、相対密度が95%を超えるような緻密な焼結体であっても、室温条件下では1 mA/cm²以下の電流密度で内部短絡してしまう現象が多く、研究者によって報告されている^{4)~8)}。内部短絡は、負極あるいは負極表面に析出した金属リチウムが、電解質部材の中をデンドライト成長することで貫通することにより、正極と負極が金属で短絡してしまう現象である。現行の液系リチウムイオン電池でも問題であったが、全固体電池とすることで解決できないことが明らかとなっている。有機電解液のように発煙、発火には至らないが、電源技術としての安定性・信頼性の観点では問題であった。内部短絡する現象のメカニズムについても多くの取り組みがなされ、1) 電解質材料の機械的性質⁷⁾、2) 界面の平滑性⁶⁾、3) 電解質材料の電子伝導性⁸⁾、などが原因とされている。現象としては、図3に示すように、多結晶体であるセラミックスの粒界に沿って金属リチウムがデンドライト成長していることが確認されていることから、電

図3 単結晶電解質部材の使用による内部短絡抑止技術の概念図

解質部材として粒界をなくす、すなわち単結晶を電解質部材とすることが内部短絡を起こさないための近道と考えられたが、これまでの単結晶育成の報告がなかった。IoT センサの電源の仕様を想定すると、無線送信する際に、瞬間的な大電流が必要となることから、内部短絡を抑制できる電解質部材の開発が必要であった。

電池を実装した IoT デバイスにおいては、キーとなる電源技術として、1) ハンダのリフローが可能なること、2) 無線給電が可能なること、3) 電池の容量・寿命が機器の寿命を短くしないこと、が求められる。これらの仕様を満たす電池は、酸化物系の全固体型リチウム二次電池しかなく、固体電池の開発が必要である。しかしながら、安全性・信頼性の観点で期待されている酸化物型固体電池は、現状では研究途上の電池技術であり、微小容量の薄膜電池以外は実用化には至っていない。

4. 単結晶電解質部材の開発

このような状況で、産総研では、全固体電池開発のキーとなる固体電解質材料に注力して研究開発を進めてきた。特に、酸化物電解質材料の中で、1) 比較的にリチウムイオン伝導性が良好なこと、2) 金属リチウムに対する耐還元性を有すること、の観点から、図4に示すガーネット型材料 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) にフォーカスした材料研究を展開してきた^{9)~14)}。また、金属リチウムのデンドライト成長を抑制するための技術として、粒界のないセラミックスであるバルク単結晶部材の開発に成功した(図5)^{15), 16)}。作製された単結晶を用いて作製された固体電解質部材は、短絡試

図4 ガーネット型固体電解質材料 LLZ の結晶構造

図5 大型 LLZ 単結晶の育成と成形加工した単結晶電解質部材

図6 直流分極測定による単結晶電解質部材の内部短絡試験

験の結果、 10 mA/cm^2 の大電流でも内部短絡せず、信頼性が高いことがわかった(図6)。また、 25°C で 10^{-3} S/cm を超えるバルクのリチウムイオン伝導性を電解質部材として達成できることを明らかにした¹⁷⁾。この値は、物性値としては現行の有機系電解液とほぼ同等のリチウムイオン伝導性である。

今回、単結晶製造に適用した育成手法は、半導体結晶や光学結晶の育成技術としてよく知られている融液からの結晶成長技術である。従って、単結晶の大型化、工業化が可能な製造技術と考えている。

5. エアロゾルデポジション法 (AD 法) による全固体電池作製

さらに、電極と固体電解質の界面の接手法として、産総研独自のコーティング技術であるエアロゾルデポジション (AD) 法を応用した。この方法は、常温衝撃固化現象 (Room Temperature Impact Consolidation: RTIC) の発見をベースとして、従来のセラミックスのコーティング技術のような加熱を必要とせず、常温で強固なセラミックスのコーティングが可能となる^{18), 19)}。AD 法は、図7に示すように、微粒子を空気などのガスと混合し、減圧下でノズルから噴射することで、エアロゾルジェットとして基板に衝突させ、膜を形成する技術であり、緻密で密着強度の高いセラミックス膜を、金属、ガラス、プラスチックなどさまざまな材質の基板上に常温で形成できる成膜プロセスである。このような AD 法の特徴である常温で成膜をできる点、密着強度の高い成膜をできる点が、全固体電池の電極形成に適していることが知られている。具体的には、前述のガーネット型酸化物単結晶を加工・成形した固体電解質部材を基材として、正極材料を AD 法により成膜し、密着性が高い電極-電解質界面を形成することができた。

図7 AD 法による電極成膜の概念図

図8 AD法による成膜された複合正極と全固体電池の電池特性

また、正極内のリチウムイオン伝導性を確保するために、正極材料と電解質材料の複合電極の成膜にも成功している。図8に単結晶基板上に複合正極を成膜した状態の写真を示す。

成膜した基板の反対側に負極材料である金属リチウムを圧着することで、全固体電池を作製し、電池特性の評価を行った^{20), 21)}。その結果、図8に示すように60℃の高温動作で、安定した充放電が可能であることが明らかとなった。現状では、電極の導電率が低いため、微弱な微小電流での充放電動作しかできておらず、更なる電極構造の最適化を図っている。

一方、今回の電池構成では、試作した全固体電池は、外装の材料を選択することで、原理的に200℃以上の高温にも耐える耐熱性を有するものである。これらの固体電池技術をベースとすることで、デバイス実装の固体電池への展開を検討している。

6. おわりに

IoTセンサ・デバイスに実装する電源技術として、産総研で取り組んでいる全固体電池の研究開発について紹介した。まだ、電源技術として実用化するためには、多くのブレークスルーとなる技術の開拓が必要であり、ひとつひとつの課題を地道に克服していく努力が必要である。IoTセンサ・デバイスの展開に伴って、必要となる電源のスペックも多種多様となることが予想される。従って、電源技術を実装したIoTセンサ・デバイスの開発が求められている。全固体電池による電源技術によって、社会実装に繋がるウェアラブルデバイス、或いはフレキシブルデバイスの安定性・信頼性の飛躍的な向上に資すると考えている。

参考文献

- 1) Hayashi, A., Minami, K., Ujii, S. and Tatsumisago, M.: *J. Non-Cryst. Solids*, **356**, 2670 (2010)
- 2) Kamaya, N., Homma, K., Yamakawa, Y., Hirayama, M., Kanno, R., Yonemura, M., Kamiyama, T., Kato, Y., Hama, S., Kawamoto, K. and Mitsui, A.: *Nature Mater.*, **10**, 682 (2011)
- 3) Kato, Y., Hori, S., Suzuki, K., Hirayama, M., Mitsui, A., Yonemura, M., Iba, H. and Kanno, R.: *Nature Energy*, **1**, 16030 (2016)
- 4) Sudo, R., Nakata, Y., Ishiguro, K., Matsui, M., Hirano, A., Takeda, Y., Yamamoto, O. and Imanishi, N.: *Solid State Ionics*, **262**, 151 (2014)
- 5) Takeda, Y., Yamamoto, O. and Imanishi, N.: *Electrochemistry*, **84**, 210 (2016)
- 6) Sharafi, A., Meyer, H. M., Nanda, J., Wolfenstine, J. and Sakamoto, J.: *J. Power Sources*, **302**, 135 (2016)
- 7) Porz, L., Brian, T. S., Sheldon, W., Rettenwander, D., Frömling, T., Thaman, H. L., S. Berendts, S., Uecker, R., Carter, W. C. and Chiang, Y. M.: *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1701003 (2017)
- 8) Han, F., Westover, A. S., Yue, J., Fan, X., Wang, F., Chi, M., Leonard, D. N., Dudney, N. J., Wang, H. and Wang, C.: *Nature Energy*, **4**, 187 (2019)
- 9) Murugan, R., Thangadurai, V. and Weppner, W.: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 7778 (2007)
- 10) Awaka J., Kijima, N., Hayakawa, H. and Akimoto, J.: *J. Solid State Chem.*, **182**, 2046 (2009)
- 11) Awaka, J., Takashima, A., Kataoka, K., Kijima, N., Idemoto, Y. and Akimoto, J.: *Chem. Lett.*, **40**, 60 (2011)
- 12) Hamao, N., Kataoka, K., Kijima, N. and Akimoto, J.: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **124**, 678 (2016)
- 13) Hamao, N., Kataoka, K. and Akimoto, J.: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **125**, 272 (2017)
- 14) 浜尾尚樹, 片岡邦光, 秋本順二: 日本セラミックス協会誌, **53**, 260 (2018)
- 15) Kataoka, K. and Akimoto, J.: *ChemElectroChem*, **5**, 2551 (2018)
- 16) Kataoka, K., Nagata, H. and Akimoto, J.: *Scientific Reports*, **8**, 9965 (2018)
- 17) 片岡邦光, 永田裕, 秋本順二: 日本結晶成長学会誌, **46**, 46-1-02 (2019)
- 18) Akedo, J.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1834 (2006)
- 19) 明渡純: エロゾルデポジション法の新展開ー常温衝撃固化現象活用 of 最前線ー, シーエムシー出版 (2019)
- 20) 片岡邦光, 赤尾忠義, 永田裕, 永井秀明, 秋本順二, 明渡純: シンセシオロジー, **12**, 28 (2019)
- 21) 片岡邦光, 赤尾忠義, 永井秀明, 秋本順二, 明渡純: 自動車技術, **72**, 38 (2018)