

平成23年度第三次補正予算戦略的基盤技術高度化支援事業

「電気自動車用リチウムイオン電池の  
低コスト化に寄与する立体化電極基板の開発」

研究開発成果等報告書

平成25年 2月

委託者 近畿経済産業局

委託先 株式会社エムアンドジーエコバッテリー

## 目次

第1章 研究開発の概要-----	3
1 - 1 研究開発の背景-----	3
1 - 2 研究目的及び目標-----	4
1 - 3 研究開発の実施方法及び技術目標-----	5
1 - 4 研究体制-----	7
1 - 5 成果概要-----	9
1 - 6 当該研究開発の連絡窓口-----	11
第2章 本論-----	11
2 - 1 立体化基板の設計および穿孔金属箔の開発-----	11
2 - 2 金型製法の開発および金型形状の最適化-----	14
2 - 3 ラボ用ロールの設計・製作-----	18
2 - 4 実用ロールの製法検討および設計-----	20
2 - 5 電池の試作・評価-----	21
2 - 6 後処理方法の検討-----	24
第3章 全体総括-----	24
3 - 1 研究開発成果-----	54
3 - 2 研究開発後の課題-----	25
3 - 3 事業化展開-----	25
附表 【専門用語】-----	27

# 第1章 研究開発の概要

## 1-1 研究開発の背景

### (二) 金型に係る技術

#### (1) 自動車に関する事項

川下製造業者等の抱える課題及びニーズ

#### ア. 低コスト化

### 1-1-1) 社会的背景

石油エネルギー危機と環境問題(温室効果ガスの90%を占める二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の排出等)抑制の切り札といえる電気自動車(PEV)やハイブリッド電気自動車(HEV)の開発と実用化は、ニッケル水素(Ni/MH)電池搭載 HEV の大市場化成功に端を發し、世界のトレンドとなってきた。

ここで、今後大市場化が期待される PEV には、Ni/MH 電池より高エネルギー密度を有するリチウムイオン電池(LIB)が本命視されているが、電池の高コストと過酷な使用環境での信頼性の未確保が PEV の汎用化の妨げとなっている。「表1」にLIBを搭載した三菱自動車のiMiEVとそのベースとなったガソリン車とのコスト比較を示す。特に約40%を占めるLIBのコスト低減が、強く望まれる。

表1 ガソリン車と電気自動車のコスト比較

	ガソリン車	電気自動車
電池価格	- - - - -	160万円
ベース車価格	100万円	100万円
その他価格	- - - - -	120万円
車両価格	100万円	380万円
10年間の電気・燃料費	49万円	7万円
10年間のトータルコスト	149万円	387万円
前提		
航続距離	600 km	160 km
燃費	20 km/L	10 km/kWh
搭載電池電力量	- - - - -	16 kWh
年間平均走行距離		7,000 km
車両寿命		10年
電力量料金	- - - - -	10円/kWh
ガソリン価格	140円/L	- - - - -

出典:2006年8月 新世代自動車の基礎となる次世代電池技術に関する研究会 事務局 経済産業省製造産業局自動車課、資源エネルギー庁新エネルギー対策課

### 1-1-2) リチウムイオン電池(LIB)の問題点

LIBの電源システムが高価格になる理由は、以下のとおりである。

正極材料、セパレータおよび電解液が高価格

安全ユニット(Safety Unit)の関連部品が高価格

上記の および に関しては、生産量の増加につれて次第に低コスト化が進むと予想されるが、安全性、高信頼性を問われる本用途では低コスト化には限度があると考えられる。

そこで、低コスト化への視点を大きく変えて、**電極を厚型化**することにより電池コスト、特に

材料コスト並びに生産コスト、管理コスト等の大幅な削減を図り、EV の拡大展開に貢献したい。

「図1」は、従来電極と厚型電極(従来の2倍厚)を使用した場合の円筒型Dサイズのリチウムイオン電池コスト(工場出荷価格)試算例である。

< 具体的な低コスト化の低減(試算例) >

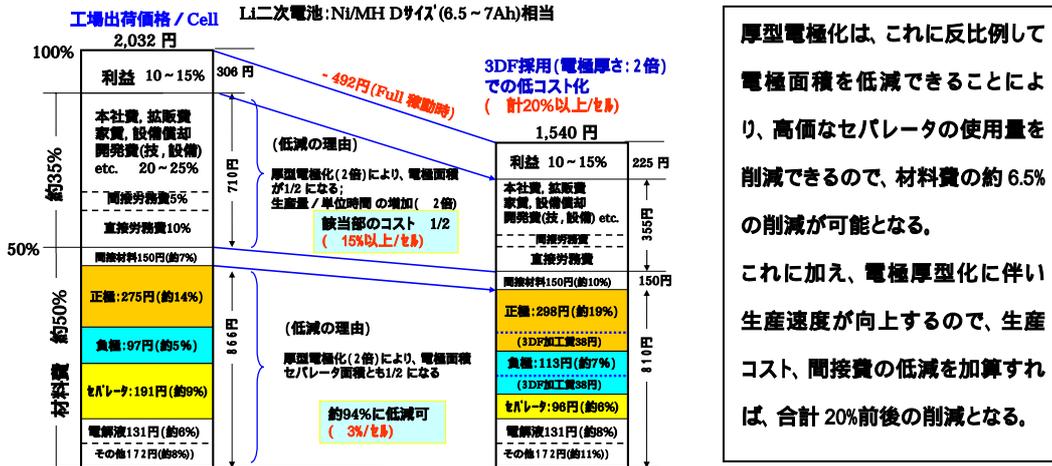


図1 立体化基板適用による電池コスト低減効果

1 - 2 研究目的及び目標

1 - 1 項を踏まえて高度化目標を次のように設定した。

イ. 複雑3次元形状等を創成する金型及び成形技術の構築

1-2-1)リチウムイオン電池(LIB)の電極の厚型化

前述のとおり、リチウムイオン電池を低価格化する方策として、電極の厚型化によって材料コスト、生産コスト、管理費などの削減が可能であると述べた。

しかし、現状の超薄型の基板(正極用Al箔; 20 μm 程度、負極用Cu箔; 10 μm 程度)を使用して電極を厚型化しようとする、次のような不具合が生じる。

電極活物質の層が剥がれやすくなり、電池寿命など信頼性が低下する。

電極表面の活物質と基板との距離が長くなり、電子伝導性の低下により電池の内部抵抗が上がり、大電流放電特性が低下する。

これらの欠点を是正しながら電極の厚型化を実現するには、**電極基板を立体化**するしか方法がない。

「図2」に立体化基板(ここでは3DFと称す)および3DFを使用した厚型電極の模式図並びに、その特徴を従来の薄型電極と比較して示した。

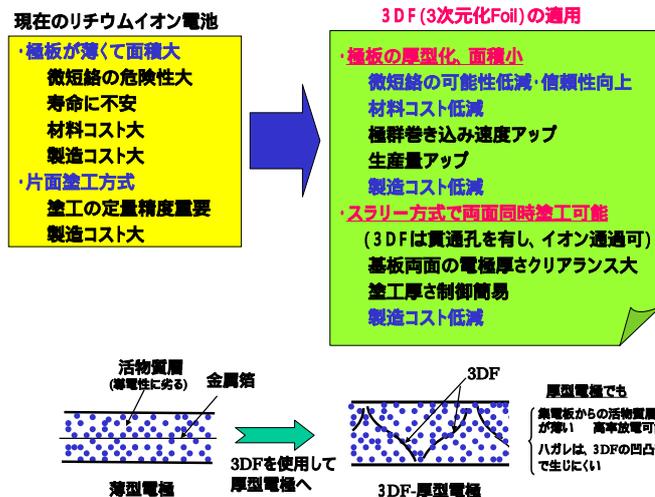


図2 立体化基板を使用した場合の特徴と長所

### 1-2-2)高度化目標

少なくとも従来の2倍以上の厚さの電極製作を可能にする立体化基板加工技術をロール法により確立して立体化電極基板を開発し、リチウムイオン電池の材料コスト削減(並びに間接費を含む電池トータルコスト削減)に貢献する。

## 1 - 3 研究開発の実施方法及び技術目標

### 1-3-1)基板立体化既存技術

前項の目標に関し、金属箔の立体化技術は平成15年度、16年度の近畿経済産業局地域新生コンソーシアム事業において、次世代型ニッケル水素電池用に開発した。

この技術をリチウムイオン電池用のAl箔、Ni箔に水平展開し適用検討を実施してきたが(「図3」参照)、次のような課題が顕在化あるいは潜在していることが分かった。

#### 【課題】

立体化加工時に、AlやCuの微粉末が発生。リチウム二次電池では、短絡や微短絡の原因となり、焼損事故につながる可能性がある。

既存の立体化技術では、ロールによる微孔形成と凹凸加工を同時に行なうため、立体化基板の表裏に富士山形状の有孔突起(「図3」中央)があり、負極でのLiデンドライト形成などによる微短絡の原因となる。

軟質のAlやCu金属箔を使用した場合、生産ラインでの強度不足が懸念される。

#### 【課題解決法】

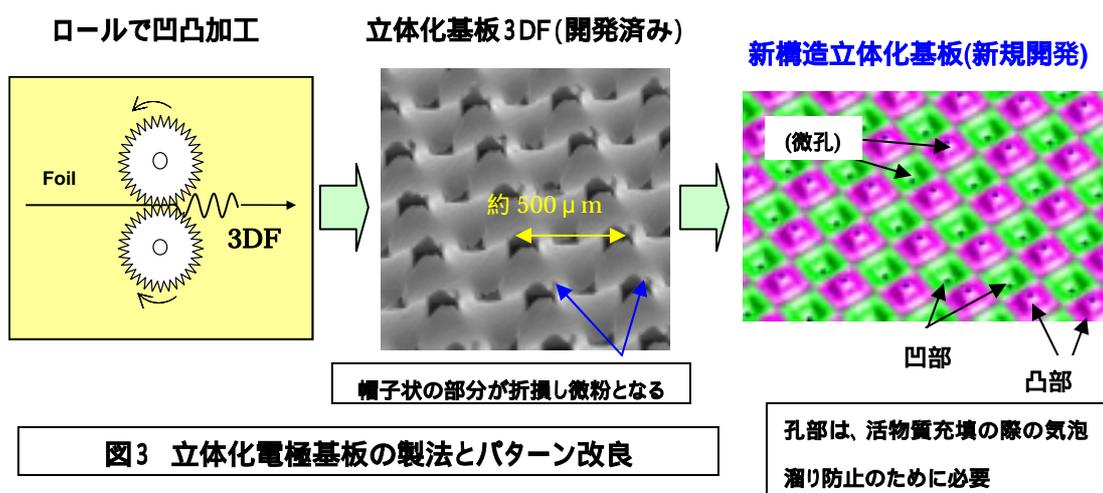
機械加工では完全解決ができない課題を解決する方法として、金属箔に予めエッチング処理で、有孔部を設ける。

富士山形状の突起に変えて、上面に微孔を有する半球状または半球に近い形状

(円錐台あるいは角錐台状)の突起を有する新パターン(「図3」右に例示)を開発。強度付与には、凹凸の形状・寸法・ピッチや微孔径をパラメータとして設計する。バリ除去の補完対策として必要に応じ、立体化加工後の基板のエッチング処理による除去や、表面へのカーボン塗着による被覆の効果を確認する。

**【新たに必要とされる技術】**

- ・ 微細な半球状または半球に近い形状の凹凸形成のロール表面の加工技術。
- ・ 予め微孔(100 μm 以下)を形成させるレーザ加工、放電加工やエッチング技術。



1-3-2)技術開発の方向性

金型技術における高度化目標の達成に資する特定研究開発等の実施方法(高度化の方向性)は次のように設定し、3項目のサブテーマを実施することとした。

(1)高度化・高付加価値化に対応した技術開発の方向性

金型技術の高度化に資する技術の開発

ア.高精度・微細形成のための金型技術

**<サブテーマ1> 基板設計及び加工方法の検討**

従来のリチウムイオン電池(LIB)と同等以上の機能、性能を持たせるために、立体化基板の設計(凹凸形状・寸法、凹凸ピッチ、開孔径)を行なうとともに、穿孔金属箔の開発およびエンドミル工法によるロール加工方法の検討を行ない、ラボ用ロールを製作する。

**<サブテーマ2> 実用ロールの設計・製作**

<サブテーマ1>の検討結果を踏まえ、基板設計、ロール設計の見直しを行って、実用に適する加工ロール(実用ロール)を設計・製作する。ただし本年度目標は設計までとする。

**<サブテーマ3> 立体化基板の評価**

1)物性(物理的)評価

検討段階で試作したAlおよびCuの立体化基板の形状観察、金属微粉有無の確認を3次元観察可能なマイクロスコップで確認する。また、引っ張り強度測定も実施する。

## 2) 電池による検証

本立体化基板使用の厚型電極を用いたラミネートパック型のリチウムイオン電池を試作し次の特性を比較して、本電池が優位性を示すことを実証する。

出力特性(大電流放電特性)

信頼性(自己放電特性およびサイクル寿命特性)

ただし本年度目標は出力特性の確認までとする。

## 3) 後処理方法の検討

本研究開発にて試作した立体化基板に金属微粉発生の可能性のある場合、補完的なテーマとして、微粉発生源(バリ)を除去するための後処理方法(カーボン塗布やエッチング処理)を検討する。

## 1-3-3) 技術目標及び達成度

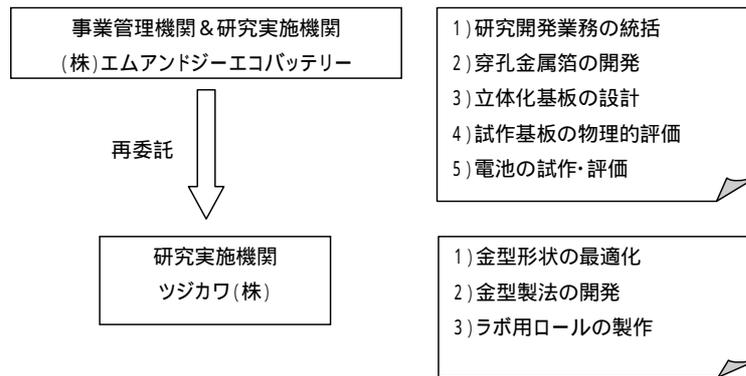
前項の実施内容に基づき「表2」に掲げる技術目標を設定した。また年度末目標に対する達成度も併せて記載した。

**表2 技術目標および年度末到達度**

No.	項目	従来	最終目標	2013年2月末目標	2013年2月末到達レベル
	基板の形状	二次元	三次元立体化	同左	達成
	基板の構造	Al,Cu箔	突起部上面に微孔を有する半球状または半球に近い形状(円錐台または角錐台状)の凹凸立体化構造	同左	達成 円弧状突起を有する凹凸立体化構造。また微孔位置は突起上面に限定されなくても電池の初期特性に差は見られず問題はなかった。
	基板の厚さ	Al:20 μm Cu:10 μm	Al,Cuともに300 μm以上	同左	未達 Al:190 μm Cu:115 μm
	基板と活物質粒子との距離	約50 μm	200 μm以下	同左	達成 Max: 約120 μm
	引っ張り強度	Al:189N/mm <sup>2</sup> Cu:364N/mm <sup>2</sup>	母材箔の70%以上	同左	未達 Al:84N/mm <sup>2</sup> (45%) Cu:240N/mm <sup>2</sup> (54%)
	残留金属粉	定量データなし	顕微鏡観察で1%以下	同左	達成 三次元顕微鏡観察で残留微粉存在なしを確認。
	ラボ用ロールの設計・製作	-----	有効幅50mm以上のラボロール製作	同左	達成 有効幅50mm、直径80mmのロール1対製作。
	実用ロールの設計・製作	-----	有効幅330mm以上の実用ロール製作	設計完了	未達 今後の検討課題を示した。
	大電流放電特性	-----	従来の2倍厚電極仕様電池にて従来と同等以上	5C放電で従来と同等以上	未達 3C放電まで実施。
	自己放電特性	-----	同上電池で60、4週間放置で従来と同等以上	今後の評価	-----
	サイクル寿命特性	-----	同じく45、1C/1C充放電で従来と同等以上	今後の評価	-----

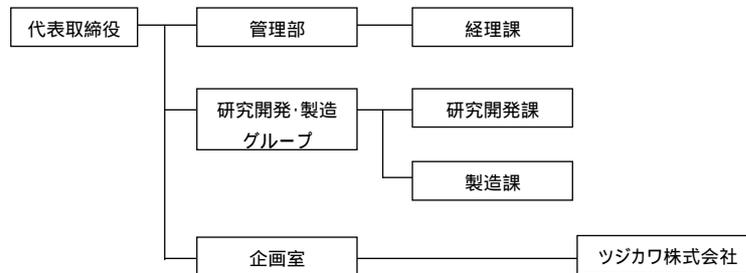
## 1 - 4 研究体制

下記のとおり、当社(株式会社エムアンドジーエコバッテリー)が事業管理機関となり、ツジカワ株式会社に研究開発業務の一部を再委託する。

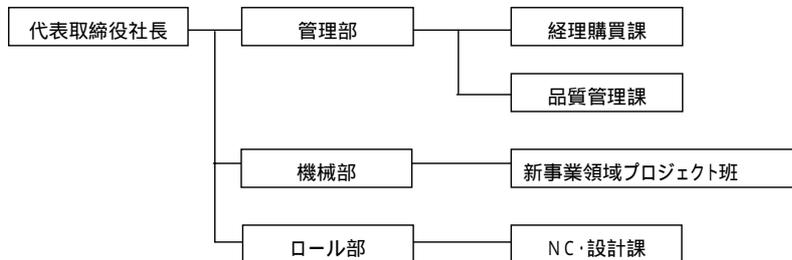


各研究実施機関の本研究開発に従事する組織及び研究者は以下のとおりである。

< 株式会社エムアンドジーエコバッテリー >



< ツジカワ株式会社 >



< 研究者氏名 >

(株)エムアンドジーエコバッテリー		ツジカワ(株)	
松本 功	代表取締役	和田 晃	新事業領域プロジェクト班
桑名 宏二	企画室 顧問	森山 英樹	ロール部 部長
堀 秀雄	企画室 室長	久永 兵衛	NC・設計課 課長
周 華	研究開発課 課長	寺邊 隆士	NC・設計課 職長
松本 佳親	製造課 顧問	仁田尾 勇治	NC・設計課 担当
山本 武史	製造課 主任	山田 隆司郎	NC・設計課 担当
川村 一矢	研究開発課 主任	米澤 保典	品質管理課 参事
		敖 宏都	NC・設計課 担当

また、次表に示す方々にご指導、ご助言をお願いする。

氏名	所属	備考
北嶋 弘一	関西大学システム理工学部 機械工学科 特任教授	基板設計、ロール設計に関し、特に材料力学、バリ除去に関する指導
松岡 良幸	株式会社松岡機械製作所 代表取締役	ロール設計・製作に関し、特にロールの製作に関する助言
佐藤 史郎	住友軽金属工業株式会社 名誉会長	基板設計・製作に関し、特にAl、Cu箔の材料物性に関する助言
雨堤 徹	Amaz 技術コンサルティング 合同会社 代表 (元三洋電機株式会社 モバイルエナジーカンパニー 総括技術部長)	立体化基板の電池による評価に関し、特にLi二次電池に関する助言

## 1 - 5 成果概要

### 1-5-1) <サブテーマ1> 基板設計及び加工方法の検討

#### 1-5-1-1) 基板設計

立体化基板の基本的な設計パラメータは、「図4」に示した突起形状、突起間ピッチ(2a)、突起高さ(h)、突起部底面積(S)、開口径である。それぞれのパラメータの実際に得られた成果は次のとおりである。

##### 突起形状

半球に近い円弧状を得、所期目標をクリアした。

##### 突起間ピッチ(2a)

ラボ用ロールのピッチは0.75mmとした。ただし電極評価(電池試作・評価)用としてはピッチ1mmの平金型も製作した。

##### 突起高さ(h)

突起高さは300μm以上を目標としたが、破断しないで凹凸加工できる限界は、Al基板で180~190μm、Cu基板で115~125μmであった。

##### 突起部底面積(S)または底面直径

底面積または底面直径は小さい方が望ましいが、実際には目標ピッチ(0.75mm)を考慮し、またエンドミル刃径(大きいほうが加工速度大きくなるので望ましい)の関係から、直径0.22mmを主体に検討した。

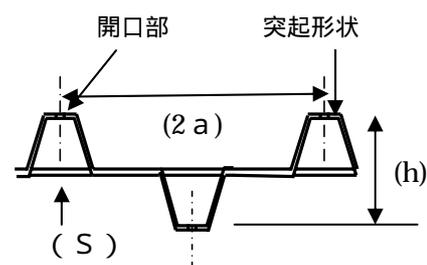


図4 立体化基板の設計パラメータ

開口径 (1-5-1-2)項に記載する)

#### 1-5-1-2)穿孔金属箔の開発

エッチングで Al 箔、Cu 箔を 0,375mm ピッチで穿孔試作させた結果、Cu 箔は真円に近い直径 30  $\mu\text{m}$  程度の穿孔を実現できた。しかし Al 箔は反応制御が困難なことにより4回試作を行った結果、最終的に得られた孔径は 27 ~ 66  $\mu\text{m}$  とバラツキが大きく、孔形状も真円にはならず孔内側がギザギザ状となり、今後課題を残した。

#### 1-5-1-3)金型製法の開発

本研究開発でねらいとする立体化基板は、凹凸ピッチ、突起寸法が全て 1mm 以下であるため、一般的な大径エンドミル加工とは異なる超微細加工技術が要求される。これに低コスト化要求が加わるため、更に技術の高度化が必要である。これらの要求に対応するため一般的なマシニングセンター(スピンドル回転数 40,000rpm 以下)に代わる高速スピンドル(回転数 150,000rpm)の適用を検討した。

#### 1-5-1-4)金型形状の最適化

16パターンを分割彫刻した小型金型による突起形状・寸法等の検討から始めた。突起形状は角柱、円柱(上面は何れも平面)および半球状の検討を行い、半球状が金属箔の破断抑制の点で適していることが分かった。金型試作3回を経て、電池試作用の立体化基板の仕様を決定した。

#### 1-5-1-5)ラボ用ロールの設計・製作

前項までの検討結果により基本仕様を決め、ラボ用ロールを設計・製作した。

#### 1-5-2) <サブテーマ2> 実用ロールの設計・製作

進捗遅れのため課題抽出のみとなった。加工時間短縮方策として、自動工具交換対応のエアータービンスピンドルへの変更および分割ロール方式の有効性を考察した。

#### 1-5-3) <サブテーマ3> 立体化基板の評価

##### 1-5-3-1)物理的評価

##### 1. 外観

本研究開発の大きなねらいは金属微粉発生の無い立体化基板を実現することである。そこで平金型で試作の都度、立体化基板サンプルをマイクロスコープで観察した。

その結果、本研究開発で試作した立体化基板は表面に金属微粉の脱落は観察されなかった。

これにより検討した立体化基板形状、製作手順に間違いがないことを立証した。

### 1-5-3-2)電池の試作・評価

本研究開発で得られた立体化基板を使用して従来電池の2倍厚の極板を試作し、正極2枚 / 負極3枚からなるラミネートパックの角型電池を試作・評価した。

テストセルは従来仕様のブランクセル(正極4枚 / 負極5枚)に比して放電容量、放電電圧ともに劣り、目標を達成し得なかった。

### 1-5-3-3)後処理方法の検討

立体化 AI 基板で開口部に見られたギザギザのバリの処理方法を検討し、アルカリ活性下での超音波処理で効果があることが分かった。

## 1 - 6 当該研究開発の連絡窓口

株式会社エムアンドジーエコバッテリー

管理部次長 臼井敏行

TEL:06 - 6976 - 5805

FAX:06 - 6976 - 5809

E-mail:t.usui@mg-ebi.co.jp

## 第2章 本論

### 2 - 1 立体化基板の設計および穿孔金属箔の開発

#### 2-1-1)立体化基板加工の基本的な考え方

平成15年度および16年度の地域新生コンソーシアム事業(近畿経済産業局)において、ニッケル水素電池用の Ni 製立体化基板の開発を行い、その技術を水平展開してリチウム二次電池用の Al および Cu 製の立体化基板の開発を進めてきた。その製造フローは「図5」に示すとおりである。また、この立体化加工の工程で出てくる Cu 製基板の外観を「図6」に示す。

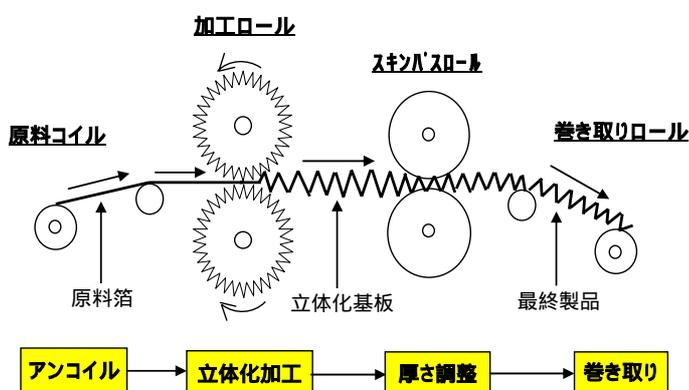


図5 立体化基板製造工程

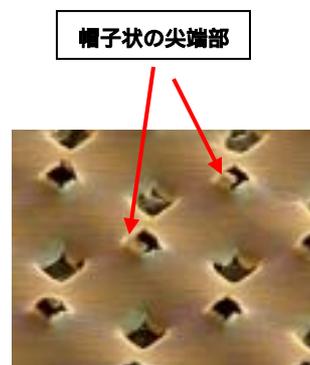


図6 従来立体化基板(Cu)の外観

「図6」の立体化基板は、ロールで加工するため帽子状の尖端部が残り、これがスキンスロールを通した際に(あるいは顧客で電極物質塗工工程でロールを通過する際に)脱落し、表面に金属微粉として残留する可能性がある。これは電池短絡や微短絡の原因となりうるので、電池メーカー等で受け入れてもらうことができない(実際に、これまでも問題となったことがあった)。

もうひとつの問題は、凹凸加工と穿孔を同時に行なうため垂直方向に鋭角的な突起が形成されることである。垂直方向に突起があると電流集中が起こりやすいと考えられ、特に負極において充電時にリチウムデンドライト(金属リチウムの樹枝状結晶成長)生成の恐れがある。リチウムイオン電池を含むリチウム二次電池は、使用しているセパレータが非常に薄いため、セパレータ貫通による電池の短絡あるいは微短絡の原因となりうる。

これらの問題をクリアするため新規構造として考案したのが「図7」に模式的に示した本開発の立体化構造である。

この構造は突起上面(頂部)が滑らかな半球状とし、その頂点に微孔を設けた凹凸構造体である。

この構造を実現するためには、予め微孔形成(穿孔)した金属箔を凹凸加工するのが適した方法であると考えられる。

予め穿孔する方法は、機械的な方法では切断バリ発生の問題があり、それを避けるため化学的な方法としてケミカルエッチング(電解加工含む)を試みることにした。

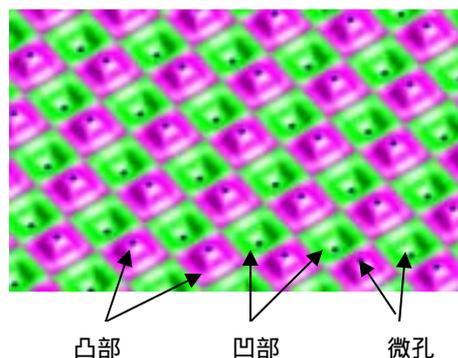


図7 新構造の立体化基板

### 2-1-2)位置合わせ技術

当社の従来 of 立体化加工方式は凹凸加工と穿孔が同時であったが、本研究開発の立体化基板は穿孔 凹凸加工という2段方式で加工することになる。

そこで課題となるのが開孔位置と凹凸加工位置の位置合わせの技術である。

この課題に関して株式会社松岡機械製作所松岡会長やその他関係者のご意見を伺ったところ、半導体の領域で超微細化工の技術はバッチ生産においてかなり高度に確立されているようであるが、これを連続で流れるものに適用した事例は見られない。また設計上は開孔位置が非常な精度で定められても、実際にアウトプットされる金属箔は材質の違い(AIとCu)や厚さの違いにより開孔位置のバラツキは異なる。さらに凹凸加工においても伸び率が異なる。

従って、実験レベルでは可能であっても、これを連続生産技術として確立するには多大な時間を要するし、前述の問題を考慮した場合にはコスト的に成り立つものでは

ない。当初予期していなかった(簡単に考えていた)こともあり、非常に困難な課題であるため、本研究開発では今後の課題とした。

しかし連続量産時のバラツキを想定して、開孔と凹凸の位置関係についてラボレベルの検討は実施した。

### 2-1-3)ケミカルエッチングによる Al 箔および Cu 箔の穿孔試作

ケミカルエッチングによる金属箔穿孔を実施できる業者としてウィンドウタッチ社を選定し、Al 箔については4回、Cu 箔については2回の試作により要求仕様に近い穿孔箔を得ることができた。要求仕様と最終試作品の品質は次のとおり。

項目	要求仕様	Al 箔	Cu 箔
開孔ピッチ	375 $\mu$ m	390-395	385-390
開孔径 Al 箔	50 $\mu$ m	27-66 バラツキ大	-----
開孔径 Cu 箔	30 $\mu$ m	-----	26.53 バラツキ小
備考	-----	真円には程 遠くキザキザ あり	真円度高く 外観良好

Al および Cu の最終穿孔箔の外観を、それぞれ「図7」、「図8」に示す。

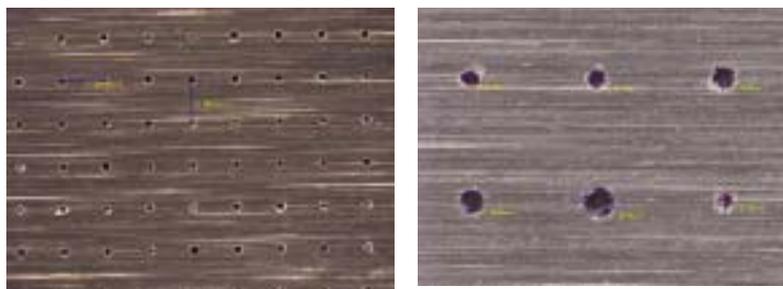


図7 第3回穿孔試作(Al;ケミカルエッチング)

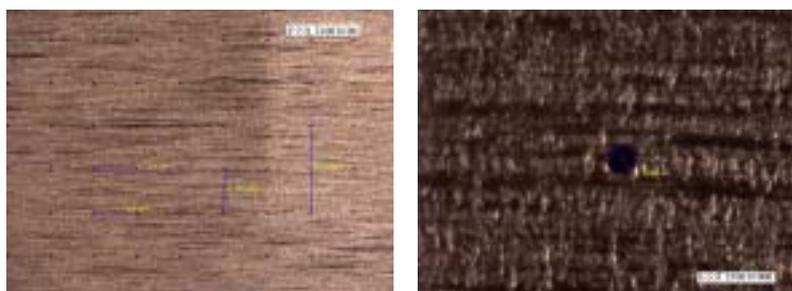


図8 第4回穿孔試作(Cu;ケミカルエッチング)

孔径に関しては、電極基板に活物質を含む電極合剤を塗工した際、電極合剤を開孔部を通して表裏間接触させなければならない。

従って、平均活物質粒径(正極 = 8.4 μm、負極 = 20 μm)より 10 ~ 20 μm 以上大きいことが望ましい。

「図13」は、孔径と活物質粒径に近い負極の断面写真である。孔径 35 μm の第1回試作 Cu 箔を使用しているが、負極活物質が開孔部に充填されていることが分かる。これにより孔径に関しては負極の場合 30 μm 前後で問題ないと判断できる。

正極は活物質粒子が細かく、孔径の大きい穿孔箔使用に何の問題もない。



図9 穿孔 Cu 箔の塗工断面

## 2 - 2 金型製法の開発および金型形状の最適化

### 2-2-1)金型製法の技術的高度性

凹凸加工対象である穿孔箔は 0.375mm ピッチで穿孔加工されている。つまり金型製作において、1つの凸部は 0.375mm × 0.375mm × 高さ 0.35mm (立体化基板の高さ目標: 0.3mm 以上) の大きさの範囲で設計する必要がある(「図10」参照)。

このレベルの大きさのエンドミル切削加工は、微細加工と呼ばれ、一般的なエンドミル切削加工とは異なる加工ノウハウが必要とされる。

切削条件の重要なパラメータのひとつは切削速度である。“コーティング超硬”の切削速度範囲は  $V_c = 40 \sim 80$  [m/min] とされており、切削速度から、スピンドル回転数を計算することができ、次式のような関係がある。

$$n = (1000 \times V_c) / (\pi \times D_c) \text{ [min-1]}$$

$V_c$ : 切削速度 [m/min]

$D_c$ : エンドミル外径 [mm]

この範囲における回転数を、エンドミル外径 0.3 [mm] で計算すると、回転数  $n$  [min-1] は、42,000 ~ 85,000 [min-1] となる。また、ボールエンドミルは、工具経路に依存して実際の切削点は変化する。必ず最外径より内側で切削することを考えると、より回転数を大きくする必要はある。

ツジカワ所有のマシニングセンターの主軸スピンドルの最高回転数は、40,000 [min-1] であり、最適回転数より低い回転数でしか加工できないことになる。上市されているマシニングセンターも 40,000 [min-1] 以下が、圧倒的に多い。十分高速に回るスピンドルを入手しても、エンドミルメーカーのカタログにおける切削条件データベースには、50,000 [min-1] を超える記載は少なく、ユーザーが独自に蓄積する必要がある。

用いる微細エンドミルの切れ刃形状も、エンドミル製作技術上の問題により、切削理論的

に計算された大径の工具とは、まったく相似形には形成できない。

以上、述べてきたように本開発における金型製法にはかなり高度な技術要素がある。

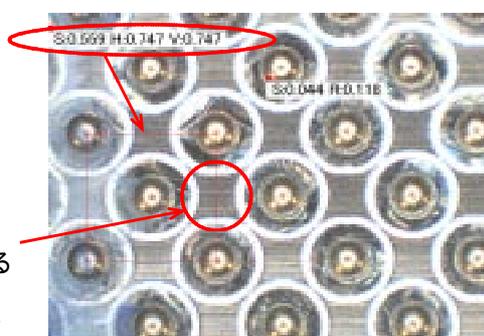
次に、量産金型の加工では、非常に大面積の加工領域を対象とし微細加工を施さなければならぬので、多大な加工時間がかかることが予想される。

よって、同時に” 微細加工ノウハウの開発”、” 加工高速化手法の開発”の2つのテーマに取り組む必要がある。

量産金型(実用ロール)は、凹凸形状部幅(柄幅)300mm以上としているので、ロール直径80mmとし、面積比で $0.375 \times 0.375$ mmの領域の数を計算すると、536,165個となり、仮に1ヵ所10 [sec] で加工完了したとしても、1489 [h] = 62[day] の加工時間となる。

低コスト化を考えると加工時間短縮が重要課題となり、本研究開発では高速スピンドルの適用を検討することとした。

この矩形が、  
高さ0.747[mm]  
巾 0.747[mm]  
であることを示す。



ここに、対向する  
金型の凸部が、  
入り込む。

図10 凹凸金型参考図

## 2-2-2)金型形状の最適化

### 2-2-2-1)突起形状(試作金型)設計

28×30 [mm] の平金型を16分割し(「図11」参照)、各エリアで異なる凸形状を形成し、箔の凹凸加工テストを行った。合計3回の試作(よって、 $16 \times 3 = 48$  種類の凸形状の検討を)実施した。これにより決定した2種類の形状を28×38 [mm] の平金型(「図12」参照)の全面に凸形状を形成し、箔の凹凸加工テストを行った。これらのテストサンプルは、電池性能を評価するためラミネートパック電池試作に用いられた。



図11 28×30 [mm] の16分割金型

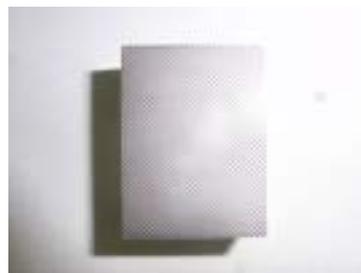


図12 28×38 [mm]金型

以下に検討した突起形状の概要を記す。

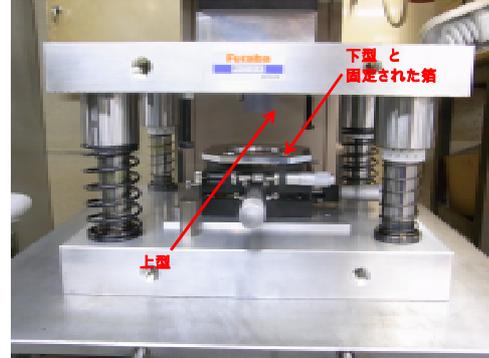
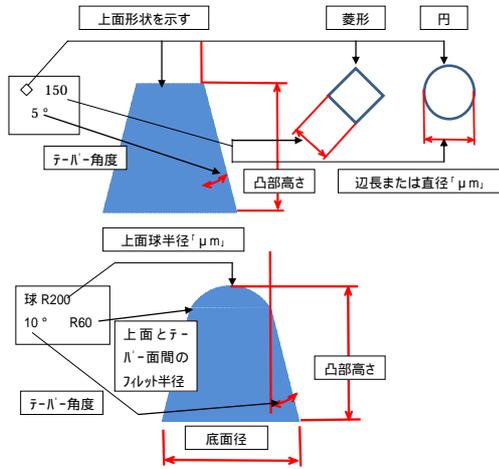
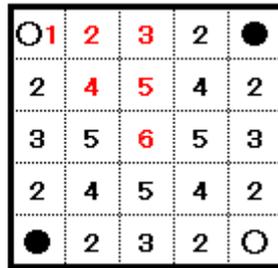
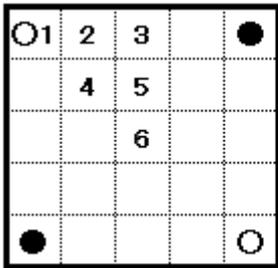


図13 凹凸加工用ダイセット

### 2-2-2-2)金属箔の凹凸加工用ダイセット

16分割金型形状を同時に凹凸加工できるダイセットを製作し(「図13」参照)、穿孔試作箔の凹凸加工実験を実施することとした。最終的な実用ロールでは”穿孔箔の孔位置”と”金型凸部”位置をオンラインで制御しながら位置合わせし、成形することは困難であると考えている。しかし、孔と突起の位置関係が凹凸加工にどのような影響を持つかを調査するために、顕微鏡を見ながら調整する位置合わせ機構を設けた。

位置合わせパターンは対称性から次の6種類とした。



○:金型凸部/ ●:金型凹部とし、その間隙を5等分する、箔の穿孔を25区画のどの位置に配置するかを考えた。箔の裏表と、対称性を考えると、6通りに帰着することができる。そこで試験片作成は、1,4,6または、より簡略化して、1,6の組合わせとした。

### 2-2-2-3)金属箔の凹凸加工試作結果

16分割金型による3回の試作実験結果を総合的に勘案して、評価電池用基板金型として28×38mmの平金型を次の2面(2種類)製作することとした。

a) 凸凸間ピッチ 750 /球 R240 /フィレット R80 /テーパ-片角 0° /底面径 220

b) 凸凸間ピッチ 1000 /球 R180 /フィレット R80 /テーパ-片角 10° /底面径 320

1000 μm ピッチの金型は、量産用ロールを意識して、開孔位置と凹凸位置をランダムにできるようにしたものである。

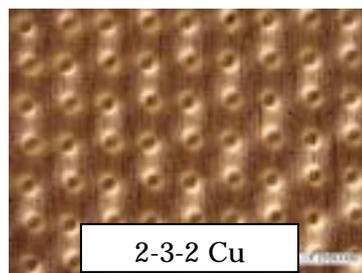
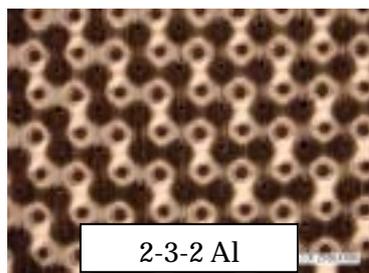
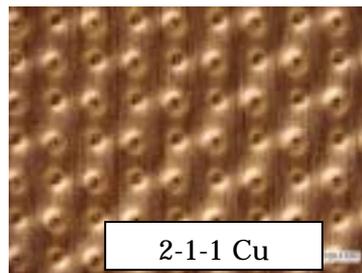
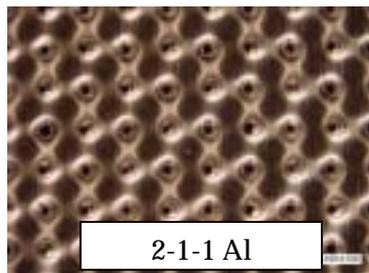
この2面の金型を用いて凹凸加工した立体化基板の試作結果概要を「表3」に示す。

表3 電池用基板試作結果概要

No.	箔材質	ピッチ $\mu\text{m}$	凹凸位置	寸評	厚さ $\mu\text{m}$	枚数	使用可否
1-1-1)	Cu	750	P1	薄め	90-110	17	
1-1-2)	Cu	750	P1	適切 + 破れあり	110-130	15	×
1-2-1)	Cu	750	P4	薄め	80-90	22	
1-2-2)	Cu	750	P4	厚め(破れ多い)	120-130	6	×
1-3-1)	Cu	750	P6	薄め	80-90	12	
1-3-2)	Cu	750	P6	適切	90-110	17	
1-3-3)	Cu	750	P6	厚め(破れ多い)	120-130	8	×
1-4-1)	Cu	1,000		適切	115-125	20	
1-4-2)	Cu	1,000		厚め(破れやや多い)	120-130	7	×
2-1-1)	Al	750	P1	適切	140-170	20	
2-1-2)	Al	750	P1	厚め(破れ多い)	190-210	4	×
2-2-1)	Al	750	P4	薄め	115-140	15	
2-2-2)	Al	750	P4	適切	140-150	5	
2-2-3)	Al	750	P4	厚め(破れ多い)	210-220	3	×
2-3-1)	Al	750	P6	薄め	115-130	4	
2-3-2)	Al	750	P6	適切	130-160	17	
2-3-3)	Al	750	P6	厚め(破れ多い)	210-220	2	×
2-4-1)	Al	1,000		適切	180-190	17	
2-4-2)	Al	1,000		厚め(破れ多い)	190-210	4	×

表中塗りつぶし表示したものを電池試作用として採用することとしたが、それらの外観写真を「図13」に示した。

採用した基板は、金型 a) で加工したものより 1000  $\mu\text{m}$  ピッチの b) で加工したものの方が厚くなる傾向があった。



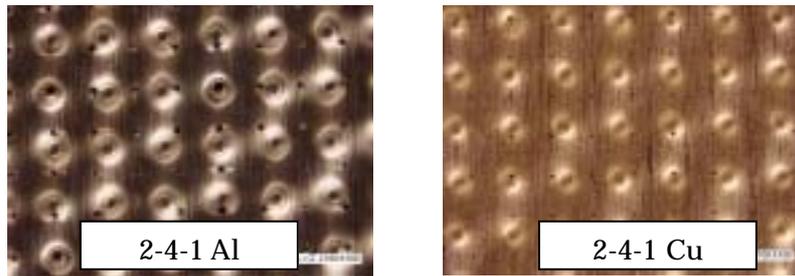


図13 電池用基板の外観

## 2 - 3 ラボ用ロールの設計・製作

### 2-3-1) ラボ用ロールの設計

平金型成形実験の結果より、ラボ用ロール(1対)の凸部形状仕様は、以下の通りとした。

- ・凸凸間ピッチ: 750  $\mu\text{m}$ 、
- ・球: R240  $\mu\text{m}$ 、
- ・フィレット: R80  $\mu\text{m}$
- ・柄幅: 50mm
- ・テーパ片角: 7°、
- ・底面径: 280  $\mu\text{m}$ 、
- ・ロール径: 79.975mm

### 2-3-2) ラボ用ロールの製作手順

ラボ用ロールの製作手順は、先ずマシニングセンター  $\mu\text{V1}$  (三菱重工業製) に、NC円テーブル MRM120R20 (北川鉄工所製) を搭載し、 $\mu\text{V1}$  のX軸方向と平行な回転軸周りに、ロール金型を回転可能な機器構成に改造しエンドミル切削加工を行った。

突起数 335 個で、円筒面1周= 360° なので、突起1個あたり 1.0746° となる。突起形状の根本のテーパ片角 7° を考慮し、突起 11[ヶ] = 11.821° の角度巾を1加工単位とし、31 回行うことにより、円筒面全周に、突起加工を行う加工工程とした。

製作したロール(上ロール)の完成写真および突起加工部写真を、それぞれ「図14」、「図15」に示す。



図14 上ロール完成写真

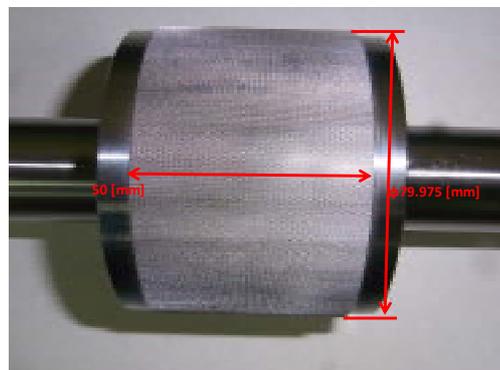


図15 ロールの突起加工部

今回のエンドミル加工時間は、ロール1本あたり、120 [h]であった。加工時間は、実作業実績時間であり、既存の”40,000rpm + 自動工具交換”加工と新たに導入した ”150,000rpm + 手動工具交換”加工 が、混在した実績時間である。

すべて ”150,000rpm + 手動工具交換”加工で行えば、さらなる加工時間の短縮が期待でき、95 [h]程度になると考えられる。

類似のラボロール加工を行った”2011 年度 NEDO 事業”成果との比較表を「表4」に示す。突起形状に相違はあるが、同様規模のロール試作において、今回導入した高速スピンドルの使用が加工時間短縮に効果のあったことが明確である。

**表4 ロール加工時間比較**

検討ステージ	ラボロール仕様	柄面積 (加工面積) [cm <sup>2</sup> ]	加工機仕様	加工時間 [h]	面積当たりの 加工時間 [h/cm <sup>2</sup> ]
サボイン事業(実績)	外径 79.975 [mm] 凸ピッチ 0.75 [mm] 柄幅 50 [mm] 穿孔切れ刃なし	125.62	μV1(三菱重工製) 主軸最高回転数 40000 [rpm] 自動交換 高速スピンドル 150000 [rpm] 手動交換	120	0.96
サボイン事業(試算)	#	125.62	μV1(三菱重工製) 高速スピンドル 150000 [rpm] 手動交換	95	0.76
2011 NEDO事業	外径 80 [mm] 凸ピッチ 1 [mm] 柄幅 42 [mm] 穿孔切れ刃あり	105.56	V56(牧野フライス製) 主軸最高回転数 20000 [rpm] 自動交換	290	2.75

### 2-3-3)ラボ用ロールで試作した基板の評価

完成したラボロールを既存加工設備に組み付け、調整後、Al 箔および Cu 箔の試作を行った。その結果概要を「表5」に示す。

塗りつぶし部分は破断無く加工が可能であった最大厚さであり、 はAlの、 はCuの破断した最小厚さを示している。 良好に加工できた Al 箔および Cu 箔の立体化基板写真を、それぞれ「図16」および「図17」に示す。

**表5 ラボロールによる試作結果概要**

	対象	厚み(μm)	強度(N/mm <sup>2</sup> )	比率(%)
Al	元材	20	188	100
	穿孔加工	20	142	76
	穿孔+凹凸加工	140~150	84	45
		160	60	32
Cu	元材	10	448	100
	穿孔加工	10	404	90
	穿孔+凹凸加工	90~100	240	54
		110~	180	40

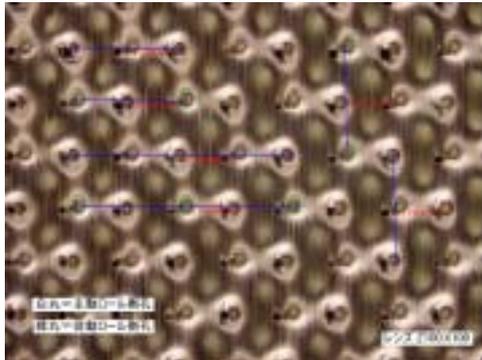


図16 ラボ用ロール作製 Al 立体化基板

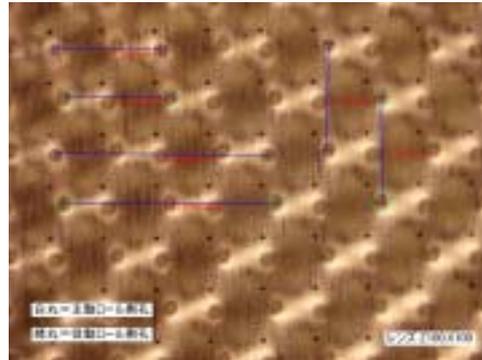


図17 ラボ用ロール作製 Cu 立体化基板

加工厚さの目標は 300  $\mu\text{m}$  であったが、Al 箔、Cu 箔ともに未達となった。従来電池の極板(厚さ 100  $\mu\text{m}$  前後)の 2 倍厚さの極板での電池性能実証を目標としているが、その目的のためには、立体化基板の厚さは最低 150  $\mu\text{m}$  が必要だと考えており、Al は十分使用できるが、Cu は厚さが不足していると判断している。

また引っ張り強度も母材の 70% を目標としたが、これも達成できなかった。Cu 箔は母材強度自体が大きいので問題ないと見られるが、Al 立体化基板は最低でも今回測定値の 1.5 倍程度にならないと、電池製作工程(特に電極合剤塗工工程)において破れが発生する恐れがある。

これらの問題解決には、立体化基板設計パラメータ(突起形状、寸法、ピッチ)および材料物性(厚さ増大、高硬度化)の両面から再検討が必要だと考えられる。

## 2 - 4 実用ロールの製法検討および設計

ラボ用ロールの検討に多大の時間を要したため、今後の課題抽出に留まった。

ラボ用ロールは、外径 79.975[mm] / 有効柄幅 50[mm] で、1 本あたり 95[h] で加工完了する可能性があることを 2-3-2) 項で述べた。

実用ロール仕様を 外径 79.975[mm] / 有効柄幅 300[mm] と仮定すると、有効柄幅を比例計算することにより、加工時間は、 $95 \times 6 = 570[\text{h}] = 23.75[\text{day}]$  24[day] と計算することができる。

今回ラボロールの加工に使用したエアーターピンスピンドル"HTS1501-S"は、カタログにラインナップされた(オーダー・メイドではないという意)高速スピンドルでは、最も最高回転数が高かった(150,000[rpm])。

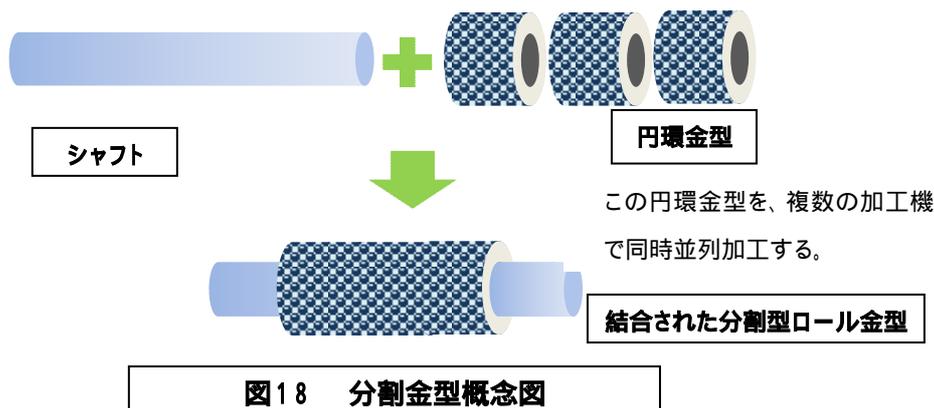
本性能が、本機を選択理由であるが、"自動工具交換"に対応していないので、作業者が工具を交換することになるので、"工期"は工具交換時間を含むことになり、必ず 24[day] 以上となる。

2012年11月に大昭和精機から発表された"エアーターピンスピンドル RBX12"は、最高

回転数 120,000[rpm] で“自動工具交換”に対応している。この機種を導入すれば連続運転が可能となり”工期 24[day]”を達成することができると考える。

もう一つの”工期”の短縮手段は、有効柄幅 300[mm] の部分を、複数個に分割し同時並列加工する方法である。その概念図を「図18」に示す。

隣り合う円環部金型との接合精度、シャフトと円環金型を取り付けたときの円環金型の芯振れ精度等の解決すべき技術課題が多いが、今後取り組んでいきたい。



## 2 - 5 電池の試作・評価

### 2-5-1)評価電池用立体化基板の仕様

2-2-2-2)項で凹凸加工試作を行った結果、電池用として採用した立体化基板は「表6」のとおりである。

**表6 評価電池用立体化基板の仕様**

	記号	開孔ピッチ	凸凸間ピッチ	凹凸位置	厚さ
正極用 Al	P-1	375 μm	750 μm	P1	90-110 μm
	P-2		750 μm	P6	90-110 μm
	P-3		1,000 μm	ランダム	115-125 μm
負極用 Cu	N-1	375 μm	750 μm	P1	140-170 μm
	N-2		750 μm	P6	130-160 μm
	N-3		1,000 μm	ランダム	180-190 μm

### 2-5-2)電池試作仕様

試作する電池は「表7」に示すラミネートパック型の小容量電池とした。完成写真(一例)を「図19」に示す。同時に電極厚さ 0.1mm の従来電極使用の電池(+4 / 5 - 枚)を試作し、ブランクとした。

**表7 試作電池の主要仕様**

テストセルNo.		T-1	T-2	T-3
電池容量	設計容量	114 mAh		
極板枚数	+ / -	2 / 3		
電池形状		角型ラミネートパック		
正極	使用基板	P-1	P-2	P-3
	電極厚さ	0.19 mm		
	電極寸法	W26-L35.5 mm		
	活物質	Li(Co,Ni,Mn)O <sub>2</sub>		
負極	使用基板	N-1	N-2	N-3
	電極厚さ	0.18 mm		
	電極寸法	W28-L37 mm		
	活物質	グラファイト		
電解液		LiPF <sub>6</sub> (EC/DMC/DEC)		
セパレータ		不織布系 (t35 μm)		

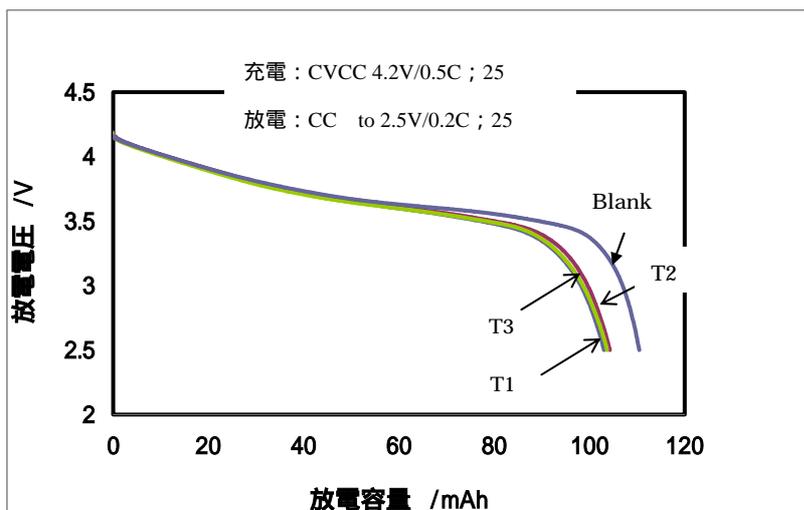


**図19 試作電池の外観**

### 2-5-3)放電特性

標準的な放電特性として、何れも25℃で0.2C、1C、3Cの放電を実施した。それぞれの放電曲線を「図20」、「図21」および「図22」に示す。5C放電も当初予定していたが、3Cまでの放電でブランクセルとの特性差が開く一方であったので中止した。なお、充電は何れも4.2V(制限電流0.5C)の定電圧で行なった。

テストセルは何れも低率の0.2C放電では大きな差ではなかったが、放電電流が大きくなるに従ってブランクセルより放電電圧、放電容量とも劣る結果となった。テストセルはブランクセルの1/2の枚数の極板で構成されているため、極板1枚あたりの放電電流密度がテストセル極板の2倍になったことが大きな原因である。2倍厚さの極板で従来の極板と同等性能を出すためには極板1枚あたりのインピーダンスが従来極板の1/2まで低減させなければならない。



**図20 0.2C 放電特性**

今回の放電特性を見る限りでは、テストセルの1C放電特性とブランクセルの3C放電特性が近いことからテストセル極板1枚あたりのインピーダンスは、従来極板の1.5倍程度と推定される。その原因は、立体化基板の立体性が不十分で活物質との距離がまだ大きいことだと考えられ、その改善には加工厚さを大きく、突起密度を多くする必要があり、今後の大きな課題であろう。

しかし、テストセル間の特性差はほとんどなく、開孔位置が必ずしも突起の頂部にある必要がないことを示唆するものであり、開口部と突起の位置合わせ技術という難題から開放されたのは大きな技術成果だと考えられる。

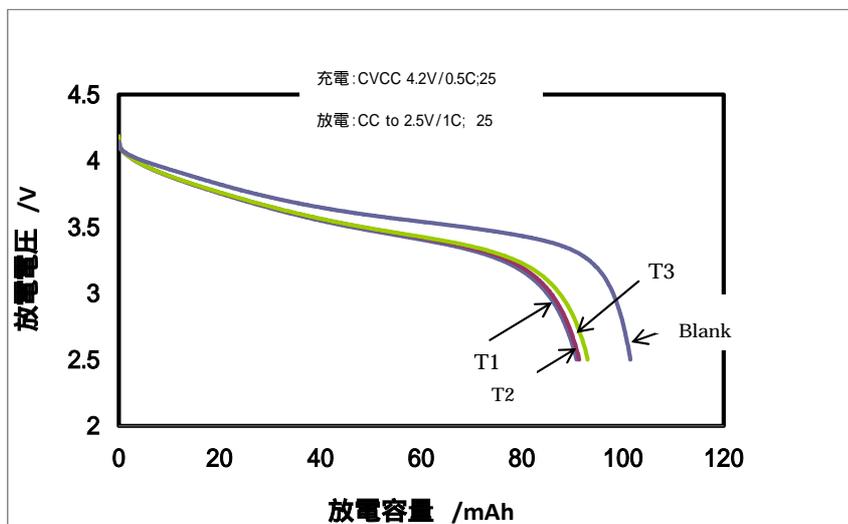


図21 1C放電特性

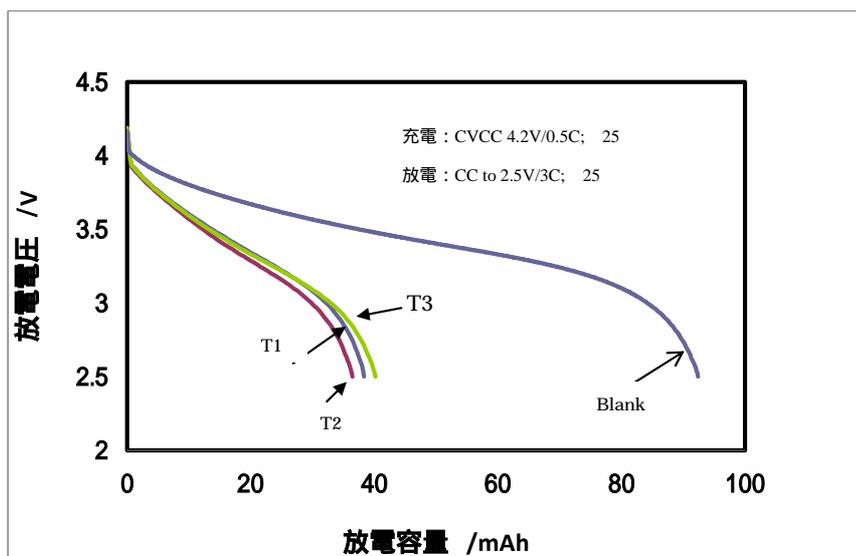


図22 3C放電特性

## 2 - 6 後処理方法の検討

本研究開発の AI 立体化基板は開口部内側にバリ状のギザギザができるので、これを除去する方法を友電舎に相談したところ、AI は通常のエッチングでは反応速度が速くて制御が困難(これは AI 箔の穿孔試作の際の情報と同一)で、バリを溶解すると同時に基材自体も溶解する結果になるとの見解であった。

そこで、エッチングに代わる方法として希アルカリ中での超音波処理を試みてもらった。「図 2 3」は 5 分間処理前後の AI 立体化基板の外観比較を示す。

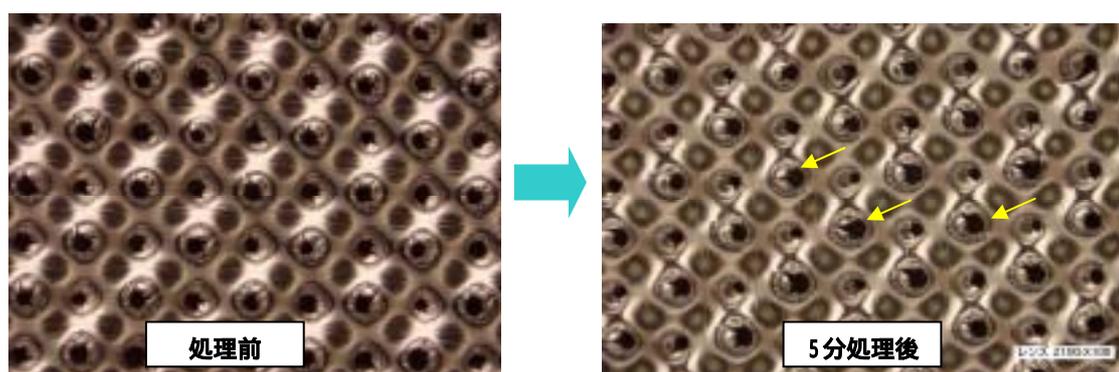


図 2 3 AI 基板の希アルカリ超音波処理効果

超音波処理後の AI 基板では、図中矢印の箇所等で孔の周縁部のギザギザが取れて、孔径の拡大が観察され、この処理法は有効な方法だと推察される。

ただ、大バッチや連続処理に対応できる業者は現在はなく、今後の開発課題である。

## 第 3 章 全体総括

### 3 - 1 研究開発成果

本研究開発期間(平成 2 4 年 3 月 ~ 平成 2 5 年 2 月)で得られた成果は以下のとおりである。

立体化基板製法の妥当性

**2 段階工法(金属箔のエッチングによる穿孔 凹凸加工)が金属微粉を発生させないという目標達成に適したものであることを実証した。**

突起形状の決定

**立体化基板の突起形状は、半球状の頂部が最適であることを実証した。**

開孔位置と突起位置の位置決め不要の実証

**開口部が必ずしも突起上部の中心に位置しなくても問題ないことを実証した。**

ラボ用ロールの完成

**有効幅 50mm のラボ用ロールを目標どおり完成させた。**

### 3 - 2 研究開発後の課題

本研究開発において目標未達となり、今後更なる検討が必要な技術課題は以下のとおりである。

#### 1) 立体化基板の構造パラメータの見直し及び金属箔組成の検討

本研究開発では、加工厚さが目標 300  $\mu\text{m}$  に対して Al: max.190  $\mu\text{m}$ 、Cu: max. 125  $\mu\text{m}$  であった。その原因は素材の伸び率、引っ張り強度や加工硬化に基因するものだと考えられる。

その改善には立体化基板の突起構造パラメータ(突起の大きさ、ピッチ)の詳細な見直し、素材物性改良のための組成改良へもアプローチが必要である。

#### 2) ロール製法の見直し

本研究開発で検討した高速スピンドルを用いても(たとえ24時間/日フル稼働が可能になったとしても)、有効幅 300mm を超えるロールの実製作時間は1ヶ月に及ぶ。これでは製作コスト、工期の点で問題が残る。

その改善には、ロールの分割同時加工による製作時間短縮が実際的な方法として有力であるが、現在のエンドミル法に代わる高速加工技術の適用も検討しなければならない。

#### 3) 電池試作技術(および設備)の向上

本研究開発で得られた電池特性が目標達成できなかった原因は、立体化基板の構造によるところ大であるが、電池試作技術(および試作設備)が不十分であることも一因だと考えられる。

電池の性能を大きく左右する要因は電極(正極および負極)設計およびそれを実現する製作技術である。例えば、電極合剤の塗工は現在手塗りであり基板両面の塗工の均一性に問題が残る。また、電池の大電流放電特性改善には電極活物質の充填密度増大を図る必要があるが、プレス圧の低い現有ロールプレスでは実現が困難である。

従って、電池試作技術の向上のためには、設備の拡充も図らなければならない。

### 3 - 3 事業化展開

事業化計画を「表8」に示す。

各項目についての概要を以下に説明する。

#### 1) 立体化基板の設計

凹凸加工時に破断の起こらない、また電池特性の向上につながる立体化基板の設計を、小型の平金型試作、凹凸加工実験、テストセル試作評価等により、平成25年度に完了する。

表8 事業化計画

事業化 アプローチ	平成25年度	平成26年度	平成27年度	平成28年度	平成29年度
立体化基板の設計 ・構造パラメータ見直し					
金属箔組成の検討 ・伸び率/引っ張り強度/ 加工硬化性の改良					
ロール製法の検討 ・エンドミル工法におけ る改善 ・低コスト新工法の検討					
実用ロールの開発 ・エンドミル方式 ・新方式					
電池試作技術(および 設備)の向上					
顧客へのアプローチ					
販売					
必要資金(百万円)	100	100	50	100	30

## 2) 金属箔組成の検討

1) 項と併行して、高機械強度の Al 箔、Cu 箔の選定・評価を進め、平成25年度に素材を確定する。

## 3) ロール製法の検討

ツジカワ株式会社にて、エンドミル工法によるロール分割製作の検討を行い、平成25年度に仕様を確定する。

併行して、エンドミル工法より低コスト化が期待される新工法の検討を開始し、平成27年度に仕様を確定する。

## 4) 実用ロールの開発

前項に続き、エンドミル工法の実用ロール(有効幅 330mm)を平成26年度に製作する。

低コスト化した実用ロールは、平成28年度に製作完了する。

## 5) 電池試作技術(および設備)の向上

電池試作技術の向上を図るため、塗工設備やロールプレス機の導入を平成25年度、26年度に実行する。これにより顧客へのアピール度が向上する。

## 6) 顧客へのアプローチ～販売

平成26年度より、ラボレベルで試作したサンプルにより顧客へのアプローチを開始し、平成27年度からの販売を目指す。更に新ロール導入により立体化基板低

コスト化を実現し、平成29年度より顧客の拡大を図る。

初期サンプル供給先としては、日立マクセルや共創などの電池メーカー（あるいは開発会社）を手始めとして、その評価結果や社内での評価結果を背景に大手電池メーカーにアプローチする。

【附表】専門用語

リチウムイオン電池	リチウムイオンが正極・負極で電気化学反応を起こすことにより電気を発生する二次電池。
(電極)活物質	電池内で電気化学反応を起こす物質(正極および負極)。電気を発生したり、貯蔵する物質。
活物質合材	電極活物質と導電材(カーボンなど)、バインダーとの混合物で、実際の正極又は負極には活物質合材が塗布されている。
電極基板または基板	活物質合材を保持し、電気を集電する金属製の板あるいは箔。
電極反応	電極活物質が電気を発生したり、貯蔵するときの化学反応。 リチウムイオン電池の場合はつぎのとおり(一例)。 $\text{LiCoO}_2 + 6\text{C} \rightleftharpoons \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + \text{C}_6\text{Li}_x$ (矢印右向きが充電、左向きが放電)
内部短絡	電池内で正極と負極がセパレータ損傷や導電性の異物によって接触する
過充電	電池の容量以上に充電すること。充電制御異常や充電器異常があった場合に起こる可能性がある。
デンドライト	樹枝状に成長する結晶のこと。リチウムイオン電池の場合、過充電された場合や異常時に、負極にリチウムのデンドライトが形成されやすい。
電極積層方式	円筒型電池の場合は、正極と負極をセパレータを挟んでコイル状に巻かれているが、積層方式の電池は所定の大きさに切断された正極、負極がセパレータを介して積み重ねられている。
自己放電	放置しておくことにより電池の貯蔵エネルギーが徐々に低下する現象。
大電流放電特性	大電流で放電した場合の電圧や取り出しうるエネルギーの大きさを評価する。電流の大きさを示す1Cとは(Cは電池容量の数値を示すので)、電池容量が10Ahであれば10Aのことであり、3Cは30Aを意味する。
サイクル寿命	充電/放電を何回繰り返して使えるかを示す。