

平成28年度

戦略的基盤技術高度化・連携支援事業

戦略的基盤技術高度化支援事業

「次世代型二次電池の集電体孔加工におけるインライン化を可能にする

レーザ量産加工機の開発」

研究開発成果等報告書

平成29年3月

担当局 経済産業省関東経済産業局

補助事業者 公益財団法人にいがた産業創造機構

目 次

第1章 研究開発の概要

1－1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1－2 研究体制

(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

1－3 成果概要

1－4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

最終章 全体総括

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究開発の背景

リチウムイオンバッテリー（LIB）等の二次電池、またリチウムイオンキャパシタ（LIC）等の蓄電デバイスには、エッチング等により微細な孔加工を施したロール状の集電体が使用されているが、現状の孔の加工法では、電池生産工程内でのインライン化ができず、また加工可能な最小孔径にも限界があるため、製造コストを削減したり、電池の高性能化を実現するには大きな課題がある。そのような課題を解決するため、本事業では、次世代型二次電池に使われる、集電体の孔加工におけるインライン化が可能なレーザー加工技術を開発するとともに、高性能な集電体を製造するための研究開発を行う。

(2) 技術的課題と解決方法

LIB、LIC 等に使用される集電体の微細な孔加工法に関して、従来技術と今回の研究開発で実現を目指す新技術を、課題①「生産効率」、課題②「生産コスト」、課題③「高性能化」の観点よりまとめると、表1に示すとおりである。

従来技術では、集電体に加工できる孔の最小孔径が $\phi 100\mu\text{m}$ 程度であり、この程度の孔径をもつ集電体では、LIC の高容量化にはとても応えられない。

一方で、レーザーを使用した新技術では、最小孔径 $\phi 10\mu\text{m}$ 程度まで加工可能であり、LIC の高容量化への目標に対応できる加工条件をもつ。

また加工速度に関しても、レーザーを使うことで、従来技術ではなし得ない、圧倒的なスピードで集電体を加工することができるので、集電体の量産化を実現することができる。またこれに伴い、単位面積当たりの集電体の製造コストを従来加工法によるその半分に抑えることが見込まれる。

さらにレーザーを使った新技術を導入することにより、従来技術では圧縮、削減できなかった固定費の発生につながる様々な課題も同時に解決してくれる。

表1 集電体の微細孔加工法の従来技術と新技術の比較

従来技術				新技術
		ロールプレス法	エッチング法	レーザーによる加工法
加工条件	加工速度	～6,000 孔/sec	～10,000 孔/sec	～200,000 孔/sec
	最少孔径	$\phi 300\mu\text{m}$	$\phi 120\mu\text{m}$	$\phi 10\mu\text{m}$
	インライン化	×	×	○
	キャパシタ高容量化	×	×	○
集電体の製造コスト		1,000 円/㎡	1,000 円/㎡	500 円/㎡

従来技術の課題 及び 新技術による課題解決方法	・数μmのバリが発生する。 ・パンチ及びダイ(刃)の製造と整備にコストがかかる。	・生産スピードに限界 ・廃液処理設備、液管理費、スラッジ処理費によるコスト転嫁があり、コストを下げられない。 ・ロールサイズ、加工パターンの変更が困難	・レーザーを使うことで、$\phi 100\mu\text{m}$以下の微細な孔加工が可能 ・インライン化、高容量化に対応可能
-------------------------------	---	---	---

(3) 研究開発の目標および技術的目標値について

本事業における研究開発を遂行するための各サブテーマ毎の開発内容と目標、担当する研究実施機関は表2のとおりである。

表2 各研究サブテーマと開発内容・目標値、その研究実施機関

サブテーマ	開発内容・目標値	研究実施機関
【1. 高速広幅集電体レーザ加工装置の開発】		
【1-1】 高速広幅集電体レーザ加工装置 (架台)の開発	・目標：ロール幅 270 mm (最大 540 mmを検討)、 ロール送り速度 10m/分	・(株)ワイヤード ・板垣金属(株)
【1-2】 高速広幅集電体レーザ加工条件 の検討	・波長、出力、光学系の検討 ・目標：貫通孔径$\phi 10\sim 100\mu\text{m}$、開口率 10% ・高速加工に対応したレーザ、加工光学系の選定	・(株)ワイヤード ・板垣金属(株) ・長岡高専
【1-3】 高速広幅集電体レーザ加工装置 (加工部)の開発	・目標：ロール幅 270 mm (最大 540 mmを検討)、 ロール送り速度 10m/分 ・目標：貫通孔径$\phi 10\sim 15\mu\text{m}$、開口率 10%	・(株)ワイヤード ・板垣金属(株)
【1-4】 バリ、酸化物脱落防止、撓み修 正機構の開発	・目標：超音波キャビテーション処理加工ヘッド幅 270 mm	・(株)ワイヤード ・板垣金属(株) ・新潟県工業技術総合研 究所
【1-5】 インライン欠陥検出機構の開発	・高速処理対応条件の検討 - 目標：ロール幅 270 mm、ロール送り速度 10m/分	・(株)ワイヤード ・板垣金属(株)
【2. 集電体加工条件の把握・評価】		
【2-1】 LIC 試験用集電体の作成	・孔径・開口率・加工パターンの検討 - 目標：$\phi 10\sim 50\mu\text{m}$、開口率 10% ・表面性状(超音波キャビテーション付与)、 集電体強度の検討	・(株)ワイヤード ・板垣金属(株)

【2-2】 LIC 性能試験	・充放電試験、サイクル試験、ハイレート特性試験	・(株)ワイヤード ・新潟県工業技術総合研究所 ・神奈川大学
【2-3】 メーカーによる性能評価	・LIC 性能試験	・(株)ワイヤード ・板垣金属(株)
【2-4】 次世代型 LIB 性能試験	・充放電試験、サイクル試験、ハイレート特性試験	・(株)ワイヤード ・新潟県工業技術総合研究所 ・神奈川大学

1-2 研究体制（研究組織・管理体制、協力者）

（1）研究体制

本事業の推進体制としては図1のとおりである。研究実施機関では、プロジェクトの中核となる企業として、法認定事業者である株式会社ワイヤード、板垣金属株式会社、また大学・公設試等として、長岡工業高等専門学校、新潟県工業技術総合研究所、神奈川大学が各々、各研究サブテーマを担当する。

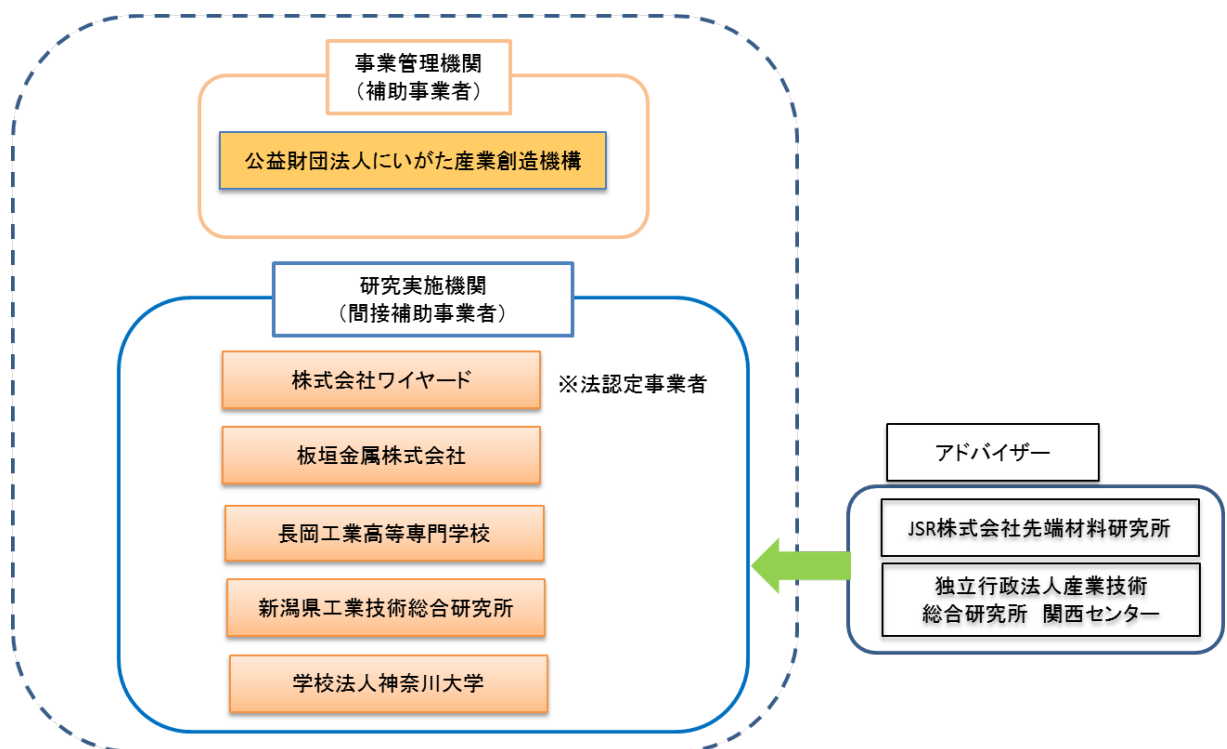


図1 本事業における研究開発体制

またこれらの研究実施機関に対する外部アドバイザーとして、JSR 株式会社先端材料研究所および国立研究開発法人産業技術総合研究所関西センターが参画し、研究の推進をサポートする。

そして事業管理機関として、公益財団法人にいがた産業創造機構が、国との事務および経理関係の手続きを担当する。

(2) 研究機関、外部アドバイザー及び事業管理機関の構成員

本事業の各研究実施機関、研究の推進に対して助言をいただく外部アドバイザー、事業管理機関における構成員、所属・役職および事業を推進するうえで適時開催する開発推進委員会の委員は次のとおりである。

【株式会社ワイヤード】

氏名	所属・役職	備考
杣 直彦	取締役	・プロジェクトリーダー (PL) ・開発推進委員会委員長
小野寺 定美	技術開発	
大貫 秀樹	技術開発	

【板垣金属株式会社】

氏名	所属・役職	備考
板垣 薫	代表取締役社長	・サブプロジェクトリーダー (SL) ・開発推進委員会委員
堀 聡	技術開発	
横山 正信	技術開発	

【独立行政法人国立高等専門学校機構長岡工業高等専門学校】

氏名	所属・役職	備考
中村 奨	電気電子システム工学科・教授	・開発推進委員会委員

【新潟県工業技術総合研究所】

氏名	所属・役職	備考
佐藤 健	研究開発センター・研究主幹	・開発推進委員会委員
中部 昇	研究開発センター・専門研究員	
櫻井 貴文	研究開発センター・主任研究員	
長谷川 直樹	下越技術支援センター・参事	
中川 昌幸	下越技術支援センター 専門研究員	
本多 章作	下越技術支援センター 専門研究員	
林 成実	中越技術支援センター 専門研究員	

【学校法人神奈川大学】

氏名	所属・役職	備考
松本 太	工学部 物質生命化学科・教授	・開発推進委員会委員

【外部アドバイザー】

氏名	所属・役職
安東 信雄	JSR 株式会社 先端材料研究所・主任研究員
境 哲男	国立研究開発法人産業技術総合研究所 関西センター・ 上席イノベーションコーディネーター
利根川 雄大	新潟県産業労働観光部 産業振興課・課長

【公益財団法人にいがた産業創造機構】

岡田 伸夫	産業創造グループ ・ディレクター	・開発推進委員会委員
内山 雅彦	産業創造グループ ・総括マネージャー	・開発推進委員会委員
五十嵐 晃	産業創造グループ 産学連携チーム・シニアエキスパート	
内藤 薫	産業創造グループ 産学連携チーム・シニアチーフ	
皆川 森夫	産業創造グループ 産学連携チーム・エキスパート	

1-3 成果概要

本研究開発の結果、得られた成果の概要に関しては、表3のとおりである。

表3 本事業における研究開発テーマとその成果の内容

研究テーマ	成果の内容
【1】高速広幅集電体レーザー加工装置の開発	- 金属箔の送り速度 10m/分において、送り精度の確認を完了した。 - レーザー加工実証実験において、ナノ秒レーザーでの更なる効率加工条件実証が進んだ。 - 問題点の抽出が進み、昨年度の 10 倍の加工スピードを目指し改造を実施した。 - バリ除去・撓み修正装置の実証実験を完了し、特許出願に至った。
【2】集電体加工条件の把握・評価	- LIC 性能試験用サンプルの作製。 →現行品と同等（孔径φ5～50μm）のサンプルを作製し配布した。 - LIC 性能試験。 →川下企業要望により、抵抗値試験とLiイオンプレドープ試験を実施した。 プレドープにおいては、開口率が低くてもプレドープ性が向上

	する傾向を確認できた。 LIB 性能試験。 →塗工電極への孔開け加工により、現行 LIB の性能向上や、新電池の検討が進み始めた。
--	--

1－4 当該研究開発の連絡窓口

新潟県三条市一ツ屋敷新田 1628

株式会社ワイヤード

取締役 杣 直彦

Tel0256-45-2468／Fax0256-45-4127

E-mail：n-soma@wired.jp.net

2 本論

【1-1】高速広幅集電体レーザ加工装置（架台）の開発

担当：（株）ワイヤード、板垣金属（株）

目標：ロール幅 270mm、ロール送り速度 10m/分

金属箔の高速多孔加工において、問題となるのは次の3点である。

- ・送り速度
- ・等速送り精度
- ・テンションの均一性

この3点における、送り速度と精度・均一性は相反するパラメータであり、本研究で求めるのはそれぞれのバランスにある。

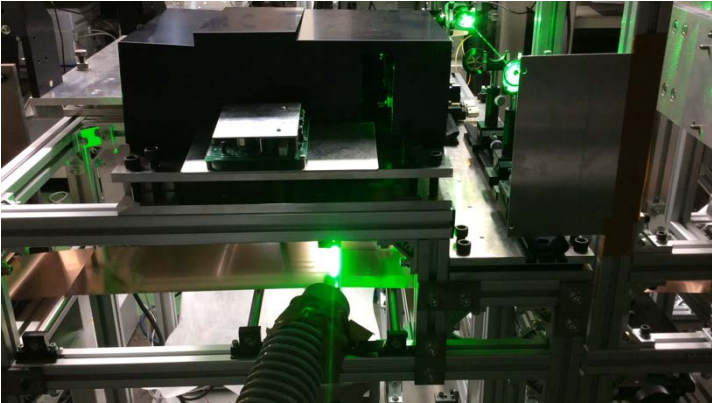


図2 レーザ加工装置

本研究のサブテーマ【1-1】では、平成26年度に繰り出し巻き取り機を製作し、平成27年度からデータ採取し、平成28年度ではロール幅を300mmにしたデータ採取を実施し、ロール送り速度 10m/分でのテストに成功した。以下、各項目における確認結果を示す。

<送り速度>

1～10m/分において、レーザー照射を実施し、ピッチの測定により送り速度の確認をした。表4の通り各スピードにおいて送り速度が設定と違いがない事を確認した。

<等速送り精度>

サーボモーターを使用し、「息継ぎ」が発生しないかを同様に確認し、表4及び図3のとおり送り精度にバラツキが少ない事を確認した。

表4 レーザ加工装置の設定検討結果

識別記号	銅箔設定速度 (m/min)	レーザー周波数 (KHz)	理論ドットピッチ (μm)	実験No.	実験値			実験平均値 (μm)
					(μm)			
A	1	1	16.6	①	17.73	18.08	17.45	17.52
					17.74	16.64	17.45	
B	2	5	6.66	①	6.50	7.10	7.11	6.77
				②	6.37	6.97	6.54	
				③	6.67	6.37	7.28	
C	4	5	13.3	①	13.57	14.13	13.02	13.73
				②	14.68	13.02	14.40	
				③	13.58	13.62	13.58	
D	6	5	20	①	21.05	21.89	20.50	20.57
				②	19.96	19.67	20.53	
				③	20.78	20.22	20.50	
E	8	5	26.6	①	27.43	26.89	28.01	27.07
				②	25.51	27.44	26.62	
				③	27.44	27.43	26.89	
F	10	5	33.2	①	34.63	33.24	33.24	33.83
				②	34.65	32.96	34.94	
				③	32.96	34.35	33.53	

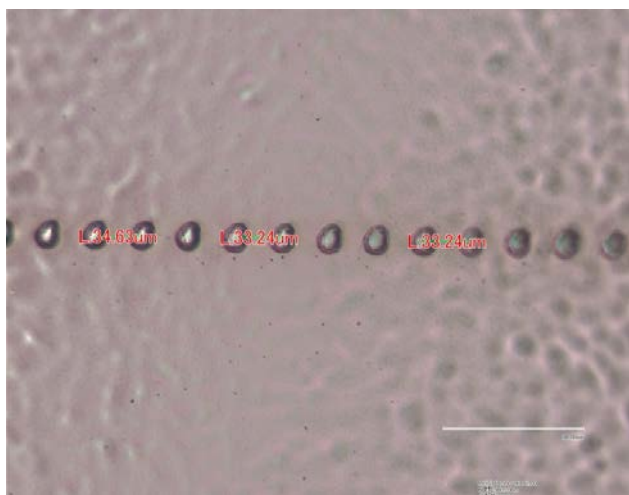


図3 10m/分搬送時の加工痕

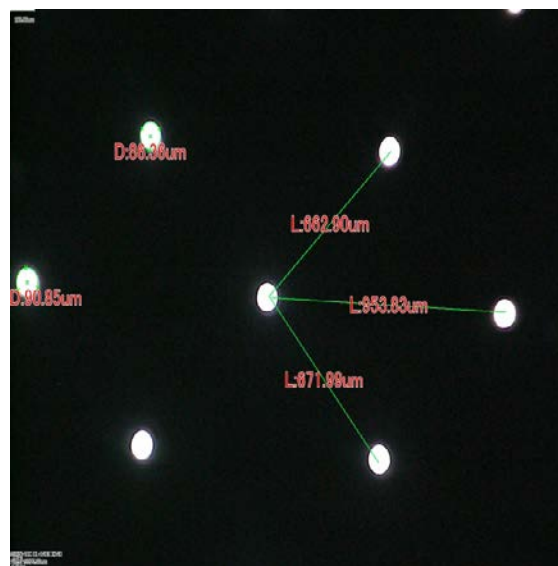


図4 テンションコントロール状況

<テンションの均一性>

図4の様に60度千鳥に配列した加工において、テンションを8Nでコントロールし、加工結果を観察したところ、当該研究においてはテンションコントロールの均一性を確認した。

【1-2】高速広幅集電体レーザ加工条件の検討

担当：(株)ワイヤード、板垣金属(株)、長岡工業高等専門学校

目標：

- ・波長、出力、光学系の検討
- ・目標：貫通孔径 $\phi 10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、開口率 10%
- ・高速加工に対応したレーザ、加工光学系の選定

本研究では、求められていた貫通径は $\phi 10 \mu\text{m}$ だったことから、平成26年度当初には微細加工の精度が高いことからピコ秒レーザーを検討していた。また、図5からも分かる様に、加工を効率的に進めるためには、金属材料の吸収波長を考慮してレーザーの選定を波長を532nm以下に絞って進めた。

<ピコ秒レーザー>

平成26年度には、ピコ秒レーザーによる加工条件の検討を行った。

図6及び7には、ピコ秒レーザーによる加工結果を示した。熱履歴による変形も少なく開口率は10%までも確保できる条件である。更に、回折格子による9分岐での加工でも連続で加工可能なことが検証できている。1孔開けるために必要なエネルギーは $111 \mu\text{J}$ である。

金属材料の吸収特性

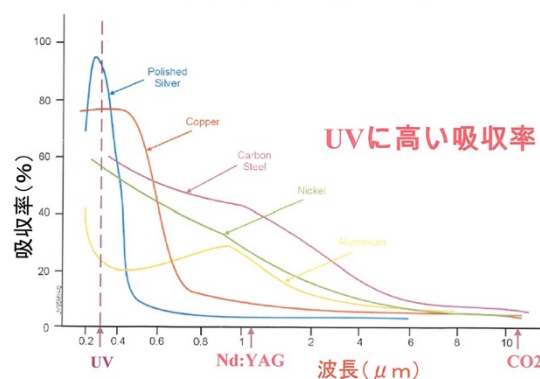


図5 金属材料の吸収特性

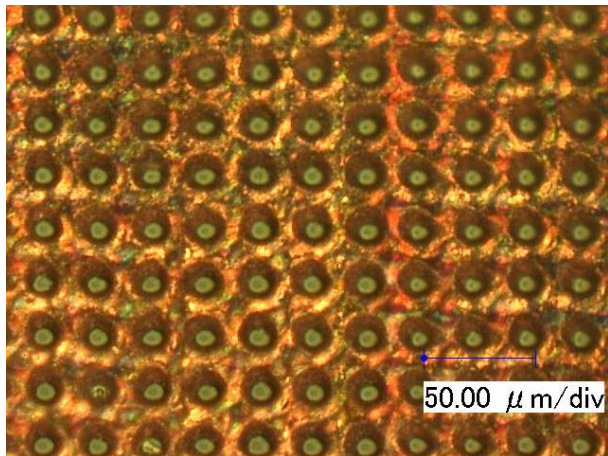


図6 ピコ秒レーザー+回折格子（入射側）

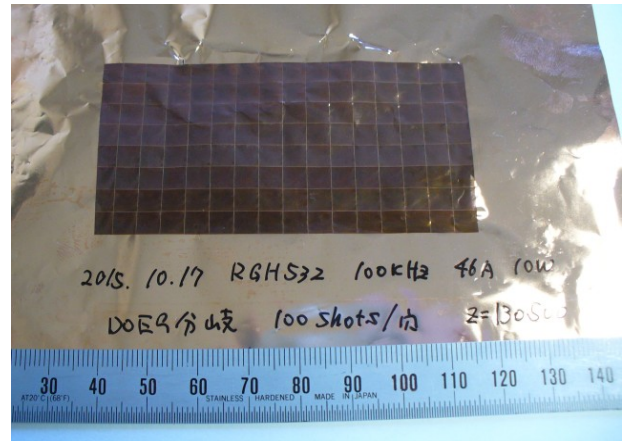


図7 熱履歴による撓みが少ない加工

加工効率を向上させるためには、ピコ秒レーザーの加工では100kHzで100ショットを必要とする。そのため、1孔開けるのに必要な加工時間は111μ秒である。

＜ナノ秒レーザー＞

一方で、加工効率の比較としてナノ秒レーザーによる加工条件の検討を行った。ピコ秒レーザーの1ショット当たりのエネルギーは10μJである。それに対し、ナノ秒レーザーは1ショットあたり数100μJの設定が可能であり、場合によっては1ショットで1孔の開口が可能であると予想された。平成26年度には355nmのナノ秒レーザーにおいて、加工エネルギーが340μJで1孔を開く条件が見つかった。しかし、市販されている355nmのレーザーはトータル出力において最高で20W、532nmの最高出力85Wと比較し不利であることから、平成27年度の研究において、図8に示す通りナノ秒レーザーによる1ショット1孔の加工テストを進めた。当条件で1ショット1孔の加工が出来れば、例えば10kHzで加工したならば10μ秒で1孔が加工出来る事になる。

更に加工効率を向上させるために、1孔の加工エネルギーの最適化を進めたところ、図9の通り30kHz、146μJで1ショット1孔の加工が可能となった。

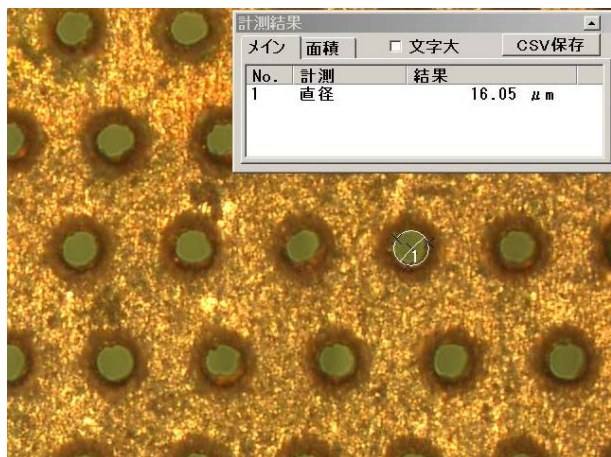


図8 ナノ秒レーザーによる1発1孔加工

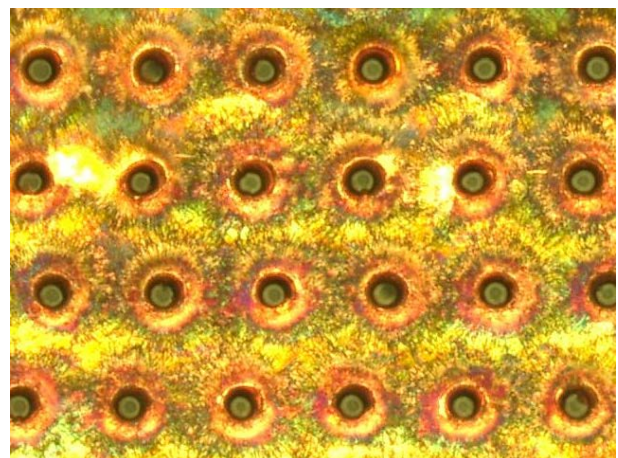


図9 ナノ秒レーザーによる1発1孔加工

更に平成28年度においてこれらの条件を更に突き詰めたところでは、図10に示す通り、50 μ Jで1ショット1孔の加工が出来る事がわかった。

本事業において、1ショット1孔の加工を実現するスキャナーの設計には至らなかったが、本事業で到達した加工速度の2倍を実現する可能性を見出すことが出来た。

本事業での最適レーザー加工条件は、ナノ秒レーザーで、532nm、1ショット1孔という結論になった。

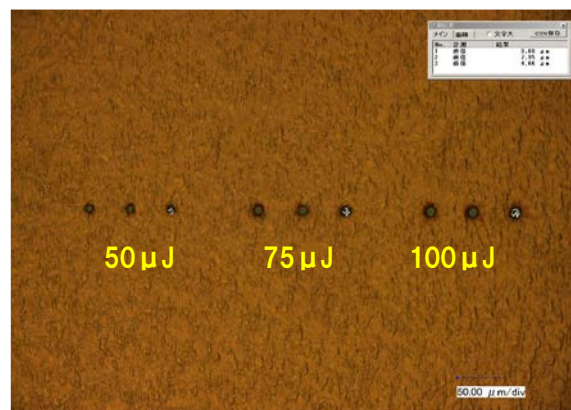


図10 ナノ秒レーザーによる1発1孔加工

【1-3】高速広幅集電体レーザー加工装置（加工部）の開発

担当：(株)ワイヤード、板垣金属(株)

目標：

- ・ロール幅270mm、ロール送り速度10m/分
- ・貫通孔径 ϕ 10~15 μ m、開口率10%

当初、川下メーカーで開口率10%を要求されていたが、平成28年度に本事業における枚葉加工サンプルでテストを進めた結果、川下メーカーの重要判断項目であるブレードピング性評価において開口率0.5%でブレードピング性能が確保出来た事が判明した。また、ロール送り速度も目標値は10m/分であるが、1m/分で採算が確保できる事が重ねて判明した。

平成26年度における試作機1号は、【1-2】で示した通り、ピコ秒レーザーで最適化した設計であり、加工速度は0.02m/分と低いものであった。平成27年度にはデータ採取を進め、検証データ蓄積により問題点抽出を進めた(表5)。

表5 レーザ加工装置の問題点抽出結果

問題点として挙げられたのは表5に示すとおり3点である。

- ・(市販されている)レーザーの出力
- ・光学設計(最適化が必要)
- ・追従機構

項目	部位	問題点	対策
レーザー出力			
能	ピエゾ素子		

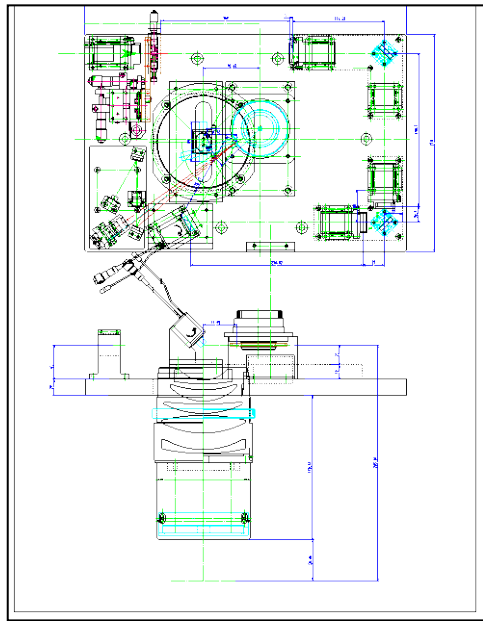


図1 1 試作機1号

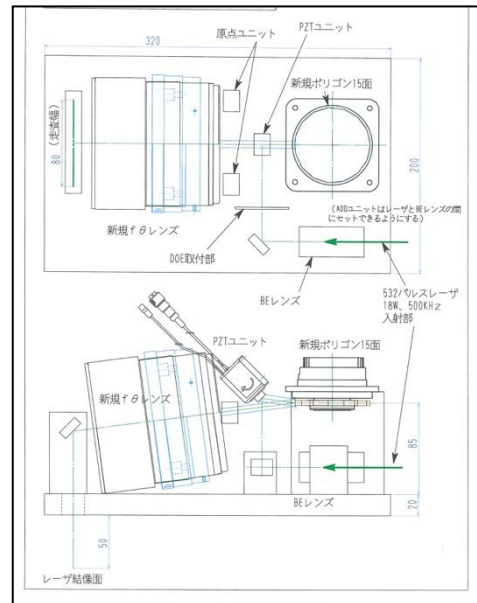


図1 2 試作機2号

本結果により、平成28年度に製作した試作機2号において、開口率1%、2m/分の加工が可能となった。これは、川下メーカーの要望している開口率0.5%で換算すると、4m/分相当になる。

以上により、川下メーカー要望の性能をクリアしつつ、加工部の開発は図13の様に連続で加工できる装置へとなった。

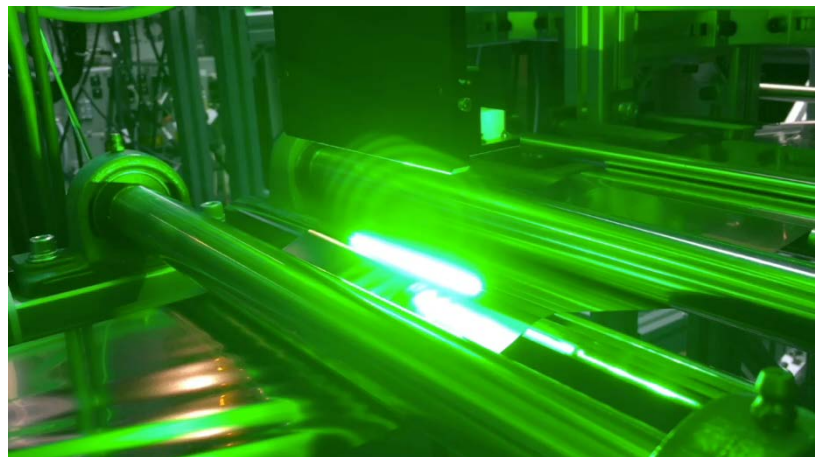


図1 3 連続加工

【1-4】バリ、酸化物脱落防止、撓み修正機構の開発

担当：(株)ワイヤード、板垣金属(株)、新潟県工業技術総合研究所

目標：超音波キャビテーション処理加工ヘッド幅270mm

本事業の当初研究内容では、レーザー加工によるバリの発生が多くなると予想された。バリを除去する装置として超音波キャビテーション処理装置を導入したが、【1-2】で加工条件を詰める事により、バリを最小限に抑える事が可能となった。しかし、加工効率が向上するに従い、また、レーザーをピコ秒レーザーからナノ秒レーザーに変更した事により、加工速度を向上させると加工箔に撓みが発生し、

川下メーカーの評価に合致しない性状となった。そのため、バリを除去しつつも、撓みを修正する機能を持たせた撓み修正装置（図14、15）を開発した。



図14 撓み修正装置



図15 撓み修正装置

この撓み修正装置は、超音波キャビテーション効果とレベラー効果を持ち合わせていることから、超音波レベラーと呼び、特許の申請に至った。効果に関しては図16に示す。

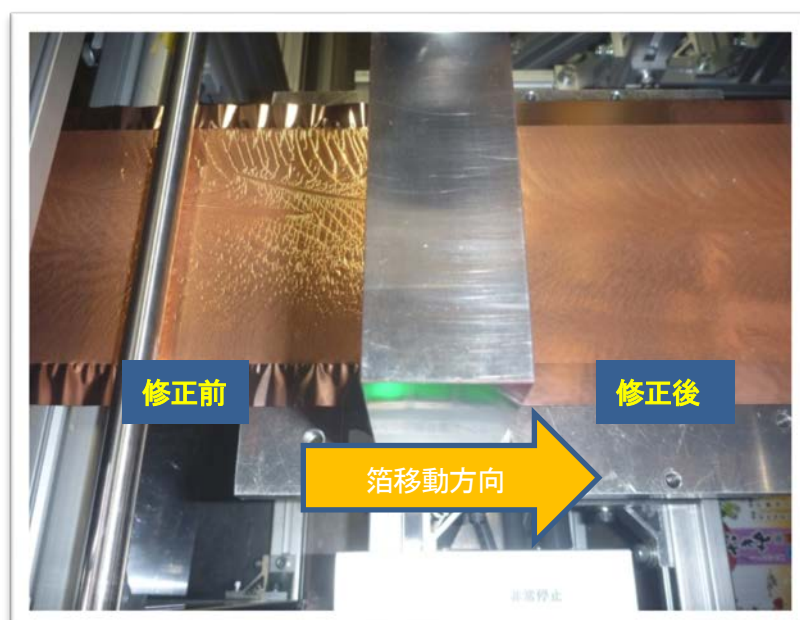


図16 超音波レベラー

【1-5】インライン欠陥検出機構の開発

担当：(株)ワイヤード、板垣金属(株)

目標：高速処理対応条件の検討 目標：ロール幅 270 mm、ロール送り速度 10m/分

インライン欠陥検出器は、開口径が $\phi 10 \mu\text{m}$ という事もあり、図17に示したテレセントリックレンズを用いた拡大レンズを装着した装置が必要である。その時点で観察幅が20mmであり且つ倍率は250倍が必要であるが、ロール送り速度が最高で10m/分となると、現行の市販されている400万画素のカメラでの画像処理速度が100倍必要となる。そのため、川下メーカーと相談し、開口率の設定が完了した時点で再度欠陥検出のパラメータを設定する事及び、現段階で1m/分の目標スピードを設定する事とした。

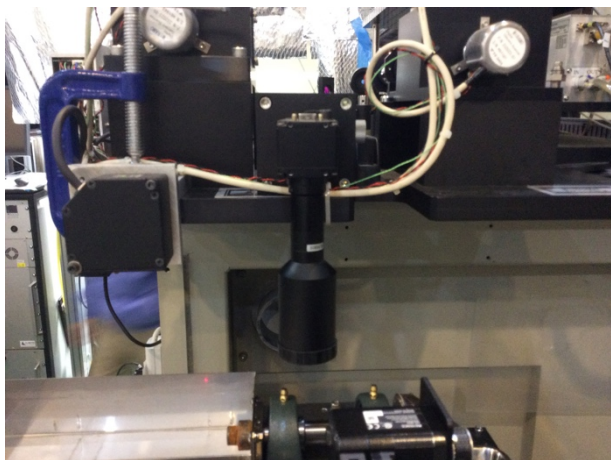


図17 欠陥検出装置カメラ部



図18 欠陥検出装置

検出画像(図19)を解析すると、ピッチ、孔径共に検出が来ている事が確認された。

本事業において、開口率の設定が完了しなかったために最終設定までは進めていないが、 $\phi 10 \mu\text{m}$ の検出が可能な設定が来ている。本事業完了後も引き続き川下メーカーと仕様の取り決めを進め、開発を完了させる予定である。

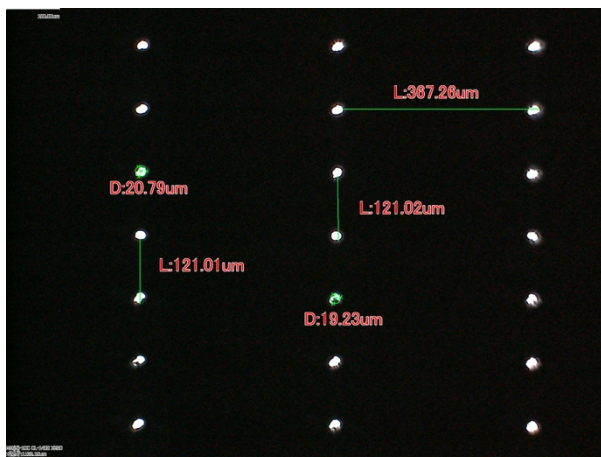


図19 検出画像の解析

【2-1】LIC 試験用集電体の作成

担当：(株)ワイヤード、板垣金属(株)

目標：・孔径・開口率・加工パターンの検討、 $\phi 10 \sim 50 \mu\text{m}$ 、開口率 10%

・表面性状(超音波キャピテーション付与)、集電体強度の検討

本サブテーマにおいて、平成26年度に購入し、平成27年度に整備を進めた基礎条件検討用レーザー加工装置において、孔径： $\phi 5\sim 100\mu\text{m}$ 、開口率：0.05～10%、加工パターン：並列、60度千鳥等を設定し、加工したサンプルを新潟県工業技術総合研究所、神奈川大学で性能試験評価を行った。詳細は【2-2】、【2-3】、【2-4】で示す。

【2-2】LIC 性能試験

担当：(株)ワイヤード、新潟県工業技術総合研究所、神奈川大学

目標：充放電試験、サイクル試験、ハイレート特性試験

【2-1】において作製した微細孔加工集電箔を使用して、LIC性能試験を実施した。

実施項目は2点

- ・抵抗値試験
- ・プレドーピング性能試験

<抵抗値試験>

LICにおける内部抵抗の低減が、LICの長寿命化に必須な項目である。現在、LICに必要な低抵抗を実現する集電箔は、開口率30%以上必要であるとされている。

しかし、本事業の成果において図20に示す通り、開口径を $\phi 10\mu\text{m}$ 程度にする事によって、開口率1%でも抵抗値が10%程度のもthingと同等の性能を示す事が明らかとなった。この事から、開口率を必要以上に高める必要がない事がわかった。本研究成果は川下メーカーと情報共有し、新たな開口デザイン仕様を詰める事につながっている。

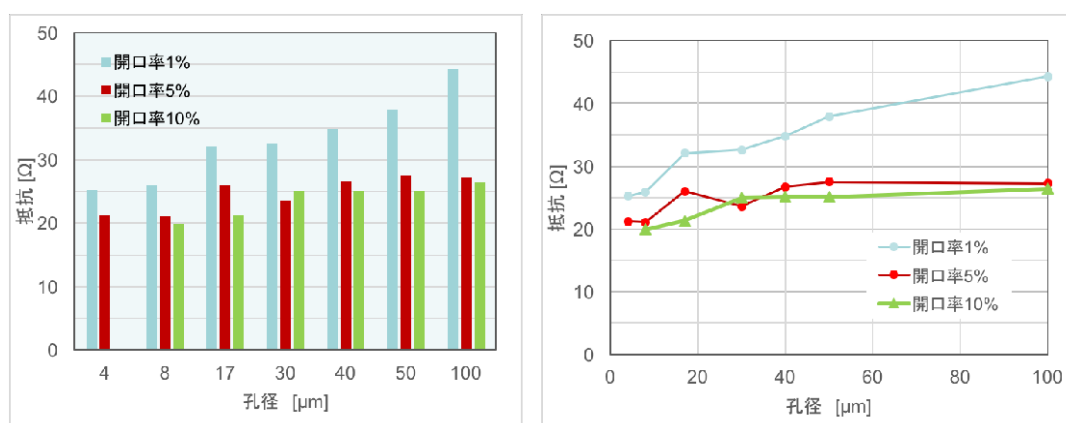


図20 抵抗値に及ぼす開口径と開口率の影響

<プレドーピング性能試験>

LICを工業的に生産するために必要な工程として、リチウムイオンのプレドーピングがある。当工程は、次世代型LIBの問題点の解決方法として有力な技術となる。

不可逆性のキャンセル：どんなに優れた負極を開発・製造しても、不可逆容量が大きいと、電池を組んだ際、正極でリチウムが欠損するため、電池として機能しない。そこで、不可逆容量を消すため、リチウムイオン電極にプレドープを行う必要がある。

この性能試験は、LICの性能試験を実施するとともに、次世代型電池の製造技術につながる内容となるものである。

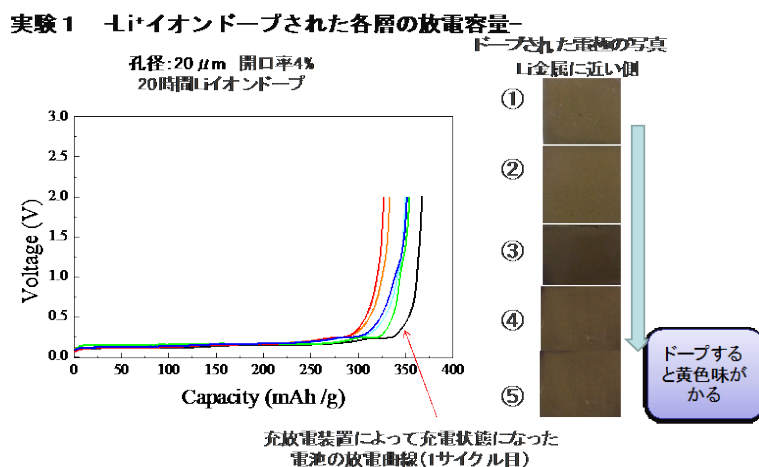


図2-1 リチウムイオンのプレドーピング試験

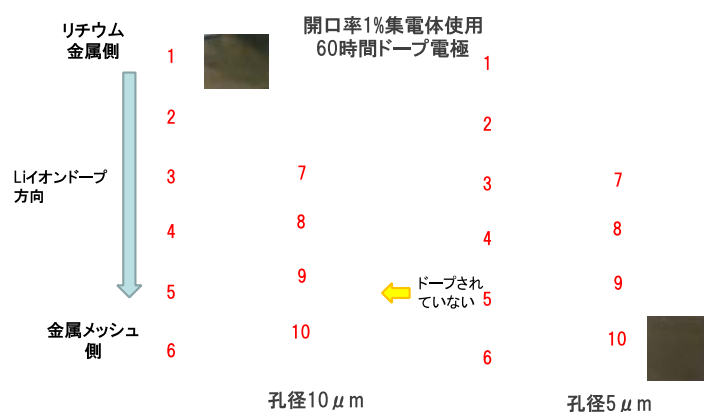


図2-2 プレドーピングに及ぼす孔径の影響

図2-1において、開口率4%でプレドーピング試験でのリチウムイオンのドーピングが来ている事が確認された。また、図2-2において、孔径が小さいほどプレドーピング性能が高い事が確認された。引き続き神奈川大学において、開口率1%以下の低開口率のプレドーピング評価を進めている。

【2-3】メーカーによる性能評価

担当：(株)ワイヤード、板垣金属(株)

目標：LIC 性能試験

本事業において、表6に示すように、各メーカー及び大学において、性能試験を実施し試験仕様を検討している。

表6 孔開き集電箔に関して性能等を検討している大学及び企業

名称	内容	成果・結果
神奈川大学		
フジクラ株式会社	LIC集電体孔開き箔	

【2-4】次世代型LIB 性能試験

担当：(株)ワイヤード、新潟県工業技術総合研究所、神奈川大学

目標：充放電試験、サイクル試験、ハイレート特性試験

本事業において研究成果として次の「新電池」の提案をするに至った。以下は当技術により集電箔の加工のみならず、電極材を塗布した電極へ加工したもので電池性能を確認し、成果を挙げたものである。当報告は、電気化学会誌への投稿を予定しているほか、国内外へ発表をする準備を進めている。

＜レーザー加工により作製した孔開き新規ハイブリッド正極によるLIBの出力性能の向上と機能メカニズムの解明＞

近年、蓄電デバイスは、高エネルギー密度と高出力密度の両方の特性の向上が要求されている。しかしながら、既存のリチウムイオン二次電池(LIB)やキャパシタにおいては、LIBでは、エネルギー密度は高いものの出力密度が低いという問題があり、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタでは、出力密度は高いもののエネルギー密度が低いという課題が残っている。エネルギー密度と出力密度の両方を向上させるために新たな材料の開発が試みられているが、これまでのところ両方の要求を満たす材料は開発されていない。我々は、孔開きアルミニウム(Al)集電箔の片面に LiCoO_2 などの層を、もう一方の片面に活性炭(AC)の層を形成させたハイブリッド電極において、高電流密度での放電においては高出力特性を有するACが放電反応において機能し、放電反応の途中において高容量を有する LiCoO_2 などの材料からAC側へエネルギー移動が起こり、このハイブリッド正極材料は高エネルギー密度と高出力密度の両方の要求を満たすことができると考えた。この電極に必

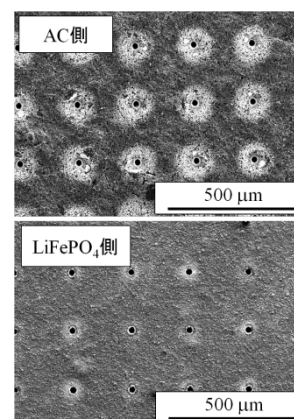


図 23 LiFePO₄/AC
ハイブリッド電極の表
面 SEM 像

要な因子は、エネルギー移動（電子移動）に伴ってLi⁺イオンもAC層からLiCoO₂などの層に移動しなければならず、集電箔に孔が開いていることが必要である。我々はこれまでに、ピコ秒レーザーを用いて開口率1-10%、開口径φ5-20 μmの孔開き集電箔が作製できることを報告している。本研究では、LIB正極材料/ACハイブリッド正極に直接孔を開け、エネルギー移動型のハイブリッド正極の出力特性を検討することによって、エネルギー移動型の機構によってどれほど高エネルギー密度と高出力密度の両方の要求を満たす正極が作製できるかについての基礎的検討を行うことを目的とする。研究では上述した機構に基づきLiFePO₄(LFP)正極の高出力化の基礎的検討が始まっており、図24に示すように孔開き電極を用いた場合、高電流密度における放電反応においても休止時間において、エネルギーをLFPからACに移動させることにより、電極の容量をそのまま出力できることを確認している。本研究では以下の点について1年間で検討し、本研究で提案する孔開きハイブリッド電極の実用化のための基礎的データを取ることを目的とする。

- (Ⅰ) 電極に開ける孔の開口径、開口率、孔の配置と出力特性の関係を調べることにより、より大きな出力特性を有する孔の配置のデザインを明らかにする。
- (Ⅱ) 休止時間を短くともエネルギー移動が十分に早く起こっている結果が得られているが、その速さは従来のLFPの放電における電流密度より大きな電流密度でも十分に理論容量に近い容量を得ることができていることから、新しいエネルギー移動の形態を考えなければならないと考えている。速度論解析により、その原因を解明する。
- (Ⅲ) 高電位正極にも対応できるような耐酸化性ACの開発

これまでのLIBの出力特性の研究において、材料の開発は数多く行われているが、出力特性が高い正極は開発できていない状態であり、材料開発には高いハードルがある。一方で、電池内の構造を工夫することによって出力特性を改善しようとする研究はこれまでほとんど行われていない。少ない中で、我々と同様の考えに基づきLIBと電気二重層キャパシタとの正極集電体を互いに接続するとともに、LIBと電気二重層キャパシタとの負極集電体を互いに接続するようにした蓄電デバイスが提案しているが、この場合、互いに接続された電極間における電位のずれを解消することが困難であることから、LIBや電気二重層キャパシタの過放電や過充電を招いてしまう恐れがある。また、1つの集電体に対して活性炭等を含む合材とLiCoO₂等を含む合材とを二層塗工する、あるいは1つの集電体に対して活性炭とLiCoO₂とを混合した合材を塗工するようにした蓄電デバイスが考えられるが、LiCoO₂とACが接触しているとLiCoO₂の電子伝導性の低さによって、ACの高出力特性が発揮できなくなる。よって、本研究で提案

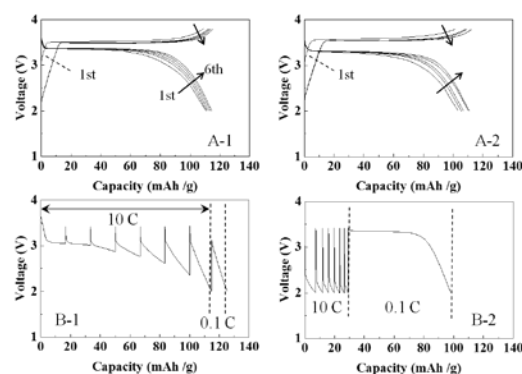


図24 LFP/AC 電極における充放電曲線

[0.5 (1), 0 (2) % 開口率, φ22 μm 開口径において (A) 0.3C および (B) 10C 条件での充放電における充放電曲線 (B) においては、10C の電流値を用いて 20 mAhg⁻¹ の放電を5回繰り返す、その後、0.1C で放電を行った。20 mAhg⁻¹ の放電後、6 時間の休止を取った条件による結果。]

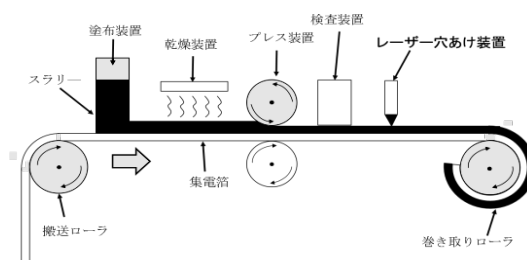


図25 レーザー孔開け装置を備えた電池製造工程の模式図

した、集電体の片面ずつに LiCoO_2 と AC 層を設けることは非常に有効な方法であると考ええる。また、 LiCoO_2 などの LIB の高容量正極から AC へのエネルギー移動は、 Li^+ イオンの AC 側から LiCoO_2 などの LIB の高容量正極への移動を必要とすることから、電極に微細な孔が開いていることは必須条件である。レーザーで孔を開ける方法により、従来の方法では到達できなかった数ミクロンの径を有する孔のデザインが可能になり、デザインによってはリチウムイオンの拡散がそれほど阻害されない構造をこれらの電極を用いて実現できることが明らかとなった。これらの研究を進め、孔開きの有効性を示すことによって、将来的には図 25 に示すように孔開き工程が電池作製の工程にインライン化することになると期待できる。

最終章 全体総括

本研究開発において、研究成果として世界初のレーザ多重露光ロール to ロール穿孔加工技術の開発並びに加工装置を開発した。当初は銅及びアルミの集電箔への穿孔を目的としていたが、集電箔に電極材を塗工したロール電極への穿孔も可能であり、穿孔電極は電池性能を発揮する事がわかった。また、高速加工の際に発生する撓みを修正する「超音波レベラー」を開発し、製法特許を出願するに至った。電池性能評価においては、LIC のみならず LIB の電池性能も評価出来るようになり、LIC に必要とされているリチウムイオンプレドーピング技術の基礎開発を開始するに至っている。この技術は次世代型 LIB 電極の実用化に必要となる基礎技術であり、今後の事業化を多方面に展開出来る可能性が広がる結果となり、成功裏に完了した。