

# 次世代型蓄電デバイスの孔あき電極集電箔の開発

長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科  
教授 中村 奨  
(平成 29 年度 一般研究開発助成 AF-2017207)

キーワード：ピコ秒レーザー，貫通孔，電極集電箔

## 1. 研究の目的と背景

近年、太陽光発電や風力発電等のクリーンな発電への重点シフトが徐々に進みつつあるが、その多くは天候まかせで出力が安定しないという問題を抱えている。こうした電力を安定的に取り出すには、発電量が増えたら余った電力を一時的に蓄え、逆に発電量が減ったらそれを補って放電するような、大容量の蓄電装置が必要である。こうした用途の蓄電装置としてこれまで有力視されていたものに、ナトリウム・硫黄電池とリチウムイオン電池があり、さらに第 3 の選択肢として、リチウムイオンキャパシタ (LIC) が存在する<sup>1)</sup>。

LIC とは、電気二重層キャパシタの正極とリチウムイオン電池の負極を組み合わせたハイブリッドの蓄電装置である。これは極めて充放電速度が速く、リチウムイオン電池に対し出力密度や充放電の繰り返し可能回数が大幅に改善されているものの、一方で容量が稼ぎにくく、内部抵抗によるロスも大きいという問題点がある。LIC の主要構成部品である電極集電箔には、リチウムイオンの拡散を促進させるために、 $\phi 200\sim 300\mu\text{m}$  の貫通孔が多数形成されている。電極集電箔の材料は正極と負極で異なっており、正極側には厚さ  $20\mu\text{m}$  程度のアルミ箔が、負極側には厚さ  $10\mu\text{m}$  程度の電解銅箔が使用される。そして、正極の電極集電箔には活性炭が、負極の電極集電箔には炭素材が両面塗布されて集電体として機能する。LIC は図 1 に示すようなサンドイッチ構造を有しており、リチウムイオンは電極集電箔の孔を通じて負極にドーブする。

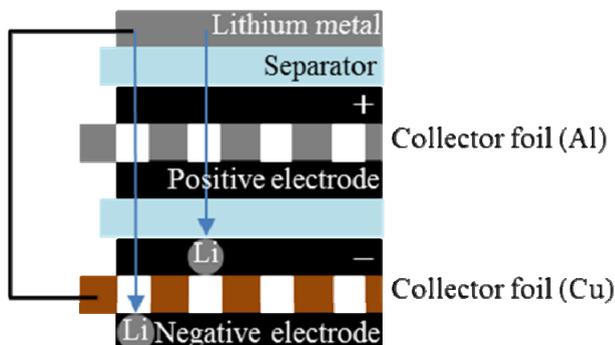


図 1 リチウムイオンキャパシタ (LIC) の構造

電極集電箔に多数形成されている貫通孔の直径は、リチウムイオンのドーブ時間に影響を及ぼす。そして蓄電容量および内部抵抗の改善にはドーブ時間の短縮が必要とされている。そのためには、電極集電箔に形成される貫通孔を  $\phi 100\mu\text{m}$  以下にする必要があるとの知見がある。しかしながら、従来のエッチング工法では、 $\phi 100\mu\text{m}$  以下の貫通孔の形成は技術的に不可能である。

このような背景の下、本研究では、レーザー加工技術を用いて LIC 用電極集電箔に対して、 $\phi 100\mu\text{m}$  以下の微小孔あけ加工を施すことで、LIC の蓄電容量および内部抵抗の改善を目指す。筆者らは、これまでの研究により、加工対象物の裏面 (レーザービームが突き抜ける面) に高分子物質のコロイド溶液、高分子物質の溶液、または、ポリオールを接触させた状態でレーザー光を照射することにより、貫通孔の形状をコントロール可能なことを見出し、特許を取得している<sup>2)</sup>。この技術を使用すれば、高価なビームローテータを使用することもなく、極めて簡便な方法でストレート孔、さらには逆テーパ孔を形成することが可能となる<sup>3)</sup>。これらの技術も活用し、次世代型蓄電デバイスの孔あき電極集電箔の開発を行う。なお、大容量の LIC を開発するためには、大面積の電極集電箔が必要となり、通常の加工方法では処理時間が長くなり、電極集電箔を経済的に生産することができない。本研究では、加工時間を短縮するために回折光学素子 (DOE) を組み込んだレーザー加工装置を構築する。DOE とは、レーザー光を複数本に分岐することのできる特殊光学素子である。DOE を用いてビームを分岐することにより、分岐した数だけ同時に孔あけが可能となり、生産効率の飛躍的な向上が期待できる。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験装置

レーザー加工システムの概略を図 2 に示す。本実験には、Photonics Industries International 社製のピコ秒パルスグリーンレーザー、RGH-532 を使用した。レーザーの発振波長は  $532\text{nm}$  であり、パルス周波数は  $100\text{kHz}$ 、最大出力は  $9\text{W}$  である。発振器より出射したレーザー光はビームエキスパンダでビーム径を拡大したのち、ガルバノスキャナシステムに導光し、焦点距離  $58.5\text{mm}$  のテレセントリック  $f\theta$  レンズで試料表面に集光した。

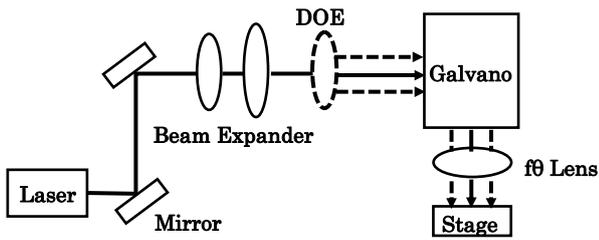


図2 レーザー加工システムの概略

同時一括孔あけ加工を行う際は、図に示す実験装置において、ガルバノスキャナシステムの直前に DOE を配置した。試料表面をレーザー光に対して水平に保つため、厚さ 5 mm のシリコンシートに試料を貼り付けた状態でステージに固定した。試料には、厚さ 12  $\mu\text{m}$  の電解銅箔と厚さ 20  $\mu\text{m}$  のアルミ箔を使用した。

## 2.2 回折光学素子 (DOE) の設計

DOE で分岐するレーザー光の本数が多ければ多いほど同時に加工できる点が多くなり、加工時間の短縮につながる。しかしながら、分岐数の増加とともに分岐されたレーザー光 1 本当たりの出力は低下する。これまでの研究において、電極集電箔の加工には 1 W のレーザー出力があれば良いことがわかっている。本研究で使用するレーザーの最大出力が 9 W ということを考慮すると、使用する DOE の最適な分岐数は 9 分岐ということになる。以上のことを踏まえて、本研究では 9 分岐の DOE を設計した。DOE を通ったレーザー光は、図 3 に示すように直線状一列に 9 分岐される。焦点位置での分岐間隔は 24  $\mu\text{m}$  に設定した。この間隔は、電極集電箔の単位面積当たりの開口部の割合 (開口率) が 4~10 % 程度になるように考慮し選定した値である。

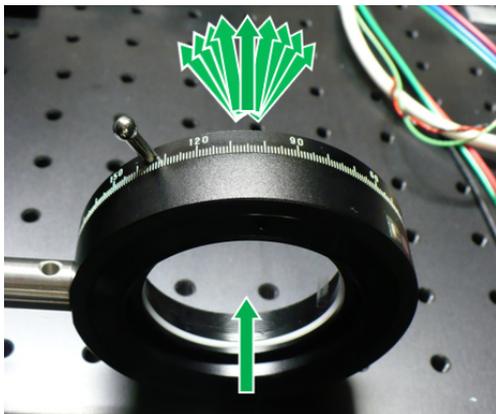


図3 分岐数 9 の回折光学素子

## 2.3 貫通孔の形成方法

レーザーによる貫通孔の形成には、同一箇所を複数回の

レーザー照射を行うことで孔をあけるパーカッションドリリングと、円周に沿ってレーザービームを走査することで円形に切り落とすトレパニングドリリングの 2 種類の加工方法がある。ここではパーカッションドリリング法により、電解銅箔とアルミ箔に貫通孔を形成した。このパーカッションドリリング法は微小貫通孔の形成に向いている加工方法であり、トレパニングドリリング法に比べて、加工処理時間が短い。

レーザー光の走査はガルバノスキャナにより行い、一つの貫通孔を形成するためのレーザーショット数は全ての場合で 100 shots とした。孔と孔の間隔は DOE の設計値 24  $\mu\text{m}$  に固定される。この場合、電極集電箔の開口率は孔径に依存して 4~10 % 程度の値となる。1 回のレーザー照射での加工範囲は縦横 5 mm の正方形領域とし、照射→試料ステージ移動、照射→試料ステージ移動を繰り返して、縦横 40 mm×80 mm の領域を加工した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 電解銅箔の加工

厚さ 12  $\mu\text{m}$  の電解銅箔に対して貫通孔加工を施した。比較のため DOE を使用した場合の顕微鏡写真を図 4 に、使用しない場合の顕微鏡写真を図 5 に示す。また孔径等の測定結果を表 1 に示す。

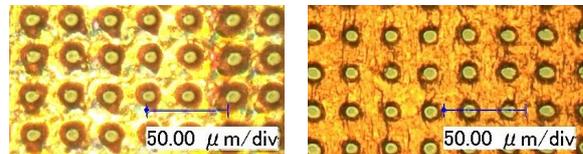


図4 DOE を用いた同時一括孔あけ加工

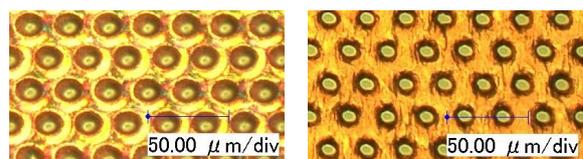


図5 DOE を用いない通常孔あけ加工

表1 電解銅箔に形成した微細孔

	without DOE	with DOE
through hole diameter [ $\mu\text{m}$ ]	6.9	6.3
distance among neighboring spots [ $\mu\text{m}$ ]	24	24
open area ratio [%]	7.4	5.4
machining time [s]	127	31

DOE を使用した場合には、レーザー光が 9 本に分岐されることを考慮して、レーザー出力を 9 W に設定した。DOE

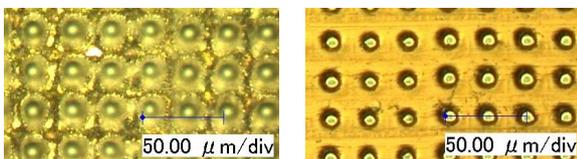
を使用しない場合には、レーザー出力を1Wに設定して加工を行った。また孔間隔は、DOEを使用する場合としない場合ともに24 $\mu\text{m}$ で同一となるように照射プログラムを作成した。なお、表1に示す加工時間は、縦横5mmの正方形領域の加工にかかる時間である。

図4と図5に示す画像から、DOEの有無による貫通孔の品質の差異はほとんどなく、ともに問題となるようなデブリの付着もないことがわかる。表1に示すようにDOEを使用した場合の孔径が、DOEを使用しない場合に比べて若干小さくなっており、それが2%ほどの開口率の低下につながっている。孔径が若干縮小した原因としては、DOEでのエネルギー吸収が考えられる。本研究で使用したDOEの透過率は約95%であるので、5%のエネルギーがDOEを通過する際に失われる。加工時間を比べてみると、DOEを使用することにより、DOEを使用しない場合に比べておよそ4分の1に短縮されている。この結果から、大面積加工においては、DOEの使用が効果的であると言える。

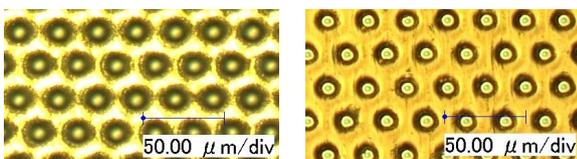
### 3.2 アルミ箔の加工

厚さ20 $\mu\text{m}$ のアルミ箔に対して貫通孔加工を実施した。電解銅箔の加工と同様にDOEを使用した場合の顕微鏡写真を図6に、使用しない場合の顕微鏡写真を図7に示す。また孔径等の測定結果を表2に示す。加工に関する実験条件は電解銅箔の場合と同一であるが、試料の厚みの分だけ試料ステージ位置を調節している。

図6と図7に示す画像において貫通孔の状態を比較してみると、DOEを使用した場合では、入射面において孔の周りが若干盛り上がり、少し荒れていることがわかる。しかしながら出射面においては、貫通孔はきれいに形成されており、リチウムイオンが通過するのに十分な品質で加工されていることが確認できる。表2に示すように、孔径はDOEを使用した場合とそうでない場合とを比べると、DOEを使用した場合に幾分か小さくなるという電解銅箔の場合と同様の傾向が見られた。またそれに伴い開口率も若干低下している。



(a) 入射面 (b) 出射面  
図6 DOEを用いた同時一括孔あけ加工



(a) 入射面 (b) 出射面  
図7 DOEを用いない通常孔あけ加工

表2 アルミ箔に形成した微細孔

	without DOE	with DOE
through hole diameter [ $\mu\text{m}$ ]	6.4	6.0
distance among neighboring spots [ $\mu\text{m}$ ]	24	24
open area ratio [%]	6.4	4.9
machining time [s]	127	31

## 4. 微細孔を有する電解銅箔の有効性

### 4.1 LICの放電容量とドープ速度

LICは積層型の電極を有し、リチウム金属からリチウムイオンが各層へドープされることにより充放電を行う。このドープ時間は速い方が好ましく、電極集電箔に形成される貫通孔の状態に強く影響される。ここではリチウムイオンをドープさせ、ドープ速度の変化および各層における放電容量の測定を行った。電極には孔あき集電体の両面にグラファイトを塗布したものをを用い、図8に示すように、それをセパレータで挟み込みながら蛇腹のように折り込んで積層構造を模した。

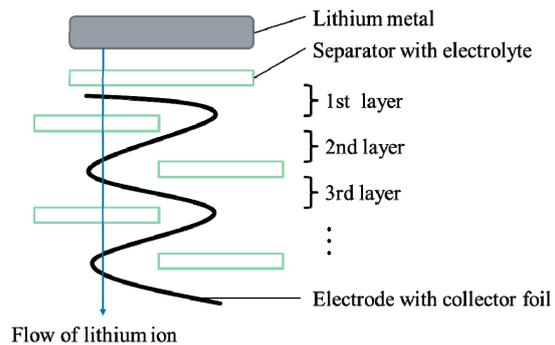


図8 リチウムイオンのドープ方法

図9は電解銅箔に形成した貫通孔径とリチウムイオンドープ層数の関係を表している。横軸は電解銅箔に形成した孔径(5 $\mu\text{m}$ , 10 $\mu\text{m}$ , 20 $\mu\text{m}$ , 50 $\mu\text{m}$ )を表しており、縦軸はリチウムイオンがドープされた層数を表している。この場

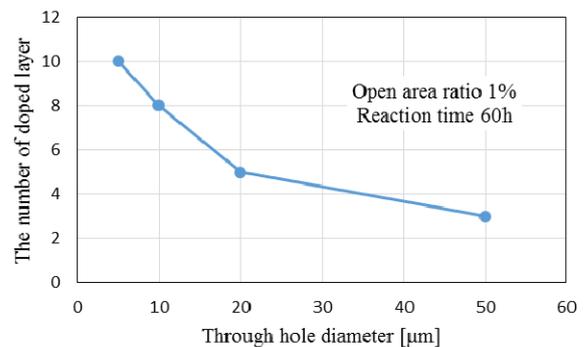


図9 貫通孔径とリチウムイオンドープ層数の関係  
反応ドープ時間：60時間

合、各孔径において開口率は 1 % とした。この図より、孔径が小さいほどドーブされた層数が多い、つまりドーブ速度が速いことがわかる。

図 10 にドーブされた各層別の放電容量を示す。ここでは電解銅箔に形成する孔径を  $20\mu\text{m}$  として、開口率を 1~4 % まで変化させた電極集電箔を作製し、反応時間を変化させた際の各層における放電容量を測定した。開口率が 1 % および 2.5 % では層が増えるにつれて放電容量が低下していくが、4 % では反応時間にほとんど関係なく深い層までほぼ一定の放電容量が確保できている。これらのことから、電解銅箔に形成する孔径は最大でも  $20\mu\text{m}$  以下が好ましく、かつ開口率が 4 % 以上であれば、LIC のドーブ速度の改善に効果的であると言える。

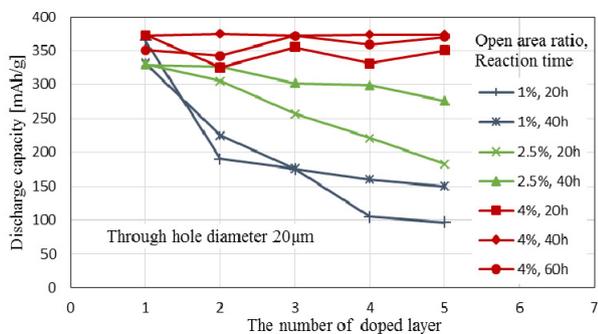


図 10 開口率と放電容量の関係

#### 4.2 LIC の内部抵抗値

LIC の内部抵抗値の評価試験を行った。ここでは 2032 型コインセル構成のボタン電池型 LIC を作製した。内部抵抗値の測定には充放電なしでもリチウムイオンが十分含まれている構成が必要となり、図 11 に示すように両極をリチウム金属とし、紙セパレータを挟んで孔あき集電体を 1 枚挿入している。ここでの孔あき集電体は、グラファイトが未塗布のものである。周波数 1 kHz 時の電気抵抗を測定して、開口率および孔径の違いによる抵抗値の傾向を探った。

孔あき集電体の孔径を変えて LIC の内部抵抗値を測定した結果を図 12 に示す。この図は各孔径において、開口

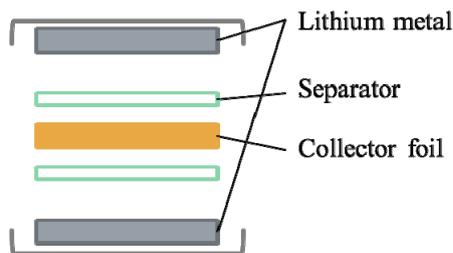


図 11 2032 型コインセル構成のボタン電池型 LIC

率 1 % の電解銅箔を作製し、孔径ごとにボタン電池型の LIC の内部抵抗値を測定したものである。孔径が  $50\mu\text{m}$  以上では比較的大きな抵抗値を示しており、内部抵抗値を下げるには孔径をおよそ  $20\mu\text{m}$  以下にすれば良いことがわかる。

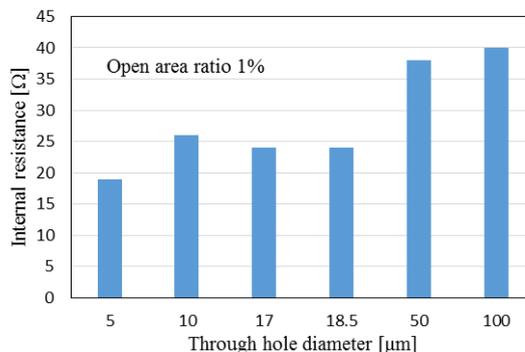


図 12 貫通孔径と内部抵抗値の関係

図 13 は開口率を変えて LIC の内部抵抗値を測定した結果である。この図では電解銅箔に形成する孔径を  $18.5\mu\text{m}$  として、ボタン電池型の LIC の内部抵抗値を開口率ごとに測定した。図中、No foil は電解銅箔なしを意味しており、この状態が考えられる最小の内部抵抗値である。また、開口率 0 % は孔加工を施していない未加工の電解銅箔を意味しており、この状態が考えられる最大の内部抵抗値である。図中の点線は電解銅箔なしの抵抗値のラインであり、このライン付近の抵抗値であれば十分に低い内部抵抗値であると言える。これより開口率が 5 % 以上であれば、電解銅箔なしの場合と同程度の内部抵抗値を取ることがわかる。

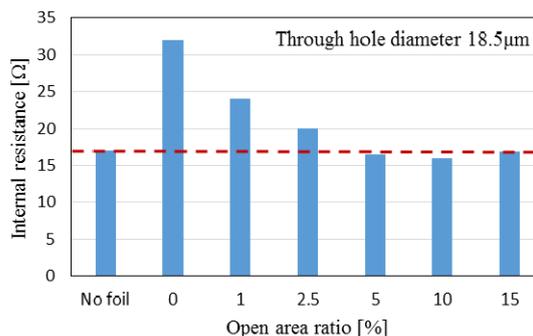


図 13 開口率と内部抵抗値の関係

図 12 および図 13 より、開口率が 5 % 以上あり、かつ形成される孔径が  $20\mu\text{m}$  以下であれば、LIC の内部抵抗を低減化することができる。これらの数値は、4.1 節で述べた LIC のドーブ速度改善に効果的である数値と一致する。

## 5. 結論

これまでの結果より、電解銅箔に形成する孔径が  $20\ \mu\text{m}$  以下で、なおかつ開口率が 5 % 以上であれば、ドープ速度と放電容量の向上が見込まれ、そして内部抵抗の低減化が図れることがわかった。本研究で作製した負極用の孔あき電解銅箔と正極用の孔あきアルミ箔は、孔径が約  $6\ \mu\text{m}$  であり開口率が約 5 % であるため、前述した LIC の性能向上に必要な電極集電箔の孔あき条件を十分に満たしている。

本研究により、レーザー微細孔あけ加工技術で、リチウムイオンキャパシタの性能向上に寄与する電極集電箔の作製が可能であるということを示せた。しかしながら、実用化のための量産を考慮すると、加工時間はまだ十分なものが得られていない。加工時間の更なる短縮を実現するためには、導入コストの問題はあるが、50 W 程度の高出力のレーザー発振器を導入する必要がある。高出力のレーザーを用いることでシングルショットでの孔あけが可能となり、かつ DOE を併用することにより同時一括孔あけ加工が可能となり、加工時間の飛躍的な短縮が実現できる。

## 謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団の平成 29 年度一般研究開発助成 AF-2017207 によって実施されました。ここに深く感謝の意を表します。またリチウムイオンキャパシタとしての性能評価にご協力いただきました神奈川大学物質生命化学科松本太教授に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) 平成 27 年度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ー量産加工機の開発」、戦略的基盤技術高度化支援事業研究開発成果事例集 平成 26～27 年度研究開発プロジェクト, p68-69, 経済産業省 中小企業庁 経営支援部 技術・経営革新課。
- 2) 中村 奨, 板垣 薫: “貫通孔形成方法, 及び, 貫通孔形成加工品”, 特許番号 5432547 号 (2013)。
- 3) 中村 奨: “裏当て液を利用した新規手法による貫通孔形成技術の確立とその形成加工品の開発”, 天田財団 Form Tech Review 助成研究成果論文集, Vol.26, pp.161-166, (2017)。