

プログラム名：超薄膜化・強靱化「しなやかなタフポリマー」の実現

PM名：伊藤 耕三

プロジェクト名：Li 電池セパレータ薄膜化プロジェクト

委 託 研 究 開 発

実施状況報告書（成果）

平成29年度

研究開発課題名：

Li 電池セパレータ薄膜化

研究開発機関名：

三菱ケミカル株式会社

I 当該年度における計画と成果

1. 当該年度の担当研究開発課題の目標と計画

三菱ケミカルプロジェクトでは、電気自動車の航続距離アップに繋がる Li イオン二次電池（以下、Li 電池）の高容量化のために Li 電池用多孔質セパレータの薄膜高強度化に取り組んでいる。従来 20~30 μ m 厚であるセパレータを 5 μ m 厚まで薄膜化し、そのような厚みでも実用に耐え得る出力特性・耐久信頼性を有する多孔膜の開発を目標としている。そのため、群馬大学 河井助教が放射光 X 線散乱を用いた高次構造解析によって、製法に起因する多孔膜の強度の違いを明確にすると共に、旧 MCHC-R&D シナジーセンター（現三菱ケミカル）によるメゾスコピックな多孔膜構造の観察技術と力学応答シミュレーション技術を活用することで、Li イオン伝導性と膜強度の観点から見た理想的な Li 電池セパレータを得るための設計指針の構築を行ってきた。

これらミクロスコピック及びメゾスコピックな構造因子の解明によって明らかになった最適な多孔膜高次構造を具現化し、従来製法では達成困難であった Li 電池セパレータとして実用的な強度と透気度を保持した膜厚 5 μ m の高強度化を目指した。また、得られたサンプルを日産自動車様において小型セル評価を実施し、初期特性・サイクル特性と空隙率・細孔径で表されるセパレータ物性因子との関係といった、いわゆる電池特性とセパレータ物性の相関性を明確にする検討も開始する。

また当該年度より、伊藤プログラムの成果を汎用樹脂に展開する方針が示されたことを受け、地球環境保護の観点より、石油原料由来樹脂から再生可能な植物由来樹脂を原料としたプラスチック製品の使用が求められるようになってきていることから、当社が世界に先駆けて開発した植物原料を主原料とする樹脂 DURABIO®および生分解性を有する BioPBS®のタフ化のテーマを本プロジェクトに追加した。これにより「KAITEKI でしなやかな植物由来樹脂」を創製し、植物由来樹脂のさらなる普及による地球環境保護への貢献に寄与できるものとする。

以上の経緯を受け、当該年度では Li 電池セパレータ、バイオプラスチックそれぞれにおいて以下の目標を設定した。

<Li 電池セパレータ>

① Li 電池薄膜セパレータの開発

最適な薄膜化 Li 電池セパレータのラボスケールでのプロセス条件の確立ならびにセパレータ物性と電池特性の相関性の明確化。

② 分析・解析

群馬大学協力の下、最適なセパレータの Spring-8 を用いた空孔構造の解明および多孔膜の形成プロセスによる構造変化と多孔が形成されるメカニズムの解明。

③ 理論・シミュレーション

旧 MCHC-R&D シナジーセンター（現三菱ケミカル）協力の下、セパレータの多孔膜構造とその機能の解明。すなわち Li 電池の特性との関係について、異なる多孔構造（含む孔径）を有する複数のセパレータの 3 次元構造の定量化、Li 電池特性評価結果と相関のある 3 次元構造パラメータの抽出および 3 次元構造における Li イオンの移動に関わるシミュレーションモデルの構築。

お茶の水女子大学協力の下、亀裂進展破壊メカニズムの解明。

④ 合成・プロセス

山形大学協力の下、超高分子ポリエチレンナノ繊維のエレクトロスピンニング法、及び非相溶系ポリマーブレンド法による薄膜高強度製法検討。

<バイオプラスチック>

DURABIO®のシャルピー衝撃強度目標を 20kJ/m²、BioPBS®のエルメンドルフ引裂強度目標を 7N/mm とし、その達成のために強度の発現機構を解明して強度向上への指針を得るため、各機関との検討体制を確立し、以下の検討を開始する。

- ・機能発現に適した添加剤分子構造の最適化
DURABIO®及び BioPBS®との添加剤の相溶性向上について連結基に関する構造最適化。
- ・添加剤との複合化プロセスの高分散化技術開発
各種混練押出機を用いた反応混練プロセス技術の新規開発。
- ・複合品構造解析
複合品のモルフォロジー解析による添加剤高分散化確認及び破壊起点解析による機能発現解析。他の機能（透明性、撥菌性、耐傷付き性）の両立に必要な発現メカニズム解析。

2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

2-1 進捗状況

<Li 電池セパレーター>

- ① 薄膜高強度を具現化する革新的プロセス条件下で作製した数種のラボスケールのセパレーターサンプルを日産自動車様にて提出、小型セルに組み込み充放電サイクル試験における容量維持率を代表とする実用評価を実施した。
- ② SPring-8 を用いて、原シートを延伸しながら放射光 X 線小角・広角同時 in-situ 測定を実施し、生成するボイド数・ボイドサイズの変化を解析した。また、X 線光子相関分光法 (XPCS) と動的粘弾性測定 (DMA) によるナノボイドの動的構造解析を行った。
- ③ FIB-SEM による観察で 3 次元構造の定量を行った。Li 電池の特性としては、充放電サイクル試験における容量維持率に注目し、各種 3 次元構造パラメータとの相関を検討した。また亀裂進展試験では初期亀裂を中央に与えたシート材料に動的に増加する歪を加え、破壊応力を測定した。
- ④ エレクトロスピンニングによる超高分子ポリエチレンナノ繊維の安定した繊維化条件検討、及び非相溶系ポリマーブレンドの配合量・高せん断加工による共連続構造形成検討を行った。

<バイオプラスチック>

各機関と検討体制を確立した後、DURABIO®について以下を実施した。

- ✓ 複合品のシャルピー衝撃強度および透明性（ヘイズ）に関して、アドバンストソフトマテリアルズ社の協力の下、ポリロタキサンの分子量および官能基傾向評価を実施した。
- ✓ ポリロタキサン添加によるシャルピー衝撃強度改善効果の有無を確認した。
- ✓ ポリロタキサン複合品の微細構造を解析した。

BioPBS®については以下を実施した。

- ✓ SPring-8 による測定でポリロタキサンの分散状態と結晶構造への影響を解析した。

2-2 成果

<Li 電池セパレータ>

- ① 極限的な厚みである 5 μm まで薄膜高強度化したサンプルにおいて、従来品より容量維持率（サイクル特性）が優れたセパレータのプロセス条件を見出し、次年度にパイロットラインで目指すべき物性・性能目標を明確化した。
- ② 放射光 X 線小角・広角同時 in-situ 測定から、ポイドが融合によって成長することが明らかになった。また XPCS と DMA による評価では革新製法の多孔膜に特異的な緩和運動が観察され、これがタフ化に寄与していることが示唆された。
- ③ 3次元構造の定量では充放電試験後の容量維持率が、3次元構造パラメータと見かけ上相関を示すことを見出した。また、多孔膜の物質移動に直接関係する有効拡散係数を3次元構造データから評価したところ、容量維持率と見かけ上の相関が得られた。また、亀裂進展試験では破壊エネルギーに引張速度依存性があることが明らかになり、またナノ多孔膜は従来のポリマーフォームとは異なるエネルギー開放率が確認された。
- ④ エレクトロスピンニングによる超高分子ポリエチレンナノ繊維作製検討結果、及び非相溶系ポリマーブレンドの検討結果を受け、本プロジェクトにおける検討は完了レベルにあると判断した。

<バイオプラスチック>

DURABIO®

- ✓ ポリロタキサン添加によってシャルピー衝撃強度を向上させることができ、目標の 20kJ/m² を達成した。
- ✓ ポリロタキサン分子量のヘイズに与える影響を明らかにした。
- ✓ ポリロタキサンとの反応混練において、特異な微細構造を形成していることを確認した。

BioPBS®

- ✓ ポリロタキサンの分散形態と、延伸による結晶構造への影響を確認した。

2-3 新たな課題など

<Li 電池セパレータ>

最終年度はパイロットラインで量産スケールのセパレータ試作に挑戦するが、ラボスケールで達成した最終目標膜厚 5 μm という究極的に薄い膜厚の多孔膜をパイロットラインで安定して製膜するには、乗り越えなければならないハードルがいくつもある。そのため、パイロットラインでの課題をある程度予測し、可能な限りの設備改造を織り込みながらラボスケール品と同等の性能を持った薄膜高強度セパレータの安定採取を目指す。

<バイオプラスチックテーマ>

DURABIO®

添加剤との複合化によって強度を向上させることができたもののヘイズの悪化を伴うため、強度と透明性を両立させる相容化手法が必要である。これを機械的手法と化学的手法の両方から検討していく。

BioPBS®

結晶構造・分子鎖間相互作用・亀裂進展メカニズムの観点から引裂性を物理的に解明し、併行して混練による添加剤の高分散化を検討する。

3. アウトリーチ活動報告

平成 29 年 11 月 17 日に大阪国際交流センターで開催された高分子学会主催のポリマー材料フォーラムにおいて、当プロジェクト参画機関による連続発表形式で、三菱ケミカルが多孔膜の薄膜高強度化プロセスを、群馬大学の多孔構造の SPring-8 解析、旧 MCHC-R&D シナジーセンターの多孔構造 3D 解析結果とともにポスター発表を行った。