

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 2 9 年 度

研究開発課題名：

多孔高分子膜のメゾ構造と力学シミュレーション

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

本研究開発では、バッテリーセパレータ (BS) に代表される高分子多孔膜のメゾスコピックな 3 次元構造の観測技術、力学応答シミュレーション技術を確立し、これらを活用することで、“薄膜化かつタフ化”の実現に向けて、構造と機能の相関を検討する。また、ポリマーの破壊機構の分子的解明に関わる横断的共通課題 G1「破壊機構の分子的解明」について参画研究機関の研究をとりまとめ、プログラムの目標達成を支援する。

### 【今年度の目標】

バッテリーセパレータ : 前年度は、BS の多孔膜構造と力学応答の因果関係を解析し、高強度化のための構造制御指針を検討した。今年度は、BS の多孔膜構造とその機能、すなわち、Li 二次電池の特性との関係について理解を深めることを目標とした。

共通課題 : 前年度は、延性脆性転移に着目し、モデル樹脂の破壊メカニズムに対する仮説を立案した。アカデミアでは、モデル樹脂の破壊現象の分子シミュレーション技術の確立、PC の熱劣化現象に関わる密度揺らぎの観測といった成果を得た。今年度は、新たに加わる汎用樹脂の破壊機構を解析しモデル樹脂と対比することを目標とした。

### 【今年度の計画】

バッテリーセパレータ : 以下の検討に基づき Li 電池セパレータ薄膜化プロジェクトにおける開発を支援する。

- ・異なる多孔構造 (孔のスケールを含む) を有する複数の BS の 3 次元構造の定量.
- ・ Li 二次電池特性評価結果と相関がある 3 次元構造パラメータの抽出.
- ・ 3 次元構造を考慮する Li 二次電池のシミュレーションモデルの構築.

共通課題 : 以下の検討に基づき、「破壊機構の分子的解明」に資する基盤的研究手法開発を先導する。

- ・ これまでに構築した測定およびシミュレーション手法を汎用樹脂に適用し、破壊に関わる基礎的なデータを得る。

## 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

バッテリーセパレータ : 構造制御を行った種々の BS について、Li 二次電池としての特性評価がプロジェクトで実施された。これに併行して、FIB-SEM による BS の多孔構造観察を 10 数種のサンプルについて実施し、7 サンプルについて 3 次元構造の定量を行った。Li 二次電池の特性としては充放電サイクル試験に注目し、その結果と各種 3 次元構造パラメータとの相関を検討した。その結果、サイクル特性と BS の 3 次元構造から得られるパラメータに見かけ上の相関があることを見出した。この構造と機能の相関を理解する一助として、3 次元構造を考慮した充放電シミュレーションモデルを準備した。

共通課題 : モデル樹脂および汎用樹脂に対する延性脆性転移の解析を実施し、熱劣化現象が分子量に依存するメカニズムに対する理解が進んだ。2 回の検討会を開催し、延性脆性転移の分子論的理解に関する議論を通じて、アカデミアとの連携を推進した。

## 2-2 成果

バッテリーセパレータ：多孔構造が大きく異なる BS を比較検討した結果、サイクル特性が BS に依存する傾向が認められた。従来、多孔膜の構造は、空孔率や曲路率などで特徴づけられることが一般的であったが、3次元構造データを利用することで、機能により直接的に関わるパラメータの評価が可能となった。そこで、多孔膜内の拡散による物質移動の評価に基づく有効拡散係数を求めたところ、サイクル特性と良好な相関を示すことを見出した。Fig.1 に示すように、有効拡散係数の大きな多孔構造を有する BS は、良好なサイクル特性を示す傾向にあった。なお、3次元構造データからは、表層付近のみに限定して有効拡散係数を評価することが可能だが、表層の特異性は認められなかった。

昨年度の検討で得られた力学特性に対する構造制御指針に上記の構造と機能の相関を加味することで、“薄膜化かつタフ化”のみならず、BSとして好適な構造制御の方向性が示唆された。今後、3次元構造を考慮に入れたシミュレーションモデルを活用することで、BSを介した物質移動とサイクル特性の因果関係の解明が期待できる。

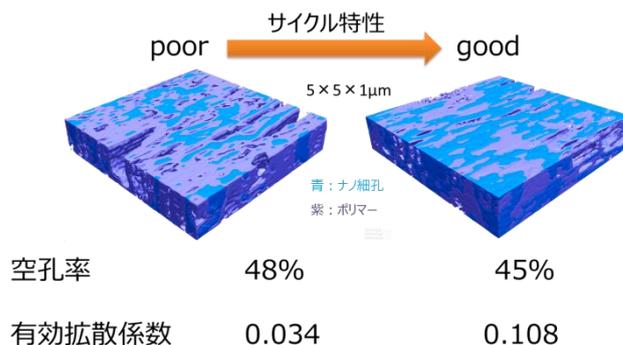


Fig.1 多孔膜の構造パラメータとサイクル特性の相関

共通課題：モデル樹脂の熱劣化現象は、熱アニールに伴う降伏応力の増大により脆性応力に達したときの脆性転移と捉えることができる。また、ガラス転移近傍での熱アニールは、ガラス状態の平衡緩和（エンタルピー緩和）を生じさせる。これらの観点から、熱アニール時の降伏応力とエンタルピー緩和の挙動を解析した結果、種々の熱アニール条件に対して、降伏応力の変化とエンタルピー緩和量との間に良い相関が成り立つことがわかった (Fig.2)。

このことから、熱劣化のメカニズムは、ガラス状態が平衡緩和することにより、分子鎖のコンフォメーション変化を生じさせるために必要な引張応力が高くなることと考えることができる。ガラス状態における分子鎖のコンフォメーション変化のしやすさは、密度（自由体積）あるいはそのゆらぎが関係していると思われることから、これを次年度の共通課題で検討予定の仮説に反映させる予定である。

アカデミアにおいては、モデル樹脂で確立した解析手法を汎用樹脂に展開し、次年度に予定している破壊機構の統一的理解に向けたデータの取得・整理が進められた。

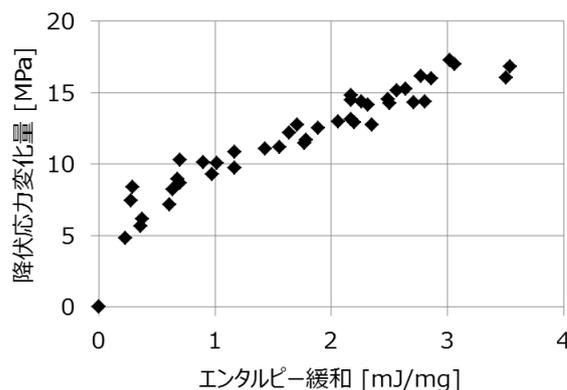


Fig.2 PCの降伏応力とエンタルピー緩和の相関

## 2-3 新たな課題など

該当なし。

### 3. アウトリーチ活動報告

バッテリーセパレータに対する研究成果については、国内における学会発表を3件実施した。うち1件については、Li電池セパレータ薄膜化プロジェクトに関わる3機関で連番による発表を行い、「ナノスケールの結晶高次構造～メソスケールの多孔構造～セパレータとしての構造制御」の関連性を示した。また、共通課題に対する取組みについては国内における招待講演を1件行った。