

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 7 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：

三菱樹脂株式会社

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

本プロジェクトの目標であるLi電池セパレータの薄膜化・タフ化に向けての設計指針を構築するために、各種製法で製造されたLi電池セパレータ破壊評価と高次構造解析により、製法に起因するLi電池セパレータの強度の違いを明確にする。また、シミュレーションにより、Li伝導性と強度の観点から見た理想的なLi電池セパレータの多孔構造を明確化する。その上でそれらの結果から得られた知見を革新的プロセス開発に活用し、現行品以上の強度を持つセパレータの製造を目指す。また、現行プロセスの延長線上にある改良以上の薄膜化・タフ化が必要になることを見据え、既存の製造プロセスとは異なる新規加工技術も並行して検討する。

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

Li電池セパレータの薄膜タフ化において破壊機構の解明はプロジェクト通期にわたる主要な取組課題の一つである。タフネスを維持・向上させつつ薄膜化するには、結晶性や配向性等の高分子高次構造（ミクロスコピックな構造因子）に加え、多孔膜を特徴づける多孔構造（メゾスコピックな構造因子）の制御が重要であると考えられる。MCHC-RDシナジーセンターでは後者の因子に注目し、竹内室長の下、以下の課題に取り組んだ。

課題1：セパレータのメゾスコピックな構造を3次元で定量化する構造解析技術の確立 — セパレータに対する3次元構造解析の確立

課題2：力学応答シミュレーション技術の確立 — 「孔が無いポリマーフィルム」の力学応答を定量的に再現するシミュレーションモデルの構築、3次元再構成された現世代セパレータ構造体への当該モデルの適用

課題3：多孔膜構造と力学応答の因果関係解析 — 3次元構造解析から得られる構造情報と実験で評価される力学応答の相関の有無の整理

これらの技術を確立することによって薄膜タフ化に向けた高分子材料および多孔構造の設計指針が得られることが期待される。当該年度は主に課題1及び課題2に注力し、概ね計画通りの進捗を得た。

ミクロスコピックな因子については群馬大学河井助教授の下で、放射光X線散乱技術の活用によって多孔形成プロセスの可視化を行った。多孔発現のメカニズムを理解し、空孔サイズおよび空孔量の制御を行うことで、Li電池セパレータのさらなる薄膜化を目指すことが目的である。本検討により当該年度は核剤を選定し延伸前試料の構造を最適化した。さらに空孔サイズの分布状態をUSAXS測定から評価し、分布に及ぼす各プロセス条件の依存性を明らかにした。空孔構造がなぜ、どのようにできるのか、セパレータの物性向上のためにはどのような構造制御を行うべきかについてさらなる直接的な指針を得るべく引き続き検討中である。

さらにお茶の水女子大学奥村教授・武居助教授による亀裂試験ではセパレータのようなナノ多孔構造フィルムは亀裂の進展が従来の多孔構造フィルムと異なることが明らかになりつつあり、また九州大学高原教授・小椎尾准教授の下では放射光バルジ試験や延伸・突刺変形過程でのラマン散乱試験によるセパレータの破壊現象評価が開始されている。

本プロジェクトが目指す薄膜タフ化のレベルは従来手法の延長線上にはない非連続領域に存在し、現行プロセスの改良だけでは限界にぶつかることが予想される。そうした限界を越えるには加工技術の面でのイノベーションが必要と考えられ、山形大学伊藤教授・杉本准教授の下、既存の加工プロセスにとらわれない新規加工技術の検討も並行して実施している。その一環として、当研究開発機関の代表的手法である乾式法とは異なる製法に分類されるポリマーブレンド系において共連続構造についての検討を行った。また電場を利用した新規紡糸加工技術としてエレクトロスピンニングの検討を進めており、安定紡糸条件を見出すべく実験を継続中である。

2-2 成果

上記メゾスコピック及びミクロスコピックな構造因子の解明によって、延伸前の原シートの最適な構造が明らかになり、また、破壊モードによってどのような強度設計が適切かの指針を得ることができた。それによって当研究開発機関ではこれらの知見を応用したタフ化のための革新プロセスの開発に成功した。革新プロセスによって作製されたセパレータは、Liイオンの移動しやすさの指標とされる透気度を維持しつつ、現行セパレータと比較して3倍近い突刺強度を達成した。

2-3 新たな課題など

セパレータを薄膜化すると、電池の充電中に負極から析出するデンドライト状のリチウム金属がセパレータを突き抜けて正極と短絡を起こしやすくなることが懸念されるが、タフ化によってそれが抑制されるかどうか、あるいはそれに対してどのような多孔構造が最適なのは未解明の問題である。デンドライト成長をシミュレーションで再現できるかどうか検討しつつ、今後日産自動車社で実施する、セパレータ開発品を電池に組み込んだ実用評価試験の結果から新たな知見が得られることを期待したい。

3. アウトリーチ活動報告

平成27年5月27日に、第64回高分子学会年次大会において、「ポリマーのタフ化による電池の性能向上」というタイトルで招待講演を行った。