

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27年度

研究開発課題名：

放射光 X 線を用いた局所構造解析

研究開発機関名：

国立大学法人 群馬大学

研究開発責任者

河井 貴彦

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

申請者は放射光 X 線散乱技術を駆使し、多孔形成プロセスの可視化を行い、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している。ポリプロピレンを出発材料として空孔構造がなぜ、どのようにできるのか、セパレータ幕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直接的な指針を立てることが本研究の課題である。本年度の計画として以下に示す4つの課題について検討・解決することを目指した。このうち1および2については本年度中の完了を目指し、3および4については本年度・来年度での最終的な解決を目指している。

研究開発課題及び項目	平成 27年度	平成 28年度
1. 延伸前試料の構造最適化	←→	
2. マルチ変形モード延伸装置の開発	←→	
3. 空孔構造の精密解析方法の確立	←→	←→
4. 空孔構造のプロセス条件依存性の解明	←→	←→
5. 成膜後の多孔フィルムの破壊挙動の解明		←→

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

本年度の検討課題と検討細目の進捗状況を以下に示す。

1. 延伸前試料の構造最適化（高分子材料の選定，前処理条件の最適化）・・・**完了**
 - (1) 核剤の選択・・・**達成**
 - (2) β 晶分率制御法の確立（条件の最適化）・・・**達成**
2. マルチ変形モード延伸装置の開発・・・**完了**
 - (1) 装置の完成・・・**達成**
 - (2) 様々な温度化での延伸操作方法の確立・・・**達成**（～200℃）
 - (3) 放射光を用いた同時測定の実施・・・**達成**（2015B期において80時間の実験実施）
3. 延伸過程における空孔構造の精密解析方法の確立・・・**継続**
 - (1) 多孔質膜の放射光を用いた測定・・・**達成**
 - (2) プロファイル解析による多孔構造の定量化・・・**50%**（空孔サイズの分布状態の定量化については現在検討中）
4. 空孔構造のプロセス条件依存性の解明・・・**継続**
 - (1) 放射光X線を用いた延伸過程の同時測定の実施・・・**達成**
 - (2) 多孔形成メカニズムの解明・・・**50%**（空孔サイズ分布の発生原因と制御について検討継続中，二軸延伸の後段過程での構造変化の詳細を解明する）

2-2 成果

1. 延伸前試料の構造最適化

多孔制御のためには高 β 晶分率の実現が不可欠であり、PJとの打ち合わせおよび確認実験を経て、2種類の核剤を最終的に決定した。B晶核剤がPP熔融体中で溶解することを見出し、熔融温度条件を制御することによりさらなる高 β 晶分率の達成に成功した。

2. マルチ変形モード延伸装置の開発

本研究実施に不可欠である放射光を用いた”その場観察“に不可欠であるマルチ変形モード延伸装置の開発を完了した。自由幅、固定幅一軸、および同時二軸延伸が放可能となり、また放射光ビームサイズレベルで均一変形でき、さらに200°Cまでの高温電信を可能とした。本装置は世界最小レベルの小型装置であり、今後様々な分光学的手法での同時測定が可能になった。2015B期において本装置を用いた80時間の放射光実験を行うことができた。

3. 延伸過程における空孔構造の精密解析方法の確立

延伸過程の同時測定から得られた小角X線散乱プロファイルより、ナノサイズの空孔構造解析に初めて成功した。さらにin-situ小角/広角同時測定により空孔構造や結晶化度/分子配向の延伸に伴う変化を定量化することに成功した。

4. 空孔構造のプロセス条件依存性の解明

様々な条件（プレ結晶化温度、延伸温度、延伸速度、および延伸モード）下での実験結果からポリプロピレンのラメラの崩壊に伴いナノボイドが発生し、歪み量とともに融合、伸張が生じるメカニズムを明らかにした。成膜プロセスを再現した二軸延伸では一軸延伸で形成されたナノボイドが、二段目延伸においてその変形/融合により連続孔へと変化することを確認し、1段目の延伸操作による空孔構造制御が重要であることを明らかにした。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。

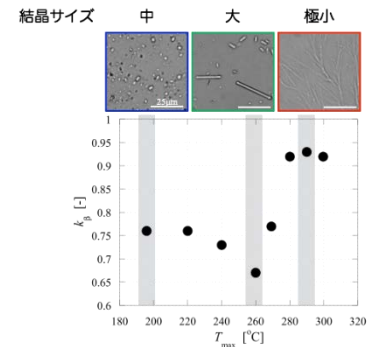
本年度の研究成果で特筆すべきこととして、空孔サイズの分布が延伸時のラメラの配向方向に起因していることを初めて明らかにしたことである（右図）。押し出しフィルムの成形条件を制御し、ポリプロピレンのラメラ配向方向に対してある角度で延伸（破壊）を行うことでナノサイズで非常に均一な空孔構造を得ることができ、またその条件下で作成した二軸延伸フィルムがこれまでの2倍以上の高強度を示すことが明らかになった。

2-3 新たな課題など

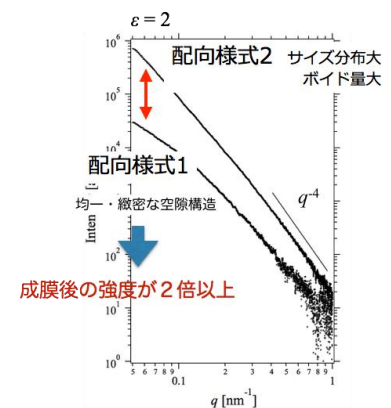
- ① 本年度の結果から明らかになった空孔サイズ分布の詳細を理解することが重要であり、このために次年度はUSAXS測定の積極利用によりnm~ μ mにわたる空孔分布を定量化する。
- ② 1段目延伸で形成される空孔サイズの均一性が膜物性と正の相関があることが見出されたことから次年度では、延伸前のラメラ配向が空孔構造に与える影響の詳細について、メカニズムを含めて明らかにする

3. アウトリーチ活動報告

特になし



熔融温度が β 晶分率に与える影響



延伸前ラメラの配向状態と延伸後の空隙構造の関係