

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 8 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

責任者のグループでは放射光 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、セパレータ膜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。課題として以下の項目を設定しており、このうち課題 1、2 については平成 27 年度に完了している。昨年度からの継続課題 3 については本年度完了を目指し、4 については継続課題とした。また課題 5、6 については昨年度の研究活動より新たに設定したものであり、平成 29 年度までの最終的な解決を目指して本年度から実施した。

研究開発課題及び項目	平成 27年度	平成 28年度	平成 29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		←→	←→
6. ラメラの配向を有する試料の空孔構造発現メカニズム解明およびその定量評価		←→	←→

## 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。

3. 延伸過程における空孔構造の精密解析方法の確立・・・**完了**
  - (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・・・**達成**
4. 空孔構造のプロセス条件依存性の解明
  - (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・・・**90%**
5. 成膜後の多孔フィルムの破壊挙動の解明・・・**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) 多孔膜の変形機構、破壊メカニズムの解明・・・**50%**
6. ラメラの配向を有する試料の空孔構造発現メカニズム解明およびその定量評価・・・**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・・・**90%**

### 2-2 成果

以下課題番号と成果内容について記述する。

### 3. 延伸過程における空孔構造の精密解析方法の確立

放射光 X 線散乱パターンを Ruland によって提案されたストリーク散乱プロファイル解析を詳細に行うことにより形成された楕円球状ナノボイドの長軸、短軸、相対的ボイド数などのこれまでで定量化できなかった微細構造を明らかにすることに成功した。その妥当性については TEM による直接観察からも支持された。本解析プロセスを超小角散乱測定にも適用することにより nm~ $\mu\text{m}$  までの広い空間スケールにおけるボイドの構造評価が可能となり、ボイド分布の正確な理解につながった

### 4. 空孔構造のプロセス条件依存性の解明

課題 3 によって確立された空孔構造解析手法を用いて、一般的なランダム配向系について延伸過程における分子凝集状態変化とボイド形成プロセスの両方を同時測定し、ボイド形成が結晶ラメラの崩壊に起因していることを明らかにした。さらに形成されたボイドサイズが二極分布を示し、それがラメラ方位と延伸方向との相関によるものであることを初めて明らかにすることができた。

### 5. 成膜後の多孔フィルムの破壊挙動の解明・・・継続

成膜後の 30 $\mu\text{m}$  の多孔質薄膜の破壊メカニズムを理解することを目的とし、成膜方法を変えることにより平均孔径を制御した多孔膜の破壊プロセスを放射光 X 線散乱同時測定により可視化することに成功した。現在までにナノサイズの空孔構造を導入することにより、多孔膜のタフネスは向上することが明らかになっており、放射光実験の結果からナノ空孔は膜の変形に対しほとんど伸張も融合もしないことが判明した。このことはナノ多孔が膜の延性を向上させる役割を担っていることを示唆しており、今後このメカニズムについてさらなる研究を行っていく。

### 6. ラメラの配向を有する試料の空孔構造発現メカニズム解明およびその定量評価・・・継続

課題 4 においてランダム配向系における空孔サイズの二極化が延伸方向に対するラメラの方位の違いにより生じることが明らかになった。この知見を用いて、延伸前試料の配向状態を制御することでボイドサイズ分布の制御を試みた。配向様式 2 では 1 と比較して小角側の散乱が大幅に低減されており、巨大なボイドの形成が抑制されナノボイドリッチな多孔構造となっていることが明らかとなった。(図 1) 配向様式 2 での延伸過程においてナノボイド数は変化せず、破壊の前駆現象となるボイド融合が起こらないことで高い延性を示すことが明らかになった。ナノボイドの存在がいかなるメカニズムで高分子フィルムの延性を向上させるのかについての理論的/実験的な回答を示すことが今後の検討課題である。

#### 2-3 新たな課題など

#### 新規課題 7 モルホロジーを利用した多孔化プロセスの可視化および

**メカニズム解明:** これまでに確立された成膜過程におけるボイド形成プロセスの可視化手法をもとに、より多様な系での空孔形成メカニズムの解明及びその制御を行うことを目的とし、ポリマー/エラストマー系における空孔制御を行う

#### 3. アウトリーチ活動報告: 特になし

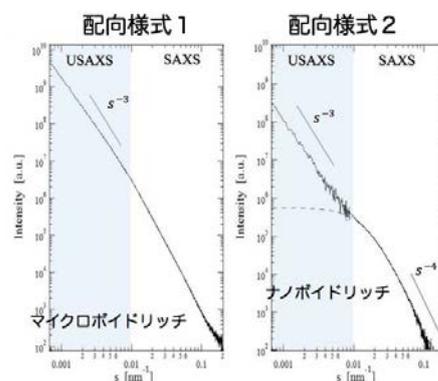


図 1 延伸後のUSAXS/SAXSプロファイルにおける延伸前配向様式の違い

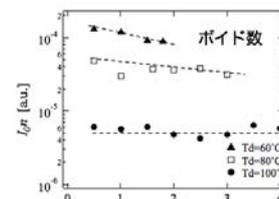


図 2 配向様式 2 の延伸過程におけるポイド数変化