

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：

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

研究開発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や多孔発現のメカニズムに関する理解深耕、空孔サイズおよび空孔量の制御を行うことにより、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、空孔構造が何故、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 1～3 については平成 28 年度までに完了している。継続課題 4 については本年度完了を目指している。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、課題 7, 8 については平成 30 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	平成 30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		←→	→	
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			←→	→
8. セパレータ薄膜化に伴う力学的および電池物性変化の構造論的解明			←→	→

## 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。

課題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・・・**98%**

課題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・・・**70%**

課題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・・・95%

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・・・継続

## 2-2 成果

以下に、課題番号と成果内容について記述する。

### 課題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。平成28年度までの成果である空孔サイズの2極分布の本質的理解に加え、本年度は、延伸過程での空孔の肥大化が、空孔の分子鎖方向に沿った一次元的な融合のみによって生じることを明らかにした(図1)。また、融合速度定数がアレニウス型の温度依存性を示すこと、その活性化エネルギーが非晶分子鎖の拡散のそれと同程度であることから、ナノ空孔の外壁が非晶状態をとることが明らかになった。以上のことは、ナノ空孔の導入によるタフネス化の本質を初めて明らかにする結果となった。

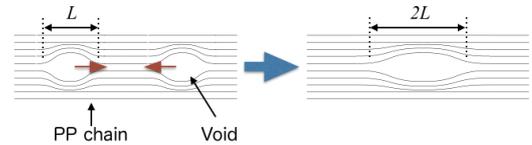


図1 ナノ空孔の成長メカニズム

### 課題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、平成28年度までに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ている。平成29年度は、実際の破壊様式に近い、同時二軸変形モードでの破壊に至る構造変化の詳細を解明することに成功した。空孔、分子鎖(結晶)ともに異方性を有するセパレータ膜が、同時二軸変形下では、マトリクスであるPPの異方性に起因した異方的な力学的応答を示し、試料全体としては等方的に変形するものの、PPは分子鎖方向により伸張し、空孔は分子鎖に垂直な方向へ優先的に拡張されるといふ複雑な変形挙動を示すことが、放射光を用いた詳細な構造解析から明らかになった。一方でタフネス化膜の破壊挙動はより複雑であり、ナノ空孔とミクロンスケールの空孔が異なる変形を示すことから、今後、この破壊メカニズムを明らかにすることが必要である。

一方、平成29年度には、X線光電子相関分光法によるセパレータ膜の運動性評価(動的構造解析)も開始し、タフネス化膜の運動性が通常膜と比較して高速であることを見出しており、今後、分子運動性とタフネス化との相関についてより詳細に明らかにする。

### 課題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

これまでの成果から延伸による空孔形成のメカニズムとして、延伸前試料の結晶構造の破壊がその本質であることを解明している。また結晶方位と延伸方向との関係により、ナノ空孔とミクロンスケールのクレージングが生じることも明らかになっていることから、延伸前試料のラメラ(結晶)配向制御による空孔制御が可能であることを示してきた。平成29年度は、ナノ空孔の導入によるタフネス化の原因解明を目的に研究を行い、ナノ空孔が非圧縮性、非伸張性を示すことを初めて明らかにした。また課題4でナノ空孔外壁のPP

分子鎖が非晶状態にあることがわかったが、以上の知見をもとに、ナノ空孔が分子鎖方向に可動性を示すことによって応力集中を低減させ、高延性(タフネス化)を実現していることが明らかになった。

#### **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・・・継続**

本プログラムにおけるこれまでの成果により、微細多孔制御による高分子多孔膜の高強度化に成功しつつある。本課題ではその知見を生かし、空孔スケールのより大きい新規多孔膜の開発を目指す上で、アロイ(ゴム充填)系の空孔形成メカニズムを明らかにすることを目的とする。平成29年度の検討において、エラストマー種によりPPマトリックス中での分散状態が異なること、そして空孔形成能力も大きく変化することが明らかになった。また、ナノ分散が実現する系において空孔形成が著しく阻害されたという結果が見られたが、今後この点に注目して、ナノ空孔制御の可能性を探る中で、ナノ分散系における変形機構の解明を進めていく。

#### **2-3 新たな課題など**

##### **新規課題8：セパレータ薄膜化に伴う力学的および電池物性変化の構造論的解明：**

本プログラムによるこれまでの成果をもとに、セパレータ膜の大幅な薄膜化を実現したことを受けて、これまでの研究結果をもとに、薄膜化に伴う構造変化について解明する。力学特性および電池特性の結果とセパレータ膜の構造的特徴の相関から、必要物性を満足する構造因子を特定する。

### **3. アウトリーチ活動報告**

特になし。