

平成21年5月10日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2007-2008

課題番号：19350108

研究課題名（和文）大型電池用セパレータとして最適な液晶高分子ナノ繊維薄膜状集合体の開発

研究課題名（英文）Development of nanofiber mats produced from liquid crystalline polymer for separator in large battery pack

研究代表者

小形信男(OGATA NOBUO)

福井大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70108249

研究成果の概要：

リチウムイオン電池の大型化が求められ、このためにセパレータにも、高耐熱性、高耐薬品性、高イオン伝導性が求められている。そこで、本研究は、このセパレータを液晶性高分子(ポリアリレート)のナノファイバーマットから作製することを目的とした。まず、レーザ溶融静電紡糸法を開発し、これを用いてナノファイバース作製する事を行った。その結果、ナノファイバーが紡糸空間温度を高温にすることにより達成できたが、収率が低く問題が残された。そこで、ポリアリレートとエチレンビニル共重合体を同時に溶融静電紡糸すると微細繊維が得られる事が明らかになった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,400,000	2,820,000	12,220,000
2008年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	12,300,000	3,690,000	15,990,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：繊維材料、ナノファイバー

1. 研究開始当初の背景

環境問題に関わる電力負荷平準化の一手段として、リチウムイオン電池を大型化(大容量・高出力)し、これを電気自動車およびハイブリッド電気自動車用電源として使用する試みが始まっており、この動向は今後更に加速すると予想される。大型化に伴い、電池にはより一層の急速充放電応答性が求められ、これは、電池を構成するセパレータを高空隙化、開孔径の微細化、薄膜化および高耐熱化することにより達成される。従来の耐熱

性の低い微多孔フィルムではこれらの要求への対応に限界があるが、本研究で開発する耐熱性の高いナノ繊維を薄膜状に集合させた不織布では対応可能であり(理由後述)、この不織布は大型リチウム電池の開発には不可欠であると思われる。このような構想の中で、本研究の目的は、応募者が開発したレーザ溶融型静電紡糸技術を更に発展させ、ポリアリレートからナノ繊維薄膜状不織布を作製すること、そして、この不織布からセパレータを作製し、リチウム電池に組み込み、電池

特性を評価することである(以下、ナノ繊維はその平均直径が $1\mu\text{m}$ 以下の繊維を指す)。本研究で開発するセパレータは、ナノ繊維薄膜状不織布から作製する。このため、ナノ繊維作製技術が本研究のキーテクノロジーである。そこで、このナノ繊維作製技術に関する研究動向を概観する。ナノ繊維を得る方法として静電紡糸法が有り、この方法は、熔融型と溶液型に分類される。熔融型は、溶媒に関連する諸問題を惹起しないが、紡糸液に溶媒を含まないため、微細化が生じないのではとの危惧があること、及び装置作製が困難であるため、ほとんど研究されていない。熔融型が開発されれば、溶媒の問題が深刻なエンブレからナノ繊維作製が可能になることは疑いもない。熔融型静電紡糸に関する研究は世界を見渡してもほとんどなされておらず、ましてレーザー加熱による静電紡糸装置は開発されていない。

2. 研究の目的

ポリアリレート等のエンブレはその融点が高いため、静電紡糸によりナノ繊維作製が困難である。そこで、 CO_2 レーザー加熱装置を備えた熔融静電紡糸システムを開発した。まず、この装置を用いて、種々の高分子の紡糸を行い、装置の特性を明らかにする。次に、紡糸条件を種々変化させ液晶性高分子ポリアリレートの繊維の作製を試み、作製条件が作製された繊維のモルフォロジーを中心とした特性に及ぼす効果検討する。

3. 研究の方法

紡糸する高分子として、各種ペレットから島津フローテスター(CFT500)を用いて、ロッド状試料を作製し、これを紡糸する棒状試料とした。また、芯鞘構造繊維および分割繊維の紡糸は、これらの繊維を任意数束ねロッドとして、紡糸する棒状試料とした。

図1は、筆者らが開発したレーザー熔融静電紡糸装置の概略図である。この装置の概要は、ロッド状高分子(1ϕ)を用意し、その先端をレーザービーム(5ϕ)の照射されている部分に一定速度で供給し、先端部に融液を局所・瞬間的に作製し、この融液とコレクター間に高電圧を印加して微細繊維を作製出来るようになっていることである。この方法の特長は、予め融液を用意しないためノズルが不必要でノズル目詰まりが無いこと、高温の融液が瞬時・局所的に固体状態から作られるため、熱エネルギーの散逸も少ないこと、高分子が熱分解を受けにくいこと、高融点を持つエンブレの熔融静電紡糸に最適であること、また、遠方からの間接加熱のため熔融部分に特別な高電圧に対する対策がいらぬことである。これらの利点は諸外国で開発された装置と異なる点である。

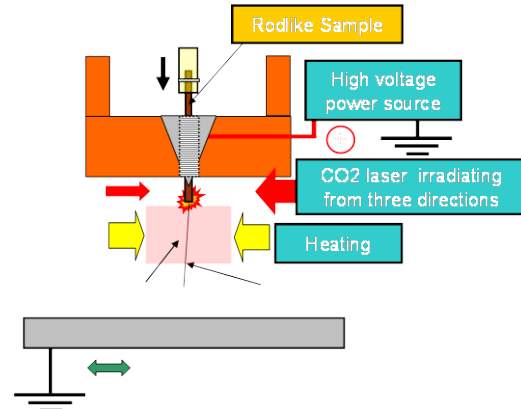


図1. 開発したレーザー熔融静電紡糸装置

4. 研究成果

(1) レーザ熔融静電紡糸過程の一般的特性
PE、PP、PET、EVOH、ナイロン 6、ナイロン 66、ナイロン 610、半芳香族ポリアミドなどの熱可塑性高分子材料のレーザー熔融静電紡糸を行ってきた。その結果、紡糸過程の共通的性格が見えたので、半芳香族ポリアミド(クラレ・ジェネスタ PA9MT)を例として取り上げ説明する。まず紡糸過程をビデオで観察した結果、レーザー照射部は紡錘形となり、その先端から一本の繊維がコレクター方向に吐出されることを確認した。以下の図において、印加電圧を H_V 、レーザー出力を L_p 、電極間距離を C_d 、紡糸空間温度を T_s 、ロッド供給速度を F_r としてそれぞれ表す。第2図は、レーザー出力が繊維径に及ぼす影響を示す。

$C_d = 9.5\text{cm}$
 $F_r = 4.5\text{mm/min}$
 $T_s = 25 \sim 26^\circ\text{C}$
 $H_V = 30\text{kV}$

図2. レーザ出力が繊維径に及ぼす影響

レーザー出力の増加に伴って繊維径が指数関数的に減少し、その後一定になっていることが分かる。レーザー出力の増加により、熔融粘度が単調に減少するのであれば、このように限界があることは興味ある。第3図は、印加電圧が繊維径に及ぼす影響を示す。電圧の増加に伴って単調に繊維径は減少し、その後一定になることが分かる。電圧の増加は電気的な牽引力の増加を意味するため、繊維径の減少は理解できるが、その後一定になる理由は不明である。第4図は、ロッドの供給速度が

$C_f=9.5\text{cm}$
 $T_f=29^\circ\text{C}$
 $L_p=12\text{W}$
 $F_f=4.5\text{mm/min}$

図3. 印加電圧が繊維径に及ぼす影響

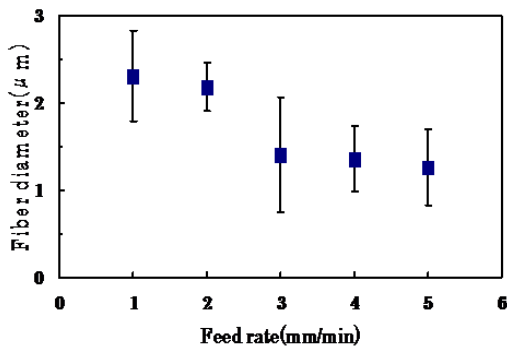
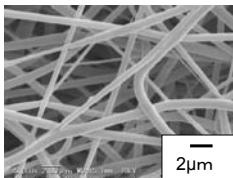


図4. ロッド供給速度が形成される繊維径に及ぼす影響

形成される繊維径に及ぼす影響を示す。実験を行う前は、供給速度の増加に伴い熔融時間が短縮されるため繊維径は増加すると予想した。しかし、結果は逆であった。この原因を探るために、レーザ熔融部を観察した。その結果、紡糸部はコレクターの方向に紡錘状となっており、供給速度が大きい場合、紡錘形状が大きくなっていることを確認した。これは、供給速度の増加に伴い熔融部が保持する電荷量が大きくなり、電気的牽引力が増加したためと判断した(色々な矛盾点もあり確定的な結論には至っておらず、事実だけを記録に留める)。最適条件を組み合わせで作製した繊維が第5図である。平均繊維径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが分かる。



$H_f=35\text{kV}$, $L_p=20\text{W}$, $C_f=9.5\text{cm}$, $T_f=280^\circ\text{C}$, $F_f=5.0\text{mm/min}$

図5. 最適プロセス条件で作製された繊維

ここで補足的な研究を紹介する。第6図は、供給ロッド径が静電紡糸過程で形成される繊維径に及ぼす効果を示す。形成される繊維

図6. ロッド径が形成される繊維の径に及ぼす影響

径は供給ロッドの太さを約2倍にしたにも関わらず、ほとんど変化が無いことが分かる。この事実は、熔融静電紡糸過程は単なるロッドの細径化ではなく、新たな繊維の形成が熔融部で生じていることを意味している(ロッドを構成する繊維本数が形成される繊維径に及ぼす効果も検討したが、ロッド形成繊維本数は形成される繊維径に影響を与えないことを確認している)。

(2) 各種高分子からの繊維形成

第7図は、PETの固有粘度を変数として、レーザ出力が繊維径に及ぼす効果を示す。レーザ出力の増加に伴って、繊維径が減少することが分かる。

Δ : $IV=0.572\ \text{dl/g}$
 \square : $IV=0.637$
 \circ : $IV=0.706$
 \dots : beads contain

図7. PETの固有粘度およびレーザ出力が繊維径に及ぼす影響

微細な繊維を固有粘度が高い試料で得るには、高いレーザ出力を必要とすることが分かる。この場合、平均繊維径 $1\ \mu\text{m}$ 以下を得ることが出来なかった。EVOH、PLA (ポリ乳酸) などからは、平均繊維径 $1\ \mu\text{m}$ 以下を得ることが出来た。また、PE、PPなどのポリオレフィンからは、平均繊維径 $1\ \mu\text{m}$ 以下を得ることが出来なかった。現段階では、官能基(-OH, C=O)などを有している高分子からは微細な繊維が得られるのではないかとの感想を持っている。

(3) コンジュケート繊維束からの繊維形成

単一成分高分子からは、現在の我々の方法では、上記した実験結果より得られる最小繊維径は $700\ \mu\text{m}$ が限界のように考えられる。ま

た、ポリオレフィンからは平均繊維径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の繊維は出来ず、水酸基やカルボニル基、アミノ基などの官能基のある材料からは、比較的微細な繊維が形成されるようである。さらに微細化を求めて、図 8 に示す繊維断面 (16 分割; 繊維径 $40\ \mu\text{m}$ 、EVOH と PP 成分が交互にある) を有する繊維束からの紡糸を行った。

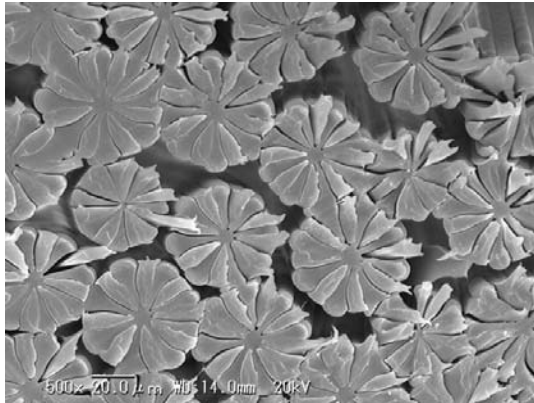


図 8. 熔融静電紡糸に使用したロッドを構成する PP/EVOH 分割繊維の断面図

第 9 図は、ロッドを形成する分割繊維本数が、得られた繊維を 2-プロパノールで処理し、EVOH 成分を溶解させた残りの PP 成分の繊維径を示す。

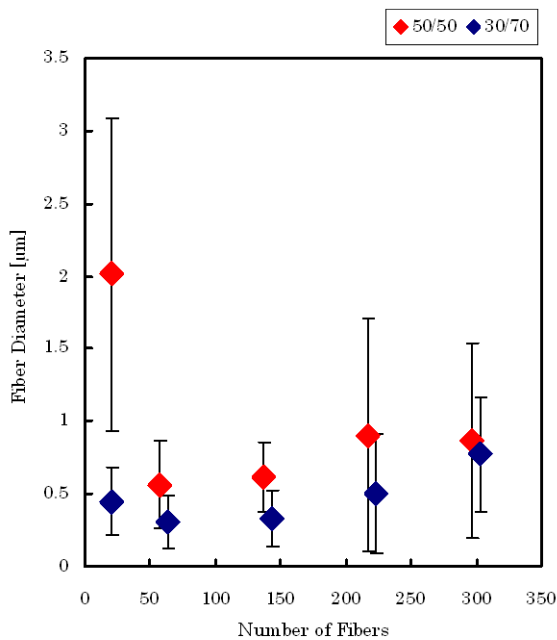


図 9. ロッド PP/EVOH の構成比とロッド構成繊維本数が EVOH 抽出後の PP 繊維径に及ぼす効果

($L_p = 2.5\text{W}$, $H_v = 35\text{kV}$, $C_d = 80\text{mm}$, $Fr = 0.1\text{mm/s}$, $T_s = 26^\circ\text{C}$)

この溶解法により平均繊維径 $300\ \mu\text{m}$ 程度の PP 繊維が得られることが分かる。

(4) ポリアリレートからの繊維形成

ポリアリレート (ベクトラ-L920) は熔融液晶高分子材料であり、分子鎖の剛直性のため融

点が高く (320°C)、せん断応力下で容易に分子が選択配向すること、さらに、熱処理により固相重合することが知られている。

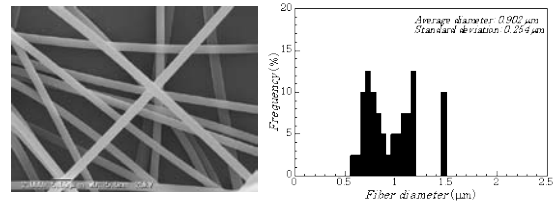


図 10. 紡糸されたベクトラ繊維の写真と繊維径分布

図 11 は、このロッドから作製された繊維形状分布を示す。繊維の集率は低くなったが、平均径が $800\ \mu\text{m}$ 程度の繊維が得られた。図 11 は回転ロータをコレクターとして捕集した繊維の広角 X 線回折写真を示す。選択分子配向が認められる。これは分子鎖が剛直性のためせん断力が作用する力場で容易に分子配向したためと考えた。

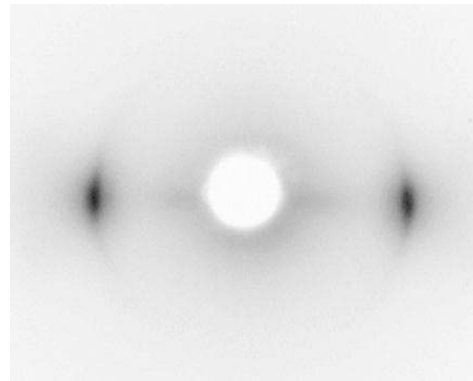


図 11. 紡糸されたベクトラ繊維の広角 X 線写真

第 11 図は、繊維径を変数として、熱処理時間が融解曲線に及ぼす影響を示す。繊維径の小さい場合、短時間で融解ピークが消失していることが分かる。このことは、繊維径が小さい場合、繊維表面積が大きく、固相重合に伴うアウトガスが容易に気化したためであると考えた。すなわち、ナノ効果が認められ、不溶融化したものと推察した。いずれにしても、分子配向しナノサイズ効果による不溶融化が認められたので高集率でベクトラナノファイバーの作製が望まれる。

まとめ

ナノ繊維は、環境負荷が小さい方法を用いて作製されることが望ましく、溶媒を使用しない熔融静電紡糸法による作製が、特にエンプラナノ繊維の場合は好適である。ナノ繊維を得るべく、レーザー加熱部を持つ静電紡糸装置を開発し、各種熱可塑性高分子から繊維形成を試みた。その結果、ブレンド繊維 (分割繊維) を束ね熱融着させた一本のロッドを熔融静電紡糸し、繊維作製後一成分を抽出する

ことにより、平均径 300nm のナノ繊維が作製できた。しかし、単一高分子成分からなるロッドからは、最適作製条件および最適試料で平均径 800nm 程度の繊維しか作製出来ず、さらなる微細化の達成には、ナノ繊維形成機構の解明が不可欠であると考えた。このために、静電紡糸の際のプロセス因子(印加電圧、溶融温度、供給速度など)の他に、物性因子(溶融状態の導電率、表面張力、伸張粘度など)が繊維径に及ぼす影響を詳細に調べること、また、同時に紡糸過程の観察も必要である。これらの情報が現段階では皆無であるため、溶媒型と同程度の繊維径が溶融型で達成されるとも、達成されないとも論理的に判断出来ないのが現状である(もし、原理的に不可能と判断できるならば、低分子量の添加は有力な方法として考えられるであろう)。筆者はこのような考えに基づき、研究を更に発展させることは意義あると判断し、さらなる研究計画を立案し、実行しようとしている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 14 件)

- ①小形信男、島田直樹、レーザー溶融静電紡糸法の現状、加工技術、44、93-100、(2008)、査読無し
- ②島田直樹、小形信男、宮下英之、中根幸治、荻原隆、ポリプロピレン/エチレンービニルアルコール共重合体芯鞘構造繊維の溶融静電紡糸、J Textile Eng. 54、143-148 (2008)。査読有り
- ③N. Shimada、N. Ogata、S. Yamaguchi、K. Nakane、T. Ogihara、Production of Fine Fibers From Some Polymers Using a Melt-electro spinning System、天津工業大学学報、27、306(2008)査読無し
- ④K. Nakane、N. Shimada、T. Ogihara、N. Ogata、S. Yamaguchi、天津工業大学学報、27、305(2008)査読無し
- ⑤小形信男、レーザー加熱部を持つ溶融静電紡糸による繊維の創製、ウェブ・ジャーナル、14、31-34 (2008) 査読無し
- ⑥小形信男、島田直樹、エレクトロスピンング法(溶融法)、繊維学会誌(繊維と工業)、64、P81-P84 (2008) 査読無し
- ⑦K. Nakane、T. Hotta、T. Ogihara、N. Ogata、S. Yamaguchi、Synthesis of (Z)-3-Hexen-1-yl Acetate by Lipase Immobilized in Polyvinyl Alcohol Nanofibers、J Appl Polym Sci 106、863-867(2007)査読有り
- ⑧N. Ogata、N. Shimada、S. Yamaguchi、

K. Nakane、T. Ogihara、J Appl Polym Sci 105、1127-1132(2007)。査読有り

- ⑨K. Nakane、N. Shimada、T. Ogihara、N. Ogata、S. Yamaguchi、Formation of TiO₂ Nanotubes by Thermal Decomposition of Poly(vinyl alcohol)-Titanium Alkoxide Hybrid Nanofibers、J. Mater. Sci. 42、4031- 4035(2007) 査読有り
 - ⑩N. Ogata、S. Yamaguchi、N. Shimada、G. Lu、T. Iwata、K. Nakane、T. Ogihara、Poly (lactide) Nanofibers Produced by a Melt- Electrospinning System with a Laser Melting Device、J Appl Polym Sci 104、1640-1645(2007)。査読有り
 - ⑪K. Nakane、K. Yasuda、T. Ogihara、N. Ogata、S. Yamaguchi、Formation of Poly(vinyl alcohol)-Titanium Lactate Hybrid Nanofibers and Properties of TiO₂ Nanofibers Obtained by Calcination of the Hybrids、J Appl Polym Sci、104、1232-1235(2007)。査読有り
 - ⑫N. Ogata、G. Lu、T. Iwata、S. Yamaguchi、K. Nakane、T. Ogihara、Effects of Ethylene Content of Poly(Ethylene-co -vinylalcohol) on Diameter of Fibers Produced by Melt-Electrospinning、J Appl Polym Sci、104、1368-1375(2007)。査読有り
 - ⑬中根幸治、小形信男、山口新司、ナノファイバーの化学反応場としての利用～酵素反応および光触媒反応～、表面、45、48-55(2007)。査読有り
 - ⑭K. Nakane、T. Ogihara、N. Ogata、S. Yamaguchi、Formation and Properties of Titanium Oxide Nanofibers Obtained from Poly(vinyl alcohol)-Titanium Compound Hybrid Nanofibers、Proceedings of the 35th Textile Research Symposium、60-66(2007)。査読無し
- [学会発表] (計 5 件)
- ①小形信男、レーザー加熱併用による溶融系ポリマーのエレクトロスピンングナノファイバー、JST イノベーションプラザ石川、金沢、9月(2008)。
 - ②K. Nakane、T. Ogihara、N. Ogata、S. Yamaguchi、Enzymatic Synthesis of Esters Using Lipase Immobilized in Water-Soluble Polymeric Nanofibers、16th Proceedings of ICCE、16、505-506、Kunming (China) (2008)。
 - ③小形信男、レーザー加熱部を持つ溶融静電紡糸による繊維作製例、大阪科学技術センタービル、大阪、12月(2007)。
 - ④神谷啓志、中根幸治、荻原隆、小形信男、山口新司、電界紡糸によるリパーゼ固定化高分子ナノファイバーの形成と不斉反応への利用、第16回プラスチック成形

加工学会秋季大会、福井、11月(2007).

- ⑤中根幸治、神谷啓志、荻原隆、小形信男、山口新司、リパーゼ固定化ポリビニルアルコールナノファイバーを用いた不斉アシル化反応、繊維学会年次大会予稿集、62、36 東京(2007).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小形信男 (OGATA NOBUO)

福井大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70108249

(2) 研究分担者

中根幸治 (NAKANE KOJI)

福井大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50292446

荻原 隆 (OGIHARA TAKASHI)

福井大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60214045

(3) 連携研究者

無し