

招待講演

2A03

ナノファイバー機能膜のリチウムイオン二次電池応用

((株) 東芝 生産技術センター) ○植松育生, 内田健哉, 中川泰忠

1. はじめに

有機高分子材料の成形加工技術の一つであるナノファイバー形成技術は様々な形でアプリケーション展開がはかられており, 中でもエネルギー, IT, バイオ^[1-5], 環境の4分野を中心に多くの研究開発が進められている。

本発表では, ナノファイバー形成技術の中でも特に材料選択性の高い「溶液型エレクトロスピンニング法」に焦点をあてる。溶液型のエレクトロスピンニング法は材料選択の自由度が高くかつファイバー径を制御しやすいため, 材料の特性と膜の構造に由来効果を発現しやすい。一方で, ナノファイバー膜形成の高速化が困難であるため, そのメリットを十分生かしきれていない。

本発表では溶液型のエレクトロスピンニング法によるナノファイバー膜の高速形成技術について議論するとともに, アプリケーションの1つであるリチウムイオン二次電池への展開について述べる。

2. エレクトロスピンニング法の基本原理と特長

エレクトロスピンニング法は, 高分子溶液を充填した紡糸ノズルに高電圧 (5~40 kV) を印加し, 帯電した高分子溶液を引き出し紡糸する技術である。高分子の絡み合いによるファイバー化と, 静電反発力によるファイバーの細径化が同時に生じ, 直径 30~1,000 nm のファイバーで構成される不織布がコレクター上に形成される^[6, 7]。図1にエレクトロスピンニング法の基本構成の概略図と代表的な制御パラメータを示す。

エレクトロスピンニング法を用いることで, エンジニアリングプラスチックや機能性高分子はもとより, タンパク質やDNAなどの生体高分子を常温大気圧条件下でナノファイバー膜化できる。材料の持つ特性を有したナノファイバー膜を形成できるため, 耐熱性, 耐圧縮性, 絶縁性, 生体適合性などの材料そのものの特性を維持したまま, ナノファイバー膜化による構造としての効果 (薄膜化, 高空孔率化, 高比表面積化) を付与できる。また, 電圧の印加方法や紡糸ノズル・コレクターの形状およびその配置によって, 平面だけでなく複雑な形状の構造体を覆うようにナノファイバー膜を形成できるため, この点もエレクトロスピンニング法の特長の一つと言える。

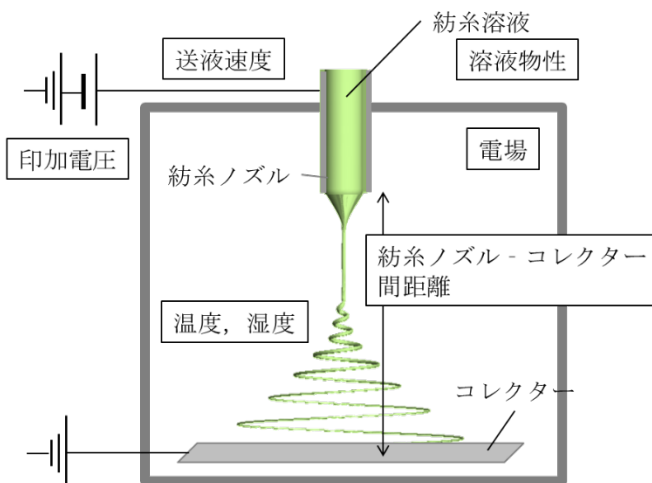


図1. エレクトロスピンニング法の基本構成と制御パラメータ

3. ナノファイバー膜形成の高速化の展開

エレクトロスピンニング法により作製したナノファイバー膜を, アプリケーションにあわせて設計し, 製品として実用化するには, ファイバー径の高精度制御とナノファイバー膜形成の高速化が必要不可欠である。これまで, エレクトロスピンニング法によるナノファイバー膜形成のプロセス制御に関する研究は, エレクトロスピンニング法のプロセスパラメータ, 紡糸溶液物性とコレクター上に形成されたナノファイバー膜の構造因子 (径や空隙率など) との相関を論じたものがほとんどであった^[8-11]。

ナノファイバー膜形成過程の現象を正確に把握・理解し, プロセスパラメータや紡糸溶液物性がナノファイバー形成過程に与える影響を明らかにすることは, エレクトロスピンニング法によるナノファイバー膜形成技術を各アプリケーションにあわせて量産技術として展開するための極めて重要な一歩と言える。

本研究では, ハイスピードカメラを用いてエレクトロスピンニング法によるナノファイバー形成過程を

直接観察し、有限要素法を用いた紡糸ノズルコレックター間の静電場解析と電気流体の運動方程式の解析から飛翔中の電気流体の電荷密度と直径を求め、繊維形成過程の定量化を試みている。

4. ナノファイバー形成過程の解析

エレクトロスピンニング法による繊維形成挙動解析の研究は、1990年代以降 Reneker, Yarin らにより進められており、多くの論文が発表されている^[12,13]。図2に示すように、紡糸ノズルから引き出された直後の紡糸液は、直線状の流体 (Straight jet) を形成する。引き出された直後から生じる溶媒蒸発により、電気流体の体積電荷密度が増加し、流体内で静電反発が生じる。この影響で流体の径が細くなり流体の剛性が低下する。この一連の変化が連続的に生じ、電気流体の挙動は Straight jet から螺旋挙動 (Bending instability) に変化する^[14,15]。

エレクトロスピンニング法におけるナノファイバー膜形成プロセスをより理解し、ファイバー径の高精度制御とナノファイバー膜形成の高速化の両立を実現するには、これまでのエレクトロスピンニング挙動に関する研究において定量的な解析が行われていない帯電流体の飛翔過程、特に Bending instability に焦点をあて議論する必要がある。ハイスピードカメラを用いて、エレクトロスピンニング法におけるナノファイバー形成過程を動画撮影し、その観察結果と静電場・運動方程式の解析によって、飛翔中の電気流体の電荷密度および直径を定量化した^[16]。

有限要素法を用いてエレクトロスピンニング中の静電場を解析し、帯電量一定の条件で電気流体の運動方程式を解くことにより、飛翔中の電気流体を定量化する手法を確立した。この解析モデルを使用して、エレクトロスピンニングの主要なプロセスパラメータである印加電圧と紡糸液の導電率を変更した検証を並行して行い、Bending instability の電気流体の速度、直径、電荷密度に与える影響を定量化した。提案した解析方法から得られる知見は、エレクトロスピンニング法でのナノファイバー径の高精度制御とナノファイバー膜形成の高速化を実現するだけでなく、各アプリケーションに適用するナノファイバー膜の設計においてもきわめて重要な情報となる。本解析モデルをもとに、プロセス・材料パラメータと飛翔中の電気流体の速度、サイズ、帯電量との関係を定量化し、ナノファイバー膜形成を市販の小型装置に対して 50~100 倍まで高速化した^[17,18]。

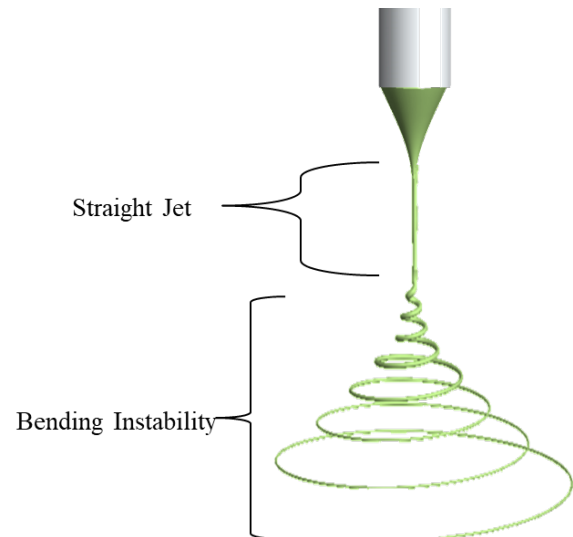


図2. 紡糸ノズルから引き出された紡糸液挙動の概略図

5. リチウムイオン二次電池への展開

現在のリチウムイオン二次電池の市場は、EV (Electric Vehicle), PHEV (Plug-in Hybrid Electric Vehicle), ISS (Idling Stop System) をはじめとした車載用だけでなく、発電所や家庭のバックアップ電源としての定置用、携帯電池用など多岐に渡っている。また、電池だけでなく、モジュール、電極といった複数の販売形態が各製造メーカで検討されている。

リチウムイオン二次電池を構成するのは、主に正および負電極 (正極活物質, 負極活物質, 導電助剤, 結着剤 (バインダー)), 集電体, 電解質 (電解液), セパレータ, 外装体の6つである。電池は、還元剤の酸化反応と酸化剤の還元反応を組み合わせることで化学反応のエネルギーを電気エネルギーに変換するデバイスである。本発表では電池を構成する部材の1つであるセパレータに焦点をあて、議論する。セパレータは電池の中で正極と負極を隔離して電極間の短絡を防ぎ、かつ電解液を保持して正極, 負極間のイオンの伝導を確保する重要な材料である。現在は主にポリエチレン, ポリプロピレン製の多孔質膜が使用されている。一般的なセパレータの厚さは 15~30 μm , 空孔率は 40~70% である。これは安全性の確保だけでなく、自立した膜としての強度の確保 (工業的には製造プロセスにおける取り扱いのし

やすさ)にも依存する。電池の単位体積あたりの容量, 出力性能などを上げるためにはセパレータの薄膜化と高空孔率化が重要な要素となるが, 自立膜では機械的強度が性能向上の制約となっている。我々は, エレクトロスピンニング法を用いて電池用の電極上にナノファイバー膜(=セパレータ)を直接形成し, 電極とセパレータを一体化させる技術を開発した^[19, 20]。電池用電極上に直接セパレータを形成することで, 自立したセパレータとしての機械的強度は必要なくなるため, 既存セパレータでは達成し得ない薄膜かつ高空孔率なセパレータを実現した。図3に示す構造により電池内の電極間距離を近づけられるため, 高いイオン伝導性を実現し, 電池の内部抵抗の抑制が可能となる。

この技術を東芝独自の電池である SCiBTM^[21]に適用することで, 一般的ナリチウムイオン二次電池のセパレータとして用いられる自立膜型の絶縁材を使用しない新構造の電池を開発した。この構造により, エネルギー密度を維持しつつ, 電極間の高いイオン伝導性により内部抵抗を低くできる。試作した新構造適用セルで, SCiBTMの高出力セルである 10 Ah セルと同サイズで 2,200 W の出力性能を達成した(従来は 1,800 W)^[22]。また, 試作したセルを用いた実証試験では, 充放電を 8,000 回以上繰り返しても 95% 以上の電池容量を維持することを確認し, 高入出力・高容量化と SCiBTM 特長である長寿命を合わせて実現している^[23, 24]。

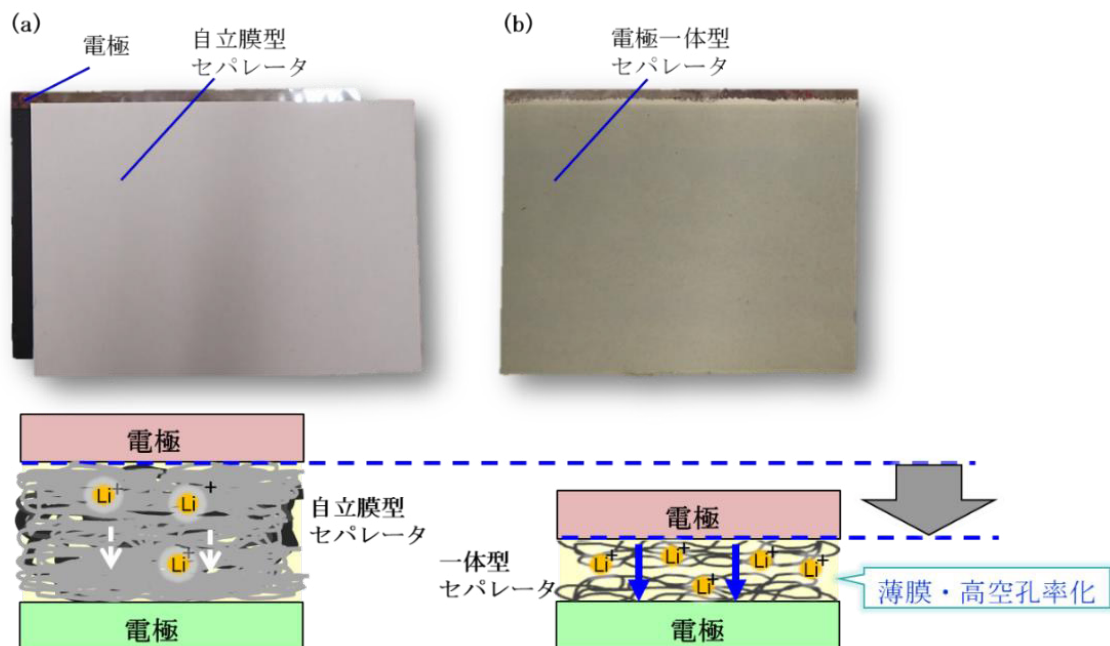


図3. セパレータの薄膜化による電池構造の変化

(a) 自立膜型セパレータを用いた従来の構造,

(b) エレクトロスピンニング法によるナノファイバー膜直接形成技術を用いた新構造

6. おわりに

本発表ではナノファイバー形成過程の解析を中心に, 溶液型のエレクトロスピンニング法によるナノファイバー膜の高速形成技術について議論するとともに, リチウムイオン二次電池への応用展開について述べた。ナノファイバー膜の高速形成技術としての最終形は, 高速化阻害因子を含む紡糸線挙動のモデル化を実現し, ナノファイバー形成挙動の全体像を定量予測できる解析モデルの構築することである。

今回ナノファイバー膜の応用例として提示したリチウムイオン二次電池は, 多くの展開案の1つにすぎない。機能を発現する材料とナノファイバー膜の構造設計, アプリケーションにあわせた装置設計を組み入れた議論がナノファイバーの可能性を広げる重要な要素になると考えている。今後もナノファイバー膜の応用展開が1つでも多く実現し, 業界全体が更に活性化することを期待する。

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成事業「リチウムイオン電池応用・実用化先端技術開発」の支援を受けて得られたものである。ここに感謝する。

参考文献

- [1] V. N. Morozov, T. Ya. Morozova, N. R. Kallenbach, *Int. J. Mass Spectrom.* 178, 143 (1998).
- [2] V. N. Morozov, T. Ya. Morozova, *Anal. Chem.* 74, 927 (2002).
- [3] K. Morota, A. Tanioka, Y. Yamagata, K. Inoue, *Koubunshi Ronbun-shu*, 59, 706 (2002).
- [4] Y. Yamagata, V. N. Morozov, K. Inoue, J. Kim, H. Ohmori, T. Higuchi, *Conference Abstracts of the 7th World Congress on Biosensors, Kyoto, Japan*, 15-17, May (2002).
- [5] I. Uematsu, I. Tohno, S. Kasai, M. Hirakawa, K. Omiya, H. Matsumoto, *MRS Advances*, 1(11), 755-760, (2016).
- [6] 松本英俊ら, 成形加工, 24(3), 121-126 (2012).
- [7] H. Matsumoto and A. Tanioka, *Membranes*, 249-264 (2011).
- [8] S. Sukigara, M. Gandhi, J. Ayutsede, M. Micklus, F. K. Ko, *Polymer*, 44, 5721-5727 (2003).
- [9] H. J. Jin, S. V. Fridrikh, G. C. Rutledge, D. I. Kaplan, *Biomacromolecules*, 3, 1223-1239 (2002).
- [10] J. M. Deitzel, J. Kleonmeyer, D. Harris, N. C. B. Tan, *Polymer*, 42, 261 (2001).
- [11] L. Larrondo, St. John Manley, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 19, 909 (1981).
- [12] D. H. Rnekaer, A. L. Yarin, *Polymer*, 49, 2387-2425 (2008)
- [13] Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, S. Ramaksishna, *Comp. Sci. Techn.*, 63, 2223 (2003).
- [14] 松本英俊, 高分子ナノテクノロジーハンドブック～最新ポリマーABC 技術を中心として～, 西敏夫編, p.561-567, エヌ・ティー・エス (2014).
- [15] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W. E. Tao, T. C. Lim, Z. Ma, *An Introduction Electrospinning and Nanofibers*, *World Scientific*, 161-191
- [16] I. Uematsu, K. Uchida, Y. Nakagawa, H. Matsumoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57, 12122-12126 (2018).
- [17] 植松育生, 東芝レビュー, 72, 4 (2017).
- [18] 植松 育生, 中川 泰忠, 内田 健哉, 繊維学会誌 74 巻 3 号, 96-100 (2018)
- [19] I. Uematsu, N. Hayamizu, N. Sakurai, JP5624653 (2015).
- [20] I. Uematsu, N. Hayamizu, N. Sakurai, JP5801446 (2015).
- [21] 東芝の二次電池 SCiB™ <https://www.scib.jp/>
- [22] 東芝ニュースリリース, (2018), https://www.toshiba.co.jp/about/press/2018_06/pr_j0401.htm#PRESS
- [23] 植松育生, 国際ナノファイバーシンポジウム 2018 講演資料 (2018).
- [24] 植松育生, 東芝レビュー, 74, 4, (2019).