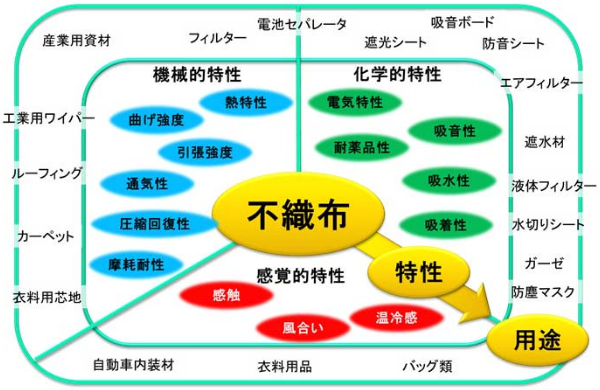
Polycarbonate/Polypropylene複合メルトブロー不織布セパレータの電池性能と熱安定性

(信州大学繊維学部・先進繊維工学科)　〇冨澤錬、牧村章弘、金慶孝、大越豊

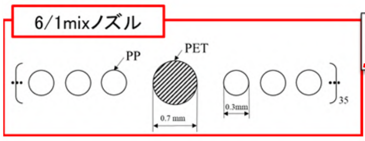
Introduction

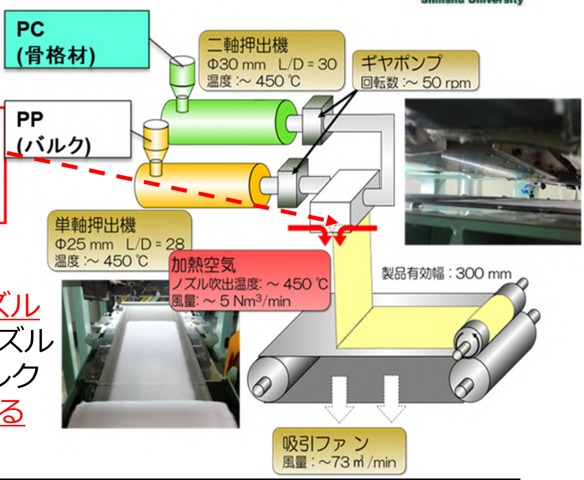
骨格材成分とバルク材成分の２成分を持つメルトブロー(MB)不織布を開発し、新しい特性付与を目指す

⇒今回は電池用セパレータに向けたPPMB不織布への**極太PC繊維の導入**



Method





◆Originality
骨格材成分のみを**太いノズル**から吐出できる6/1mixノズルを用い、骨格材成分とバルク材成分を**同時に複合MBする**

Conditions

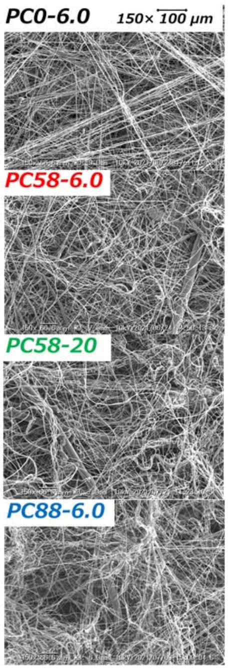
Sample*	MB conditions: conveyor speed (C.S.) (m/min)	MB conditions: Through put rate (cm³/min) PP	MB conditions: Through put rate (cm³/min) PC	Structure: Thickness (mm)	Structure: Basis weight (g/m²)	Structure: Diameter (μm) Max	Structure: Diameter (μm) Min	Structure: Diameter (μm) Mean	Porometer: Pore size (μm) Max	Porometer: Pore size (μm) Min	Porometer: Pore size (μm) Mean	Porometer: Pore size (μm) C.V.	Thermal stability: Thermal Shrinkage (%) 140°C・20min	Battery test: Discharge Capacity (mAh/g) 0.2C	0.3C	5.0C	10C
PC0-6.0	6.0	37.5	0	0.20	13.1	5.1	0.5	1.8	12.9	2.4	7.2	0.5	73	135	135	135	132
PC58-6.0	6.0	37.5	52.5	0.76	40.4	16.0	0.4	2.4	38.0	3.5	8.9	1.1	33	135	134	134	126
PC58-20	20.0	37.5	52.5	0.28	13.0	32.7	0.4	2.5	58.5	9.0	22.5	0.8	43	36	13	23	0.43
PC88-6.0	6.0	7.5	52.5	0.56	32.6	29.8	0.3	2.3	162.5	6.7	17.3	2.0	56	16	5	11	0.04

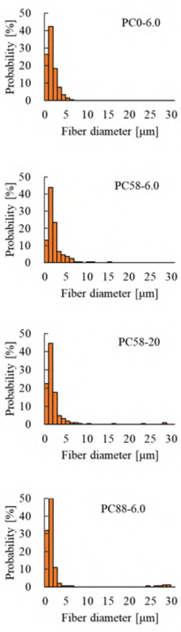
*Sample name : PC contents-conveyor speed

Results & Discussions

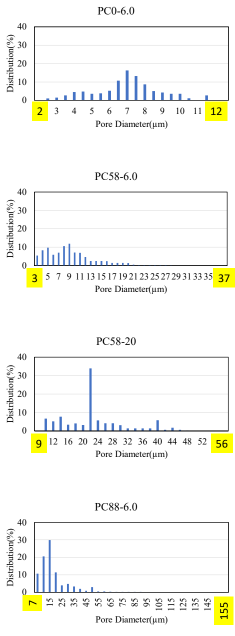
Structure

◆SEM





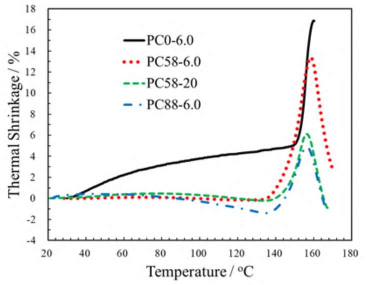
◆Porosity

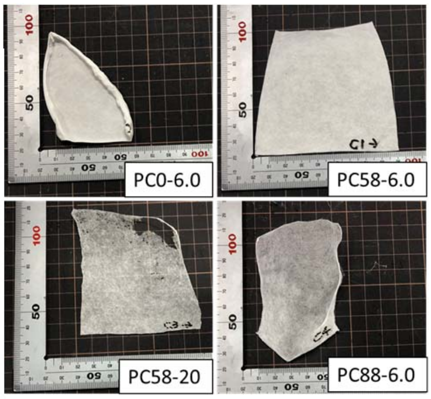


◆SEM像より、**極太PC繊維導入複合MB不織布の作製に成功した**
◆PC分率が増えるほど、
・直径10μmを超える繊維の割合が増える、PP繊維が屈曲・クリンプするように見える
・空孔径の分布が広がり、サイズが大きい方へシフトする
◆またPC分率が増えても**PP繊維の直径分布には大きく影響しなかった**

Property

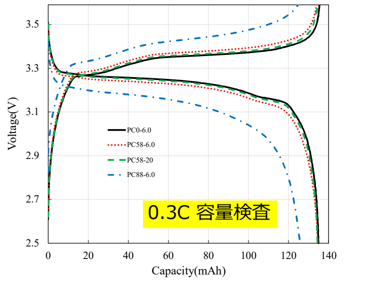
◆Thermal stability

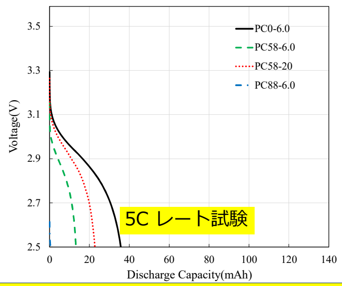




◆PC繊維の導入によって、
・**130°C以下での収縮量が顕著に低下する**
・自由端熱処理での収縮量も低下する傾向にある

◆Battery performance

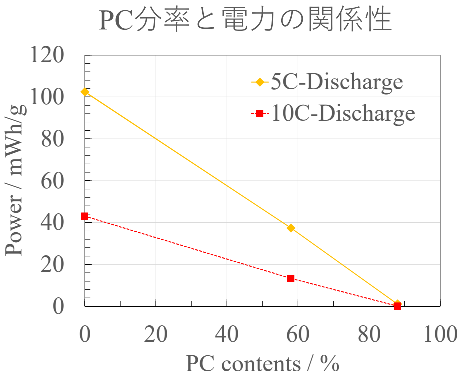




◆PC繊維を導入しても、低レートでは**問題なく電池用セパレータとして作用した**
◆一方で、高レートになるとPC導入によって電流密度の分布が不均一になり、セパレータの抵抗が増加し、容量が低下した
⇒電流密度の不均一化はSEMおよびPorosityの変動係数の増加に基づく考察である

Conclusions

PC繊維の分率が増えると、
・平均繊維径が増加、空孔径および空孔径ばらつきが増加
・**熱収縮率が低下**、特に140℃以下での収縮がほとんど見られなくなる
・**0.1 - 0.3 Cでは問題なく充放電可能だった**が、
5, 10 Cになると放電容量が低下する
・**極太PC繊維が不織布内で連続繊維として骨格材(Matrix)のように作用する**ことで、熱収縮率を低下させる一方で、繊維直径の均一性が低下し、空孔径分布が広がりやすい。これにより、Liイオンのパスが不均一になりやすく、高レートでの放電容量が低下した。したがって、高レートでの放電特性を担保しつつ、低熱収縮性を発現させるためには**PC分率の最適化が必要である。**

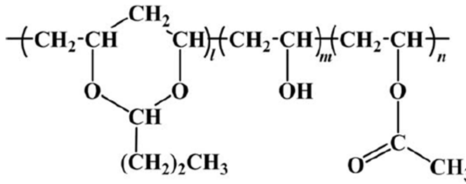


バインダー向け高分子を鞘に持つPoly(ethylene terephthalate)/Poly(vinyl butyral)芯鞘複合繊維の開発

(信州大学繊維学部・先進繊維・感性工学科)　〇冨澤錬、小林平蔵、金慶孝、大越豊

Introduction

Poly(vinyl butyral)



通常接着剤に用いられるPVBを鞘に持つ芯鞘繊維を開発し、接着剤としての用途拡大と芯鞘複合紡糸繊維の構造と物性を調査する

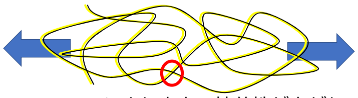
また表面にバインダーを持つ繊維の将来的な用途展開についても検討した

・従来用途
合わせガラス用中間膜、プリント基板接着剤、各種バインダー
新たなるプロセスへの適合可能性を広げたい

Method

◆複合溶融紡糸
・繊維表面に新しい機能を持たせる
⇒接着性

◆複合メルトブローン
・繊維同士の接着性を上げて不織布の強度を向上



PVBにより交点の接着性が上がれば不織布の強度が増すのでは？

今回はメルトブローの前段階として芯鞘複合溶融紡糸に挑戦した

Conditions

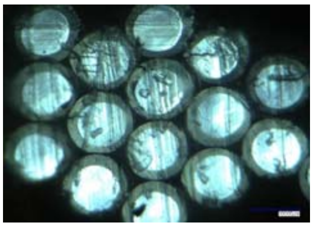
芯鞘体積比	紡糸温度 / ℃	巻取速度 / m/min	ノズル径 /mm×4H	総吐出量 / g/min	直径 / μm	C.V. / %
1:1	280	200	0.6	12.7	129.7	3.4
5:3				13.1	128.3	2.6

Results

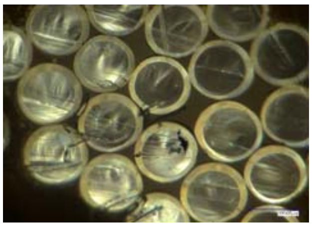
Structure

◆Micro Scope

芯鞘比 1：1



芯鞘比 5：3

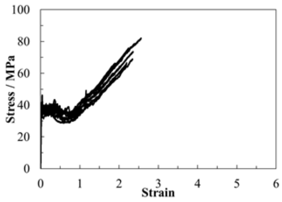


・ゴム性のPVBを均一に鞘成分として紡糸できた

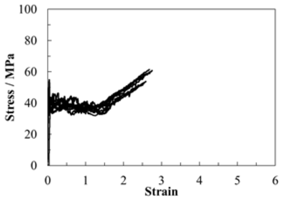
Property

◆Tensile Property

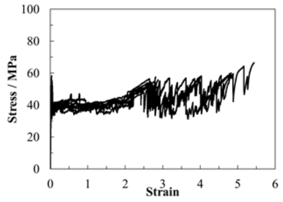
PVB単成分



芯鞘比 1：1



芯鞘比 5：3



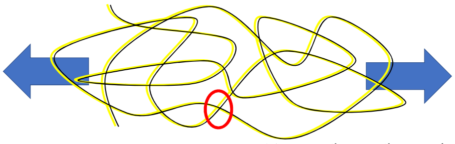
・PETの分率が増えるほど、自然延伸領域、伸度が増加する

Future development

◆今後の検討項目

・PVBコートによる延伸性の向上の検証
⇒表面のキズ等による繊維の破断が起きにくくなり延伸性が向上するのではないか？

・メルトブロー不織布の力学特性向上の検証
⇒繊維同士の交絡点でPVBが接着剤として作用し不織布の力学特性を向上するのではないか？



？

PVBにより交点の接着性が上がれば不織布の強度が増すのでは？

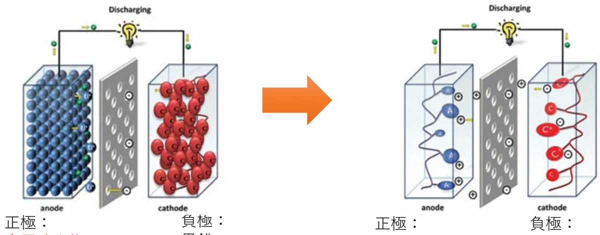
◆複合紡糸技術を応用して将来的に実現したい技術

・有機ラジカル繊維電池の開発

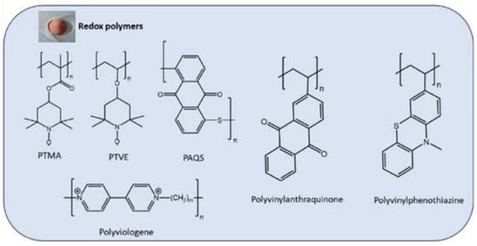
次世代二次電池である有機ラジカル電池(ORB)を繊維形状に加工する
⇒クリーンエネルギー、SDGsへの貢献

従来型リチウムイオン電池(LiB)
環境負荷×　フレキシビリティ×　容量◎

新規有機ラジカルポリマー電池(ORB)
環境負荷低減〇　フレキシビリティ〇　容量×？



正極：金属酸化物 (Ni,Co,Mn)
負極：黒鉛 シリコン
正極：活性ポリマー (PTMA等)
負極：CNT 活性ポリマー



S. Schubert. Et. Al. Adv. Mater. **2020**, *32*, 2000587

これらのような活性ポリマーを扱える方を探しています！
・PTMA
・PTVE
・PVAQ
・etc…

Conclusions

バインダーとして用いられやすいPVBを鞘に持ったPET/PVB芯鞘複合繊維を作製できた
鞘比率を35%程度まで減少させても紡糸可能だった

鞘成分の効果について今後検討を進める予定である