

(様式第 5 号)

耐熱・耐久性に優れた燃料電池セパレータ用特殊ポリオレフィンの
マイクロ相分離構造
Microphase Separation of Special Polyolefins for Fuel Cell Separator with Heat
Resistance and Durability

檜垣勇次・江口康弘
Yuji Higaki, Yasuhiro Eguchi

大分大学 理工学部
Faculty of Science and Technology, Oita University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

リチウムイオン電池セパレータの軽薄化に対する要求から、ポリオレフィンフィルムの耐久性・耐熱性の向上が課題となっている。独自触媒を用いて合成した新規ポリオレフィンの耐熱性・耐久性発現機構の解明のため、小角 X 線散乱測定に基づく分子鎖凝集構造を研究した。ポリオレフィンフィルムの高耐熱性と高速自己修復特性が高融点立体規則性シンジオタクチックポリスチレン微結晶が分散した分子鎖凝集構造に起因していることが示された。

(English)

The demand for lighter and thinner lithium-ion battery separators has urged to improve the durability and heat resistance of polyolefin films. The molecular aggregation structure of a new polyolefin synthesized using an original catalyst was studied based on small-angle X-ray scattering measurements in order to figure out the mechanism of outstanding heat resistance and durability. It was shown that the molecular aggregation structure in which the thermally durable fine crystallites of stereo-regular syndiotactic polystyrene are dispersed in rubbery amorphous results in the heat resistance and rapid self-healing performances.

2. 背景と目的

リチウムイオン電池は小型・軽量の二次電池として携帯型通信機器やノート型パソコンの電源として広く用いられ、世界の通信革命に大きく貢献している。近年では、車載用電池としての展開も進められており電気自動車の普及にも関わっている。リチウムイオン電池には電池を構成する基幹材料としてポリオレフィン性の微細多孔膜がセパレータが用いられている。更なる小型・軽量化のため、セパレータに軽薄化が求められており、耐久性・耐熱性の向上が課題となっている。

申請者の共同研究者である理化学研究所の侯召民 主任研究員と西浦正芳専任研究員の研究グループでは極性オレフィンと非極性オレフィンとの共重合を高度に制御可能な希土類錯体触媒を開発し、従来の触媒では実現困難であった精密重合反応を実現している。今回、トリメチルシリル基を導入したオレフィンモノマーと立体規則性ポリスチレンの共重合により、極めて高い耐熱性と自己修復特性を示す新規ポリオレフィンの創成に成功している。本研究課題では、この特殊な新規ポリオレフィンの耐熱性・耐久性発現機構の解明のため、小角 X 線散乱測定に基づく分子鎖凝集構造の研究を目的とした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

独自のハーフサンドイッチ型メタロセン触媒を用いて合成したトリメチルシリル化アニシルプロピレン/エチレン/スチレン共重合体 (AP/E/S, 組成比: AP/E/S=27/60/13) のシート状試料 (厚み: 約2.0 mm) を真空熱プレス法により成形した (Figure 1)。ポリオレフィンシートをキャピラリーホルダに貼付け、サンプルホルダに設置した。X線エネルギー 8000 eV (波長 1.55 Å) のX線を試料に照射し、検出器としてPILATUS 300K (DECTRIS Co. Ltd., pixel size: $172 \times 172 \mu\text{m}^2$, total number of pixels: 487×619 , frame rate: 200 Hz) を用い、散乱X線の2次元強度データを得た。カメラ長は1639 mmで実験した。解析ソフトFit2Dを用い、1次元散乱X線強度プロファイルを得た。

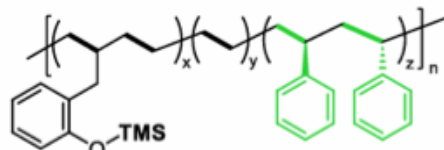


Figure 1. Chemical structure of the AP/E/S copolymer (x/y/z = 27/60/13)

4. 実験結果と考察

ポリオレフィン試料の広角 X 線回折 (WAXD) プロファイルに微弱な回折ピークが観測された。ピークの散乱ベクトルより、立体規則性制御されたシンジオタクチックポリスチレン (synPS) 連鎖の β 結晶と同定された。共重合体にはポリエチレン連鎖も含まれていることが想定されるが、ポリエチレン結晶に帰属される回折ピークは観測されなかった。AP ユニットと E ユニットの交互連鎖構造が優先して形成されているためであると推測される。結晶由来回折ピークと非晶由来の散漫なピークの積分比から結晶化度を算出したところ、0.44%であった。ポリオレフィン試料の二次元 SAXS データを円環平均した一次元散乱強度プロファイルを Figure 2 に示す。電子密度の不均一性に起因する散漫な散乱が観測されたものの、周期構造に起因する明瞭な散乱ピークは観測されなかった。WAXD 測定結果より、synPS 微結晶が非晶マトリクスに分散した凝集構造を形成していると想定されるが、結晶化度が低いため周期構造は認められなかった。SAXS 強度プロファイルの一次元自己相関関数解析により二相構造のドメインサイズと長周期を算出を試みたものの、周期構造は認められなかった[1]。

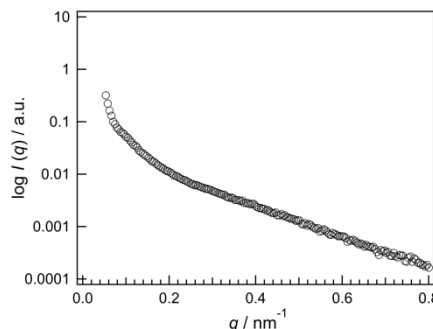


Figure 2. SAXS profiles of the AP/E/S copolymer film.

以上の結果より、新規高耐熱自己修復性ポリオレフィン AP/E/S の耐熱性は高融点 synPS 微結晶の形成に起因しており、その結晶化度が極めて低く微結晶がネットワーク構造の物理架橋点となるため高靱性を示していると考えられる。

5. 今後の課題

今回の実験結果より、新規立体規則性制御三元系ポリオレフィンエラストマー AP/E/S の高靱性/高耐熱性の分子機構を明らかにすることができた。AP/E/S の組成比に応じて、結晶構造、結晶化度、メゾスコピックなモルフォロジー (海島構造、共連続構造など) が変化するため、その分子鎖凝集構造と力学物性との相関を解明することで理想の力学特性を実現する共重合体組成の指針が得られると考えられる。

6. 参考文献

1. Vonk, C. G.; Kortleve, G. X-Ray Small-Angle Scattering of Bulk Polyethylene. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 1967, 220, 19-24.
7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)
 1. H. Zhang, L. Huang, X. Wu, M. Chi, H. Wang, M. Nishiura, Y. Higaki, T. Murahashi, Z. Hou, *Macromolecules*, **57**, 7219–7226 (2024)
 2. H. Wang, Y. Yang, M. Nishiura, Y.L. Hong, Y. Nishiyama, Y. Higaki, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **61**(42), e202210023 (2022)
 3. Y. Yang, H. Wang, L. Huang, M. Nishiura, Y. Higaki, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 26192-26198 (2021)
 4. H. Wang, Y. Yang, M. Nishiura, Y. Higaki, A. Takahara, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **141**(7), 3249-3257 (2019)

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

小角 X 線散乱, ポリオレフィンエラストマー, ミクロ相分離

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- | | |
|----------------|-----------------------|
| ① 論文（査読付）発表の報告 | （報告時期： 2025年 12月） |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | （提出時期： 年 月） |