

九州シンクロトン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：2412086P

BL 番号：BL11

(様式第 5 号)

高耐久性燃料電池セパレータ用新規多元オレフィン系共重合自己修復性樹脂の小角 X 線散乱測定による分子鎖凝集構造解析

Molecular Aggregation Structure Analysis of Novel Highly Durable Multi Olefine-Type Self-Healing Copolymers for Fuel Cell Separator by Small Angle X-ray Scattering

檜垣勇次・江口康弘・光延侑莉

Yuji Higaki, Yasuhiro Eguchi, Yuri Mitsunobu

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を構成する基幹材料であるポリオレフィン性微細多孔膜セパレータの強度、耐久性、耐熱性の改質が求められている。独自の希土類錯体触媒を用いて合成した高耐熱性／高速自己修復特性ポリオレフィン樹脂の分子鎖凝集構造を広角 X 線回折測定と小角 X 線散乱測定により研究した。新規高耐熱自己修復性ポリオレフィン PSP/E 共重合体の弾性は PE 連鎖の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。

(English)

The strength, durability and heat resistance of polyolefin microporous membrane separators, which are key materials for lithium-ion batteries, are required to be improved. The molecular aggregation structure of polyolefin resins with high heat resistance and fast self-healing properties synthesized using a unique rare earth catalyst was studied by wide-angle X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering measurements. The elasticity of the novel heat-resistant, self-healing polyolefin PSP/E copolymer is attributed to the formation of microcrystals in the PE chains, and its high toughness is considered to arise from the extremely low degree of crystallinity, where the microcrystals act as physical cross-linking points in the network structure.

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、電気自動車の車載用電池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。リチウムイオン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セパレータが用いられている。体積効率の向上（小型・軽量化）のためセパレータの薄膜化が求められているが、膜の薄膜化と機械強度、耐久性、耐熱性は二律背反の関係にある。そのため、ポリオレフィン樹脂自体の耐熱性、機械強度の改質が必要となる。

本研究課題では、侯らが開発した新規ガドリニウム系重合触媒を用いて合成されたポリオレフ

イン系エラストマーの力学特性、自己修復特性発現機構の探究を目的とした。新たに開発したエラストマーが、スカンジウム系触媒を用いて合成された従来のエラストマーに対して、優れた靱性と自己修復性を示すことが既に見出されており、小角 X 線散乱測定に基づく相分離構造解析により、力学物性発現機構を研究した。

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フェニルチオフェニルプロピレン／エチレン共重合体（PSP/E, 組成比：PSP/E = 33/67）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: 172×172 μm², 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 1587 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。

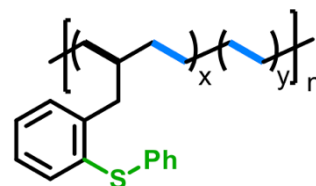


Figure 1. Chemical structure of the PSP/E copolymer (x/y = 33/67)

4. 実験結果と考察

PSP/E 共重合体の広角 X 線回折（WAXD）プロファイルに僅かに回折ピークが観測された。DSC 測定において昇温過程で 119℃に吸熱が観測されており、エチレン連鎖が凝集して配列した微結晶に起因する回折ピークであると考えられる。共重合ポリオレフィン試料の WAXD プロファイルには明瞭な回折ピークが観測された。PSP/E 共重合体の二次元 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。結晶のサイズや結晶間距離に周期性が低いためであると考えられる。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]。

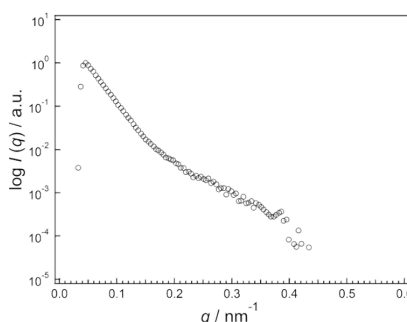


Figure 2. SAXS profiles of the PSP/E copolymer film.

以上の結果より、新規高耐熱自己修復性ポリオレフィン PSP/E 共重合体の弾性は PE 連鎖の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、新規ガドリニウム系重合触媒を用いて合成されたポリオレフィン系エラストマーの凝集状態を定量的に解析することができた。しかしながら、希土類活性中心元素の違いによる優れた靱性と自己修復性の解明には至っていない。スカンジウム系共重合体とガドリニウム系共重合体の連鎖構造とメゾスコピックスケールの凝集構造と物性値との相関を系統的に整理することで物性発現機構を探求する必要がある。

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. M. Chi, L. Sun, M. Nishiura, L. Huang, H. Zhang, Y. Higaki, S. Lee, K. Fukuda, Y. Zhao, T. Someya, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **147**, 23128-23135 (2025).
 2. H. Zhang, L. Huang, X. Wu, M. Chi, H. Wang, M. Nishiura, Y. Higaki, T. Murahashi, Z. Hou, *Macromolecules*, **57**, 7219-7226 (2024)
 3. H. Wang, Y. Yang, M. Nishiura, Y.L. Hong, Y. Nishiyama, Y. Higaki, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **61**(42), e202210023 (2022)
 4. Y. Yang, H. Wang, L. Huang, M. Nishiura, Y. Higaki, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 26192-26198 (2021)
 5. 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） |