

ナフタレンテトラカルボン酸無水物の位置異性体を用いた リチウムイオン伝導性スルホン化ポリイミドの合成と物性

(北陸先端大¹・信州大工²) ○山口 祐樹¹・青木 健太郎¹・生田 聖也¹・是津 信行²・長尾 祐樹¹ Synthesis and Physical Properties of a Li-ion Conductive Sulfonated Polyimide Using a Regioselective Isomer of Naphthalene Tetracarboxylic Anhydride (¹ Japan Advanced Institute of Science and Technology, ² Faculty of Engineering, Shinshu University) ○Yuki Yamaguchi,¹ Kentaro Aoki,¹ Seiya Ikuta,¹ Nobuyuki Zettsu,² Yuki Nagao¹

Alkyl sulfonated polyimide (ASPI) is an amphiphilic polyelectrolyte composed of hydrophobic polyimide backbone and hydrophilic sulfonic acid group. H- and Li-type ASPIs exhibited lyotropic liquid crystallinity upon humidification, leading to the high ion conductivity with improved structural periodicity.^{1), 2)} Here, we synthesized a novel ASPI analogue (ASPI-16-Li, Fig. 1) and measured Li ion conductivity, water content, and periodic structure of its thin film. Moreover, the effect of molecular structure of polyimide backbone on physical properties was examined by comparison with ASPI-1-Li. ASPI-16-Li and ASPI-1-Li showed comparable Li ion conductivity and water uptake (Fig. 1), but the difference in the periodicity of the in-plane direction was observed from grazing-incidence X-ray scattering.

Keywords: Li-ion Conduction; Ion-conductive Polymers; Lyotropic Liquid Crystalline Property; Polymer Electrolyte

アルキルスルホン化ポリイミド(ASPI)は疎水性のポリイミド骨格を主鎖に、親水性の高いスルホン酸を側鎖末端にもつ両親媒性高分子電解質である。H型およびLi型のASPIは、溶媒を取り込むことによりリオトロピック液晶性を発現し、含水に伴ってASPIのラメラ構造の周期性が向上することで、高いイオン伝導性を示すことを報告した^{1), 2)}。今回我々は、分子構造とイオン伝導度の相関を検討するため、Fig. 1に示す新規ASPI類似体(ASPI-16-Li)を合成し、スピンコート法により成膜した薄膜のイオン伝導度や組織構造、加えて含水量に伴うそれぞれの変化を評価した。また、位置異性体の酸無水物モノマーを用いたASPI-1-Liと比較し、ポリイミド骨格の分子構造がリチウムイオン伝導性や組織構造に及ぼす影響を検討した。

室温下におけるASPI-16-LiのLiイオン伝導度は 8.6×10^{-13} S/cmであり、含水に伴って増加し、含水量14で最大値 1.4×10^{-2} S/cmを示した(Fig. 1)。ASPI-1-Liも同様の傾向を示したことから、位置異性体を用いた分子構造変化はイオン伝導度に影響しないことが分かった。一方で、斜入射X線散乱から、ASPI-1-Liで観測された基板面内方向のモノマーユニット由来の散乱はASPI-16-Liでは観測されず、分子構造の組織構造への影響を見出した。

1) Y. Ono *et al.*, *Macromolecules*, **2018**, *51*, 3351.

2) S. Ikuta *et al.*, 第72回高分子討論会, **2023**, 3Pc06.

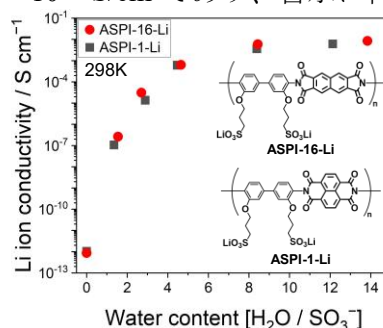


Fig. 1. Li ion conductivity of ASPI-1-Li and ASPI-16-Li.