

Academic Program [Oral B] | 18. Polymer : Oral B

📅 Fri. Mar 28, 2025 3:55 PM - 5:15 PM JST | Fri. Mar 28, 2025 6:55 AM - 8:15 AM UTC 🏢 [F]2501(2501, Bldg. 2, Area 4 [5F])

[[F]2501-3vn] 18. Polymer

Chair: Shingo Tamesue, Mizuho Kondo

🇯🇵 Japanese

3:55 PM - 4:15 PM JST | 6:55 AM - 7:15 AM UTC

[[F]2501-3vn-01]

Physical properties of sulfonated polyimide thin films under carbonate-based solvent and its application to an artificial cathode–electrolyte interphase in Li-ion battery

○KENTARO AOKI¹, Athchaya Suwansoontorn¹, Seiya Ikuta¹, Mitsuo Hara², Tsukasa Miyazaki³, Katsuhiro Yamamoto⁴, Yuto Fuji⁵, Mayeesha Marium⁶, Nobuyuki Zettsu⁷, Shusaku Nagano⁸, Yuki Nagao¹ (1. JAIST, 2. Fac. of Eng. and Design, Kagawa Univ., 3. SACI, Kyoto Univ., 4. Grad. Sch. of Eng., Nagoya Inst. Tech., 5. Grad. Sch. of Sci. and Tech., Shinshu Univ., 6. Fac. of Eng., Shinshu Univ., 7. ARG, Shinshu Univ., 8. Grad. Sch. of Sci., Rikkyo Univ.)

🇯🇵 Japanese

4:15 PM - 4:35 PM JST | 7:15 AM - 7:35 AM UTC

[[F]2501-3vn-02]

Development of anion-conducting electrolyte membranes using polyether ether ketone membranes by radiation-induced graft polymerization and their alkaline durability

○Shin Hasegawa¹, Kimio Yoshimura¹, Akihiro Hiroki¹, Zhao Yue¹, Yasunari Maekawa¹ (1. National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology)

🇯🇵 Japanese

4:35 PM - 4:55 PM JST | 7:35 AM - 7:55 AM UTC

[[F]2501-3vn-03]

Effect of Molecular alignment on photoexfoliable *N*-benzylideneaniline liquid crystalline polymer adhesive

○Mizuho Kondo¹, Satoru Kamata¹, Yuina Uehara¹, Nobuhiro Kawatsuki¹ (1. Grad. Sch. Eng. Univ. Hyogo)

🇯🇵 Japanese

4:55 PM - 5:15 PM JST | 7:55 AM - 8:15 AM UTC

[[F]2501-3vn-04]

Development of adhesive gel system growable after adhesion using trithiocarbonates.

○Shingo Tamesue¹ (1. Utsunomiya University)

スルホン化ポリイミド薄膜のカーボネート系溶媒下における物性と Li イオン電池の人工カソード電解質界面への展開

(北陸先端大¹・香大創造工²・京大産連本部³・名工大院工⁴・信大院総合理工⁵・信大工⁶・信大アクア・リジェネレーション機構⁷・立教大院理⁸) ○青木 健太郎¹・Athchaya Suwansoonorn¹・生田 聖也¹・原 光生²・宮崎 司³・山本 勝宏⁴・藤 優斗⁵・Mayeesha Marium⁶・是津 信行⁷・永野 修作⁸・長尾 祐樹¹

Physical properties of sulfonated polyimide thin films under carbonate-based solvent and its application to an artificial cathode–electrolyte interphase in Li-ion battery

(¹JAIST, ²Fac. of Eng. and Design, Kagawa Univ., ³SACI, Kyoto Univ., ⁴Grad. Sch. of Eng., Nagoya Inst. Tech., ⁵Grad. Sch. of Sci. and Tech., Shinshu Univ., ⁶Fac. of Eng., Shinshu Univ., ⁷ARG, Shinshu Univ., ⁸Grad. Sch. of Sci., Rikkyo Univ.) ○ Kentaro Aoki,¹ Athchaya Suwansoonorn,¹ Seiya Ikuta,¹ Mitsuo Hara,² Tsukasa Miyazaki,³ Katsuhiro Yamamoto,⁴ Yuto Fuji,⁵ Mayeesha Marium,⁶ Nobuyuki Zettsu,⁷ Shusaku Nagano,⁸ Yuki Nagao¹

Cathode–electrolyte interphase (CEI), a surface layer at the cathode interface during the initial charge-discharge process, plays a pivotal role in the performance of Li-ion batteries. Notably, artificial CEI, a pre-designed CEI constructed in battery fabrication, has gained significant attention^[1]. In this study, we propose that lyotropic liquid crystalline polymer electrolytes form organized structures on the cathode surface, leading to the promoted Li-ion desolvation and concentration, and improved battery performance. In this study, we evaluated the molecular assembly structure and Li-ion conductivity of Li-ion conductive alkyl sulfonated polyimides (ASPI, **Figure 1**). It was revealed that by adding carbonate solvents used in Li-ion batteries (EC–DMC), ASPI thin films formed organized structures and improved Li-ion conductivity (**Figure 2**). This organized structure was observed in *ca.* 15 nm ultra thin films by neutron reflectometry, indicating surface derived structure. Moreover, using ASPI as an artificial CEI improved capacity retention rate in the discharge process.

Keywords : Li-ion Battery, Polymer Electrolyte, Lyotropic Liquid Crystal, Organized Structure, Grazing Incidence X-ray Scattering (GI-XRS)

Li イオン電池の性能向上に向けて、充放電の初期過程でカソード界面に形成されるカソード電解質界面(CEI)を、電池作成時に事前に構築する人工 CEI が注目されている^[1]。我々は、リオトロピック液晶性高分子電解質が電極表面で組織構造を形成することで Li イオンの脱溶媒和や濃縮効果が誘起され、Li イオン電池性能向上に寄与すると考えた。本研究では、

Figure 1 に構造を示す Li 型アルキルスルホン化ポリイミド(ASPI)の分子集合構造と Li イオン伝導性を検討した。その結果、約 500 nm の膜厚の ASPI 薄膜は Li イオン用のカーボネート系溶媒(EC–DMC)滴下により組織構造を形成し、Li イオン伝導度が向上することを見出した

(**Figure 2**)。また中性子反射率測定の結果、約 15 nm の超薄膜でも同様の組織構造が観測され、界面由来の構造であることが示唆された。さらに、ASPI 超薄膜を Li イオン電池の人工 CEI に活用することで、放電時の容量保持率が向上することを見出した。

参考文献: [1] J. Xu, *Nano-Micro Lett.*, **2022**, *14*, 166. 謝辞: Li イオン交換樹脂はオルガノ株式会社から提供を受けた。また、本研究は JST-CREST(JPMJCR21B3)の支援を受けて実施した。

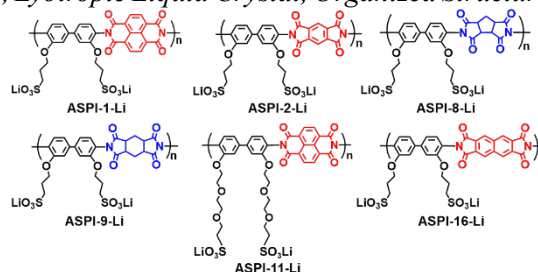


Figure 1. Chemical structures of ASPIs.

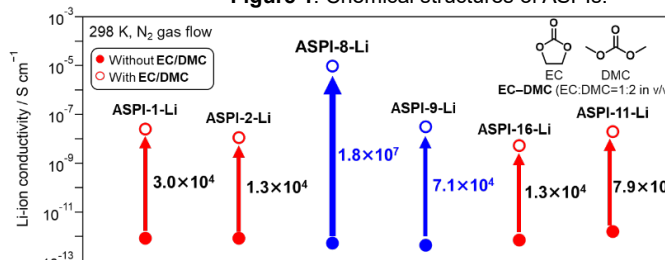


Figure 2. Li-ion conductivity of ASPIs with and without EC–DMC.

放射線グラフト重合によるポリエーテルエーテルケトン膜を用いたアルカリ耐久性アニオン伝導性電解質膜の開発

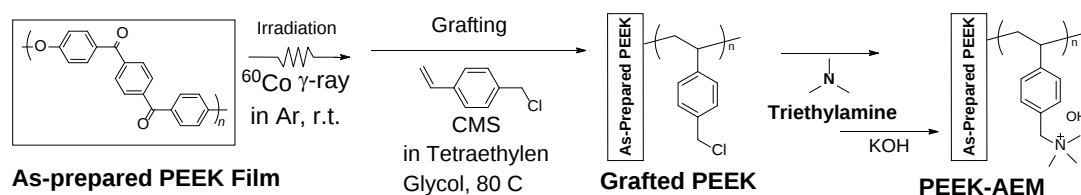
(QST 高崎) 長谷川 伸・吉村 公男・廣木 章博・ザオ ユエ・前川 康成

Development of alkaline durable anion-conducting electrolyte membranes using polyether ether ketone membranes by radiation-induced graft polymerization(Takasaki Institute for Advanced Quantum Science, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)) ○Shin Hasegawa, Kimio Yoshimura, Akihiro Hiroki, Zhao Yue, Yasunari Maekawa

Aromatic hydrocarbon polymers such as polyether ether ketone (PEEK) are promising substrate candidates for graft-type anionic electrolyte membranes (AEMs) due to their excellent heat resistance and mechanical properties. Since aromatic hydrocarbon polymers also have excellent chemical resistance, the required grafting yield for demanded conductivity may not be achieved. In this study, we investigated the radiation-induced graft polymerization (RIGP) of chloromethyl styrene (CMS), an anionic graft precursor, onto PEEK films for AEMs. Although RIGP onto a commercial PEEK film (crystallinity 11%) hardly progressed, RIGP onto the PEEK that was pretreated in dioxane at 50°C for 18 hours showed a significant high grafting yield (>60%) when tetraethylene glycol was used as the reaction solvent. AEM quaternized by triethylamine showed an ion conductivity (σ) of 150 mS/cm and an ion exchange capacity of 2.0 mmol/g. The obtained PEEK AEM maintained 80% of the initial σ value even after 866 hours immersion in a 7 M KOH aqueous solution at 60°C.

Keywords : Poly(ether ether)ketone; Radiation-induced graft polymerization; Anion exchanged polymer electrolyte; Durability

放射線グラフト重合を用いたアニオン型電解質膜 (AEM) の作製では、耐熱性・機械特性に優れたポリエーテルエーテルケトン(PEEK)等の芳香族炭化水素高分子が有力な基材候補である。しかし、芳香族炭化水素高分子は、耐薬品性にも優れるため、目的グラフト率が得られない場合がある。今回、要求される高い伝導率を示す AEM の開発を目的に、PEEK 膜へアニオン型グラフト前駆体であるクロロメチルスチレン (CMS) のグラフト重合を検討した。市販の非晶性 PEEK 膜 (結晶化度 11%) への放射線グラフト重合は、殆ど反応しないのに対し、ジオキサン(50°C、18h)浸漬した前処理膜への放射線グラフト重合では、反応溶媒にテトラエチレングリコールを用いた場合、重合性が大幅に向上した(>60%)。トリエチルアミンで 4 級化した AEM は、AEM (σ =150 mS/cm、IEC>2.0mg/cm)は、7 M KOH 水溶液中、60°Cでの耐久性試験にて、866 時間浸漬後も、イオン伝導度を 80%維持した。



N-ベンジリデンアニリンの光相転移を駆動力とする 光剥離型高分子液晶接着／粘着剤における配向の効果

(兵庫県大院工) ○近藤 瑞穂・鎌田 暁・上原 唯奈・川月 喜弘

Effect of molecular alignment on photoexfoliable *N*-benzylideneaniline liquid crystalline polymer adhesive (Graduate School of Engineering, University of Hyogo)○Mizuho Kodo, Satoshi Kamata, Yuina Uehara, Nobuhiro Kawatsuki

Alignment of the liquid crystalline polymer interacts with the conformation of the polymer backbone, and the macroscopic mechanical properties as well as the optical properties is affected. The stability and orientation of liquid crystals can be controlled by utilizing the photoresponsive property of *N*-benzylideneaniline, which is also expected to control adhesion and stick properties. In this study, we introduce the modulation of adhesion and adhesion properties by utilizing the alignment control of polymer liquid crystals.

Keywords : Liquid crystal polymer; Photoisomerization; Molecular alignment; *N*-benzylideneaniline

これまでに我々は、*N*-ベンジリデンアニリン (NBA) を含む液晶高分子において、紫外光照射による *trans-cis* 光異性化と、それに伴う相転移を利用して等温的な接着制御が可能であることを報告してきた¹。NBA を側鎖に含む液晶高分子は、直線偏光紫外 (LPUV) 光の照射によって *trans-cis-trans* 光異性化を起こし、偏光電場に対して垂直方向に配向し、ガラス転移温度範囲内で熱処理することで、配向が増幅する。この配向増幅を利用することにより、液晶形成部位である側鎖だけでなく主鎖も配向し、光学異方性だけでなく力学的異方性も発現することも報告してきた²。

本研究では、Figure 1(a)に示す液晶性高分子に配向膜を用いて種々の異方的な接着界面を形成させ、その機械的特性への影響を調査した。また、Figure 1(b)に示す化合物を Thiol-en 反応によって重合した主鎖型液晶エラストマーにおける粘着性および配向の影響を調査した。

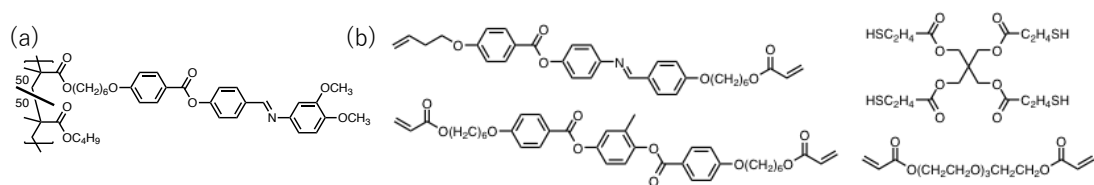


Figure 1. Chemical structure of compounds used in this study.

- 1) M. Kondo, T. Uematsu, N. Ootsuki, D. Okai, H. Adachi, N. Kawatsuki, *React. Funct. Polym.*, **174**, 105247 (2022).
- 2) M. Kondo, T. Nagata, R. Hyodo, D. Okai, H. Adachi, N. Kawatsuki, *Chem. Lett.*, **53**, upae066 (2024).

トリチオカルバマートを用いた接着後に成長可能なゲル接着システムの開発

(宇都宮大工¹⁾) ○為末 真吾¹

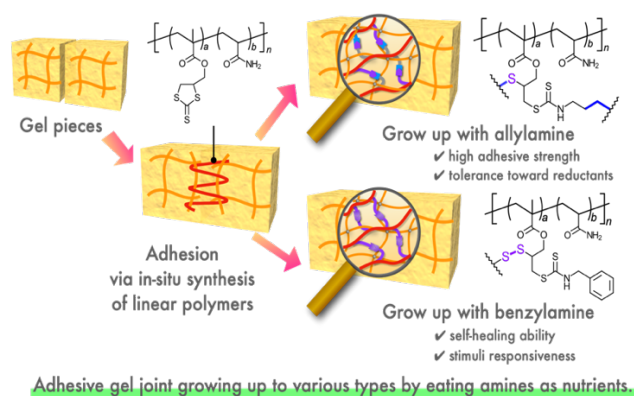
Development of adhesive gel system growable after adhesion using trithiocarbonates. (¹*Faculty of Engineering, Utsunomiya University*) ○Shingo Tamesue¹

Livings including humans grow up by gaining nutrition from foods. In this study, we developed an adhesive gel system which structure and function can be changed after its adhesion. Trithiocarbonates were used for the adhesion as the key components in this research. Recently, we reported the adhesive gel systems using in-situ synthesis of linear polymers inside gel networks. In this research, we adhered gel materials using this adhesive gel system. We made poly(acrylamide) gels adhered by synthesizing a linear polymer consisting of acrylamide and cyclic trithiocarbonate monomer. After the adhesion, the adhesive gel joints were used for the following experiment of growing up in this research.

Keywords : Adhesion; Gels; Thiol-ene reaction; Soft matter; Trithiocarbonates

人間や生物は摂取する栄養をもとに成長し、様々な身体的特徴を発現する。この「成長」に発想を得て、本研究では、接着後に接着部に一級アミン (—NH_2) 類を与えることでアミンの構造に由来した構造変化させ、機能的に成長させることが可能なゲル接着システムの開発を行なった。¹ その要となる構造として環状トリチオカルバマートを用いた。環状トリチオカルバマートはアミンと反応することで開環する。この反応を本研究ではゲル接着部の成長に利用した。

近年、我々の研究グループで報告したゲルネットワーク中で直鎖高分子を In-situ 合成する手法でゲル同士の接着を行った。^{2,3} 得られたゲル接着部にアミンを与えることでゲル接着に用いた直鎖高分子の構造を変化させることができることを明らかにした。またそれによって、ゲル接着部の性質が変化することを明らかにした。



- 1) Tsurumaki, F.; Sato, A.; Fukai, K.; Maruoka, S.; Tamesue, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 32852–32862.
- 2) Tamesue, S.; Endo, T.; Ueno, Y.; Tsurumaki, F. *Macromolecules*, **2019**, *52*, 5690-5697.
- 3) Okada, R.; Tamesue, S. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2024**, *6*, 1268–1275.