

新規な共役ポリイミンの合成と応用

(岡理大院理工¹・岡理大理²・大阪技術研³) ○大島 貴宏¹・池田 健太朗¹・橋本 朋佳²・斎藤 誠³・東村 秀之^{1,2}

Synthesis and Application of a New Conjugated Polyimine (¹*Graduate School of Science and Engineering, Okayama University of Science*, ²*Faculty of Science, Okayama University of Science*, ³*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*) ○ Takahiro Oshima,¹ Kentaro Ikeda,¹ Tomoka Hashimoto,² Makoto Saito,³ Hideyuki Higashimura^{1,2}

Lithium-ion secondary battery typically uses mixed oxides of cobalt, nickel, etc. as the cathode material, but organic cathode materials, being free of such rare metals, offer potential improvement of the capacity per weight. Among the materials, hexaketocyclohexane (HKC) has the highest theoretical capacity (957 mAh/g) but dissolves in organic electrolytes.

Thus, we designed a conjugated polyimine (CPI) maximizing the proportion of C=N bond, a lighter unit for accepting one electron. Two targets, CPI-1 and CPI-2, can be synthesized via condensation of HKC with hydrazine (HYD) and glyoxal bishydrazone (GBH), respectively. These theoretical capacities are 1010-1030 mAh/g and higher than the value of HKC.

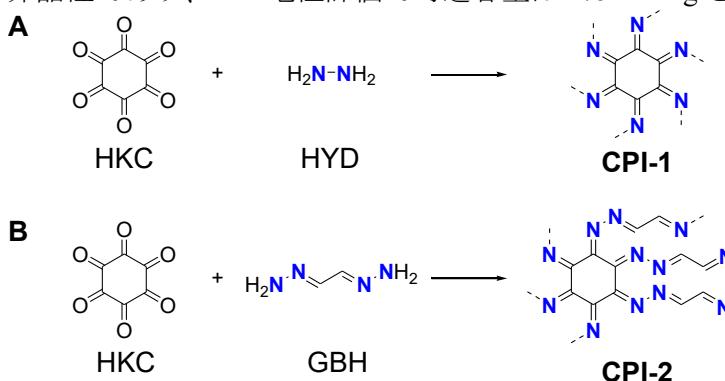
The condensate of HKC and HYD (55% yield) showed a reversible capacity of 175 mAh/g, which was much lower than expected. The product from HKC and GBH (64% yield) improved the reversible capacity to 268 mAh/g, due to the longer spacer between amine groups.

Keywords Polyimines; Lithium-Ion Secondary Battery; Hexaketocyclohexane; glyoxal; hydrazine

リチウムイオン二次電池 (LIB) の正極材料として、現在コバルトやニッケルなどの酸化物系正極が用いられているが、有機系正極はレアメタルフリーで重量当たりの電気容量を向上できる可能性がある。有機正極として、これまでヘキサケトシクロヘキサン (HKC) が 957 mAh/g と理論容量最大であったが、電解液に溶解する欠点があった¹⁾。

我々は、電解液に不溶な高分子で、また一電子受容可能ユニットとして軽量である C=N 結合の割合を最大化した、共役ポリイミン (CPI) を設計した。具体的には、HKC とヒドラジン (HYD) 又はグリオキサールビスヒドラゾン (GBH) の縮合物 CPI-1 又は CPI-2 (Scheme A 又は B) の合成を検討した。これらの理論容量は 1030 と 1010 mAh/g となり、有機正極の理論容量としては最大となる。

HKC と HYD をモル比 1:3 で氷酢酸中 110°C×24 h 反応させ、黒色生成物が収率 55%で得られた。本生成物は非晶性であり、LIB 電極評価で可逆容量は 175 mAh/g となり、理論容量より大幅に低下した。この原因は非晶性なためイオンパスが不十分であることが考えられるが、ジアミンのスペーサーを長くすることで改善されないかを試みた。HKC と GBH を同様に反応し、非晶性黒色生成物を収率 64%で得た。この可逆容量は 268 mAh/g に向上した。



1) Y. Lu *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 7020.