

# 活性炭細孔空間を鋳型として合成した超微細ポリアニリン ナノファイバーの転写とその電気化学挙動

[研究代表者] 糸井弘行 (工学部応用化学科)

[共同研究者] 大澤善美 (工学部応用化学科)

## 研究成果の概要

これまでに我々は、活性炭の有するナノサイズの細孔空間に導電性高分子前駆体モノマーを吸着させ、電解重合を行うことで活性炭細孔内部のみに導電性高分子を生成させることに成功している。この手法では、2 ナノメートル以下のマイクロ孔のみを有する活性炭をはじめ、マイクロ孔に加えて 4 ナノメートル以下のメソ孔も有する活性炭も使用できることが分かっている。活性炭の表面積は大きいもので 3000  $\text{m}^2/\text{g}$  を超えるものがあり、したがって活性炭細孔内部で生成した導電性高分子は、導電性の高い炭素表面と極めて大きな面積で接触していることになる。その結果、炭素表面と導電性高分子との接触界面において急速な電荷移動が可能になり、電気化学キャパシタ電極として優れた急速充放電特性が得られる。

活性炭細孔内で生成した導電性高分子の分子サイズは活性炭の細孔サイズによって制限されるため、活性炭の細孔空間は導電性高分子前駆体にとっての反応場になると同時に、導電性高分子の鋳型として機能する。そこで我々は、活性炭細孔内に生成したポリアニリンに高電圧を印加してカチオン化し、ポリカチオン鎖同士の反発を利用してポリアニリンを活性炭細孔外に放出させることで、別に用意した炭素基板表面に転写できることを見出した。活性炭の細孔サイズ以下に制限された微細なポリアニリンは単位重量あたりの表面積が極めて大きいため、転写されたポリアニリンは電解液と高表面積で接触することができ、急速な酸化還元反応を可能にする。この酸化還元反応は従来の導電性高分子とは明らかに異なる急速な酸化還元反応特性を示し、この性質を利用することで、ガスセンサーをはじめとする超高感度なセンサーへの応用が期待できる。本研究では、異なる細孔径を有する 2 種類の活性炭を利用し、転写したポリアニリンの電気化学特性を評価した結果について報告する。

## 研究分野：電気化学

**キーワード：**活性炭、導電性高分子、電気二重層キャパシタ、電気化学キャパシタ、有機-無機ハイブリッド材料

### 1. 研究開始当初の背景

導電性高分子はセンサーや電極材料、その他の電子材料への応用に向けて幅広く研究されており、我々も導電性高分子を利用した高性能な電気化学キャパシタ電極の開発に向けて研究に取り組んできた。我々の手法の特徴は導電性高分子を活性炭の細孔内部のみに生成させることであり、有機溶媒を一切使用しない無溶媒合成法を用いる。活性炭には表面積が大きいもので 3000  $\text{m}^2/\text{g}$  を超えるものがあり、活性炭の合成条件によって様々な細孔サイズを有するものが得られる。我々の合成手法では、はじめに気相雰囲気下で活性炭に導電性高分子前駆体

モノマーを吸着させ、得られた試料から通常の電極作製操作によって電極を作製する。続いてこの電極に電圧を印加することで、活性炭細孔内部に吸着したモノマーの電解重合を行う。得られた活性炭/導電性高分子複合体の特徴は、導電性高分子が活性炭の細孔内部のみに存在することであり、これは走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡による詳細な観察からも裏付けられている。したがって導電性の高い炭素表面と導電性高分子との接触面積は、最大で活性炭の表面積に匹敵する。その結果、導電性高分子と炭素表面との広大な接触界面において、急速な電荷移動が可能となる。急速な電荷移動は電極材

料にとっては都合が良く、急速充放電特性を備えた電極材料が得られる。つまり活性炭細孔空間は導電性高分子前駆体モノマーにとっての反応場となると同時に、ポリアニリンの鋳型として機能する。本手法は細孔径の異なる活性炭を利用することで、ポリアニリンの分子サイズわずか数ナノメートル以下に制御することが可能である。

## 2. 研究の目的

我々はその後、活性炭細孔内部のポリアニリンに高電圧を印加して酸化することで、ポリアニリンがポリカチオンとなり、ポリカチオン鎖同士の反発を利用してポリアニリンを細孔外部に取り出せることを見出した。さらに反対電荷の負に帯電した対極がカチオン化したポリアニリン鎖を引き付け、対極表面にポリアニリンを転写できることに成功した。転写されたポリアニリンの分子サイズは活性炭の細孔サイズを反映しているはずであり、分子量の制限された、いわば超微細ポリアニリンナノファイバーとして、目的の導電性基板に転写させることができる。本研究では、異なる細孔径を有する2種類の活性炭を利用し、活性炭細孔内部で生成して転写させた超微細ポリアニリンナノファイバーの電気化学特性について報告する。

## 3. 研究の方法

### (1) 活性炭へのアニリンの吸着

本研究では、2 nm 以下のミクロ孔のみを有する活性炭 (mAC) と、ミクロ孔に加えて4 nm までのメソ孔を有する活性炭 (mmAC) を使用した。いずれも KOH 賦活炭であり、mAC と mmAC の BET 比表面積はそれぞれ 2070 m<sup>2</sup>/g と 3160 m<sup>2</sup>/g である。はじめに減圧下で活性炭を加熱乾燥し、吸着水を取り除いた活性炭の重量を測定した。続いて活性炭の乾燥重量とアニリン (ANI) の重量比が 3 : 2 となるようにアニリンを量り取り、気相雰囲気下でアニリンを活性炭に吸着させた。mAC と mmAC にアニリンを吸着させた試料をそれぞれ mAC/ANI、mmAC/ANI と表記する。

### (2) 電気化学測定

#### ①活性炭に吸着したアニリンの電解重合

得られた活性炭/アニリン複合体は活性炭と同様に粉

末状であり、複合体に含まれる活性炭と導電材となるカーボンブラック (CB)、バインダーとなるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) と混合して電極シートを作製することができる。ここで、活性炭/アニリン複合体に含まれる活性炭と CB、PTFE の重量比は 18 : 1 : 1 とした。続いて電極シートを 30 MPa の圧力でステンレスメッシュに圧着し、作用極を作製した。対極は mmAC を用いて作用極と同様の手法で作製した。電気化学測定は 3 極式セルと 2 極式セルを使用し、参照電極には銀/塩化銀電極、電解液には 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液を用いた。ポリアニリンを転写させる電極は CB と PTFE を 19 : 3 の重量比で混合し、作用極と同様にステンレスメッシュで圧着して作製した。

活性炭に吸着したアニリンの電解重合は 3 極式セルを使用し、サイクリックボルタンメトリー (CV) によって行った。CV は -0.1 ~ 0.8 V (vs Ag/AgCl) の電位範囲で 10 mV s<sup>-1</sup> の掃引速度で 15 サイクル行った。

#### ②活性炭細孔内部に生成したポリアニリンの転写操作

電解重合後、対極を CB から作製した電極と交換し、2 極式セルを用いて 1.2 V のセル電圧で 1 h 保持した。このとき、アノードを電解重合後の活性炭/アニリン複合体とし、CB から作製した電極をカソードとした。mAC/ANI と mmAC/ANI から CB にポリアニリンを転写した電極は、それぞれ mAC/ANI/CB、mmAC/ANI/CB と表記する。その後、CB から作製した電極を作用極とし、3 極式セルにより 1 ~ 500 mV/s の掃引速度で転写されたポリアニリンの CV 測定を行った。

## 4. 研究成果

図 1 に、mAC/ANI/CB と mmAC/ANI/CB の CV 測定から得られたボルタモグラムを示す。いずれの試料も可逆的な酸化還元反応に基づくピークを 0.5 V 付近に示すことが分かる。このボルタモグラムは、ブロードなピークとして現れる従来のポリアニリンのボルタモグラムとは決定的に異なり、鋭いピークとして現れるのが特徴的である。鋭いピークは酸化還元反応が急速に行われていることを示しており、CB に転写されたポリアニリンナノファイバーが極めて微細な構造をしていることを裏付けている。各試料のボルタモグラムは異なる細孔径を有する活性炭細孔内で生成したポリアニリンの電気

化学挙動であるが、両者のボルタモグラムは各掃引速度においてほとんど同じ形状を示している。この結果から、4 nm 以下の細孔においては、細孔内部で生成するポリアニリンの一次構造はほとんど同じであることが示唆される。

我々は CB のみならず、黒鉛棒や高配向性熱分解グラファイト (HOPG)、さらにステンレスをポリアニリンの転写先の基板として使用し、ポリアニリンの転写を試みた。その結果、ステンレスにはポリアニリンは転写されず、黒鉛棒と HOPG にはポリアニリンが転写されることが分かった。この結果から、ポリアニリンの転写には導電性の高い炭素表面との  $\pi$ - $\pi$  相互作用が必要であることが考えられる。ポリアニリンを転写する炭素材料には CB や黒鉛、HOPG のみならず、カーボンナノチューブやグラフェンなどの炭素材料を用いても可能であることが予想される。これらの導電性の高い炭素材料はポリアニリンの急速な酸化還元反応にとっては都合が良く、目的に応じた形状を有する炭素材料を選択することにより、ガスセンサーをはじめとする様々な電子デバイスへの応用が期待できる。

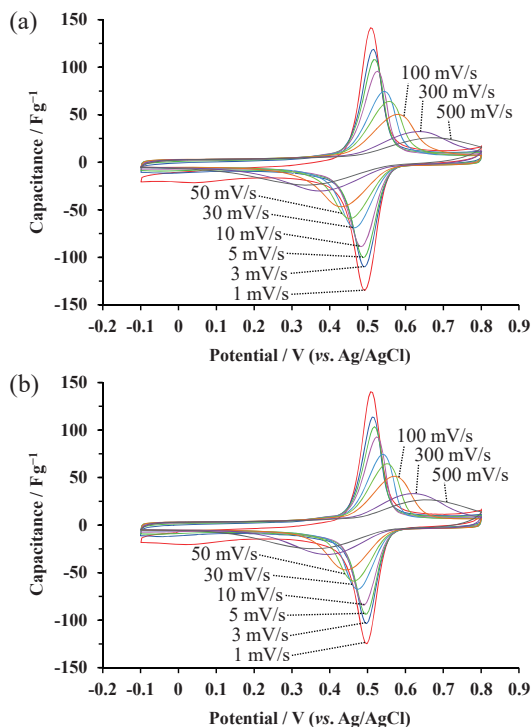


図 1 mAC/ANI/CB (a) と mmAC/ANI/CB (b) のボルタモグラム

## 5. 本研究に関する発表

### 【投稿】

(1) Hiroto Nishihara, Fumihide Ohtake, Albert

Castro-Muñiz, Hiroyuki Itoi, Masashi Ito, Yuichiro Hayasaka, Jun Maruyama, Junko N. Kondo, Ryota Osuga, Takashi Kyotani, “Enhanced hydrogen chemisorption and spillover on non-metallic nickel subnanoclusters”, *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 12523-12531, 2018.

(2) Takeharu Yoshii, Kazuki Nakatsuka, Tatsuya Mizobuchi, Yasutaka Kuwahara, Hiroyuki Itoi, Kohsuke Mori, Takashi Kyotani, and Hiromi Yamashita, “Effects of Carbon Support Nanostructures on the Reactivity of Ru Nanoparticle Catalyst in Hydrogen Transfer Reaction”, *Organic Process Research & Development*, **22**, 1580-1585, 2018.

(3) Hiroyuki Itoi, Kento Shimomura, Hideyuki Hasegawa, Naoya Nomura, Yuina Ohta, Hiroyuki Iwata, Yasuto Hoshikawa, and Yoshimi Ohzawa, “Templated Synthesis of Ultrafine Polyaniline Fibers and their Transfer to Carbon Substrates for Highly Rapid Redox Reactions”, *Advanced Materials Interfaces*, **6**, 1801799, 2019.

(4) Hiroyuki Itoi, “Enhancing the performance of electrochemical capacitor electrodes by modifying their carbon nanopores with redox-active materials”, *Tanso*, **288**, *Accepted*, 2019.

### 【解説】

(1) 糸井弘行, “レドックス化合物を利用した高性能電気化学キャパシタ電極の開発”, 化学工業社「化学工業」, **18**, 37-44, 2018.

### 【著書】

(1) 糸井弘行, “白金クラスターの多孔質炭素材料への高分散化”, 日本学術振興会 炭素材料 第 117 委員会「炭素材料化学の進展」, 71-74, 2018.

### 【口頭発表】

【講演】 糸井弘行, “レドックス化合物と多孔質炭素とのナノレベルでの複合化による電気化学キャパシタ電極の高性能化”, 2018 年電気化学会秋季大会・キャパシタ技術委員会第 4 回研究会・金沢大学 角間キャンパス, 2018 年 9 月 26 日. (他 4 件)

### 【学会発表】

(1) 長谷川 英之, 糸井 弘行, 大澤 善美, “有機金属錯体を前駆体として金属酸化物微粒子を高分散させた活性炭の電気化学キャパシタ特性”, 第 45 回炭素材料学会年会・名古屋工業大学, 2018 年 12 月 7 日. (他 9 件)