

活性炭細孔内部への高分子材料の複合化とその存在形態の解明

[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

我々は、加熱のみによって重合が可能なモノマーを活性炭に吸着させて加熱重合を行い、生成した高分子の量に伴う活性炭の細孔構造の変化を様々な手法によって分析した。活性炭の細孔内部に複合化された金属ナノ粒子の場合、透過型電子顕微鏡によって金属の粒子サイズや構造を直接観察できるうえ、さらにX線吸収スペクトル測定を用いれば金属ナノ粒子の粒径や配位数、金属間距離などの正確な情報を得ることができる。しかし活性炭の細孔内部に存在する軽元素からなる高分子材料は、電子顕微鏡やX線を用いた分析では評価が困難である。そこで我々は、窒素吸脱着測定などの構造評価や電気化学測定手法を組み合わせることで、活性炭細孔内部に存在する高分子の存在形態を調べた。その結果、複合化された高分子は細孔径にかかわらず、細孔内部全体に凝集体として存在していることが明らかになった。

研究分野：触媒、エネルギー貯蔵・変換材料、キャパシタ、水素貯蔵

キーワード：多孔質炭素、活性炭、高分子、吸着、ハイブリッド材料

1. 研究開始当初の背景

異なる二つの材料をナノレベルで精密に複合化した結果、複合化前の各材料の性質とは異なる新たな特性が得られることがある。我々は近年、有機化合物や導電性高分子、金属ナノ粒子を活性炭をはじめとする多孔質炭素の細孔内部に複合化することで、エネルギー貯蔵・変換材料として高い性能が得られることを報告している。有機化合物や金属酸化物の中には、可逆的な酸化還元反応特性を有するものがある。この性質を利用すれば二次電池の電極材料として利用できると期待されるが、多くの有機化合物や金属酸化物には導電性がほとんどないため、単独で電極材料として用いることはできない。そこで分子構造や結晶構造を制御することで導電性を増加させることができるが、しかし電極材料に求められる低コスト化や電解液への耐溶出性、適切な酸化還元電位やその他の特性を同時に都合良く制御することは極めて困難である。一方で、古くから知られている材料でも、ナノレベルで精密に複合化することで、低コストでデバイスに必要な条件を容易に満たすことができる。複合材料の性能を左右するのは各材料単独の物理的・化学的特性はもちろんのこと、どのような形態で複合

化されるかが重要な役割を果たす。我々は、数ナノメートルの細孔空間を有する多孔質炭素材料をホスト材料として利用し、さまざまな材料をゲスト化合物として多孔質炭素の細孔内部に複合化する検討を行ってきた。その結果、導電性の高い炭素表面とゲスト化合物間で急速な電荷移動が可能になり、電極材料として優れた急速充放電特性が得られることを見出している。しかし細孔空間内部に複合化された有機化合物や導電性高分子は、軽元素からなるために透過型電子顕微鏡でその存在形態を明らかにすることができなかった。ゲスト材料の細孔内部での存在形態はデバイスの性能に大きく影響するため、さらなる高性能化には、分子レベルでの存在形態を明らかにすることが必要である。

2. 研究の目的

本研究では、活性炭の細孔内部に複合化された高分子の存在形態を明らかにするため、窒素吸脱着測定や電気化学測定などを利用した細孔構造の解析を試みた。多孔質材料の細孔構造の評価には窒素吸脱着測定が一般的に用いられるが、ゲスト化合物の存在形態までを明らかにすること

は不可能である。そこで活性炭細孔内部への高分子の導入量を変化させ、それに伴う電気化学測定やその他の測定結果に及ぼす影響を総合的に評価し、複合化された高分子の存在形態の解明を試みた。

3. 研究の方法

(1) 活性炭には、ミクロ孔と呼ばれる 2 nm 以下の細孔に加え、4 nm 以下のメソ孔を有する表面積 $3160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の KOH 賦活性炭 (AC、関西熱化学㈱) を使用した。事前に減圧加熱乾燥して吸着水を取り除いた AC 1 g に対し、モノマーであるジシクロペンタジエン (DCPD) を 0.5~9 mmol 量り取り、気相雰囲気中で AC に吸着させた。得られた試料を AC/DCPD (X) と表記し、X は活性炭 1 g あたりの DCPD の吸着量 (mmol) とする。さらに過剰量の DCPD を用いて AC に飽和吸着させた試料、AC/DCPD (11.4)、も合成した。得られた試料を 200°C で 24 h 加熱することで、AC に吸着した DCPD を重合させた。最後に未重合の DCPD を除去するため、減圧下で 200°C で 3 h 加熱したのち、得られた試料の重量を測定した。この試料を AC/PDCPD (X) と表記する。活性炭に複合化したポリジシクロペンタジエン (PDCPD) の量は、試料の重量変化から算出した。

(2) 試料の評価は、X 線回折測定、 -196°C における窒素吸脱着測定、電気化学測定、ラマン分光分析、走査型電子顕微鏡と透過型電子顕微鏡による観察により評価した。

4. 研究成果

(1) DCPD は、加熱することで重合することは古くから知られている。この重合は、はじめに DCPD の熱分解によってシクロペンタジエン (CPD) が生成し、Diels-Adder 反応によって DCPD に CPD が連続的に付加することに進行すると考えられている。この重合は加熱のみによって進行するため、触媒や重合開始剤を必要とするラジカル重合とは異なり、空間的に 4 nm 以下に制限された活性炭の細孔内部で DCPD を重合させるには都合が良い。図 1 に、PDCPD の複合化量が最も大きい試料である、AC/PDCPD (11.4) の走査型電子顕微鏡 (SEM) と透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察結果を示す。いずれの試料も活性炭の粒子表面には堆積物が見られず、比較として示した AC と見分けがつかないことから、PDCPD は活性炭の細孔内部のみに複合化されたことが分かる。この結果は、試料の X 線回折測

定や密度測定、電気化学測定の結果からも裏付けられている。さらに試料のラマン分光分析の結果から、PDCPD の複合化前後で AC の構造自体には変化が無いことが分かっている。したがって AC と PDCPD は、物理的な相互作用によって複合化されていることが分かる。

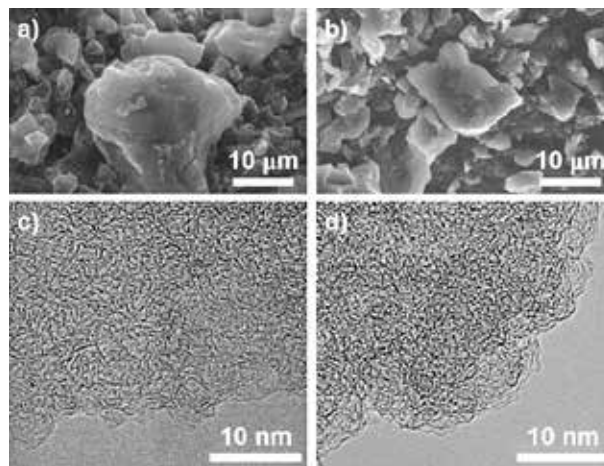


図 1 AC (a, c) と AC/PDCPD (11.4) (b, d) の SEM 写真と TEM 写真

(2) 表 1 に、試料の窒素吸脱着測定から得られた活性炭 1 g あたりの BET 表面積 ($S_{\text{BET}}: \text{m}^2 \text{ g}_{\text{AC}}^{-1}$) と全細孔容積 ($V_{\text{total}}: \text{cm}^3 \text{ g}_{\text{AC}}^{-1}$)、ミクロ孔容積 ($V_{\text{micro}}: \text{cm}^3 \text{ g}_{\text{AC}}^{-1}$) を示す。また、表中の括弧内の数値は、1 g の AC あたりの重合した DCPD のミリモル数である。この結果から、DCPD の量が少ないと 80% ほどの DCPD が重合して複合化され、DCPD の量の増加に伴って最大で 90% 程度の DCPD が重合して複合化されていることが分かる。試料の構造評価から、PDCPD は活性炭の細孔内部に複合化され、このとき活性炭の粒子膨張を伴わないことが密度測定の結果から分かっている。したがって表 1 の結果は、活性炭の体積あたりの表面積や細孔容積と同じ相関関係を示している。これらの値を活性炭 1 g あたりの PDCPD の複合化量に対してプロットすると、X が 7 までは直線的に減少していることが分かった。この結果は、PDCPD の複合化量に伴ってミクロ孔とメソ孔の容積が直線的に減少していることを示している。しかし X が 7 を超えると、表面積と細孔容積の減少量は、X が 7 以下の傾向から逸脱する。この結果は、DCPD の吸着量が多いと、活性炭細孔内で DCPD の凝縮が起こるためであると考えられる。この現象は、メソ孔を有する多孔質材料で一般的に起こる毛管凝縮で説明できる。

表 1 各試料の表面積と細孔容積

DCPD	S_{BET}	V_{total}	V_{micro}
X =	($\text{m}^2 \text{g}_{\text{AC}}^{-1}$)	($\text{cm}^3 \text{g}_{\text{AC}}^{-1}$)	($\text{cm}^3 \text{g}_{\text{AC}}^{-1}$)
0	3160	1.59	0.99
0.5 (0.4)	3090	1.55	0.96
1 (0.7)	2880	1.47	0.88
3 (2.5)	2400	1.21	0.73
5 (4.2)	1950	1.01	0.59
7 (6.0)	1390	0.72	0.43
9 (7.6)	580	0.28	0.22
11.4 (10.4)	180	0.03	0

(3) 活性炭細孔内部への PDCPD の複合化には、図 2 に示す 3 つのモデルが考えられる。図 2a は、細孔径にかかわらず細孔内部が PDCPD の膜で覆われるモデルであり、PDCPD と細孔壁との相互作用が支配的である。一方で図 2b は、PDCPD がマイクロ孔に優先的に複合化されているモデルであり、マイクロ孔の強い吸着力によるマイクロ孔充填に基づいている。図 2c は DCPD の分子内相互作用が支配的であり、DCPD の凝集体が細孔内部に均一に分散した状態で重合が進行したモデルである。図 2a のモデルで複合化が進行すれば、複合化量がそれほど多くない段階では、細孔径分布は細孔径が小さくなる方向にシフトするはずである。しかし窒素吸脱着測定から得られた細孔径分布では、細孔径にかかわらず、PDCPD の複合化量に伴って細孔容積が全体的に減少していることが分かっている。この結果は、図 2a のみならず図 2b のモデルとも矛盾しており、これらの結果と一致するのは図 2c のモデルのみである。

(4) 1 M 硫酸水溶液を用いた電気化学測定の結果から、活性炭粒子外表面に PDCPD が堆積していることを示唆する結果は得られなかった。PDCPD は導電性に乏しいため、活性炭粒子外表面に存在すれば、活性炭の粒子間抵抗の増大が定電位インピーダンス測定によって確認できるはずである。しかし粒子間抵抗の増大が確認できなかったことから、PDCPD は活性炭の粒子内部に存在していることが分かる。試料の電気二重層キャパシタ特性の評価結果から、PDCPD の複合化量に伴い、電気二重層の形成に基づく容量が減少することを確認した。同時に、電気二重層キャパシタの有する急速充放電特性が PDCPD の複合化量によって減少することからも、PDCPD は図 2c のモデルで複合化されていることが裏付けられた。

(5) TEM による試料の観察では、アモルファスの活性炭の

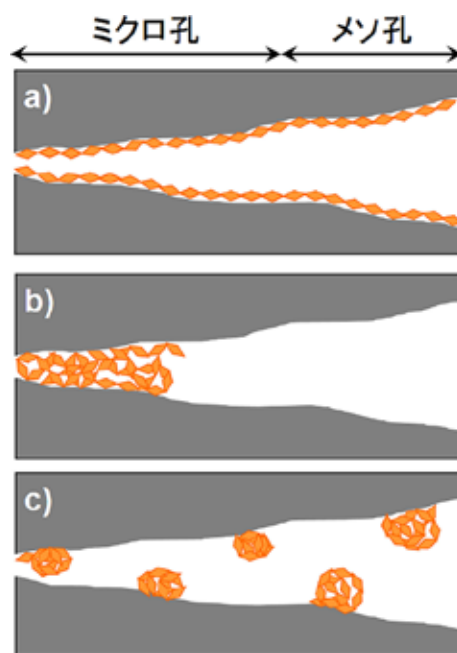


図 2 AC と PDCPD との複合化モデル : (a) layer model、(b) micropore filling model、(c) agglomeration model.

細孔内部に複合化された軽元素からなる化合物の存在形態を確認することは不可能である。しかし本研究結果から、一般的な構造解析や電気化学測定手法を組み合わせることで、活性炭細孔内部に複合化された PDCPD の存在形態を明らかにできることが分かった。

5. 本研究に関する発表

【投稿】

(1) Hiroyuki Itoi, Miho Ito, Yuto Kasai, Yuichiro Tanabe, Ryutaro Suzuki, Hideyuki Hasegawa, Masahiro Miyaji, Hiroyuki Iwata, Yoshimi Ohzawa, Atsushi Beniya, Shougo Higashi, *Solid State Sciences*, **111**, 2021, 106472.

(2) Hiroyuki Itoi, Yuto Kasai, Yuichiro Tanabe, Ryutaro Suzuki, Masahiro Miyaji, Yoshimi Ohzawa, *Journal of Solid State Chemistry*, **299**, 2021, 122149.

(3) Hiroyuki Itoi, Ryutaro Suzuki, Masahiro Miyaji, Miku Matsuura, Kazuki Takagi, Yuichiro Tanabe, Yuka Goto, Satoshi Kameoka, Shinichi Kugimiya, Hiroyuki Iwata, and Yoshimi Ohzawa, *ACS Applied Polymer Materials*, **3**, 2021, Accepted.

【口頭発表】

(1) 鈴木 隆太郎、宮地 将大、田辺 湧一朗、笠井 湧斗、糸井 弘行、大澤 善美、第 47 回炭素材料学会年会、12 月 9-11 日、オンライン開催、要旨集 1G23.