Cu²⁺触媒を用いたポリアニリン–シリカ複合ゲルの作製児玉恵利*・小野寺求実*・播磨秀亮*・内田佳邦*・松井和則*[†]

* 関東学院大学工学部物質生命科学科 神奈川県横浜市金沢区六浦東1-50-1 (〒236-8501)

[†] Corresponding Author, E-mail: matsui@kanto-gakuin.ac.jp

(2011年4月19日受付; 2011年9月21日受理)

要 旨

アニリンと銅(Ⅱ)塩をドープしたゾル–ゲルシリカ中において、銅(Ⅱ)を触媒とするアニリンの重合反応により、ポリアニリン–シリカ複合ゲルの作製を行った。生成したゲルは濃緑色に着色し、その吸収スペクトルは～422 nmと～750 nmのピークを示した。これらのピークから、ゾル–ゲルシリカ中においてエメラルディン塩型ポリアニリンが生成することがわかった。ポリアニリンの生成量は、塩化銅(Ⅱ)が最も高く、硫酸銅(Ⅱ)と硝酸銅(Ⅱ)はその半分程度であった。また反応には酸素が不可欠で、銅(Ⅱ)塩が触媒、酸素分子が酸化剤として作用していることも確認できた。

キーワード: ポリアニリン, 銅(Ⅱ), 触媒, 複合ゲル, ゼル–ゲル

1. 緒 言

ポリアニリンは導電性高分子であり、その電気化学的性質は興味深く、エネルギー材料、電子材料、センサー等多くの応用が期待されている¹⁾。さらにポリアニリンの吸収スペクトルの変化は多様で、可視域をほぼカバーしており、光学的にも興味ある物質である。ポリアニリンの安定性、加工性、取扱性を高めるため、あるいは新たな機能発現を探索するために、粘土とポリアニリンの複合体^{2,3)}、チタニアとポリアニリンのナノ複合体^{4,5)}、シリカとポリアニリンの複合体などさまざまな研究が進められている^{6,9)}。

ポリアニリンの代表的な合成方法として、電解重合法、化学重合法が知られている¹⁾。量産化の観点からは、化学重合法のほうが優れている。一般的に化学重合法では、水溶液中においてペルオキソ二硫酸アンモニウムによる酸化反応で合成されることが多く、前述のポリアニリンの各種複合体もほとんどがその方法で合成され、複合化されている。しかしながらこの反応には多くの酸化剤を必要とする。他方で、これら以外の合成法としてCu²⁺を触媒とし、酸素分子による酸化反応でポリアニリンを合成する触媒重合法が戸嶋ら¹⁰⁾によって報告されている。触媒を用いて合成する方法は、環境負荷などの観点から望ましい¹¹⁾。

ポリアニリンとゾル–ゲルガラスとの複合化の点からは、溶媒に溶けにくいポリアニリンを複合化するより、ゾル–ゲル系においてポリアニリンの重合が進行する方法のほうが作製の自由度が大きく、新規複合材料の開発の点からも興味深い。

本研究では、ゾル–ゲル法によりシリカゲル中にCu²⁺イオンとアニリンをドープし、ゲル中におけるポリアニリンの生成を観測したので報告する。

2. 実 験

試薬としては、東京化成工業(株)のテトラエトキシシラン

(TEOS)、その他は和光純薬工業(株)の薬品を用いた。試薬の純度は、アニリン99.0%、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)95.0%、TEOS98.0%、CuSO₄・5H₂O99.5%、Cu(NO₃)₂・3H₂O99.9%、CuCl₂・2H₂O99.9%であった。水は蒸留水を使用した。

基本的な作製条件としては、0.10 M アニリン水溶液、0.10 M SDS 水溶液、0.10 M HCl、それぞれ0.67 mLを直径34 mmのプラスチック容器中で混合し、10分間攪拌した。さらにTEOSを3.3 mL加えて1時間攪拌した後、上記銅(Ⅱ)塩の水溶液0.050～0.20 Mを0.5 mL加えて5分間攪拌した。作製したゾルをプラスチック容器中でゲル化および乾燥させた。また同様のゾル溶液を作製し、その溶液から3.0 mLを光路長10 mmのプラスチック製吸収セルに取り分けて、ゾル–ゲル過程を進行させた。比較のために、上記条件の中でアニリンを含んでいない銅(Ⅱ)塩のみのゾル、ゲルも作製した。上記の攪拌、乾燥は室温にて行った。

ポリアニリンの可視・紫外吸収スペクトルについては、ゾルからゲル状態の初期の変化をプラスチックセル中で測定し、プラスチック容器中のゲルでは、取り出してもひび割れしない硬度になった10日目からゲル状態で測定した。前者はプラスチックセルを、後者は空気をそれぞれ参照にして日本分光U-best50を用いて測定した。

3. 結果と考察

Fig. 1に0.10 Mの塩化銅(Ⅱ)を用いてゲルを作製したときの経時変化の写真を示す。攪拌直後のゾル状態は薄い水色で、約10時間でゲル化した。ゲルの乾燥過程で徐々に着色し、20日後には薄黄色、30日後には緑色、45日後には黒緑色を呈した。得られた乾燥ゲルの平均的な大きさは、直径20 mm、厚さ3 mmであった。

これらのゾル、ゲルのスペクトル変化を**Fig. 2**に示す。作製直後のゾル(0 d)の吸収スペクトルでは、Cu²⁺水溶液に見られる700～900 nmの幅広い吸収が観測された。ここでゾルの吸光度

Fig. 1 Photographs of sol-gel silica doped with 0.10 M CuCl_2 and aniline showing the growth of polyaniline from 0 to 45 days.

Fig. 2 Evolution of absorption spectra of aniline polymerization in sol-gel silica doped with 0.10 M CuCl_2 and aniline during the sol-gel process from 0 to 30 days in a plastic cup.

は、光路長 10 mm のセルで測定した値を乾燥後のゲルの厚さ 3 mm に換算したもので、10 日以降がゲルの吸収である。10 日後のゲルの吸収スペクトルには新たに 415 nm 付近にピークがあらわれ、長波長側の幅広いピークは強度を増した。20 日後には短波長側の吸収ピークは 420 nm にシフトして強度を増し、長波長ピークは 820 nm 付近にシフトして、やはり吸光度が増加した。30 日後では両者の吸光度はさらに増加し、短波長ピークは 422 nm に、長波長ピークは 750 nm にそれぞれシフトした。35 日では、ピークの吸光度が 4 以上となりスペクトル全体は測定できなかった。

Fig. 3 にアニリンを含んでいない 0.10 M 塩化銅 (II) 0.5 mL のみを含有したゾルおよびゲルの吸収スペクトルを示す。吸収セル中の作製直後のゾル (a) は 832 nm 付近にピークを示し、吸収セル中で 30 日乾燥したゲル (b) では 820 nm 付近にピークが移動するが吸光度はほとんど変化しなかった。これらの吸収ピークは水の配位した銅 (II) イオン $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ に帰属できる¹²⁾。この吸収セル中におけるゲルは、溶媒などが蒸発して初期重量の 55 % に減少しているがゲル自体の収縮はほとんど生じていなかった。一方プラスチック容器中のゲルは乾燥が進み、30 日後に初期重量の 30 % に減少した。これらの重量減少の差異は、表面積の効果による溶媒などの蒸発の違いによるものと思われる。このゲルのスペクトルを (c) に示す。Fig. 2 に示した 10 日後のゲルにおける長波長側の吸収ピークは、この (c) に類似していることから、アニリンと塩化銅 (II) を含有したゲル

Fig. 3 Absorption spectra of 0.10 M CuCl_2 of just prepared sol (a) and gel after 30 d (b) in an optical cell and gel after 30 d prepared in a plastic cup (c).

Fig. 4 Δ Absorbance at 422 (▲) and 750 nm (○) in polyaniline in sol-gel silica doped with 0.10 M CuCl_2 and aniline with the relative weight of the sample (□) against the reaction time. The lines are drawn as a visual guide.

で 820 nm に観測された吸収は $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ に帰属され、422 nm と 750 nm の吸収はポリアニリンの生成によると結論される。

Fig. 2 で示した吸収スペクトルの 422 nm (▲) と 750 nm (○) の吸光度の時間変化を Fig. 4 に示す。ここでポリアニリンの吸収の変化のみを見るために、水の配位した銅 (II) イオンの吸光度を差し引いた値を用いている。この図から、422 nm のピークが先に成長し、20 日を過ぎたあたりから二つのピークとも急激に増加していることがわかる。ゲルの乾燥状態の目安であるゲルの相対重量変化 (□) においては、作製後 10 日を過ぎると重量はほぼ一定となり、初期重量の 24 % になった。これは TEOS が 100 % 加水分解し、生成したエタノールが 100 % 蒸発すると仮定すると、加えた水の約 73 % が蒸発した状態に対応している。この結果から、ポリアニリンの生成反応は、エタノールや水がある程度蒸発した比較的乾燥の進んだゲル中で進行していることが確認された。

先ほど述べたように吸収セル中では、溶媒の蒸発がプラスチック容器に比して約 1.6 倍程度遅く、ポリアニリンの生成の初期段階が観測できることが期待される。吸収セル中でのスペクトルの変化を Fig. 5 に示す。この測定範囲内では 830 nm 近辺の吸収の変化はほとんど見られないが、410 nm のあたりのピークは増加している。この結果と Fig. 4 の結果を考え合わせると、

Fig. 5 Evolution of absorption spectra of aniline polymerization in sol-gel silica doped with 0.10 M CuCl₂ and aniline during the sol-gel process from 0 to 28 days in an optical cell.

Fig. 6 Emeraldine salt form of polyaniline.

反応の初期段階では410～422 nmのバンドがまず前駆体的に成長し、それがさらに重合して750 nmのバンドの成長をもたらしているものと推察できる。

緑色のプロトン化したエメラルディン塩型のポリアニリン (Fig. 6 に構造の一例を示す) においては、325～360 nm, 400～430 nm, 780～826 nmの三つの吸収帯が報告されている¹³⁾。短波長のピークは、二つのピークが重なり合って台形のようなあるいは歪んだピークが観測される場合が多い。325～360 nmのピークはベンゼノイド構造、400～430 nmはキノイドイミン構造の形成にともなうポーラロンバンド、780～826 nmはエメラルディン塩型のカチオンラジカルによるポーラロンバンドにそれぞれ起因すると考えられている。水溶液中でエメラルディン塩型のポリアニリンを合成すると、430 nmおよび760 nmに吸収ピークが観測されるが、70体積%のエタノール-水中において合成した場合には、長波長帯は730 nmにシフトする¹⁴⁾。その理由の一つとして、エタノール-水中では重合度が低下して共役系が短くなることが挙げられている。ペルオキソ二硫酸アンモニウムによる酸化反応でゾル-ゲルガラス中に作製したポリアニリンでは、339 nm, 425 nm, 769 nmに吸収ピークが観測されている⁹⁾。

これらのことから、今回観測されたゲル中の422 nmのピークはキノイドイミン構造、750 nmのピークはエメラルディン塩型のポリアニリンに帰属できる。また、Fig. 4, Fig. 5の経時変化の結果も考え合わせると、キノイドイミン構造のオリゴマーが生成し、さらにそれらが重合して比較的共役系の短いエメラルディン塩型のポリアニリンが生成しているものと結論される。

Fig. 7 に塩化銅 (II) の濃度を変えて作製した25日後のゲルの吸収スペクトルを示す。0.05 Mから0.20 Mと濃度が高くなるに従って、ゲル中のポリアニリンの吸光度が増加している。**Fig. 8** に、ポリアニリンに由来するバンド422 nm (▲) と750 nm

Fig. 7 Absorption spectra of polyaniline in the sol-gel silica prepared using various concentrations of CuCl₂ after 25 days.

Fig. 8 Δ Absorbance at 422 nm (▲) and 750 nm (○) in polyaniline against concentrations of CuCl₂ in the sol-gel silica after 25 days with the ratio of Δ absorbance at 422 and 750 nm. The lines are drawn as a visual guide.

(○) の吸光度および422 nmと750 nmの吸光度の比 (□) と塩化銅 (II) 濃度の関係をまとめた。ここでは、Fig. 3に見られたように長波長側には $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の吸収の影響があるので、各スペクトルから $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の吸収を引いた値を用いている。この図から、ポリアニリンの生成量は塩化銅 (II) の濃度とともに増加しているが、その構造に占める割合は塩化銅 (II) の低濃度側では422 nmのキノイドイミン構造が多く、塩化銅 (II) の濃度とともに750 nmのエメラルディン塩型のポリアニリンが増加していることがわかる。分子運動が束縛されたゲル中の反応において、前駆体であるキノイドイミン構造の生成とその重合によるエメラルディン塩型のポリアニリンが生成する兼ね合いで、Fig. 8のような結果になったものと考えられる。

Fig. 9 に各種銅塩により生成したポリアニリンの吸収スペクトルを示す。これから422 nmの吸光度は、塩化銅 (II) が最も高く、塩化銅 (II) に対して75 %の硫酸銅 (II)、64 %の硝酸銅 (II) の順に強く、750 nmの吸光度は塩化銅 (II) がやはり最も強いが、その55 %の硝酸銅 (II)、40 %弱の硫酸銅 (II) と強度が入れ替わっている。これらの触媒活性の違いは、陰イオンの影響によるものと推察されるが、その理由は不明である。

アセトニトリルと水の混合溶液中においては、硝酸銅 (II) のポリアニリン収率は塩化銅 (II) の約60 %であり¹⁰⁾、ゲル中

Fig. 9 Absorption spectra of polyaniline in the sol-gel silica prepared using different Cu(II) salts of 0.10 M in the sol-gel silica after 25 days.

におけるポリアニリンの吸光度の比率55%とほぼ対応している。アセトニトリルと水の混合溶液中の硫酸銅(II)においては、Cu(II)-アニリン錯体の硫酸塩と推測される黄色い沈殿生成物が生成し、ポリアニリンは得られていない¹⁰⁾。今回のゲル中においては、硫酸銅(II)は硝酸銅(II)とほぼ同様のポリアニリン生成量であり、アセトニトリル-水混合溶液中と異なる反応性を示している。この結果から、沈殿物を生成しない場合には、両塩はほぼ同じ活性を有しているものと思われる。

銅(II)塩の触媒反応については、銅(II)塩が触媒、酸素分子が酸化剤として作用していると説明されている¹⁰⁾。そこでゾル-ゲル系におけるポリアニリンの重合反応への酸素分子の影響を調べるため、密閉容器で重合を試みた。生成したゲルはほとんど収縮せず、溶媒の一部がゲルから押し出されていた。そのゲルは1カ月後にはきわめて薄い茶色を呈したが、3カ月後もそのままの状態であった。これらの結果は、初期段階では残存している酸素分子の影響でわずかに反応が進むものの、酸素分子の供給が断たれた条件下ではそれ以上の酸化重合反応が進

行しないと説明され、既報の結果¹⁰⁾を支持している。

4. 結 論

ゾル-ゲルシリカ中において、銅(II)塩を触媒としてポリアニリンの重合反応を行った。濃緑色にゲルは着色し、その吸収スペクトルは ~ 422 nmと ~ 750 nmのピークを示した。これらのピークから、シリカゲル中においてエメラルディン塩型ポリアニリンが生成することがわかった。ポリアニリンの生成量は、銅(II)塩によって異なり、塩化銅(II)が最も高く、硫酸銅(II)と硝酸銅(II)はその約半分であった。また反応には酸素が不可欠で、銅(II)塩が触媒、酸素分子が酸化剤として作用していることも確認された。

文 献

- 1) 吉野勝美編著: “導電性高分子の基礎と応用”, アイビーシー (1988).
- 2) J. -M. Yeh, S. -J. Liou, C. -Y. Lai, P. -C. Wu, T. -Y. Tsai: *Chem. Mater.*, **13**, 1131 (2001).
- 3) B. -H. Kim, J. -H. Jung, S. -H. Hong: J. Joo, A. J. Epstein, K. Mizoguchi, J. W. Kim, H. J. Choi: *Macromolecules*, **35**, 1419 (2002).
- 4) T. Hori, N. Kuramoto, H. Tagaya, M. Karasu, J. Kadokawa, K. Chiba: *J. Mater. Res.*, **14**, 5 (1999).
- 5) S. -J. Su, N. Kuramoto: *Synth. Met.*, **114**, 147 (2000).
- 6) M. M. Verghese, K. Ramanathan, S. M. Ashraf, M. N. Kamalasanan, B. A. Malhotra: *Chem. Mater.*, **8**, 822 (1996).
- 7) A. Riede, M. Helmstedt, V. Riede, J. Zemek, J. Stejskal: *Langmuir*, **16**, 6240 (2000).
- 8) W. M. de Azevedo, D. J. Brondani: *J. Non-Cryst. Solids*, **296**, 224 (2001).
- 9) M. Ita, Y. Uchida, K. Matsui: *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**, 479 (2003).
- 10) N. Toshima, H. Yan, M. Ishiwatari: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 1947 (1994).
- 11) Z. Chen, C. D. Pina, E. Falletta, M. Rossi: *J. Catal.*, **267**, 93 (2009).
- 12) F. A. Cotton, G. Wilkinson: “Advanced Inorganic Chemistry”, p.770, John Wiley & Sons, Inc. (1988).
- 13) J. Stejskal, P. Kratochvíl, N. Radhakrishnan: *Synth. Met.*, **61**, 225 (1993) and references therein.
- 14) M. Chakraborty, D. C. Mukherjee, B. M. Mandal: *Langmuir*, **16**, 2482 (2000).

Polyaniline/Silica Hybrid Gels Prepared by Catalytic Polymerization Using Copper (II) Salts

Eri KODAMA*, Motomi ONODERA*, Hideaki HARIMA*, Yoshikuni UCHIDA* and Kazunori MATSUI*,†

*Department of Applied Material and Life Science, College of Engineering, Kanto Gakuin University,
1-50-1 Mutsuura-higashi, Kanazawa-ku, Yokohama, Kanagawa 236-8501, Japan

† Corresponding Author, E-mail: matsui@kanto-gakuin.ac.jp

(Received April 19, 2011; Accepted September 21, 2011)

Abstract

Catalytic polymerization of aniline was carried out in sol-gel silicas doped with aniline and copper (II) salts as a catalyst in order to prepare polyaniline/silica hybrid gels. Aqueous solutions of aniline, sodium dodecyl sulfate, HCl, Cu (II) salts and tetraethoxysilane were mixed and stirred at room temperature. The obtained gels showed a deep green color during the drying process and had absorption peaks at ~ 422 nm and ~ 750 nm, thus indicating the formation of emeraldine salts type polyaniline in the sol-gel silicas. As for the formation of polyaniline, CuCl_2 was twice as active as CuSO_4 or $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. It was confirmed that polymerization of polyaniline proceeds by utilizing copper (II) salts as a catalyst and oxygen as an oxidant in the sol-gel silica gels.

Key-words: Polyaniline, Copper (II), Catalyst, Hybrid gel, Sol-gel