

電気化学マイクロバランス法による電解重合ポリピロール膜におけるイオンの動的挙動の *in situ* 解析

Andrew J. Kelly, 直井勝彦*, 大坂武男**, 小山 昇®*

(1991 年 6 月 20 日受理)

界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウムをドーパントとする電解重合ポリピロール膜電極を作製し, *in situ* 電気化学マイクロバランス法を用いて膜の酸化・還元反応に伴うイオンの動的挙動を解析した. 解析の結果, 膜は酸化・還元反応に伴って従来知られている陰イオン交換能のみならず, 陽イオン交換能も持つことが観察された. 短い測定時間では Na^+ イオンのドーピング・脱ドーピング反応が観察され, 長い測定の時間では Na^+ イオンとドデシル硫酸イオンの両方のドーピング・脱ドーピング反応が観察された. ドデシル硫酸ナトリウムがミセルを形成している濃度 (臨界ミセル濃度以上) の溶液から重合した膜は, 陰イオンのドーピング率が 0.70 となり, 通常の場合 (0.25) に比べ高い値をとることが分かった.

1 緒 言

近年, 電気化学的に活性な高分子化合物, 特にレドックスポリマーや導電性高分子を電極表面上に薄膜として導入することによって, さまざまな機能性電極が作製されてきている¹⁾. この電極を用いて電極反応のキャラクタリゼーションを行う際, 高分子薄膜内及び電極界面における電子移動過程は既に, パルスボルタンメトリーや AC インピーダンス法などの種々の電気化学的測定法を用いて定量的な解析が可能であることが分かっている²⁾. この電子移動過程では電子の移動に伴って, イオン及び溶媒分子の移動, 高分子鎖の動き, 膜形態変化, レドックス種間の相互作用の変化, 溶媒和状態の変化などが同時に起こる²⁾. それらの影響を受けて薄膜の質量は微妙に変化する. その質量変化を水晶の共振周波数の変化として“その場”測定するために, 電解質溶液中において測定する電気化学マイクロバランス (electrochemical quartz crystal microbalance: EQCM) 法が最近注目されてきた. この方法を用いると電極反応を起こさせながら, 電極上の薄膜の質量変化と電流-電位応答を同時に測定することが可能である³⁾. 従来陰イオン交換型ポリマーとされていた電解重合ポリピロール膜⁴⁾は

界面活性剤 (ドデシル硫酸ナトリウム) を共存した電解液を用いて作製すると, 結果的に陽イオン交換膜を生成することが分かった. 本報では, *in situ* EQCM 法を用いてこの膜の生成過程及び生成膜のレドックス反応中における物質移動過程を定量的に評価した.

2 装置及び実験

2.1 *in situ* 電気化学マイクロバランス

水晶振動子は圧電素子の一つであり, その表面にストレスあるいは他の物質が付着することによりその共振周波数が変化する. この理論的な取り扱いには 1959 年に Sauerbrey により行われた⁵⁾. その後, 多くの研究者によって溶液系における質量変化と周波数変化との関係が検討されてきている³⁾. Sauerbrey の解析によれば, 水晶振動子の厚みに対して十分に薄い均一な膜被覆によって質量変化 Δm (g) が生じる場合, 共振周波数の変化 Δf (Hz) は次式のように与えられる.

$$\Delta f = -C_m \Delta m \quad (1)$$

ここで, $C_m = F_0^2 / N \rho A$ であり, F_0 は基本振動数 (MHz), N は振動子の定数 (Hz cm), A は電極面積 (cm^2), そして ρ は水晶の密度 (g cm^{-3}) である. 室温において比較的溫度依存性の小さい AT カットの水晶振動子の場合, $N = 167 \text{ kHz cm}$, $\rho = 2.65 \text{ g cm}^{-3}$ であり, 従って基本振動数が 5 MHz の水晶振動子を用いた場合には, $\Delta f = -5.65 \times 10^7 \Delta m$ ($\Delta m = [\text{g cm}^{-2}]$) とな

* 東京農工大学工学部物質生物工学科: 184 東京都小金井市中町 2-24-16

** 東京工業大学大学院総合理工学研究科: 227 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

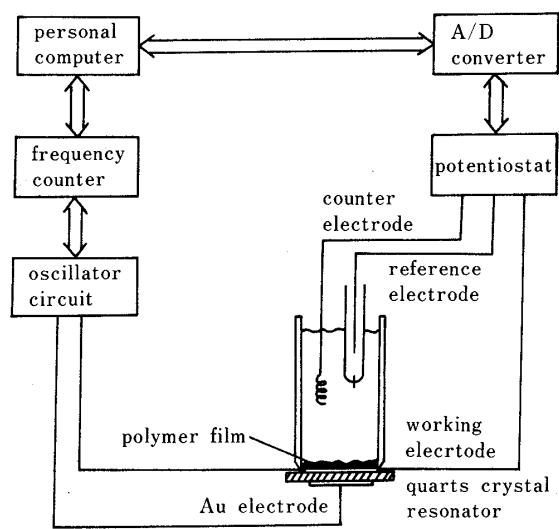


Fig. 1 Schematic diagram of an EQCM apparatus interfaced with an electrochemical potentiostat/galvanostat and a personal computer

る。例えば 1 Hz の振動数変化で測定される質量は約 18 ng cm^{-2} となり、著者の研究室では $\pm 0.1 \text{ Hz}$ の精度で測定しているのでナノグラムオーダーの質量検出感度を有する。なお、式(1)が適用できるのは、水晶振動子上の被覆層の粘弾性特性が水晶のそれに近く、しかも被覆層の厚さが十分に薄いという条件が必要である⁵⁾。

Fig. 1 は、本研究で用いた *in situ* EQCM 測定装置のブロック図を示す。コンピューター制御により通常の 3 電極系電気化学測定と周波数カウンターによる共振周波数測定とを同時に行うことができる。質量変化は周波数変化を式(1)により換算して得られ、同時に電流、電位、電荷量が測定できる。

2・2 実験方法

電極は、基本振動数 5 MHz の AT カット水晶振動子を用い、その上にポリピロール膜を電解重合法により析出させた。

電解重合ポリピロール/ドデシル硫酸イオン (PPy/DS⁻) 膜は、定電位電解あるいは電位掃引電解により、金電極及び金/水晶振動子電極上に数 μm の膜厚に作製した。電解溶液として、ピロールとドデシル硫酸ナトリウム (Na⁺DS⁻) をそれぞれ 0.1 M あるいは 5 mM ずつ含む水溶液を用いた。0.1 M ピロールを含む 0.1 M Na⁺DS⁻ 水溶液中で、電位掃引電解 (電位掃引速度: 100 mV s^{-1} , 電位掃引範囲: $-0.9 \text{ V} \sim 0.7 \text{ V}$, 掃引回数: 20 回) で作製した PPy/DS⁻ 膜の厚さは $1.43 \mu\text{m}$

であった。電位はすべて飽和塩化ナトリウムカロメル電極 (SSCE) を基準として表示し測定を行った。

3 結果と考察

3・1 *in situ* EQCM の振動数変化と質量変化との間の比例定数の決定

通電電荷量と質量変化との関係を実験的に決定するため定電流電解による銀の溶解/析出反応を用いた実験を行った。反応式は以下になる。



ここで、式(2)の反応がファラデーの法則に従うと仮定して式(1)の C_m の値を求めた^{3a)}。Fig. 2 は水系における Ag の電析・溶解反応に対する電荷量 (Q) と周波数 (Δf) 及び質量変化 (Δm) の関係を示す。両者の間に直線関係が得られることから、周波数の絶対値の変化はこの範囲の電荷量に対して、ファラデーの法則に従い、電極反応が化学量論的に起こっていることが分かる。直

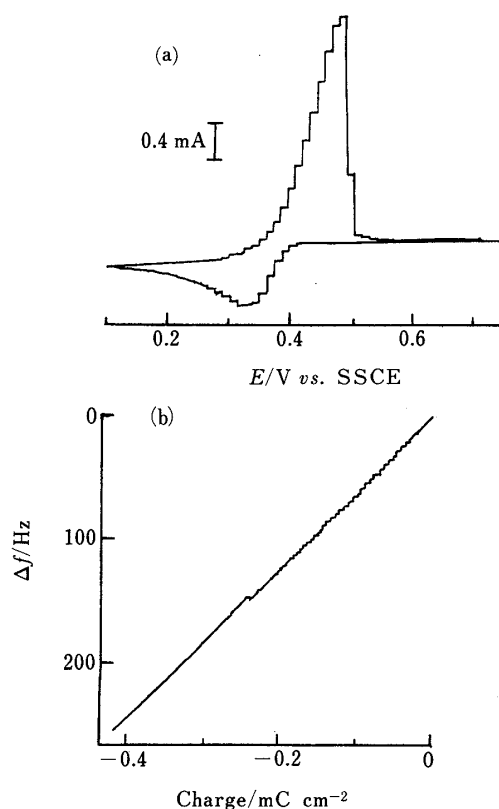


Fig. 2 (a): Cyclic voltammogram at 10 mV/s and (b): Frequency vs. charge consumed for deposition of Ag from an aqueous solution containing 10 mM AgNO_3 and $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

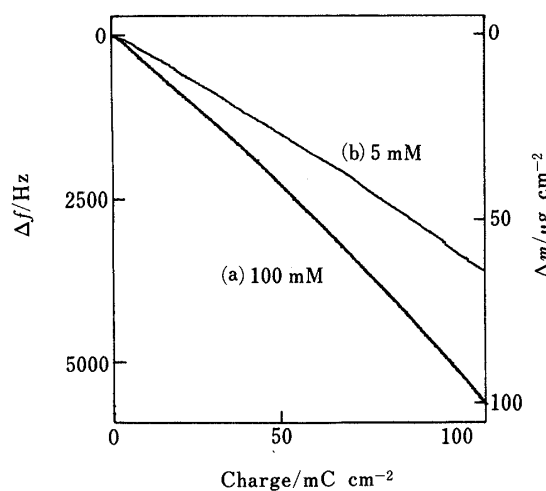


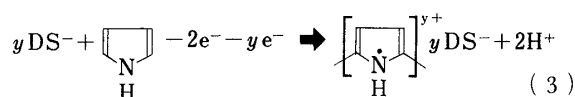
Fig. 3 Frequency, mass and charge responses of an EQCM measurement during electropolymerization at a constant potential of 0.46 V in two different aqueous solutions

(a) 100 mM pyrrole and 100 mM NaDS, (b) 5 mM pyrrole and 5 mM NaDS

線の傾きから、式(1)の C_m は 18 ng/Hz cm^2 となった。この値を用いて、以下、水晶振動子電極の振動数変化を質量変化として評価した。

ピロールとドデシル硫酸ナトリウムを支持電解質として含む水溶液中において、定電位 (0.46 V) による電解酸化重合に対して得られた *in situ* EQCM 応答 (Δf vs. Q 及び Δm vs. Q プロット) を Fig. 3 に示した。図から明らかに周波数変化は電解酸化反応に使用されたクーロン数とは直線関係を満足しないことから、膜生成は単なる酸化体のカップリングのみでなく、ドーピング過程などを含むと推定できる。Table 1 には、Fig. 3 の解析結果を示す。

ここで、重合反応を式(3)で表すと、



交換する電子数は $(2+y)$ 、生成した膜の平均分子量 ($M_{\text{Py}} - 2 + yM_{\text{DS}}$) となる。電流効率を 100% と仮定すると電荷量 (ΔQ) と振動数変化 (Δf) から重合したポリピロール中のピロールモノマーユニットの単位面積当たりのモル数はそれぞれ式(4)の左辺及び右辺のようになり、それらが、同じ値をとる。この式を y について解くと、陰イオンのドーピングレベル (y) は式(5)で

Table 1 Dependence of doping level of PPy films on concentration of Na^+DS^-

Concentration of $\text{Na}^+\text{DS}^-/\text{mM}^\dagger$	$\Delta f^{\dagger\dagger}/\text{Hz}$	$y, \%$
100	5681.0	70
5	3607.0	18

† Electrolysis conditions: constant-potential electrolysis at 0.46 V vs. SSCE in 100 mM (or 5 mM) Na^+DS^- aqueous solution containing 100 mM (or 5 mM) pyrrole. †† Frequency change per amount of charge passed of 60 mC

表される⁷⁾。

$$\frac{\Delta Q}{(2+y)FA} = \frac{\Delta f/S}{(M_{\text{Py}}-2)+yM_{\text{DS}}} \quad (4)$$

$$y = \frac{(\Delta Q/FA)(M_{\text{Py}}-2)S - 2\Delta f}{\Delta f - (\Delta Q/FA)M_{\text{DS}}S} \quad (5)$$

ここで、 F : ファラデー定数、 Δf : 周波数変化 (Hz)、 ΔQ : 電気量変化 (C)、 M_{Py} : ピロールの分子量 (g mol^{-1})、 M_{DS} : ドデシル硫酸イオンの分子量 (g mol^{-1})、 S : 校正後の質量検出感度 ($56.5 \times 10^6 \text{ Hz cm}^2 \text{ g}^{-1}$) とする。

一般に、ピロールの重合反応では、モノマー酸化により 1 モル当たり 0.25 モルのドーパントが入る⁸⁾。しかし、本実験条件の場合には、1 F 当たりの電荷量から計算したドーパ率は 0.7 となった。これは DS^- 支持電解質の濃度が臨界ミセル濃度 (約 8 mM) 以上であるため⁹⁾、水溶液中において DS^- イオンの疎水性部分が互いに会合し、電解重合中にミセルがドーパントとして取り込まれるため、結果的に高いドーピングレベルの値になったものと考えられる。

3・2 電解重合過程における質量変化の追跡

0.1 M ピロールと 0.1 M Na^+DS^- (ドデシル硫酸ナトリウム) を含む水溶液中での電位掃引電解に対して得られたサイクリックボルタモグラム及び周波数-電位 (及び質量-電位) 曲線を Fig. 4 に示す。0.3 V を超えた電位あたりからピロールの酸化が始まり周波数が減少し、質量が連続的に増加している様子が分かる。電位掃引を重ねるに従い、周波数の変化は大きくなり、膜生成が行われていることが分かる。しかも生成膜が電気化学的に活性なため、酸化・還元反応に伴い溶液から陰イオン (DS^-) (あるいは陽イオン Na^+) のドーピング・脱ドーピングに対応する質量変化も観察される。このよう

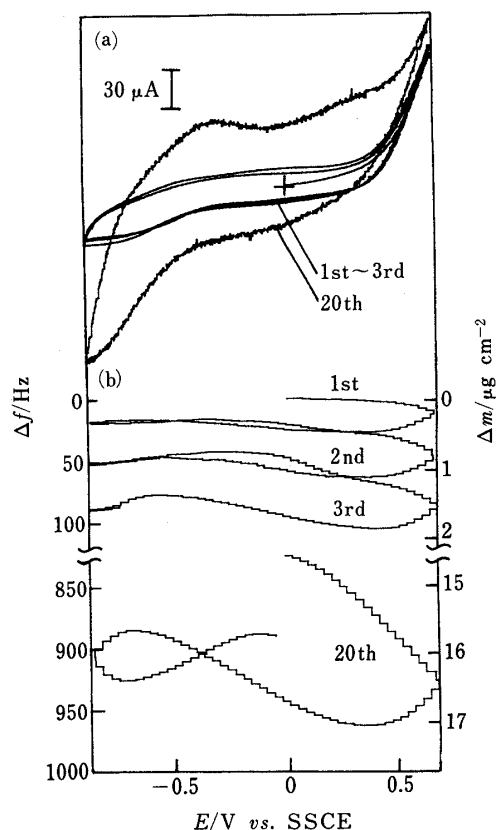


Fig. 4 (a) Cyclic voltammograms at 100 mV/s, (b) EQCM responses for electropolymerization of pyrrole in the presence of 0.1 M NaDS

な電解重合過程以外の質量変化は、約 0.3 V より負電位領域で見られる。20 回以上掃引を繰り返すとほとんど定常なサイクリックボルタモグラム及び質量-電位曲線が得られる。そこで、得られた周波数変化の極大値及び極小値をそれぞれ重合反応を含む陰イオンドーピング領域 (A)、陽イオン脱ドーピング優先領域 (B)、陰イオン脱ドーピング優先領域 (C) に対応させ、それらに対する周波数変化の値を電位掃引回数に対してプロットしたのが Fig. 5 である。(A) の領域では、膜が生成するに従い DS^- イオンが膜内に取り込まれ、膜を還元した際には、 DS^- イオンが放出される。しかも、取り込まれる DS^- イオンの量が電位掃引回数とともに増加する。約 10 回目の掃引で、ドーピングレベルは一定の値となり、その後大きな上昇は見られない。すなわち、10 回目の掃引までがポリマー初期析出に相当し、陰イオンドーピングに比べてポリマー自身が酸化されて重合する過程のほうが優先する領域であると言える。又、重合に起因する全質量変化は、電極表面上での初期析出の領域、

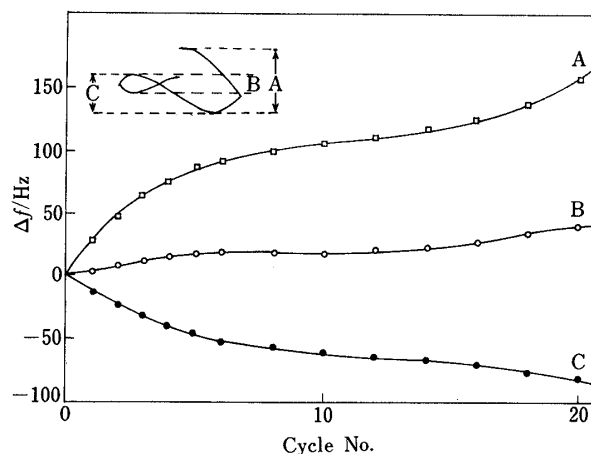


Fig. 5 Frequency changes per potential sweep due to polymer growth, anion and/or cation doping/undoping during electropolymerization of pyrrole under the experimental conditions, as in Fig. 4

その後の導電性ポリマー上でのポリマーの生成領域の二つの部分に分けることができる。

3.3 PPy/ DS^- 膜におけるドーピング及び脱ドーピング機構

Fig. 6 は、0.45 V の定電位電解重合後におけるポリピロール/ DS^- 膜の 0.1 M KCl 水溶液中での最初のサイクリックボルタモグラム及び EQCM 応答である。-0.5 V 以下のサイクリックボルタモグラムに対応して、質量は大きく変化している。又、0 ~ +0.5 V の電位領域においても微妙な質量変化が見られ、これは PPy/ DS^- のほかに PPy/ Cl^- に対応するレドックス反応が起こっていることによる質量変化と考えられる。2 回目の掃引において、0.2 V 以上で非可逆な酸化電流が観測される。これは取り込まれた DS^- ミセル内のピロールが外に溶け出し、電解酸化されることを示している。

Fig. 7 は、PPy/ DS^- レドックス膜系において、サイクリックボルタンメトリーを行った際、掃引速度を大きくした場合と小さくした場合における EQCM 応答の違いを示したものである。掃引速度が 10 mV s^{-1} の場合、約 -0.1 V 付近に Δf -E 曲線に極大値を持つことから、-0.1 V より正及び負電位側では膜の酸化・還元に伴うイオンの動きが異なると考えられる。すなわち、-0.1 V より正側では、酸化方向の掃引で質量の増加(陰イオンドーピング)、-0.1 V より負側では還元方向で同じく質量の増加(陽イオンドーピング)が起こって

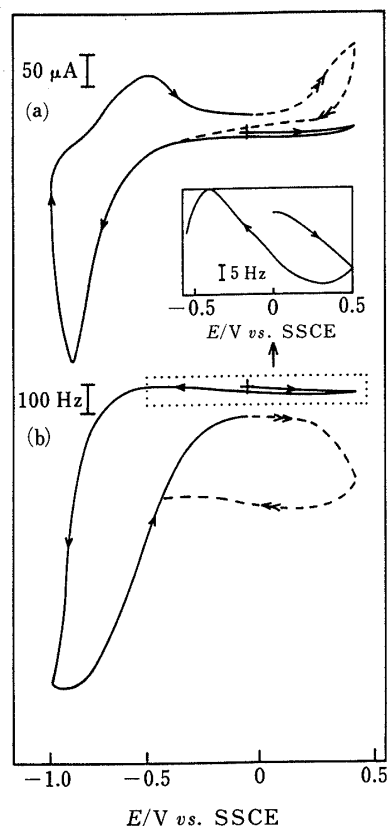


Fig. 6 (a) Cyclic voltammogram (1st sweep), (b) EQCM response for polypyrrole/Ds⁻ film in 0.1 M KCl aq. at a scan rate of 10 mV/s

The film was prepared at a constant potential of 0.46 V by passing 110 mC/cm².

いと推察できる。一方大きい掃引速度におけるEQCMの応答の場合、0 Vより負側の電位において非常にブロードな履歴曲線を示すが質量変化は単調である。酸化方向で質量の減少（陽イオンの脱ドーピング）及び、還元方向で質量の増加（陽イオンのドーピング）が観測されるので、速い掃引に対しては、PPy/DS⁻膜は完全に陽イオン交換膜になっていると言える。以上のことを整理すると、短い測定時間では、Na⁺イオンのドーピング・脱ドーピング反応が観測され、長い測定時間ではNa⁺イオンとドデシル硫酸イオンの両方のドーピング・脱ドーピング反応が観測されたことになる。このことは、被覆膜厚と電解時間による膜中での拡散層の厚さとの関係を調べることにより、理解できる。拡散層の厚さ（ δ ）は次式で近似できる¹⁰⁾。

$$\delta \cong \sqrt{\frac{\pi D \Delta E}{v}} \quad (6)$$

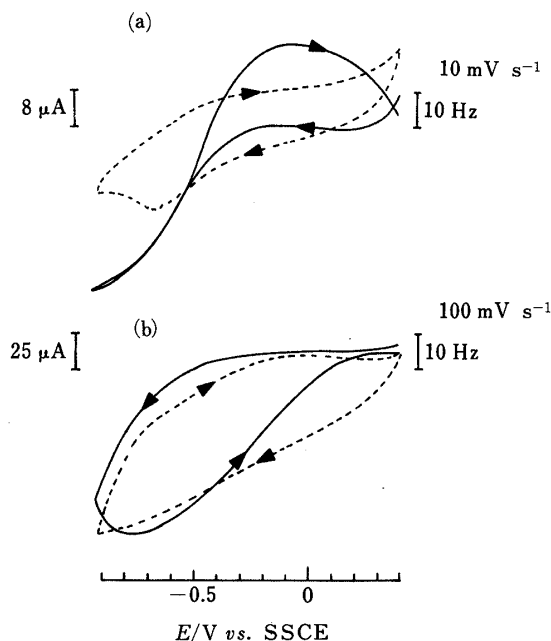


Fig. 7 Cyclic voltammograms (dotted lines) and EQCM responses (solid lines) for a polypyrrole/DS⁻ film formed by 20-times of potential cycling as Fig. 4

At two different scan rates of (a): 10 mV/s, (b): 100 mV/s

Table 2 Estimation of diffusion layer thickness for DS⁻ and Na⁺ ions in PPy films[†]

Scan rate/mV s ⁻¹	$\delta/\mu\text{m}$	
	DS ⁻	Na ⁺
10	0.65(0.45) ^{††}	6.4(4.5)
100	0.24(0.14)	2.4(1.4)

[†] Thickness of PPy film: 1.43 μm . ^{††} The values in brackets represent the ratio of δ to the film thickness.

ここで ΔE を電位掃引範囲 (V), v を電位掃引速度及び D を拡散係数とし、DS⁻イオン及びNa⁺イオンのみをそれぞれ拡散種とした場合、式(6)より、 δ 値を計算し Table 2 に示した。計算に用いた値はそれぞれ $\Delta E = |-0.9| + 0.4 = 1.3$ V, $D_{\text{DS}^-} = 10^{-11}$ cm² s⁻¹, $D_{\text{Na}^+} = 10^{-9}$ cm² s⁻¹ と仮定した。

掃引速度が 100 mVs⁻¹ の場合、DS⁻イオンを拡散種と仮定した場合、その拡散層の厚さは膜厚に比べて薄く、拡散係数の大きい Na⁺イオンの拡散によって膜のドーピング・脱ドーピングが起こると考えられる。一

方, 掃引速度が 10 mV/s の場合, DS^- イオンの拡散層は更に広がり, Na^+ イオンと同様 DS^- イオンのドーピング・脱ドーピング挙動も観察されるようになる。

本論文の作製において大学院学生岡本康広君の助力を得たのでここに感謝の意を表す。なお, A. J. Kelly は日本国文部省から奨学生の助成金を受けており, ここに感謝の意を表す。

文 献

- 1) (a) 逢坂哲弥, 小山 昇: “電気化学法-応用測定マニュアル”, (1990), (講談社). (b) R. W. Murray (ed): “*Molecular Design of Electrode Surface*”, (John Wiley, New York), 印刷中.
- 2) (a) I. Rubinstein, J. Rishpon, S. Gottesfeld: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 729 (1986). (b) B. Lindholm, M. Sharp, R. D. Armstrong: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **235**, 169 (1987). (c) C. Gabrielli, H. Takenouti, O. Haas, A. Tsukada: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **302**, 59 (1991). (d) N. Oyama, T. Ohsaka: “*Electrochemical Pulse Analysis of Multielectron Transfer in Electroactive Macromolecular Complexes*”, in “*Macromolecular Complexes-Dynamic Interactions and Electronic Processes*”, Edited by E. Tsuchida p. 275 (1991), (VCH, Weinheim)
- 3) (a) S. Bruckenstein, M. Shay: *Electrochim. Acta*, **30**, 1295 (1985). (b) P. T. Varineau, D. A. Buttry: *J. Phys. Chem.*, **91**, 1292 (1987). (c) D. Orata, D. A. Buttry: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3574 (1987). (d) H. Daifuku, T. Kawagoe, N. Yamamoto, T. Ohsaka, N. Oyama: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **274**, 313 (1989). (e) K. Naoi, M. M. Lien, W. H. Smyrl: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **272**, 273 (1989). (f) M. R. Deakin, D. A. Buttry: *Anal. Chem.*, **61**, 1147A (1989). (g) 益田秀樹, 馬場宣良: 表面, **28**, 222 (1990). (h) A. J. Kelly, T. Ohsaka, N. Oyama, R. J. Forster, J. G. Vos: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **287**, 185 (1990). (i) N. Oyama, N. Yamamoto, O. Hatozaki, T. Ohsaka: *J. Jpn. Appl. Phys.*, **29**, L818, 4 (1990). (j) A. J. Kelly, N. Oyama: *J. Phys. Chem.*, 印刷中.
- 4) (a) T. Shimidzu, A. Ohtani, T. Iyoda, K. Honda: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **224**, 123 (1987). (b) W. Wernet, G. Wegner: *Makromol. Chem.*, **188**, 1465 (1987). (c) R. C. D. Peres, J. M. Pernaut, M. A. De Paoli: *Synth. Met.*, **28**, C59 (1989).
- 5) G. Sauerbrey: *Z. Phys.*, **155**, 206 (1959).
- 6) C. Lu, A. W. Czanderna (ed.): “*Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances*”, (1984), Elsevier, Amsterdam).
- 7) C. K. Baker, J. R. Reynolds: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **251**, 307 (1988).
- 8) J. M. Pernaut, R. C. D. Peres, V. F. Juliano, M. A. De Paoli: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **274**, 225 (1989).
- 9) W. C. Preston: *J. Phys. Colloid Chem.*, **52**, 84 (1948).
- 10) A. J. Bard, L. R. Faulkner: “*Electrochemical Methods*”, (1980), (John Wiley, New York).



In-situ analysis of the kinetic behavior of ion transport in electropolymerized polypyrrole by electrochemical quartz crystal microbalance method. Andrew J. KELLY, Katsuhiko NAOI*, Takeo OHSAKA** and Noboru OYAMA* (*Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Agriculture and Technology, Nakamachi, Koganei-shi, Tokyo 184; **Department of Electronic Chemistry, Graduate School at Nagatsuta, Tokyo Institute of Technology, 4359, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 227)

The mass changes during the electrochemical polymerization reaction of pyrrole with dodecylsulfonate (DS^-) were analyzed using the electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). Fixed potential electropolymerization was performed when the concentration of DS^- was above (0.1 M) and below the critical micelle concentration, 0.005 M. The doping ratio of polypyrrole with DS^- was found to be 0.7 at 0.1 M DS^- and 0.18 at 0.005 M DS^- . Such a difference could be explained in terms of the possible presence of incompletely dissociated micelles remaining in the film after electropolymerization. The EQCM measurement of the resulting polypyrrole film demonstrated that the mass transport involved both anion and cation exchange, the ratio of which depended strongly on the potential scan rate of the cyclic voltammetry. The presence of kinetic restrictions on the movement of DS^- as an anion was observed at high sweep rates.

(Received June 20, 1991)

Keyword phrases

polypyrrole; electrochemical quartz crystal microbalance; ion transport; doping-undoping; surfactant dopant.
