

導電性高分子被覆電極における動力学

4.1 薄膜電極反応の特徴

一般に電極反応の大きな特徴の一つは、第3章で述べたように反応の駆動力となる電位に対して非線形であることである。電極電位に依存して電気二重層の構造は非線形に変化する。電気二重層近傍で起こる電荷移動反応は、この二重層の構造に大きく依存することになる。従って、電荷移動反応の速度論的パラメータである移動係数 (α) は実際には電極電位の関数である。つまり、標準速度定数 (k^0) や交換電流密度 i_0 などの速度論的パラメータも電位の関数である^{1)~3)}。大振幅 ($\sim 200\text{mV}$) の電位摂動を与えてその電流-電位曲線から上記の速度論的パラメータを求める場合それらは各電位での平均的な値とる。しかし移動係数は電位に対して一定であると一般には仮定される。しかもこの仮定は実際の物理化学的な現象を損なわない近似であるとされている¹⁾。従って、得られた平均的な速度論的パラメータの値は現象を議論する上で信頼できるものである。一方、溶液バルクとの物質移動である拡散過程は電気二重層の構造の影響をほとんど受けないと考えられる。従って、溶液中の拡散過程の速度論的パラメータである拡散係数は電極電位の関数ではない。従って、この拡散係数を求めるには大振幅の摂動法を用いてもなら問題は無い。得られた拡散係数は系に固有の値となる。

ところで、薄膜電極反応の速度論的パラメータについてはどうであろうか。図4.1に金属電極での電極反応と薄膜電極でのそれを比較して模式的に示す。薄膜の電極反応では、界面での電荷移動反応はもとより膜内での拡散過程もが電極電位の関数となる。なぜならば、導電性高分子などの有機薄膜や遷移金属酸化物などの無機薄膜は電極電位すなわち薄膜の酸化状態に応じてその電気的な性質が大きく変化するからである。従って、大振幅の電位摂動測定から得られる拡散係数は系に固有の値ではなく見かけの拡散係数となる。しかし、このような見かけの拡散係数は薄膜内での拡散現象を理解する上でほとんど役に立たない。なぜならば、例えば導電性高分子膜中でのイオンの拡散係数は酸化状態に応じて2桁以上も変化

するからである(4.3参照)。そこで、薄膜電極での界面電荷移動あるいは膜内物質移動過程を調べるには小振幅での測定が不可欠となる。微小振動($\sim 5\text{mV}_{\text{rms}}$)の交流測定法を用いれば薄膜電極系でも線形システムとして扱うことが可能となる。この測定から得られる薄膜電極の速度論的パラメータや電荷移動反応機構は、ある一定の酸化状態での物理化学的な現象を正確に記述するものと考えてよい。薄膜の酸化状態を制御している直流電位を変化させて測定を行えば、その酸化状態での速度論的な情報が得られることになる。これらの各酸化状態で得られる速度論的な情報は大幅振動による解析から得られる情報と同じものであると考えることができる。しかし、これはまだ一般には証明されていない。

薄膜電極の反応過程の線形化のみを考えるならば、ステップ法やパルス法などの時間領域での測定法でも振幅を微小にすれば問題はない。しかし、データ解析の観点からは周波数領域での測定法である交流法が優れている。その理由は以下の通りである。薄膜内での電荷移動には後で示すように緩和時間が ~ 10 分の比較的遅い過程が存在する。このような過程を電流などの減衰曲線から見つけ出すことは極めて困難である。なぜならば、この時間領域の減衰曲線はほとんど平坦であり、しかも微小な振動から得られる減衰曲線には多くのノイズ成分も含まれているからである。ところが、交流法を用いてデータを周波数をパラメータとして複素平面表示すれば上記のような遅い過程でも明瞭に現れるのである。特に遅い過程を詳細に検討したい場合には3.2.2で述べたようにキャパシタンスプロットが適している。逆に速い過程を調べたければインピーダンスやアドミッタンスプロットに変換して表示すればよい。このように交流法はデータ解析の上でも優れているのである。

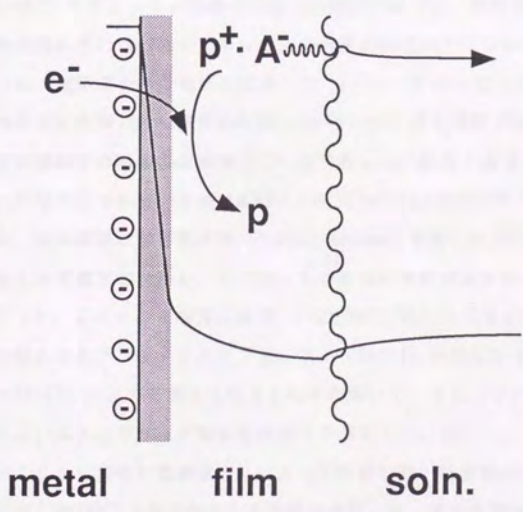
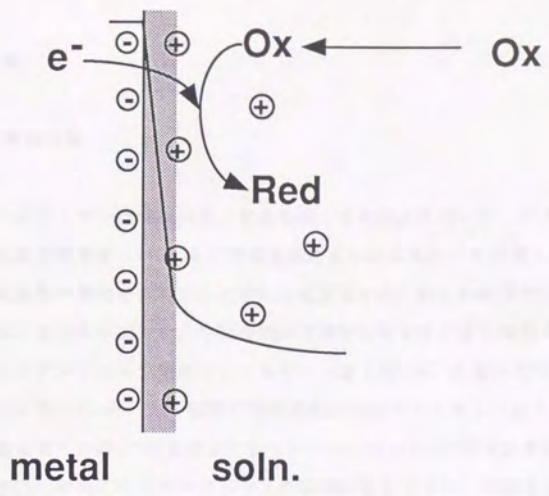


図4.1 金属電極と薄膜電極における電極反応の模式図

4.2 実験

4.2.1 薄膜作製

ピロールモノマーは特級試薬（東京化成）をそのまま用いた。ポリピロール薄膜は透明導電性電極（ITO）上に電気化学的重合反応を用いて作製した。おもにアニオン交換型の薄膜を作製するときには電解重合時にKCl, NaClなどの無機電解質を用いた。またおもにカチオン交換型の薄膜を作製するときには高分子電解質であるポリスチレンスルフォネートナトリウム塩（PSSNa）を用いた^{4) 9)}。電解重合反応は光学窓が2つ付いた一室系の分光電気化学用ガラスセル（離合社製）を用いた。電気化学セルの1つの光学窓にシリコンゴムを介してITO電極を密着させた。もう一方の光学窓にはスライドガラスを同様に取り付けた。電解重合反応は0.1M ($M = \text{mol/dm}^3$) モノマーと1Mあるいは飽和濃度の電解質を含む水溶液中、定電流 (1.3 mA/cm^2) に行った。溶液の容量は約25mlであった。作用極の面積は 0.78 cm^2 、白金対極のそれは 4.5 cm^2 であった。参照極には塩橋でつないだ飽和甘コウ電極を用いた。電解重合時の電位はほぼ一定 (0.63 V) であった。ポリピロール膜の場合、電解重合時間60秒で膜厚約 $0.26 \mu\text{m}$ となった。通電時間が60秒程度ではこの膜厚は支持電解質の種類には無関係に一定であった。膜厚と通電量の関係 ($3.38 \mu\text{mcm}^2/\text{C}$) は報告されている値 ($4.16 \mu\text{mcm}^2/\text{C}$ や $2.64 \mu\text{mcm}^2/\text{C}$)^{9) 7)} とほぼ同様であった。なお膜厚は触針膜厚計（Taylor-Hobson）を用いて測定した。薄膜作製後膜とセルを蒸留水で洗浄し、モノマーを含まない電解液を入れて各種電気化学測定を行った。このとき電解質には1M, LiCl, NaCl, KCl, CsClなどのアルカリ金属塩化物の他に塩化テトラメチルアンモニウム（TMACl）や塩化テトラブチルアンモニウム（TBACl）などの有機化合物をそれぞれ用いた。なお、これらの電解質は東京化成あるいはアルドリッチ製特級試薬をそのまま用いた。

ポリアニリンも同様に電解重合法によって作製した。電解液には0.1Mアニリン（東京化成）と1MHCl（東京化成）の水溶液を用いた。電気化学セル、対極、参照極は上記と同様である。但し作用極には金板を用いた。上記のITO電極は1MHCl中ではアニリンの電解重合時に溶解した。電解重合後、ポリアニリン薄膜とセルを1MHCl水溶液で洗浄した。各種電気化学測定は、HClとLiClを計6M含むように調

製した各水溶液中にて行った。各電解液の塩酸濃度は、6M, 3M, 1M, 0.1M, 0.01Mとした。

4.2.2 インピーダンス測定

インピーダンス測定などの電位変調測定は、サイクリックボルタンメトリ (CV) 後に行った。作製後の導電性高分子膜は、酸化・還元反応を行わせた後の膜とは電気化学的な性質が異なることが知られているからである⁸⁾。まずこのCV測定によって薄膜の大まかな酸化・還元挙動を把握した。作用極の中心(直流)電位 (E_{dc}) はサイクリックボルタモグラムを参考にいくつかの電位を選んで設定した。インピーダンス測定は中心電位を設定してから約15分後に行った。別に測定した電流曲線の減衰挙動から、この時間で薄膜電極系は電気化学的な平衡状態にほぼ達すると考えられる。交流電位は周波数解析装置(モデルS5720B, NF回路)からポテンシオスタット(モデル2020, 東方技研)を介して重畳した。交流電位の振幅は5mV_{rms}, 周波数は10kHzあるいは1kHzから10mHzあるいは1mHzとした。ある周波数の電位を印加してから出力の電流を測定し始めるまでの待ち時間(delay time)は10秒とした。積算回数は100とした。ただし、電気的インピーダンスの測定だけならば積算回数は最小でも十分ノイズは除かれる。上記の条件下、1mHzまで測定するとある設定電位でのデータを得るのに約2時間かかる。10mHzまでならば30分程度である。

4.2.3 電位変調分光測定

インピーダンス測定と同一条件下、ポリピロール薄膜電極の透過光強度を測定した。モニタ光には分光器を通したハロゲンランプからの単色光を用いた。透過光強度はフォトダイオード(S1226-5BQ, 浜松ホトニクス)で検出した。フォトダイオードの出力は広帯域電流増幅器(モデルL1-76, NF回路)を介して周波数解析装置へ入力した。なお、白金板電極上にポリアニリン薄膜を作製した場合には光

学系を変えてHe-Neレーザの反射光強度をモニタした。ある設定電位でのインピーダンス測定と電位変調測定を行った後に、設定電位を別の値に変えて上記と同様の測定を行った。なお、測定データは周波数解析装置に接続したパーソナルコンピュータ(PC-98vm, NEC)へ取り込み解析した。インピーダンスおよび電位変調分光測定系を図4.2に示す。

4.2.4 電位変調水晶振動子測定

作用電極は共振周波数10MHz, AT-カットの水晶振動子の両面が金蒸着されたものを用いた。電極面積は約 0.16cm^2 である。この電極を図4.3の測定系に示されている電気化学セルへ取り付け、ポリピロール薄膜を作製した。電解液を支持塩のみを含む水溶液に変えた後にCV測定と電位変調測定とを行った。発信器(北斗電工製)で駆動された水晶電極の共鳴周波数は周波数カウンタ(モデルR5361A, アドバンテスト)を用いてモニタした。周波数解析装置からの交流電位の振幅は 10mV_{rms} とした。周波数カウンタからの出力を周波数解析装置へ入力し、電位変調にともなって変化する水晶電極の共振周波数の交流成分をモニタした。データの取り込みなどは電位変調分光測定の時と同様である。なお、水晶振動子の共振周波数の経時変化を補正するために参照用の水晶振動子を用いて、その共振周波数で規格化した方がより正確である⁹⁾¹⁰⁾。

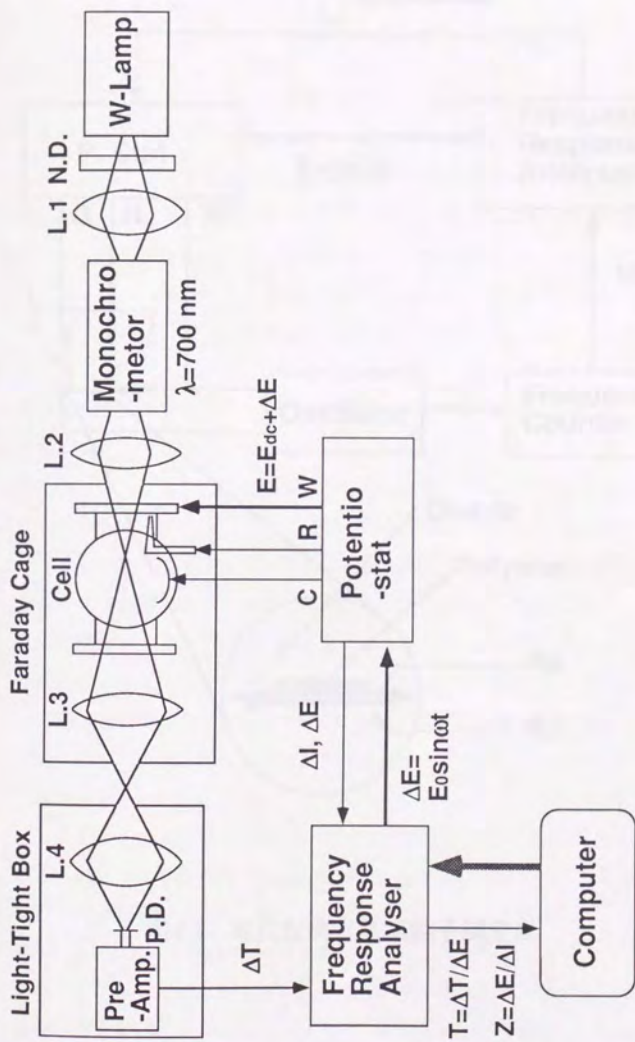


図4.2 インピーダンスおよび電位変調分光測定系

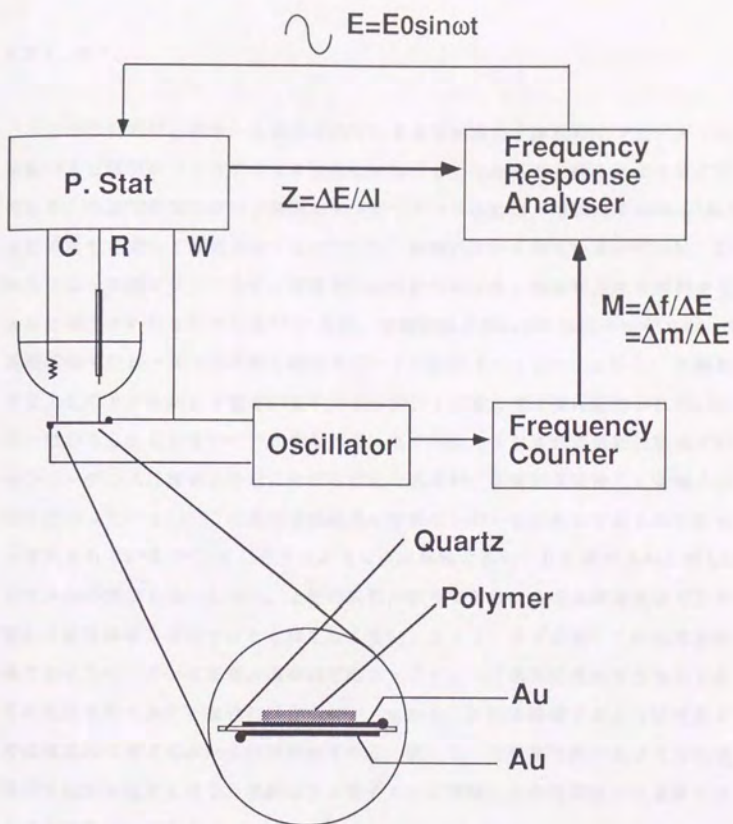


図4.3 電位変調水晶振動子測定系

4.3 薄膜電極反応の新しい電荷移動モデル

4.3.1 序

ここでの目的は、従来から報告されている導電性高分子薄膜のインピーダンス挙動が真に薄膜のファラディック過程に対応しているか否かを明らかにすることである。今まで導電性高分子薄膜のインピーダンス挙動は、薄膜内での均一1次元有限拡散を考慮して解析されてきた^{1,11,12}。解析に用いられているモデルは、C. Hoらによって酸化タングステン薄膜中でのリチウムイオンの移動過程を解析するときに導出されたものである¹³。以来、有機無機を問わずC. Hoらのモデルは、薄膜電極のインピーダンス挙動を解析するうえで多用されてきた。しかし、実験結果と上記のモデルから予想されるインピーダンス挙動は特に低周波数域において不一致がみられている^{11,12}。すなわち、モデルから予想される低周波数域でのインピーダンスは虚軸と平行に伸びる直線であるが、実験結果は決して虚軸と平行にはなっていない。この様な実験結果は薄膜の不均一性に起因するものであると解釈されている¹⁴。もしそうであるならば薄膜の不均一性を取り入れた新しいモデルが必要である。しかし、上記の解釈が誤りであるならば低周波数域での挙動から拡散係数を算出することは正しくない。従って、まず最初にこの低周波数域でのインピーダンス挙動が薄膜内でのファラディック過程に対応するものであるか否かを明らかにしなければならない。しかし、これを確認することは従来までの電氣的な測定のみからは不可能である。従って、本研究で用いるような光学的な手法が不可欠となる。薄膜のファラディック過程はその光吸収から追跡することが可能なのである。

ここでは、導電性高分子薄膜のインピーダンス挙動がファラディック過程に対応するか否かを電位変調分光法より明らかにする。すなわち、薄膜の電氣的および光学的周波数応答の中心電位依存性を調べることによって、インピーダンス挙動がファラディック過程に対応する場合としない場合とがあることを示す。特にファラディック過程に対応する場合には、低周波数域まで実験結果を説明し得る新しい電荷移動モデルを提出し、このモデルを用いて拡散係数を算出する。

4.3.2 電流-電位曲線

図4.4にポリピロール (PPy/Cl⁻) 薄膜電極の飽和KCl水溶液中でのサイクリックボルタモグラムを示す。薄膜は0.1Mピロール、飽和KCl水溶液中から電気化学的重合反応によってITO上に作製したものである。第一回目の走引で得られたボルタモグラムだけは二回目以降の走引で得られたものとは異なっていた。一般に作製直後のPPy薄膜の電気化学的な性質は、酸化・還元反応を受けた後のそれとは異なることが知られている⁸²。しかし、この差異は有機溶媒中で作製したPPy/ClO₄膜やカチオン交換型のPPy/PSS⁻膜の挙動と比較すればそれほど大きなものではない⁸³。特にCl⁻を対アニオン (ドーパント) としたPPy/Cl⁻膜は酸化状態すなわち作製直後の状態でもCl⁻の透過性に極めて優れていると言われている¹⁸²。しかし、電気化学的な可逆性を保証するためにCV測定を2サイクル行った後に電位変調測定を行った。設定する中心電位は図4.4のCV曲線に示したように、0.2V、-0.15V、-0.3V、-0.5Vとした。

4.3.3 電位変調分光測定結果

図4.5にインピーダンス測定より得られたキャパシタンス (C) プロットおよび700nmでの電位変調分光測定より得られた変調透過光強度 (T) プロットを複素平面上に示す。また、Cプロットに対応するインピーダンス (Z) プロットを挿入図に示した。測定は、各中心電位において飽和KCl水溶液中で行った。図4.5から以下のように主に2つの特徴的な点が読み取れる。

(i) CとTプロットは、0.2V、-0.15V、-0.3Vではほぼ同様の挙動を示すが、-0.5Vではそれらの挙動は一致していない。特に、低周波数域においてこの点は顕著に現れていることがわかる。CとTプロットが一致していることは、電極系の充放電挙動がPPy/Cl⁻薄膜電極のファラディック過程とカップリングしていることを示している。すなわち中心電位が0.2V、-0.15V、-0.3Vにおいては、電極系を流れた電流はPPy/Cl⁻薄膜のファラディック過程を経由していることになる。-0.5VにおいてCとTプロットが一致していないことは、この薄膜電極のファラディック反応

と並列に別の電流が電極系に流れたことを意味している。なぜならば、Cプロットは電極系全体の電極過程を反映するが、Tプロットは薄膜電極に流れたファラディックな電極過程のみを表すからである。例えば、本実験条件下では $-0.5V$ では水の電解反応や溶存酸素の還元反応¹⁶⁾が併発している可能性がある。以上の結果から、薄膜電極反応のファラディック過程はインピーダンス測定から得られるZやCプロットではなくて電位変調分光測定から得られるTプロットによって正確に反映されることがわかる。特に、溶液中に酸化・還元種が存在する系でのPPy薄膜電極のインピーダンスおよび変調透過光の挙動については4.4で詳しく述べる。

(ii) $0.2V$ および $-0.15V$ でのCとTプロットはそれぞれ一つの半円と変形した半円から構成されている。すなわち、これらの電位ではファラディック過程は単一緩和過程から構成されていることを示している。しかし、 $-0.3V$ でのプロットは2つの変形された半円から構成されている。すなわち、 $-0.3V$ では時定数の異なる2つの緩和過程がファラディック過程に関与していることを示している。このような時定数の異なる2つの緩和過程は、カチオン交換型のPPy/PSS⁻膜においても認められた(4.5参照)。また、ポリアニリン薄膜電極^{17) 18)}や無機物の酸化ルテニウム薄膜電極¹⁹⁾においてもインピーダンス測定からこのような2つの緩和過程が報告されている。注目すべき点は、このような遅い緩和過程が現れる条件は薄膜の種類とは無関係にその酸化状態のみで決まるということである。つまり、薄膜が最も電気化学的に活性であるときすなわち中心電位が薄膜電極の標準酸化還元電位付近に設定されたときに現れるのである^{17) 19)}。薄膜が十分酸化あるいは還元されているときはこのような遅い緩和過程は現れない。

4.3.4 電気的等価回路

図4.6に測定結果のシミュレーションに用いた電気的等価回路を示す。この等価回路はランドルの等価回路²⁰⁾を変形したものである。ファラディック過程を表すために、等価回路の中に2つのインピーダンスを導入した例は他にも報告されている^{19) 21) 22)}。図4.6に示したファラディック過程のインピーダンス(Z_1 , Z_2)の物理化学的な意味は、薄膜内での電荷移動過程の捉え方によって変化する。すな

わち、薄膜内での電荷移動過程を濃度勾配による拡散過程¹¹⁾と電場勾配による泳動過程^{23) 24)}とのうち、どちらが支配的であるとするかに応じて変わる。しかし、 Z_1 と Z_2 の数学的な表現は薄膜内での拡散過程から導かれたもの^{13) 25) 26)}と多孔性電極内での泳動過程から導かれたもの^{27) 28)}とは同一である。

拡散モデル^{13) 25) 26)}による Z_1 と Z_2 の一般的な表現 (Z) は、

$$Z = Z_0 \cothn[(j\omega l^2/D)^{1/2}]/(j\omega l^2/D)^{1/2} \quad (1)$$

で表される。ここで、 ω は角周波数、 l は拡散長、 D は対イオンの拡散係数、 Z_0 は、

$$Z_0 = (l^2/D)C_T \quad (2)$$

で与えられる。ここで C_T は薄膜のファラディック過程に関連した容量を表す。

一方、泳動モデル²⁸⁾による Z の一般的な表現は、

$$Z = R_T \cothn[(j\omega R_T C_T)^{1/2}]/(j\omega R_T C_T)^{1/2} \quad (3)$$

$$R_T = \Sigma r \quad (4)$$

$$C_T = \Sigma C_p \quad (5)$$

で表される。ここで、 r と C_p は図4.6に示したように多孔に沿って分散されている抵抗と容量である。いずれのモデルを用いた場合にも電気的な回路は図4.6に示したような有限伝達線で表される。

4.3.5 シミュレーション

測定結果のシミュレーションは、CとTプロットが一致している0.2V, -0.15V, -0.3Vについて行った。なお、-0.5Vの結果については図4.6の等価回路に薄膜を通しての漏れ電流を表す抵抗を Z_1 , Z_2 と並列に付け加えることによって解析されることが考えられるが、ここでは詳しくは述べない。さて、フィッティングに用いたパラメータの値は表4.1にまとめてある。ここで、 R_s , R_{e1} , C_d , C_{T1} は、インピーダンス平面上での高周波数域でのプロットやキャパシタンス平面上での低周波数域でのプロットから図形的に求められる^{18) 19) 22)}。従って、未知のパラメータは $(I_1)^2/D_1$, $(I_2)^2/D_2$, C_{T2} の3つであった。これらの値は、フィッティング曲線が測定結果に最もよく合うようにして決定された。また、TプロットのシミュレーションにはFaradayの法則から3.2.4で既に導いた、

$$T = KC \quad (6)$$

の関係を用いた。ここで、Kは定数である。

4.3.6 拡散モデルと泳動モデルの比較

図4.6に示した電氣的等価回路では、PPy/Cl⁻膜内の対イオンは速い方のファラディック過程 (Z_1) では膜全体を移動するとしている。従って、この電荷移動過程における拡散係数は膜厚と表4.1に示したフィッティング結果から求めることができる。拡散モデル ((1)式) を用いて得られた速い電荷移動過程での拡散係数は、 $10^{-8} \sim 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ となった。これらの値は、泳動モデル ((3)式) から得られた拡散係数の値 ($10^{-10} \sim 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$) と比較して2桁以上大きくなった (表4.1)。このように拡散モデルから得られたCl⁻のPPy/Cl⁻膜内での拡散係数は、泳動モデルから得られたものより大きくなるという結果は他にも報告されている²³⁾。但し、報告されている結果は比較的厚い ($1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$) PPy/Cl⁻膜に200mVの電位ステップを与えたときに得られたものである。このような条件下では、酸化状態のPPy/

Cl⁻膜中でのイオンの移動は泳動によって支配されると結論されている²³⁾。泳動モデルを基礎として、電解液にKCl水溶液を用いた場合酸化状態のPPy/Cl⁻膜(17 μm)中でのCl⁻の拡散係数は $3.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ と算出されている。この拡散係数の値は、他の実験^{15) 33)}からも信頼できる値とされている。

もし、酸化状態のPPy/Cl⁻膜中でのCl⁻の拡散係数が厚膜(1 μm~10 μm)と本研究で用いた薄膜(0.26 μm)とを用いた場合で変化しないと仮定するならば、本研究の条件下では拡散モデル($D=1.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$)が適すると考えられる。すなわち、酸化状態のPPy/Cl⁻薄膜(0.26 μm)に小振幅の電位変調(5mV_{rms})を与えた場合には、膜内でのイオンの移動は濃度勾配による拡散に支配されると結論できる。

さて、PPy/Cl⁻膜が還元された状態では拡散係数は小さくなっている(表4.1)。拡散係数は膜が還元されるに従って減少するという結果は、PPy/Cl⁻膜のCl⁻イオンの透過性と定性的に一致している¹⁵⁾。還元状態のPPy/Cl⁻膜においては別の手法を用いた実験結果の不足から、上記のモデルのうちどちらが適しているのかについて結論することはできない。

4.3.7 薄膜内電荷移動のモデル化

電極電位に依存して変化するPPy/Cl⁻膜内での電荷移動過程は、図4.7に示すイオン緩和モデルで模式的に表すことができる。このモデルの特徴は2つ挙げることができる。第一に、薄膜内にイオンの捕獲位置が2つあるとしたことである。これらの捕獲位置は、高分子鎖近くに形成されるであろう電気二重層領域と電場勾配がほとんどない薄膜内バルク領域とで構成される。この2つのイオンの捕獲位置を考慮したモデルは、Tanguyらの深く捕獲されたイオンと浅く捕獲されたイオンの概念²¹⁾やAnsonら³⁴⁾の高分子薄膜の2相モデルと類似したものである。さらに第二には、高分子鎖近くに形成される電気二重層領域の構造は、電極電位に依存して変化するとしたことである。図4.5に示されているファラディック(電荷移動)過程のうち、速い方の過程は薄膜内のバルク領域に捕獲された対イオンの緩和過程に、遅い方のそれは電気二重層領域に捕獲された対イオンの緩和過程に帰属されるとした。薄膜が酸化されている状態では、高分子鎖近くの電気二重層の厚さ

は薄くまた二重層内の電場は強いと考えられる。従って、電気二重層領域にエネルギー的に深く捕獲されたイオンは電荷移動反応に寄与しない。つまり、電荷移動過程はバルク領域に浅く捕獲されたイオンの緩和過程から構成される単一過程となる。薄膜がある程度還元されて高分子鎖の電荷量が減少すると、図4.7に示すように電気二重層領域がバルク領域へ向かって広がると考えられる。この状態では二重層領域内に捕獲されていたイオンも、高分子鎖とのクーロン相互作用の束縛から解放されて電荷移動過程に関与することができるようになると考えられる。この過程が時定数の異なる2つの電荷移動過程のうち、遅い方の過程に対応するとした。以上の考察から、速い方のイオンの移動は濃度勾配による拡散支配となり、遅い方のそれは電場勾配による泳動支配になると推測される。

4.3.8 まとめ

電位変調分光法を用いて、PPy/Cl⁻薄膜電極における電荷移動過程の電極電位依存性について検討を行った。電氣的キャパシタンス(C)プロットと変調透過光強度(T)プロットは、0.2V, -0.15V, -0.3Vでは一致したが-0.5Vでは一致しなかった。これは-0.5Vでは薄膜のファラディック過程と並列的に別の反応が起こったことを示している。すなわち、薄膜電極のファラディック過程は光学的手法によって追跡可能であることが明らかとなった。

実験結果は、薄膜内での2つの電荷移動経路を考慮した電氣的等価回路を用いた計算から再現することが可能であった。また、膜内での対イオンの移動過程を拡散モデルと泳動モデルとを用いて考察した。酸化状態の比較的薄いPPy/Cl⁻膜(0.26 μm)に小振幅(5mV_{r.m.s.})の交流電位を印加した場合には、膜内でのCl⁻の移動は濃度勾配による拡散に支配されることが拡散係数の比較から結論された。

最後に、薄膜電極のファラディック挙動の電位依存性を説明する電荷移動モデルを提出した。このモデルでは膜内に2つのイオンの捕獲位置を考慮した。一つは薄膜バルク領域であり、他方は高分子鎖近くの電気二重層領域である。電気二重層領域に捕獲されたイオンと高分子鎖とのクーロン相互作用は、膜が還元されるにしたがって弱まると考えた。このモデルによって、PPy/Cl⁻薄膜電極反応の電位依存性を説明することが可能であった。

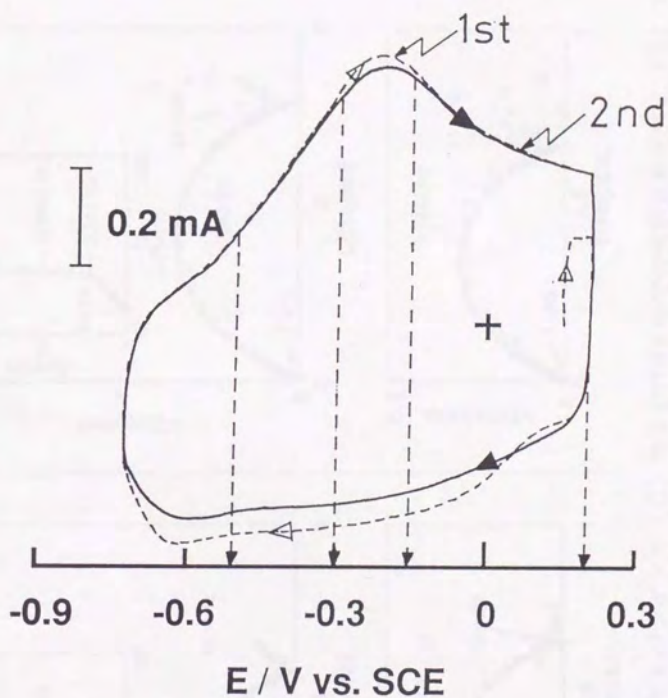


図4.4 PPy/Cl薄膜 (0.26 μm) の飽和KCl水溶液中での²サイクリックボルタモグラム. 電極面積=0.78 cm^2 , 走引速度=50 mV/s , (---) 1回目のサイクル, (—) 2回目のサイクル.

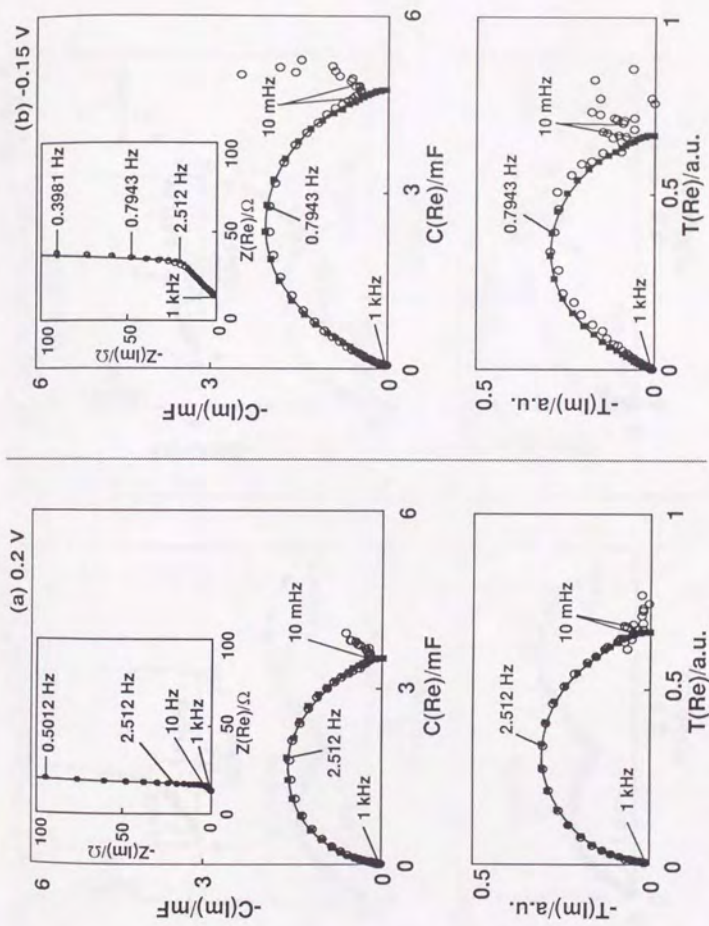


図4.5-1 PPY/C薄膜電極のキャパシタンス (C) および700nmでの変調透過強度 (T) プロット。
 挿入図はCプロットに対するインピーダンスプロットを示す。
 (O) ;測定結果, (●);図.4.6の等価回路によるシミュレーションを示す。
 尚、フイットティングパラメータは表4.1に示してある。

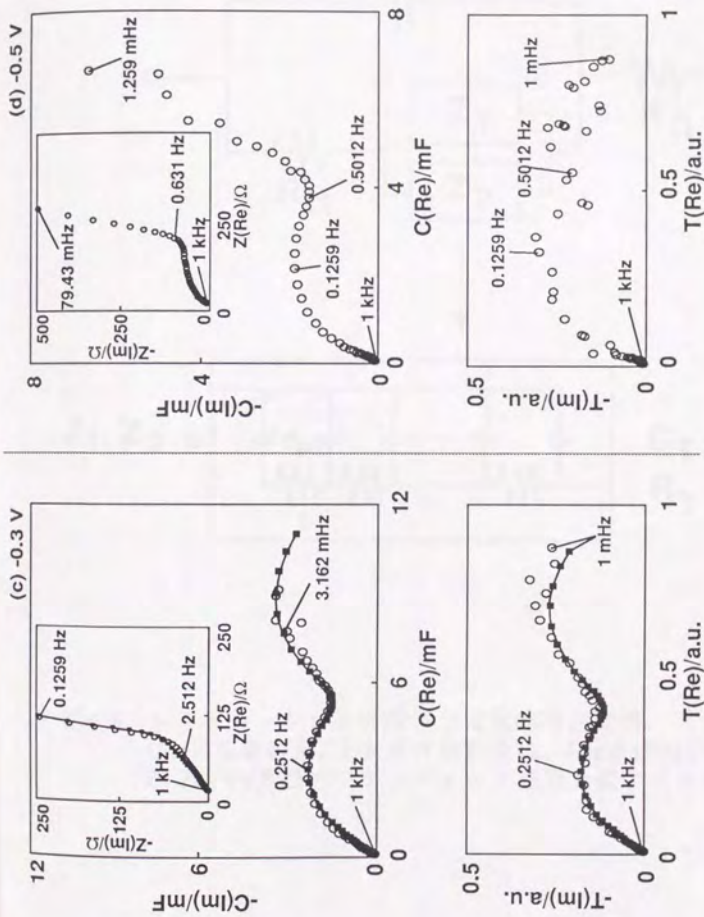


図4.5-2 PPY/C薄膜電極のキャパシタンス (C) および700 nmでの変調透過光強度 (T) プロット。挿入図はCプロットに対するインピーダンスプロットを示す。
 (O) ;測定結果, (-◆-) ;図.4.6の等価回路によるシミュレーションを示す。
 尚、フィッツティングパラメータは表4.1に示してある。

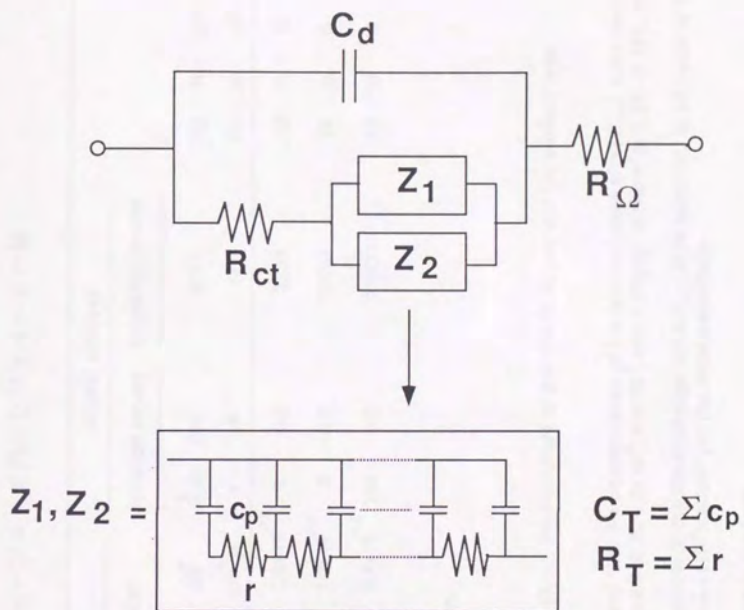


図4.6 シミュレーションに用いた電気的等価回路。
 C_d ;二重層容量, R_{ct} ;電荷移動抵抗, R_{Ω} ;溶液抵抗,
 Z_1, Z_2 ;PPy薄膜のファラディック過程を表すインピーダンス。

表4.1 シミュレーションに用いたパラメータの値

		faster process				slower process								
		diffusion model		migration model		diffusion model		migration model						
E	i^2/D_1	C_{T1}	D_1^a	R_{T1}^b	ρ_{T1}^c	D_{H1}^d	D_{H1}^d	i^2/D_2	C_{T2}	R_{T2}	R_{Ω}	R_{ct}	Cd	K^f
V	s	mF	cm^2/s	Ω	$10^4 \Omega cm$	cm^2/s	cm^2/s	s	mF	Ω	Ω	Ω	μF	a.u.
0.2	0.04	3.2	1.7×10^{-8}	12.5	37.5	2.4×10^{-10}	2.0×10^{-10}	1	0.3	3333	13	0	0	190
-0.15	0.3	4.4	2.3×10^{-9}	68.2	205	8.1×10^{-11}	3.8×10^{-11}	5	0.3	16666	13	0	0	130
-0.3	1.2	4.3	5.6×10^{-10}	279	837	3.9×10^{-11}	9.4×10^{-12}	160	8.0	20000	13	10	50	75

a calculated from the thickness of the film, 0.26 μm .

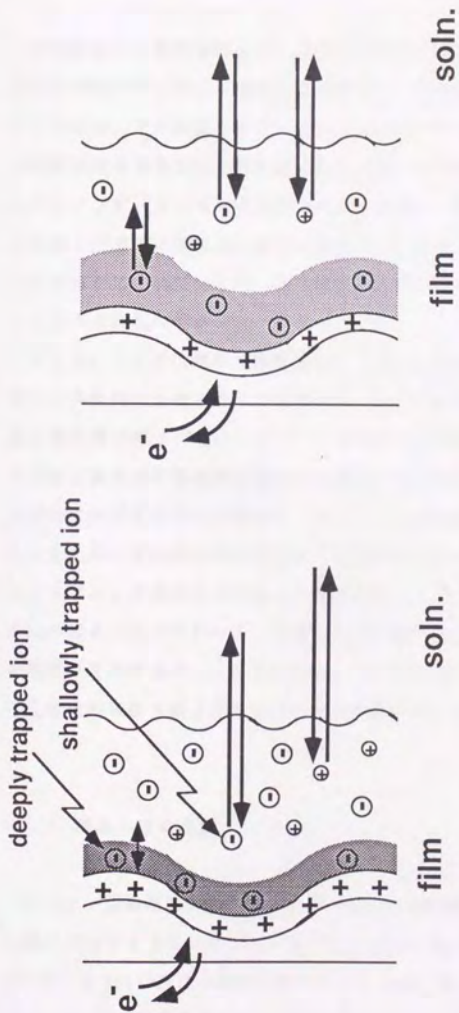
b ionic resistance.

c ionic resistivity calculated from ionic resistance (R_{T1}), the thickness of the film (0.26 μm) and the surface area of the film (0.78 cm^2).

d calculated from $D_{H1} = RT/(F^2 \rho_{T1} C_{IE})$, see refs. 5 and 12a, the concentration of the ion-exchange sites (C_{IE}) were estimated from the cyclic voltammogram as shown in Figure 2 to be 2.9×10^{-3} , 1.6×10^{-3} , and 0.82×10^{-3} mol/cm³ at 0.2V, -0.15V, and -0.3V.

e calculated from $D_{H1} = RT/(F^2 \rho_{T1} C_{IE})$, the concentration of the ion-exchange sites (C_{IE}) were assumed to be equal to the concentration of the bathing solution (sat. KCl = 3.4×10^{-3} mol/cm³) at the three potentials.

f proportional coefficient used to fit the T plots, see in the text.



(a) highly oxidized state (b) slightly oxidized state

図4.7 PPy/Cl薄膜電極における電荷移動過程の模式図

4.4 薄膜電極／酸化還元種系の電極反応モデル

4.4.1 序

導電性高分子薄膜電極を用いた溶液中の化学種の電気化学反応は、その化学種の反応速度の向上および電極触媒の観点などから研究が行われてきた^{35) 36)}。測定手法には、主に交流インピーダンス法が用いられてきた。得られた実験結果には薄膜自身の電極反応と酸化還元種のそれとが含まれることになる。実験的に得られたインピーダンスは電気的等価回路を用いて解析されているが、等価回路中の各素子が薄膜と酸化還元種との電極反応に正確に対応しているか否かは実験的には明らかにされていない。電気的な測定のみからは上記の2つの反応を分離することは不可能なのである。

そこで、ここでは電位変調分光法によって上記の2つの過程を光学的な周波数応答から実験的に分離することを目的とした。モデル系としてポリピロール薄膜電極を酸化還元種 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$) が存在する電解液中に浸漬させた系を選んだ。光学的な周波数応答は酸化還元種が吸収をもたない波長にて測定した。すなわち、光学的にはポリピロール薄膜のファラディック過程のみを分離してモニタすることを考えた。電気的な周波数応答と光学的なそれとが異なることを示し、薄膜のファラディック過程は光学的に分離可能であることを明らかにする。そして実験的に分離されたポリピロールの電極反応と酸化還元種のそれとを表現する電気的等価回路を提案する。この等価回路によって実験結果を再現し、この様な系における全体の電極反応と薄膜のそれとの関係を明らかにする。

4.4.2 電流－電位曲線

カチオン交換型PPy/PSS⁻膜 (0.26 μm) の1MKClおよび1MKCl+10mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液中でのサイクリックボルタモグラムを図4.8に示す。酸化還元種が存在する場合には、0.25V付近に一对の明瞭なピークが現れた。この酸化還元ピークは、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ の酸化還元反応に対応する。0Vから-0.4Vにかけて見られるカソード

電流の増大は、電位走引を0.5Vまで行ったときのみに見られた。このカソード電流はおそらくPPy膜の過剰酸化によると思われる。電位走引範囲を0.2Vから-0.7Vに限定したときには、酸化還元種の存在の有無に関係なくボルタモグラムはほぼ同一であった。電位変調測定は、図4.8に示したように0.2V, 0V, -0.15Vの中心電位において酸化還元種が存在する場合と存在しない場合とで行った。

4.4.3 電位変調分光測定結果1 - 酸化還元種が存在しない場合

図4.9にPPy/PSS⁻薄膜電極の0.2Vにおける1MKCl水溶液中でのキャパシタンス(C)および変調透過光強度(T)プロットを示す。透過光強度は700nmでモニタした。この波長に[Fe(CN)₆]^{3-/4-}は吸収をもたないことは確認してある。CとTプロットはよく一致していることがわかる。このことは、電極系を流れた電流はすべてPPy/PSS⁻薄膜電極のファラディック反応を経由したことを示している。実験結果は図4.10に示す電気的等価回路を用いてシミュレートされた。この等価回路は、速い電荷移動過程と遅いそれを考慮している点において4.3でのべたPPy/Cl⁻薄膜電極の等価回路と類似している。しかし、両方の等価回路では速い過程を表す電気的な素子が異なっている。すなわち、PPy/Cl⁻膜では有限伝達線で表されているがPPy/PSS⁻ではコンデンサとなっている。この理由は次の通りである。PPy/Cl⁻膜の場合は高周波数域でインピーダンス(Z)プロットに45°の直線が現れたが、PPy/PSS⁻膜の場合は中心電位0.2Vから-0.5Vにおいてこのような直線は現れなかったからである。さて、PPy/PSS⁻膜においても遅い過程は有限伝達線で表されておりその周波数応答は、

$$Z_D = (\tau/C_T) \coth[(j\omega\tau)^{1/2}] / (j\omega\tau)^{1/2} \quad (7)$$

で与えられる。ここで、 ω は角周波数、 τ は有限伝達線の時定数、 C_T は有限伝達線の総容量である。この電気的等価回路を用いたシミュレーション結果も図4.9に併せて示した。

4.4.4 電位変調分光測定結果 2 - 酸化還元種が存在する場合

図4.11にPPy/PSS⁻薄膜電極の0.2Vにおける1MKCl+10mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液中でのCおよびTプロットを示す。酸化還元種が存在する場合は、CとTプロットは一致していないことがわかる。この結果から直ちに、PPy/PSS⁻薄膜のファラディック反応と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/4-$ の酸化還元（ファラディック）反応は並列的に進んでいることがわかる（3.2.4参照）。酸化還元種の反応が起こらないと考えられる中心電位0Vあるいは-0.15Vでの結果を図4.12に示す。CとTプロットは、酸化還元種の存在の有無に係わらず同一の形状を示していることがわかる。以上の結果から、薄膜電極系において溶液中の酸化還元種が酸化還元反応を起こす場合には、新たな電極反応モデルが必要であることがわかる。

4.4.5 電気的等価回路

図4.13に酸化還元種が存在する系でのPPy/PSS⁻薄膜の変調透過光強度（図4.11）のシミュレーションに用いた電気的等価回路を示す。薄膜内のファラディック過程を表すインピーダンス（ Z_{F}^{F} ）は、酸化還元種が存在しない系での等価回路（図4.10）のそれと同様である。このインピーダンスは、電荷移動抵抗と物質移動過程を表すワウブルグインピーダンス（ Z_{w} ）との直列接続からなる部分と並列に接続されている。この直列接続部分は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/4-$ の酸化還元反応を仮定している。现阶段ではこの酸化還元反応が薄膜/溶液界面で起こるのかあるいは薄膜内で起こるのかについては問題としない。この点に関しては4.4.5で述べる。

図4.13に示したように電極系全体を流れる電気量（ Q ）は、薄膜へ流れる電気量（ Q_1 ）と酸化還元種側へ流れるそれ（ Q_2 ）との総和となる。光学的な周波数応答（Tプロット）は、薄膜側へ流れた電気量の変化に比例すると考えられる。この考えを基にTプロットのシミュレーションを行う。電極系に加えられた摂動交流電位（ $E(\omega)$ ）は次式で与えられる。

$$E(\omega) = I(\omega)R_s + Q_1(\omega)/C_{\text{FFy}}(\omega) \quad (8)$$

ここで,

$$C_{PPy}(\omega) = 1/(j\omega Z_{PPy}(\omega)) \quad (9)$$

である。(8)式を変形すると,

$$\begin{aligned} Q_i(\omega)/E(\omega) &= C_{PPy}(\omega)[1 - R_s\{I(\omega)/E(\omega)\}] \\ &= C_{PPy}(\omega)[1 - R_sY(\omega)] \end{aligned} \quad (10)$$

となる。ここで、 $Y(\omega)$ は電極系全体のアドミッタンスである。(10)式において、 $C_{PPy}(\omega)$ や $Y(\omega)$ は図4.9や図4.11から求めることができるので $Q_i(\omega)/E(\omega)$ は数値的に計算することができる。そこで、Tプロットは電気量変化 $Q_i(\omega)/E(\omega)$ に比例するとして求めることができる。

$$T(\omega) = K[Q_i(\omega)/E(\omega)] \quad (11)$$

ここでKは定数である。図4.14に計算によって求められたキャパシタンスプロット($C=Q_i(\omega)/E(\omega)$)と透過光強度プロット($T(\omega)$)とを示す。Tプロットは、実験結果とよく一致していることが明らかである。この結果から、図4.13の等価回路はこの系のモデルとして適していると考えられる。すなわち、薄膜でのファラディック過程と溶液中の酸化還元種のFaraday反応は並列的に進行していると結論できる。

4.4.6 電極反応のモデル化

図4.15に示したインピーダンスプロットは、図4.11のCプロットから溶液抵抗(R_s)とPPy/PSS-薄膜のファラディックインピーダンスをベクトル的に差し引いた後に得られたものである。原点を通り実軸となす角が40度の直線が得られている。これより、図4.13で仮定した電荷移動抵抗(R'_{ct})は無視できるほど小さい

ことがわかる。また酸化還元対 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ の電極反応は、半無限一次元拡散過程を表すワープルグインピーダンス

$$Z_w = (\sigma \omega^{-1/2})(1-j) \quad (12)$$

で特徴づけられることがわかる。ここで σ は、

$$\sigma = [RT/(An^2F^2\sqrt{2})][1/(C^*_o D_o^{1/2}) + 1/(C^*_R D_R^{1/2})] \quad (13)$$

で与えられる。(13)式において A は電極面積、 n は電荷移動数、 C^*_o 、 C^*_R は酸化種および還元種のバルク濃度、 D_o 、 D_R は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ および $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の拡散係数を表す。 σ の値を(12)式と図4.15とを用いて求めると $67.8 \Omega \text{ s}^{-1/2}$ となった。ITO電極や白金電極などを作用極として用い、同一条件下でインピーダンス測定を行って得られた σ 値をまとめたのが表4.2である。これら3つの電極を用いた時に、 σ 値に大きな差は見られないことがわかる。これより $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の電極反応は、PPy/PSS⁻薄膜電極を用いたときにも薄膜/溶液界面で起こっていることがわかる。3種類の電極を用いたときの σ 値の差異は、(13)式から推測されるように見かけの電極面積の差に帰属されると考えられる。なぜならば、1MKCl水溶液中での $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ および $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の拡散係数 ($D_o=7.63 \times 10^{-6}$ 、 $D_R=6.32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$)³⁷⁾とバルク濃度は作用電極の種類とは無関係に一定と見なせるからである。そこで、各 σ 値と(13)式とから、白金板電極の面積 (A_{p1}) に対するITO電極およびPPy/PSS⁻薄膜電極の面積の比を求めた(表4.2)。白金板電極に対する薄膜電極の見かけの面積 ($A/A_{p1}=1.2$) はほぼ同様であることから、薄膜表面も白金板程度に滑らかであることが示唆される。

以上の結果をもとに、溶液中に酸化還元種が存在する系での薄膜電極反応の様子を図4.16に模式的に示した。薄膜のファラディック過程と溶液中の酸化還元種の電極反応は並列的に進行することおよび酸化還元種の反応は薄膜/溶液界面で起こることが示されている。酸化還元種の電極反応が薄膜内部で起こらないことの一理由の一つとして、PPy/PSS⁻膜が主にカチオン交換型^{43) 53)}の膜であることが考えられる。

4.4.7 まとめ

溶液中に酸化還元種が存在する系での薄膜電極反応を調べる目的で、インピーダンスおよび電位変調分光測定を行った。電気的な周波数応答と光学的なそれとを比較することによって、薄膜の電荷移動過程は光学的に追跡されることが明らかになった。酸化還元種が存在する場合と存在しない場合とでPPy/PSS⁻薄膜の透過光強度の周波数応答は異なったことから、薄膜の電極反応と酸化還元種のそれとが並列的に進行していることが示唆された。この結果をもとに電氣的等価回路を構成した。この等価回路を用いた光学的周波数応答のシミュレーションは実験結果とよく一致した。以上より薄膜自身の電極反応と酸化還元種のそれとは並列的に起こることが確認された。また酸化還元種の電極反応は、薄膜の内部ではなくて薄膜/溶液界面で起こることも明らかとなった。以上の結果をもとにして、溶液中に酸化還元種が存在する系での薄膜電極反応の新しいモデルを提出することができた。

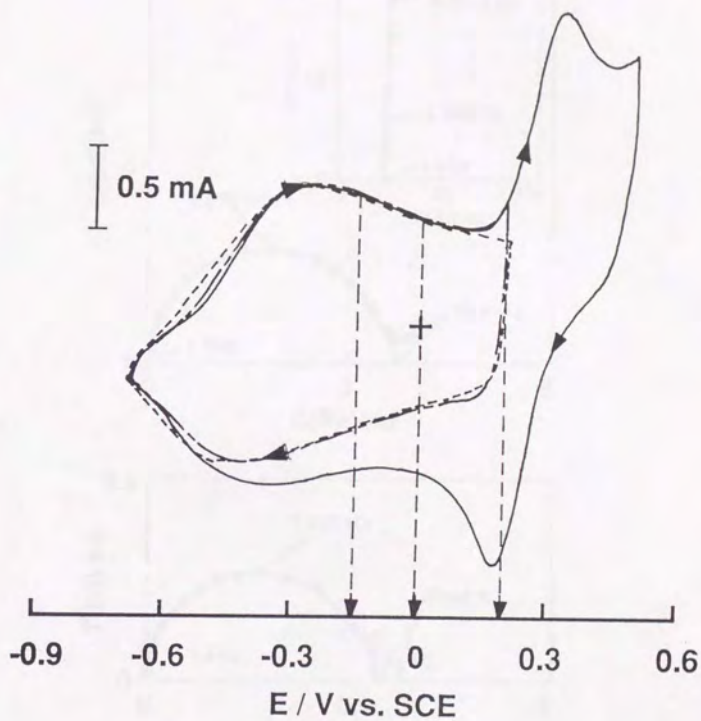


図4.8 PPy/PSS薄膜のサイクリックボルタモグラム。
 (---) ; 1MKCl水溶液中, 0.2V~-0.7V.
 (—) ; 1MKCl+10mMK₄[Fe(CN)₆], 0.5V~-0.7V.
 (-·-) ; 1MKCl+10mMK₄[Fe(CN)₆], 0.2V~-0.7V.
 走引速度=50mV/s.

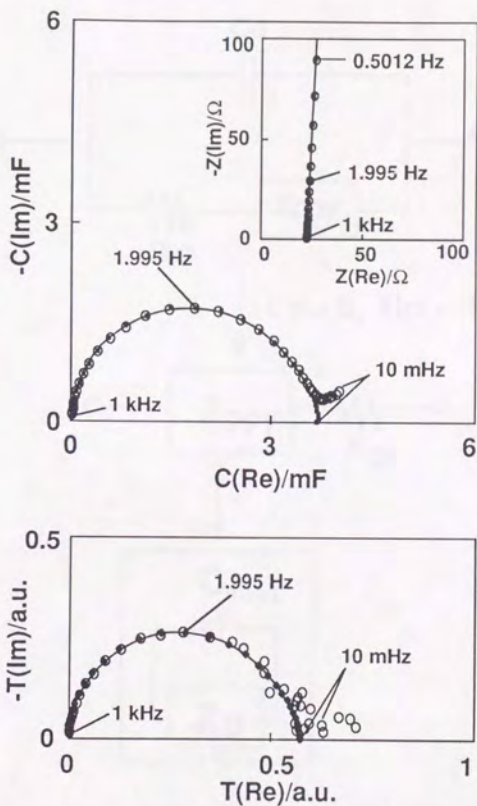


図4.9 PPy/PSS薄膜電極の1MKCl水溶液中0.2Vでのキャパシタンス (C) および変調透過光強度 (T) プロット. モニタ波長は700 nm. (O);測定結果, (-●-);図4.10の等価回路によるシミュレーション. $C_d=0, R_{ct}=0, C_{fast}=3.4\text{mF}, R\Omega=21\Omega, C\tau=0.3\text{mF}, \tau=1\text{s}, K=155$. ここでKはTプロットの計算に用いた ($T=KC$).

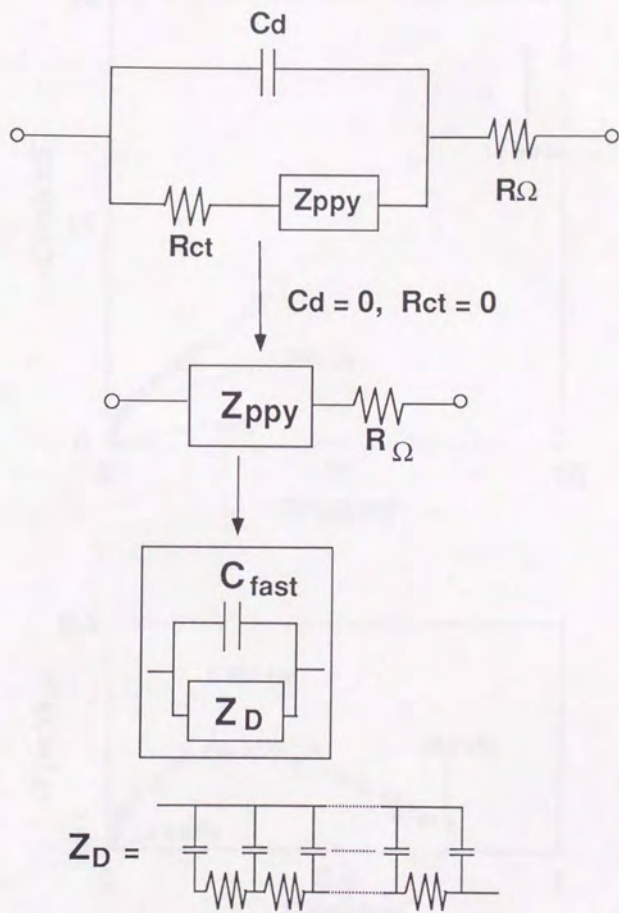


図4.10 PPy/PSS薄膜電極の1MKCl水溶液中での電気的等価回路

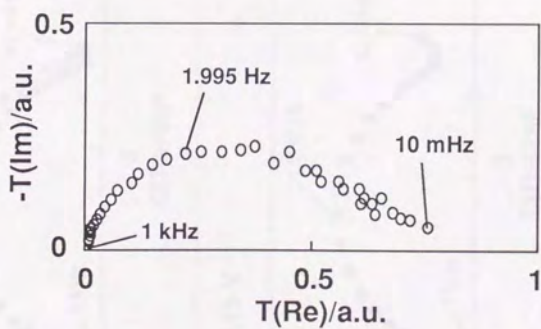
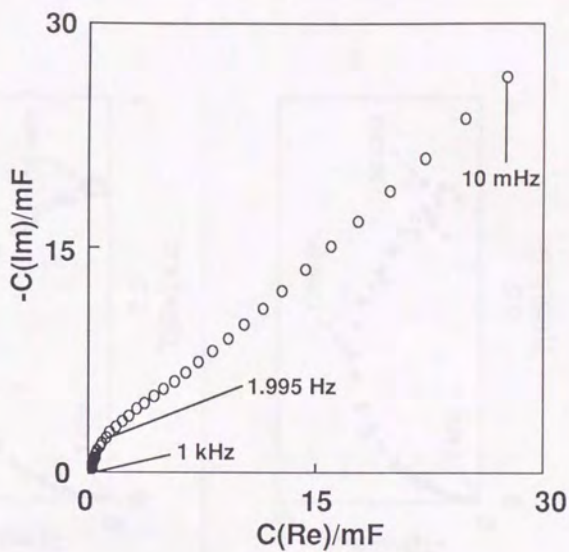


図4.11 PPy/PSS薄膜電極の1MKCl+10mMK₄[Fe(CN)₆]水溶液中
0.2Vでのキャパシタンス (C) および変調透過光強度 (T)
プロット.

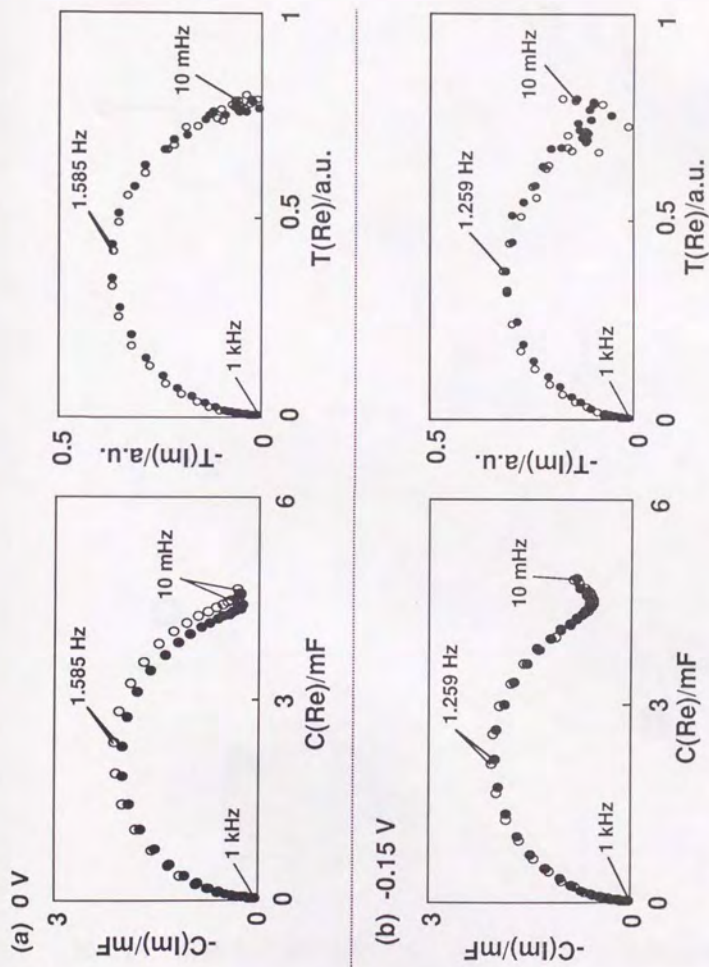


図4.12 Pt/PSS薄膜電極の1MKCl水溶液中でのキャパシタンス (C) および変調透過強度 (T) プロット。
 (●) 酸化還元種あり。(○) 酸化還元種なし。

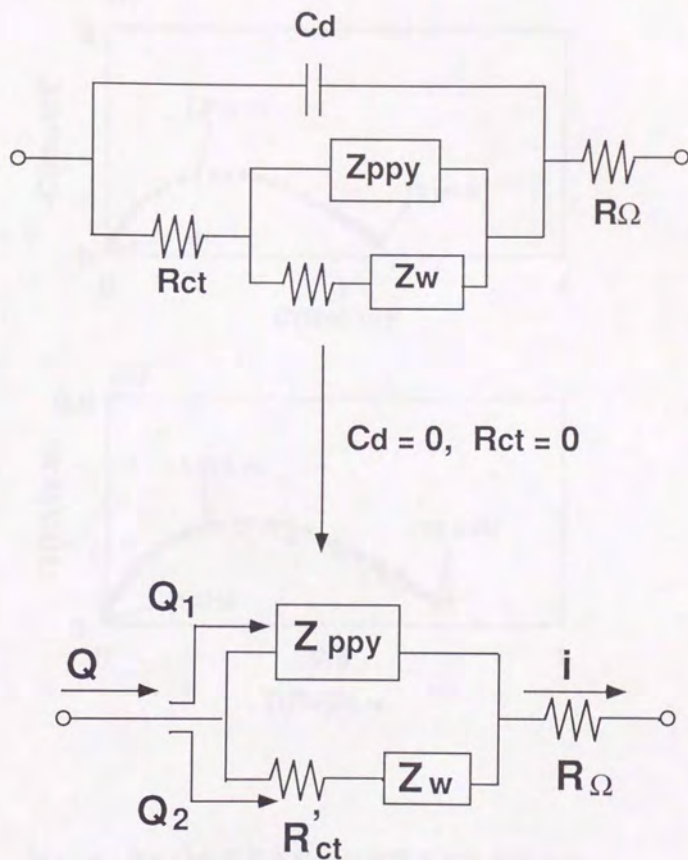


図4.13 溶液中に酸化還元種が存在する系での電氣的等価回路

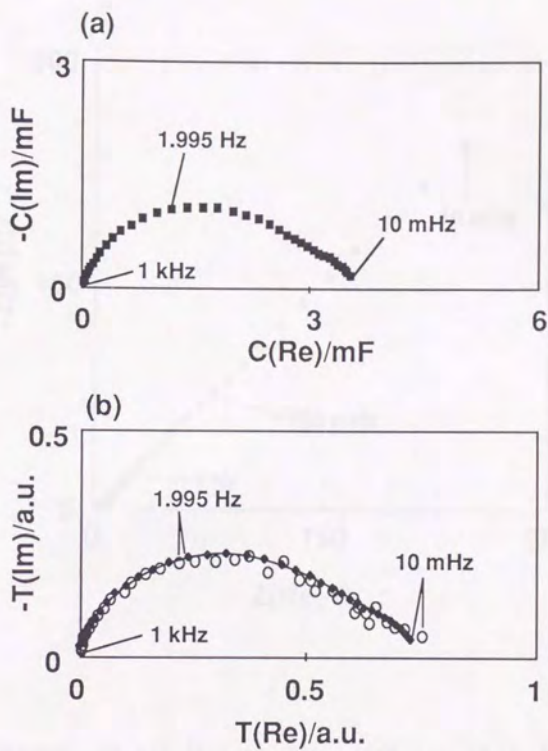


図4.14 図4.13の等価回路から計算された薄膜内の電氣量変化 (Q_i/E) と透過光強度変化 (T) (O) ;測定結果, (◆) ;シミュレーション.

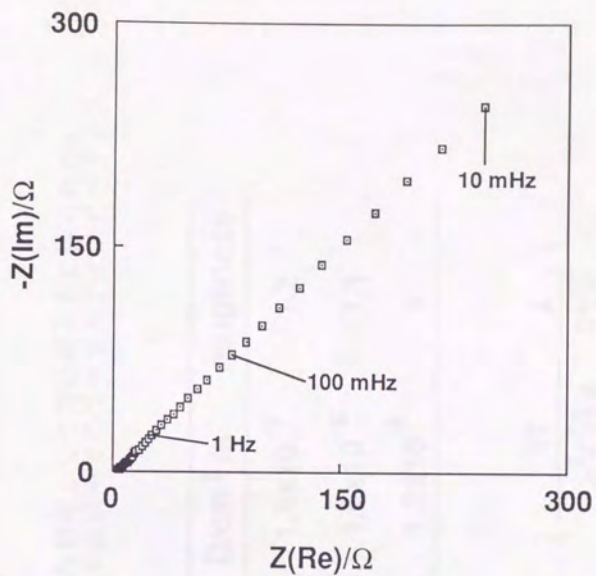


図4.15 図4.11のCプロットから溶液抵抗 (R_{ct}) とPPy/PSS 薄膜のインピーダンス (Z_{pp}) を差し引いた後に得られたインピーダンスプロット.

表4.2 PPy/PSS, ITO, Pt電極を作用極として用いたときに得られた
1MKCl+10mMK₄[Fe(CN)₆]水溶液中でのワーブルダイナミクス
の値。

electrode	$\sigma / \Omega s^{-1/2}$	D/cm ² /s	roughness
PPy	67.8	1.8×10^{-6}	1.2
ITO	72.5	1.5×10^{-6}	1.1
Pt	79.4	1.3×10^{-6}	1

$$Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} (1 - j) \quad \sigma = \left(\frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2A}} \frac{2}{C^* \sqrt{D}} \right)$$

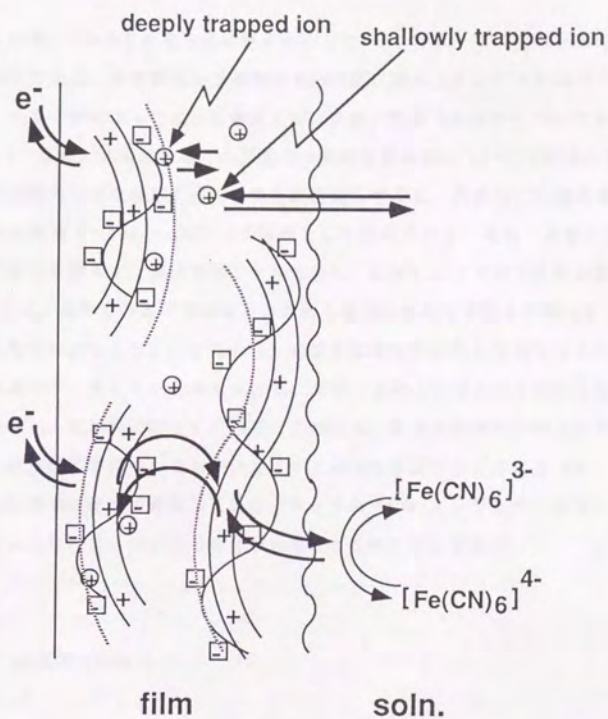


図4.16 溶液中に酸化還元種が存在する系での薄膜電極反応の模式図

4.5 薄膜電極反応の対イオン依存性と界面電荷移動過程

4.5.1 序

ここでは、2つのことを目的に研究を行った。1つ目は、薄膜電極反応の対イオン依存性である。導電性高分子薄膜の電極反応には対イオンの移動過程が関与するが、イオン種によって電荷移動反応がどのように影響されるかについて検討を行った。2つ目は、高周波数域での界面での電荷移動過程についてである。前節までは主に薄膜内での電荷移動過程を中心に議論してきた。薄膜内での電荷移動過程は低周波数域($\sim 10\text{Hz} \sim \text{mHz}$)での挙動として現れるので、電気二重層の充放電過程の影響を考慮せずに議論することができた。しかしここで扱う高周波数域($\sim \text{kHz}$)では、界面での電荷移動反応と電気二重層の充放電過程とが関与することを考慮しなければならない。すなわち、光学的な周波数応答と電気的なそれとは高周波数域では一致しないと考えられる。まず、このことをモデル回路を用いた計算から示し、実験的に得られた結果と比較する。高周波数域での電気的および光学的な周波数応答についてもその対イオン依存性を調べることによって、従来まで電気的等価回路中で電気二重層を表すとされていたコンデンサが実際にはフェラディックな容量に対応する場合があることを明らかにする。

4.5.2 対イオン依存性

図4.17にPPy/PSS⁻薄膜(0.26 μm)電極の各種1M電解液(水溶液)中でのサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。この薄膜は主にカチオン交換膜といわれている。従って、電解質のカチオンが異なりアニオンは同一となるような塩を選んだ。電解質にLiCl, NaCl, CsCl, TMAc(TMA=(CH_3)₄N)を用いたときにはCV挙動に顕著な差異は認められなかったが、TBACl(TBA=(C_4H_9)₄N)を用いたときには明らかに他とは異なる挙動が現れた。すなわち、電流値の減少(約1/5倍)と酸化電位のアノード方向へのシフト(約0.4V)である。後で述べるようにPPy/PSS⁻薄膜のインピーダンスおよび電位変調分光測定結果も、TBAClを用いた場合に他の電解質を

用いた場合とは異なる挙動が得られた(4.5.4および4.5.5)。以上の違いが薄膜/溶液界面を横切り、薄膜内を移動するカチオンサイズのみ依存すると思われるならば、実験結果はカチオンのイオン径と薄膜の平均的な孔径との関連を示していると考えられる。すなわち、薄膜の孔径はおおよそ7Å(TMA⁺の結晶イオン径)以上9Å(TBA⁺の結晶イオン径)以下であると推測される。なお、PPy薄膜の電気化学的挙動の対イオン依存性については、水和イオン径ではなく結晶イオン径と相関があることが報告されている^{3,37)}。以下に、PPy/PSS⁻薄膜の電位変調測定結果を電解質にCsClとTBAClを用い場合について比較検討する。特に高周波数域での挙動の相違について記述していく。

4.5.3 電気二重層の充放電と界面電荷移動

これまで4.3や4.4では薄膜電極反応のうち薄膜内での電荷(イオン)移動過程について議論を行ってきた。ここでは高周波数域での電気二重層の充放電過程と界面での電荷移動過程とについて記述する。中心課題は、電気二重層の充放電と界面での電荷移動が同時に進行すると考えられる高周波数域において、光学的な周波数応答がどのようなかということである。図4.18に薄膜電極の最も単純なモデル回路を示す。この回路を基に、交流電位が系に加えられたときの電気的な周波数応答および光学的な周波数応答を予測してみる。ここで再度着目すべき点は、電気的な応答は電極系に流れる総電気量Qに関する情報であり、光学的な応答は薄膜内に流れる電気量Q_iに関する情報であることである。なお、光学的な周波数応答が電気量Q_iのそれに比例することは3.2.4で詳しく述べてある。まず、電気二重層の容量(C_d)が無視できる場合を考える。このような状況は4.3や4.4で示したように酸化状態のPPy薄膜電極で見られる。この場合には電気二重層の充放電過程が無視できるので総電気量Qとファラディックな電気量Q_iとは一致する。すなわち図4.19に示すように、系全体の電気的な周波数応答(□)とファラディックな周波数応答(◆)は完全に一致する。従って、電位変調分光測定から得られる光学的な周波数応答は電気的なそれに比例するはずである。次に、C_dが無視できない場合を考える。この時は電気二重層へ流れ込む電気量があるために、総電

気量 Q とファラディックな電気量 Q_f とは一致しない。ファラディックな電気量の周波数応答は次式を用いて計算できる。

$$E = i_f(R_{e1} + Z_D) + iR_s \quad (14)$$

$$Q_f = \int i_f dt \quad (15)$$

$$Q = \int i dt \quad (16)$$

(14)式から

$$\begin{aligned} Y_f(\omega) &= i_f/E \\ &= [1/(R_{e1} + Z_D)][1 - R_s(i/E)] \\ &= [1/(R_{e1} + Z_D)][1 - R_s Y(\omega)] \end{aligned} \quad (17)$$

ここで系全体のアドミッタンスは、

$$\begin{aligned} Y(\omega) &= 1/Z(j\omega) \\ &= 1/(R_s + (1/(j\omega C_D + (1/(R_{e1} + Z_D)))) \end{aligned} \quad (18)$$

となる。(17)(18)式よりファラディックなアドミッタンス関数 $Y_f(i\omega)$ は、各回路素子の値を代入すれば得られる。また、ファラディックなインピーダンス $Z_f(\omega)$ 、キャパシタンス $C_f(\omega)$ は(17)式から以下のように計算できる。

$$Z_f(\omega) = 1/Y_f(\omega) \quad (19)$$

$$C_f(\omega) = (1/j\omega)Y_f(\omega) \quad (20)$$

以上より図4.20に系全体のインピーダンスとキャパシタンス(□)およびファラディックなそれら(◆)を示す。ファラディックな周波数応答は、高周波数域で

図中斜線部で示された領域に出現し、系全体の電気的な周波数応答と異なることがわかる。これは、高周波数域では電気二重層の充放電過程とファラディックな電荷移動過程が同時に進行するためである。従って、 C_0 の大きさが無視できない場合には電位変調分光測定によって得られる光学的な周波数応答は、高周波数域で電気的なそれとは一致しないはずである。また逆に、光学的な周波数応答に上記のような挙動が認められたときには、電気二重層の充放電過程のような非ファラディックな過程とファラディックなそれとが並列的に進行していると結論することができる。

4.5.4 PPy/PSS⁻薄膜電極の挙動 1 - 1M CsCl 水溶液中

図4.21にPPy/PSS⁻薄膜電極の1M CsCl水溶液中、0.2Vでの電気的 (Z , C) および光学的 (Z_{opt} , C_{opt}) 周波数応答を示す。光学的な周波数応答は700nmでの透過光強度変化から得られたものである。なお、光学的な周波数応答の意味は3.2.4と4.5.3に詳しく述べてある。中心電位0.2Vでは電気的インピーダンス (Z) には高周波数域で半円が得られていない。つまり、本実験条件下では電気二重層の容量が無視できるほど小さいことを表している。この場合には、上記4.5.3で予想したように電気的な周波数応答と光学的なそれとはよく一致していることがわかる。図4.22に-0.3Vでの測定結果を示す。電気的インピーダンス (Z) には、高周波数域で半円が明瞭に現れている。この挙動は、電気二重層の充放電と界面での電荷移動が並列に起きていることを示している。この場合には、やはり4.5.2で予想したごとく高周波数域では斜線で示した領域に光学的な周波数応答 (C_{opt} , Z_{opt}) が現れ、電気的な応答とは一致していない。しかし、低周波数域では薄膜内での電荷移動過程が律速になるために電気的な挙動と光学的なそれとは一致することになる。図4.23に実験結果のシミュレーションに用いた電気的等価回路と電極反応モデルとを示す。この等価回路は先に図4.10に示したものと同様であるが、電荷の流れが分かりやすくなるように少し書き換えてある。電気的な周波数応答は、

$$C(\omega) = Q(\omega)/E(\omega) \quad (21)$$

$$Z(\omega) = (1/j\omega)(1/C(\omega)) \quad (22)$$

より、光学的な応答は、

$$C_{opt}(\omega) = K[Q_r(\omega)/E(\omega)] \quad (23)$$

$$Z_{opt} = (1/j\omega)(1/C_{opt}(\omega)) \quad (24)$$

より計算されたものである。フィッティング結果は、図4.21および図4.22に測定結果(○)とともに(■)印で示した。また表4.3にフィッティングに用いたパラメータを示す。

以上の結果より、非ファラディックな過程とファラディックな過程とが並列的に進行するときには光学的な周波数応答が電気的なそれとは異なることが実験的に示された。さらにこの結果は、電気二重層の充放電と界面での電荷移動が同時に進行するとして構成されたRandlesの等価回路²⁰⁾の普遍性を証明していることにもなる。

4.5.5 PPy/PSS-薄膜電極の挙動2 - 1MTBACl水溶液中

PPy/PSS-薄膜電極の1MTBACl水溶液中での0.3Vおよび0Vにおける電位変調測定結果(○)を図4.24、図4.25にそれぞれ示す。また図4.23の等価回路を用いたシミュレーション(■)も併せて示す。フィッティングパラメータは表4.3に示した。図4.24および図4.25から以下のことがわかる。(i) TBACl中での挙動はCsCl中でのそれと比べて大きく異なっている。特に界面での電荷移動抵抗(R_{ct})の大きさが50倍以上になっている。(ii) 各電位でフィッティングに用いたパラメータの値は異なるが、形状はあまり変わっていない。(iii) いずれの電位においても電気的な周波数応答と光学的なそれとはよく一致している。なお、この一致は0.2V、0.1V、-0.1でも確認してある。(iv) いずれの電位においてもフィッティング結果では電気二重層の容量(C_0)および電荷移動抵抗(R_{ct})の値は無視されてい

い。

以上 (i) の結果は4.5.2で述べたようにイオンの大きさに起因するものと考えられる。また (iii) (iv) の結果からは、図4.23の等価回路の C_0 はTBAClの場合にはファラディックな過程に対応することがわかる。すなわち、いわゆる界面での吸着容量^{*)}に対応していると考えられる。PPy/PSS⁻薄膜電極のCsCl中での挙動とTBACl中での挙動がともに図4.23の電気的等価回路を用いて再現されたことは注目に値する。すなわち、等価回路中 C_0 で表された容量がCsClの場合には非ファラディックな二重層容量に対応し、またTBAClの場合にはファラディックな吸着容量に対応することが光学的な測定を通して初めて明らかにされたことである。つまり電気的なモデルは同様であってもその物理化学的な解釈は全く異なる場合がある。以上の結果から、PPy/PSS⁻薄膜電極における電荷移動過程の対イオン依存性および電位変調分光法の有用性が明らかにされた。

4.5.6 まとめ

インピーダンスおよび電位変調分光法を用いてPPy/PSS⁻薄膜電極における電荷移動過程の対イオン依存性を調べた。電解質に用いたカチオンのイオン径と電気化学的な挙動の相関からPPy/PSS⁻薄膜の平均的な孔径は7nm以上9nm以下と推測された。また、非ファラディックな過程とファラディックな過程とが並列的に進行する場合には電氣的な周波数応答とファラディックなそれとは異なることをモデル回路を用いて明らかにした。上記の予測は、PPy/PSS⁻薄膜電極の1M CsCl水溶液中-0.3Vにおける光学的な周波数応答によって実験的に示された。薄膜電極の電氣的および光学的な周波数応答は、電解液に1MTBACl水溶液を用いた場合には他の電解液を用いた場合とは大きく異なることが示された。また実験結果は、いずれの電解液を用いた場合でも同一素子から構成される電氣的等価回路を用いて再現された。しかし等価回路で非ファラディックな過程を表す電氣二重層の容量が、特にTBAClを用いた場合にはファラディックな過程である吸着容量に相当することが示唆された。すなわち、同一の電氣的等価回路を用いて再現されたデータでもその物理化学的な解釈が全く異なる場合があることが電位変調分光法を用いることによって明らかにされた。

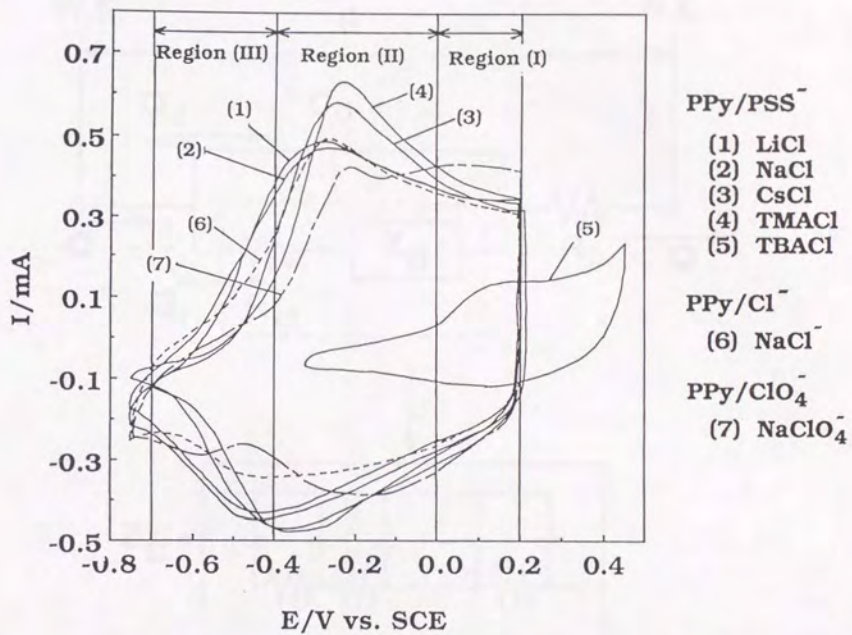


図4.17 PPy薄膜電極の各種1M電解質中でのサイクリックボルタモグラム。

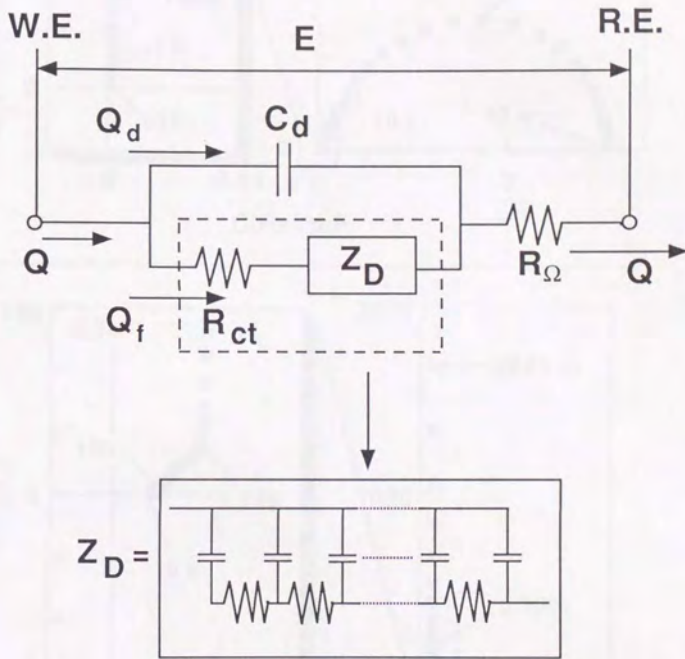


図4.18 薄膜電極の電気的および光学的周波数応答を予測するためのモデル回路

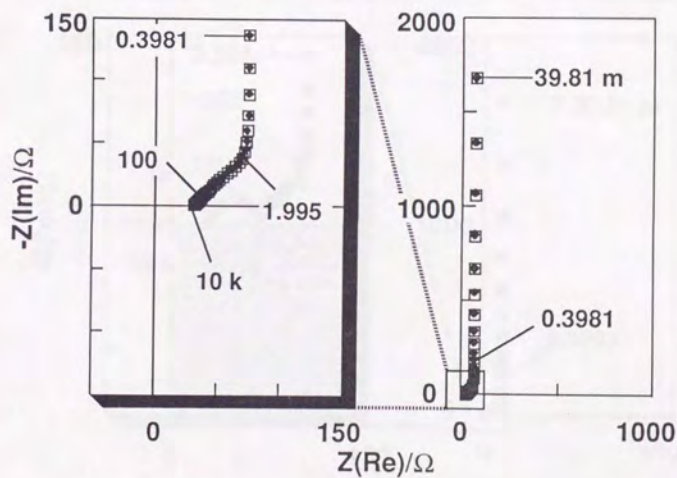
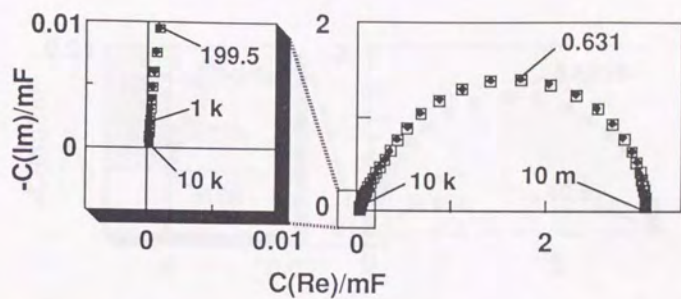


図4.19 電気二重層容量 (C_d) が無視できる場合の系全体の電
 氣的な周波数応答 (\square) とファラディックな周波数
 応答 (\blacklozenge) .

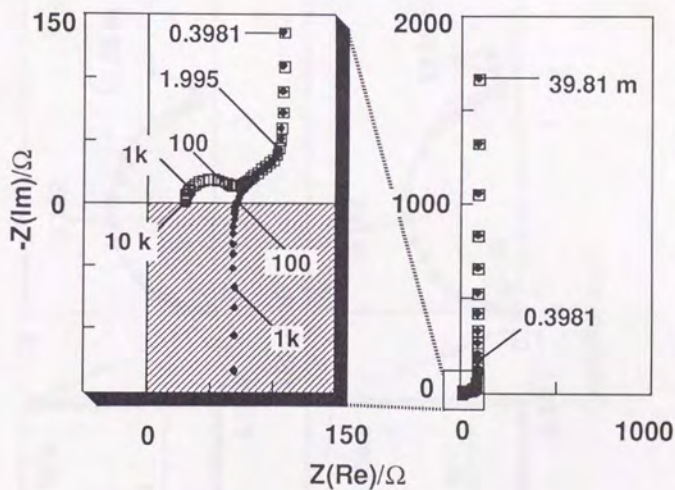
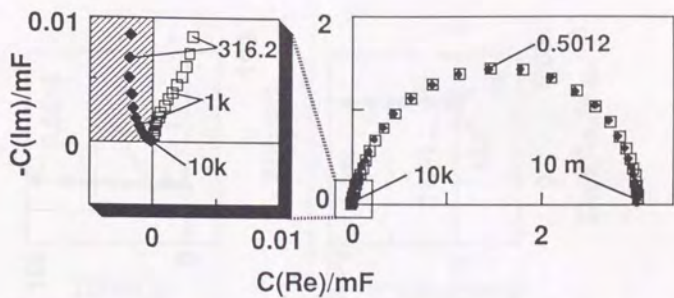


図4.20 電気二重層容量 (C_d) が無視できない場合の系全体の電気的な周波数答 (\square) とファラディックな周波数応答 (\blacklozenge)。斜線部に示したように両応答は高周波数域で異なることがわかる。

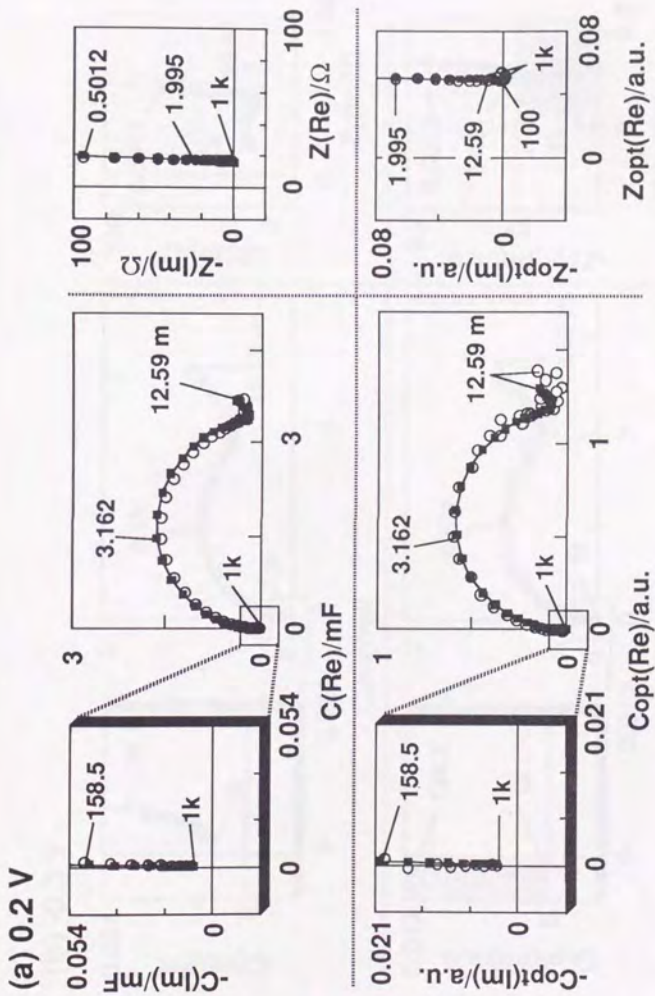


図4.21 PPY/PSS薄膜電極の1MCsCl中、0.2Vでの電氣的 (Z, C) および光學的 (Z_{opt} , C_{opt}) 周波数応答. 光學的周波数応答は700nmで測定した。
 (○);測定結果, (●);図4.23の等価回路を用いたシミュレーション.

(b) -0.3 V

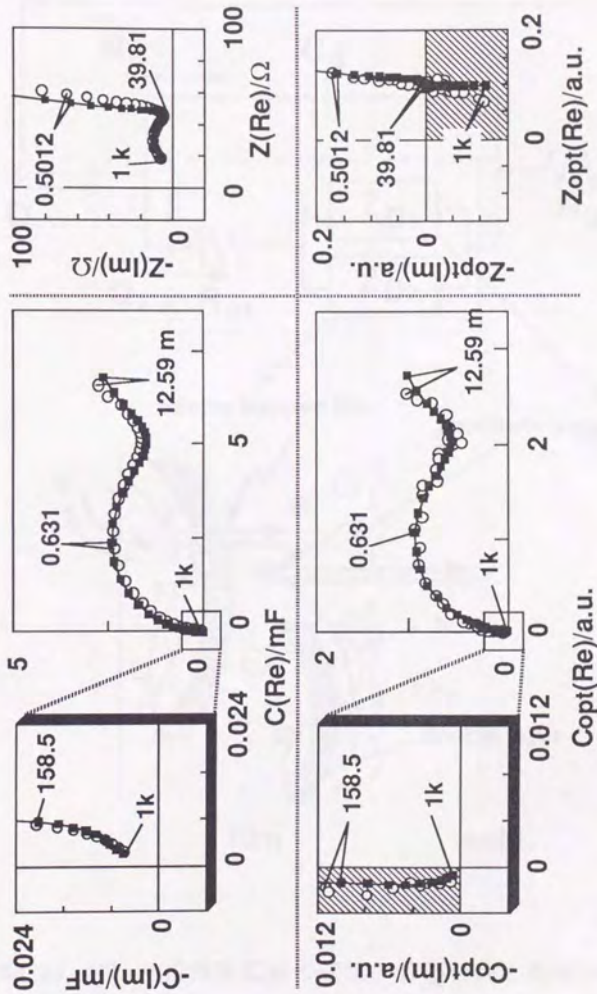


図4.22 PPV/PSS薄膜電極の1M CsCl中、-0.3Vでの電気的 (Z, C) および光学的 (Zopt, Copt) 周波数応答. 光学的周波数応答は700nmで測定した。
(O) ;測定結果, (●) ;図4.23の等価回路を用いたシミュレーション.

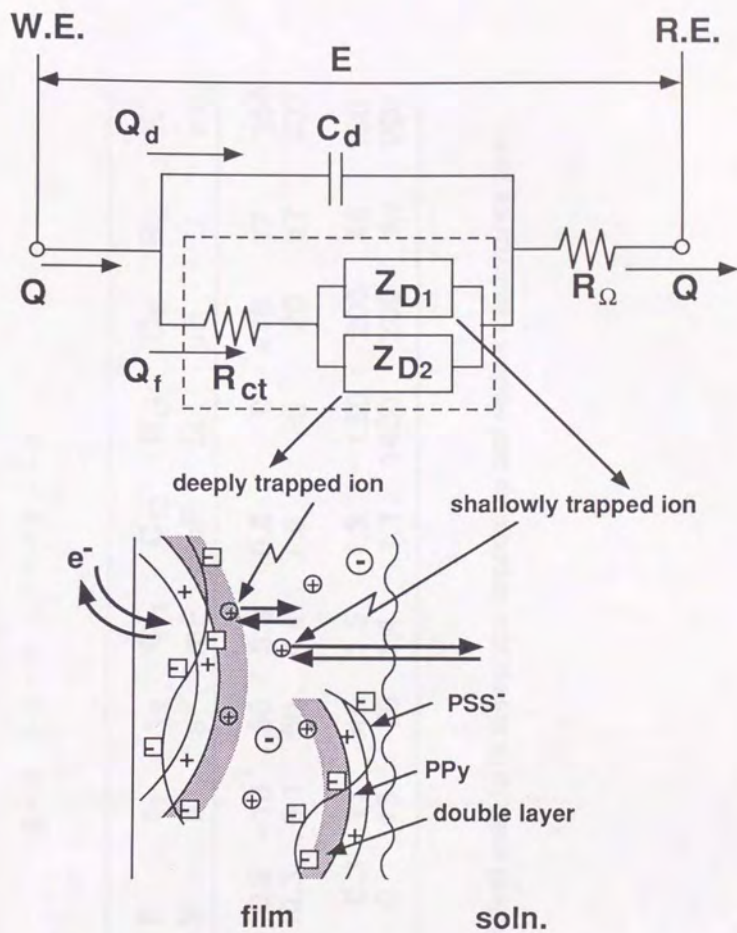


図4.23 PPy/PSS薄膜電極の電氣的等価回路と電極反応の模式図

表4.3 フィットティングパラメータ

electrolyte	E V	τ_1 s	τ_2 s	C _{T1} mF	C _{T2} mF	R _{ct} Ω	C _d μF	R Ω Ω	K ^a a.u.
1M CsCl/H ₂ O	0.2	<10 ⁻³	50	3.3	0.8	0	<10	17	350
	-0.3	0.1	60	4.4	7.0	25	20	17	400
1M TBACl/H ₂ O	0.3	11	45	1.5	1.3	150	200	46	150
	0	13	70	1.4	1.1	1400	200	46	300

^a proportional coefficient used to fit the optical impedance and optical capacitance plots.

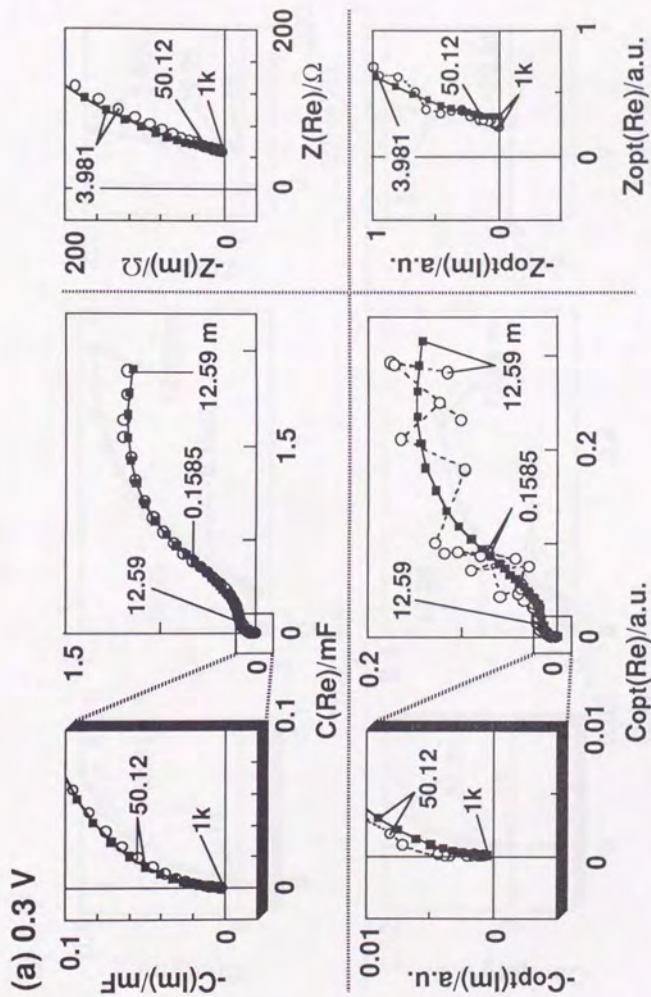


図4.24 PPY/PSS薄膜電極の1MTBACl中、0.3Vでの電氣的 (Z, C) および光學的 (Zopt, Copt) 周波数応答. 光學的周波数応答は700nmで測定した。
(O) ;測定結果, (●) ;図4.23の等価回路を用いたシミュレーション.

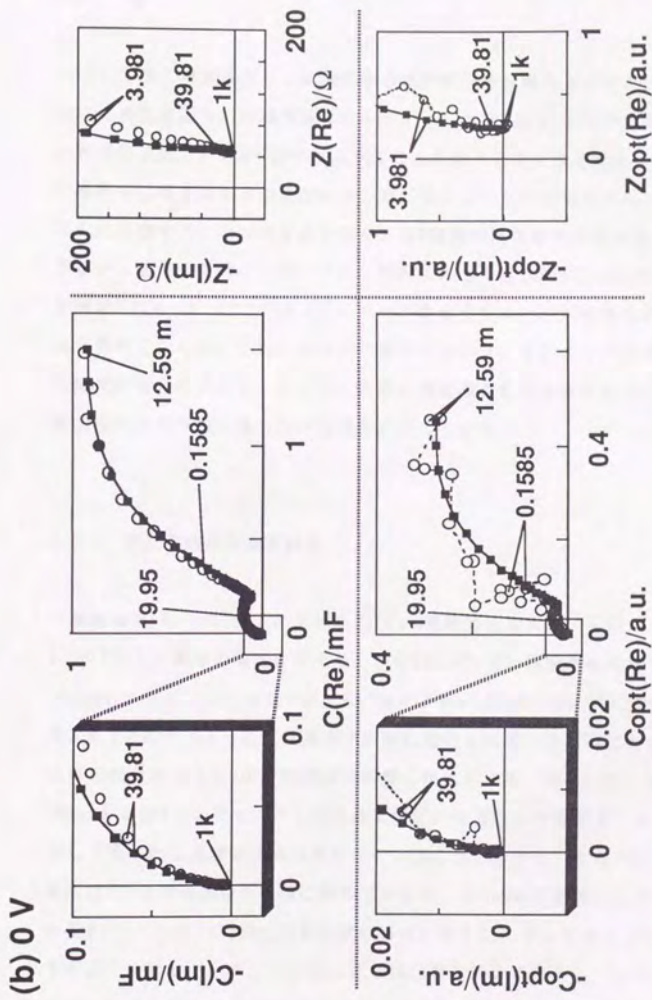


図4.25 PPV/PSS薄膜電極の1MTBACl中、0Vでの電氣的(Z, C)および光學的(Zopt, Copt)周波数応答. 光學的周波数応答は700nmで測定した。(○);測定結果, (●);図4.23の等価回路を用いたシミュレーション.

4.6 薄膜電極の光学的周波数応答のモニタ波長依存性

4.6.1 序

ここでは、導電性高分子薄膜電極の光学的な周波数応答のモニタ波長依存性について検討を行う。薄膜電極のファラディック反応がいくつかの素過程から構成されるならば、3.2.4で述べたようにモニタ波長を変化させることによってそれらの過程を分離できる可能性がある。特にポリピロールの場合には、薄膜内には光学的に区別することができる少なくとも3種類の化学種が存在することを第2章で示した。前節まではバイポーラロン吸収に相当する700nmでの光学的な周波数応答を測定していた。ここでは、ノンドープのポリピロールが吸収を示す410nmでの測定を併せて行った。これによって、薄膜内でのファラディック過程に関して新たな情報が得られること、およびこの様に測定波長を変化させることによって電位変調分光法の特徴が最大限に発揮されることを示す。

4.6.2 電位変調分光測定結果

薄膜電極は、ITO上にPPy/Cl⁻を0.13 μ m電解重合したものを用いた。作製条件は、4.3のPPy/Cl⁻電極の場合に準ずる。図4.26にPPy/Cl⁻薄膜電極の飽和KCl水溶液中、-0.3Vにおけるインピーダンス(Z)およびキャパシタンス(C)プロットを示す。先に4.3で述べたように、薄膜が中程度に酸化されている状態に対応する-0.3Vでは時定数の異なる2つの緩和過程が明瞭に現れている。図4.27に、この薄膜電極の780nmおよび410nmでモニタした透過光強度の周波数応答を示す。モニタ波長に依存して光学的な周波数応答は異なっていることがわかる。すなわち、780nmでの応答には2つの緩和過程が明瞭に現れているが、410nmでの応答には単一緩和過程しか現れていない。780nmでの周波数応答は、図4.26に示したキャパシタンスプロットとよく一致している。この様に光学的な周波数応答とキャパシタンスプロットとが一致することは4.3でも見られた。但し4.3では700nmでの挙動でありここでは780nmでのそれである点が異なっているが、同一の電荷移動過程に対応しているこ

とは4.6.4で述べる。さて410nmでの応答に着目するとその緩和時間は、780nmでの2つの緩和時間のうち速い方とほぼ同一であることがわかる。すなわちキャパシタンスプロットあるいは780nmでの光学的な応答に見られる2つの緩和過程のうち、速い方の過程にはもう一つ別のファラディック反応が重なっていたことを示している。従って、見かけ上2つの緩和過程は少なくとも3つのファラディック反応から構成されていると考えることができる。なぜならば3.2.4で述べたように、モニタ波長に依存して光学的な周波数応答が変化することは、それぞれの波長に特有のファラディック過程が存在することを意味しているからである。

4.6.3 電気的等価回路

実験結果のシミュレーションに用いた電気的等価回路を図4.28に示す。この回路はPPy/Cl⁻電極の電荷移動過程の中心電位依存性を調べた時に用いたもの(図4.6)と同一である。但し各過程に流れ込む電荷の様子を詳細に示してある。キャパシタンスプロットは全てのファラディックな電気量(Q_f)変化、

$$\begin{aligned} C(\omega) &= Q_f(\omega)/E(\omega) \\ &= (1/j\omega)Y_f(\omega) \end{aligned} \quad (25)$$

を考慮してフィットした。Y_f(ω)は以下のように求めた。

$$E = i_f \cdot [R_{ct} + 1/\{(1/Z_{D1}) + (1/Z_{D2})\}] + i \cdot R_s \quad (26)$$

より、

$$\begin{aligned} Y_f(\omega) &= i_f/E \\ &= [1/(R_{ct} + 1/\{(1/Z_{D1}) + (1/Z_{D2})\})][1 - R_s \cdot (i/E)] \\ &= [1/(R_{ct} + 1/\{(1/Z_{D1}) + (1/Z_{D2})\})][1 - R_s \cdot Y(\omega)] \end{aligned} \quad (27)$$

が得られる。ここで Z_{D1} 、 Z_{D2} はともに

$$Z_{D1} = (\tau_1/C\tau_1)\operatorname{cotnh}[(j\omega\tau_1)^{1/2}]/(j\omega\tau_1)^{1/2}, \quad i = 1, 2 \quad (28)$$

で与えられる。さて、系全体のアドミッタンス $Y(\omega)$ は図4.26に示したインピーダンスあるいはキャパシタンスから計算によって求めることができる。従って $Y_T(\omega)$ はパラメータ R_{e1} 、 R_s 、 Z_{D1} 、 Z_{D2} 、 C_s の値を決めることによって計算することができる。また780nmでの光学的な周波数応答は(25)式に比例するとして、

$$C_{opt}(\omega) = KC(\omega), \quad \text{at } 780\text{nm} \quad (29)$$

より得られた。以上より、4.3で述べた700nmでの応答と今回の780nmでのそれは同一の電荷移動過程に対応していることがわかる。さて、410nmでの周波数応答は2つの電荷移動過程のうち速い方に対応していることから Q_{11} の変化に比例するとしてフィットすることができた。すなわち、以下のようにして計算を行った。

$$E = R_{e1} \cdot i_T + i_{T1} \cdot Z_{D1} + R_s \cdot i \quad (30)$$

より、

$$\begin{aligned} Y_{T1}(\omega) &= i_{T1}/E \\ &= (1/Z_{D1})[1 - R_{e1} \cdot (i_T/E) - R_s \cdot (i/E)] \\ &= (1/Z_{D1})[1 - R_{e1} \cdot Y_T(\omega) - R_s \cdot Y(\omega)] \end{aligned} \quad (31)$$

ここで、全体のアドミッタンス $Y(\omega)$ は図4.26から、全ファラディックなアドミッタンス $Y_T(\omega)$ は(27)式で既に得られている。従って、

$$\begin{aligned} C_{opt}(\omega) &= K' C_{T1}(\omega) \\ &= K' (1/j\omega) Y_{T1}(\omega) \end{aligned} \quad (32)$$

よりフィットされた。

4.6.4 薄膜内電荷移動素過程とそのモデル化

図4.28の電氣的等価回路に相当する薄膜内でのイオンの移動過程を模式的に示したのが図4.29である。この図は、光学的応答のモニタ波長依存性を説明するために先に提出したモデル(図4.7)を発展させたものである。このモデルの特徴は以下の4つにまとめられる。(i)薄膜内のイオンはエネルギー的に異なる3つの位置に捕獲されている。すなわちエネルギー的に安定な順番に、電気二重層内の最も高分子鎖に近い位置、電気二重層内の外側、薄膜内バルクの3つである。最初のモデル(図4.7)と異なる点は電気二重層内の捕獲位置をさらに2つに分けたことである。(ii)780nmでの応答はバイポーラロン(bp^{++})/ポーラロン(p^+)間での反応とポーラロン(p^+)/中性のポリピロール(p)間での反応から構成される。また410nmのそれは p^+/p 間での反応に対応する。(iii) bp^{++}/p^+ 間の反応には捕獲状態が異なる3種類のイオンがすべて関与し、 p^+/p 間の反応には最も安定に捕獲されたイオンは関与しない。(iv)最も安定に捕獲されたイオンの移動緩和時間は他の2種類のイオンのそれに比べて大きく異なる。このモデルによって、2つの波長での光学的および電氣的な周波数応答を説明することが可能である。図4.30に3つの捕獲位置でのイオンのエネルギー状態を模式的に示す。また表4.4にPPy/ Cl^- 薄膜内での電極反応の素過程とそれから得られる光学的な周波数応答とをまとめたものを示す。なお便宜上、電気化学反応に対イオンは入れていない。以上、PPy/ Cl^- 薄膜電極の780nmおよび410nmでの透過光強度の周波数応答を詳細に解析することによって、カップリングしていた薄膜内での反応素過程を明らかにすることが可能であった。

4.6.5 まとめ

PPy/Cl⁻薄膜電極の異なる波長での電位変調分光測定から、薄膜内電極反応について新たな知見を得ることができた。モニタ波長には、バイポーラロン吸収に相当する780nmと中性のPPyの吸収に相当する410nmを選んだ。この薄膜電極の光学的な周波数応答はこれらのモニタ波長に依存して変化した。実験結果は薄膜内でのイオンの3つの捕獲位置を考慮した電荷移動モデルによって説明することが可能であった。このモデルから薄膜の電極反応は3種類の電荷移動過程から構成されていることが明らかとなった。

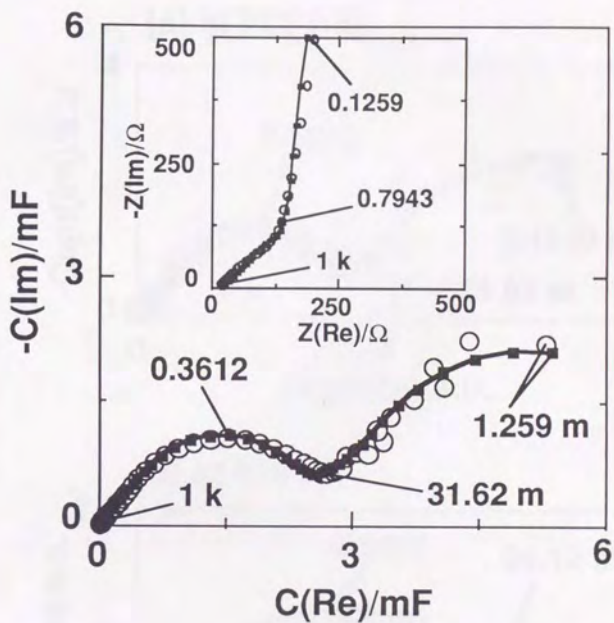


図4.26 PPy/Cl薄膜 (0.13 μm) 電極の飽和KCl水溶液中でのインピーダンス (Z) およびキャパシタンス (C) プロット.

(O) ;測定結果, (-●-) ;図4.28等価回路によるシミュレーション.

$C_d=0$, $R_{ct}=0$, $R\Omega=16\Omega$, $\tau_1=1\text{s}$, $\tau_2=280\text{s}$, $C_{T1}=1.1\text{mF}$, $C_{T2}=5\text{mF}$.

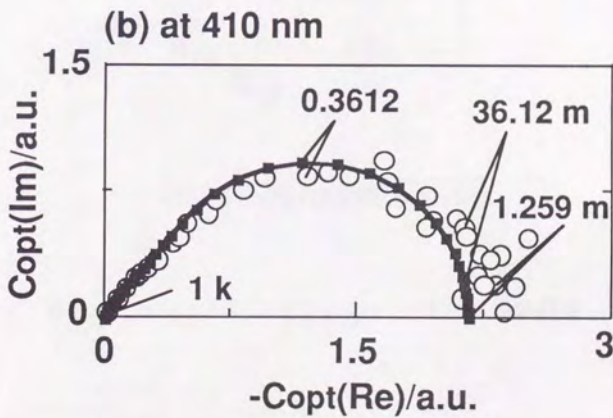
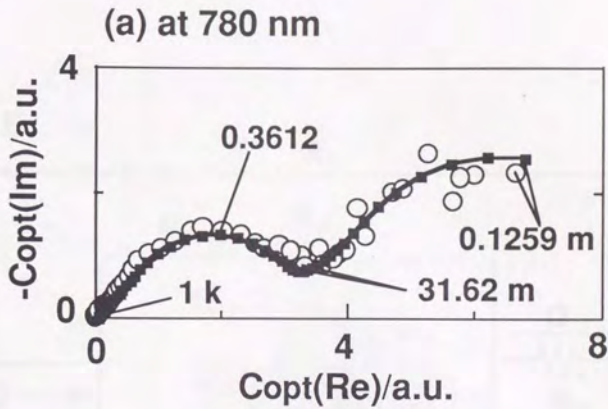
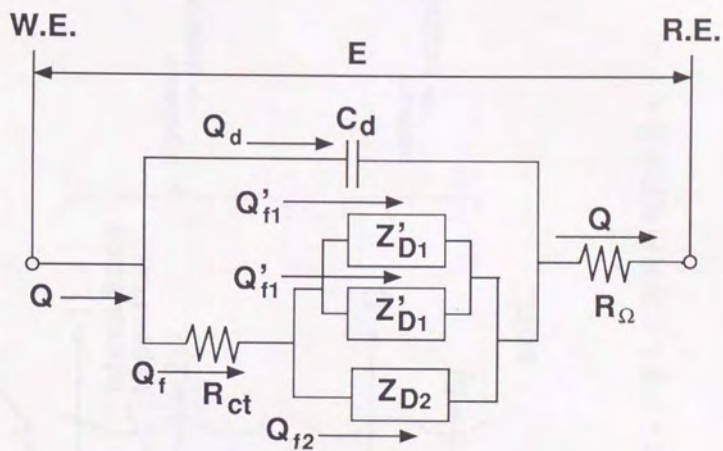


図4.27 PPy/Cl薄膜電極の780nmおよび410nmにおける透過光強度の周波数応答. 測定条件は図4.26と同一. (O);測定結果, (-●-);シミュレーション.



$$Z_D = (\tau/C_T) \coth \sqrt{i\omega\tau} / \sqrt{i\omega\tau}$$

図4.28 シミュレーションに用いた電気的等価回路

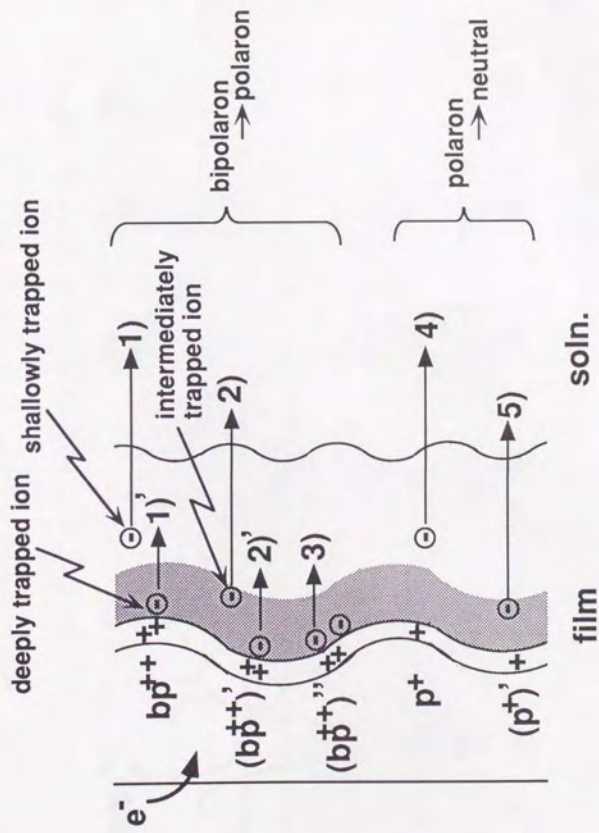


図4.29 イオンの3つの捕獲位置を考慮した薄膜内電荷移動モデル

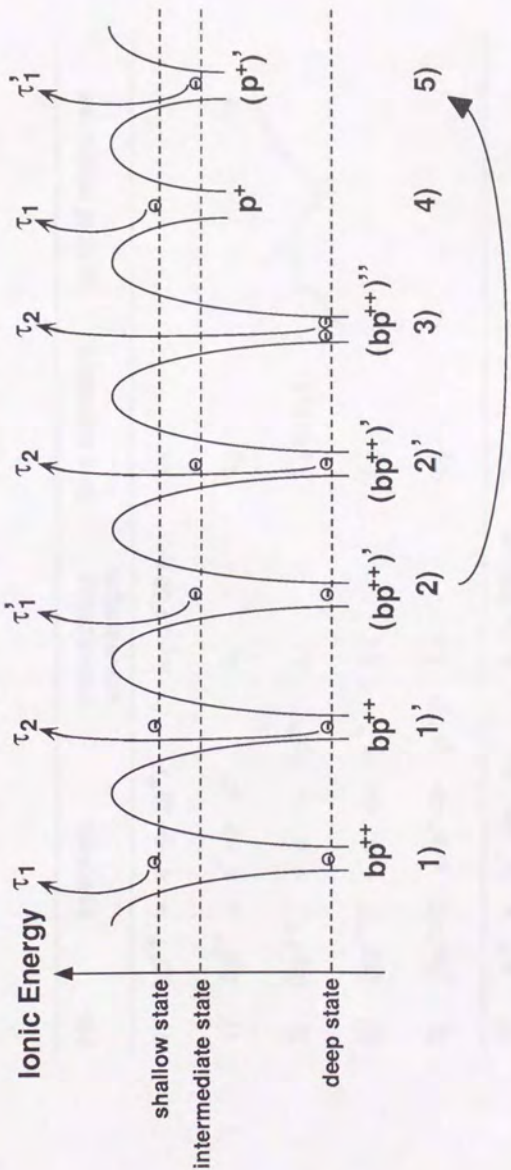


図4.30 3つの捕獲位置でのイオンのエネルギー状態の模式図

表4.4 薄膜内電極反応の素過程と光学的周波数応答のまとめ

No.	reaction	monitoring wavelength	time constant	optical response
1)	$bp^{++} + e^- \rightarrow (p^+)'$	$\lambda_1 = 780 \text{ nm}$	τ_1	
1)'	$bp^{++} + e^- \rightarrow p^+$	λ_1	τ_2	
2)	$(bp^{++})' + e^- \rightarrow (p^+)'$	λ_1	$\tau_1 (= \tau_1)$	
2)'	$(bp^{++})' + e^- \rightarrow p^+$	λ_1	τ_2	
3)	$(bp^{++})'' + e^- \rightarrow (p^+)'$	λ_1	τ_2	
4)	$p^+ + e^- \rightarrow p$	$\lambda_2 = 410 \text{ nm}$	τ_1	
5)	$(p^+) + e^- \rightarrow p$	λ_2	$\tau_1 (= \tau_1)$	

4.7 薄膜内電荷移動が速い系 (ポリアニリン薄膜)

4.7.1 序

ポリアニリン(PANI)は接している溶液のpHによって光学および電気的特性が著しく変化することが知られている。この特性はポリピロールやポリチオフェンなどでは見られない特異的なものである。従って、PANI膜における電荷移動過程や光学および電気的特性を考察する上でプロトン移動過程は極めて重要となる。ここでは種々のプロトン濃度の水溶液中でのPANI薄膜の光学および電気的な動特性を電位変調分光法により調べ、各動特性に及ぼすプロトン濃度の効果について検討を行った。

4.7.2 電位変調分光測定結果

図4.31に異なる酸濃度水溶液中、PANI膜の酸化状態(0.4Vvs. SCE)でのモニター光の反射強度の周波数応答(T)およびキャパシタンス(C)プロットを示す。酸濃度の異なる電解液中にてPANI膜の光学および電気的な周波数応答はそれぞれ良い一致を示した。プロットの形状は何れもほぼ半円であったことから、光学および電気的応答は電解液の組成に依存せず、単一の時定数で表される緩和過程とみることができる。但し、表4.5にまとめたように各電解液を用いた場合に頂点周波数に違いがみられる。すなわち、酸濃度の高い電解液中での応答の方が速い(時定数は小さい)ことがわかる。なお、PANI膜の各種酸濃度水溶液中でのサイクリックボルタンメトリーより得られた第一酸化還元ピーク電位の和の半分($E_{1/2} = (E_{p_1} + E_{p_2})/2$)の値も併せて表4.5に示した。これより酸濃度が高くなるほど $E_{1/2}$ はアノード方向へシフトし、かつ時定数は小さくなることがわかる。

さて、PANI膜における電位走引時の電荷(プロトンおよびアニオン)移動過程と酸濃度および $E_{1/2}$ の関係については既に報告されている^{40), 41)}。それらによれば第一酸化還元ピークにおいて、 $\text{pH} < -2$ ではプロトン移動のみが起こり $-2 < \text{pH} < -0.2$ で $E_{1/2} = -58 \text{ mV/pH}$ が成立し、 $\text{pH} > -2$ ではプロトンとアニオンの移動が起こることが明

らかにされている。さらに、PANI膜の直流導電率は溶液のpHが低いほど高いことも判っている^{42) 43)}。以上を考慮するとここで用いた各種水溶液のpH(広義にはハメットの酸強度)を特定することはしなかったが、PANI膜はこれら水溶液中にて異なる電荷移動抵抗および直流導電率を有することが予想される。さらに、溶液抵抗や膜界面の二重層容量等も溶液組成に依存して変化していると考えられる。

ところで、ポリピロール薄膜の応答特性は例えば図4.28に示した電氣的等価回路を用いて解析された。しかし、酸化状態でのPANIの応答特性は図4.32に示すようにより単純な直列RC回路で解析されることが予想される。酸化状態のみならず広い中心電位において電氣的および光学的な応答は半円が得られている。図4.32の等価回路において抵抗成分はおもに溶液抵抗を、容量成分はPANI薄膜自体の容量を仮定している。抵抗の値は、インピーダンス測定よりまた容量の値はキャパシタンスプロットと実軸との交点から得られる。これらの値とこの等価回路の時定数となるRCの値(τ)とを表4.5に併せて示す。この時定数 τ と測定より得られた半円の頂点周波数の値(τ_{max})とはよい一致を示している(表4.5)。以上の結果は、PANI薄膜電極の応答特性は溶液抵抗と薄膜の容量によって決まっていることを示している。すなわち、PANI薄膜内でのプロトンなどの電荷移動速度は十分速く、PANI薄膜は電氣的には純コンデンサとして振舞うことが示唆された。

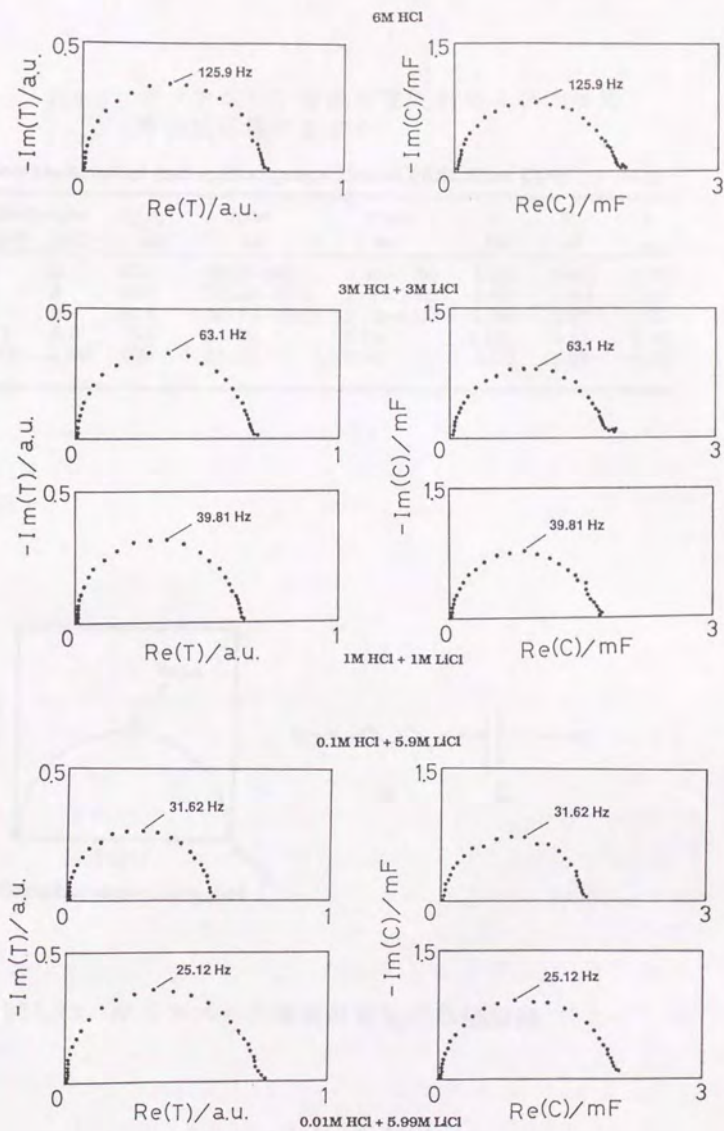


図4.31 ポリアニリン薄膜のキャパシタンス (C) および変調反射光強度 (T) .

表4.5 ポリアニリン薄膜の電気的および光学的
周波数応答のまとめ

Electrochemical and optical properties of PANI films (0.4V vs. SCE)

electrolyte		$E_{1/2}$	f_{max}	τ_{max}	C	R	τ
HCl	LiCl	mV	Hz	ms	mF	Ω	ms
6	0	227	125.9~100	1.26~1.59	1.69	0.80	1.35
3	3	210	79.43~63.1	2.00~2.52	1.69	1.44	2.43
1	5	205	50.12~39.81	3.18~4.00	1.69	2.25	3.67
0.1	5.9	165	31.62	5.04	1.63	3.13	5.10
0.01	5.99	100	25.12	6.34	1.81	3.48	6.30

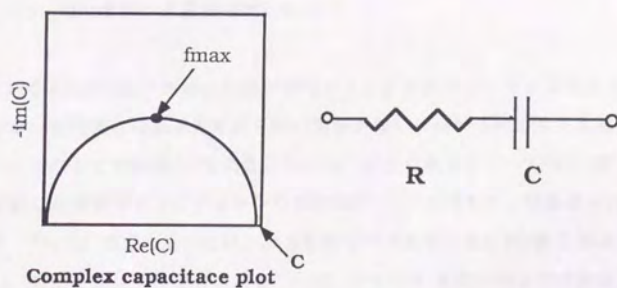


図4.32 ポリアニリン薄膜の電気的等価回路

4.8 薄膜内でのアニオンとカチオンの移動過程

4.8.1 序

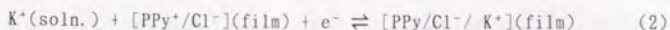
導電性高分子膜における電荷移動過程にはイオンの移動を伴うが、電気的あるいは分光学的測定のみでは電荷移動過程に参与しているアニオンとカチオンの割合やそれぞれの動的挙動について情報を得ることができない。そこで、ナノグラムオーダーの質量変化を追跡できる水晶振動子上に薄膜を作製し、酸化還元反応による水晶振動子の共振周波数変化を測定すれば両イオンの移動過程について知見を得ることが可能である。さらに、電位変調水晶振動子法(3.2.5)を用いれば両イオンの動的過程を追跡できる可能性がある。しかし、水晶振動子の共振周波数変化はイオンの移動による質量変化のみを反映するとは限らないことが指摘され始めたことから⁴⁴⁾、本手法の限界についても言及する。

4.8.2 電位変調水晶振動子測定結果

図4.33にPPy膜の電位走引時の電流および水晶振動子の共振周波数応答を示す。なお、作用極には基本振動数10MHz(電極面積0.16cm²)のATカット水晶振動子を用い、その上に電解重合(電気量225mC/cm²)によりポリピロール(PPy)膜を作製した。作製した薄膜はおもにアニオン交換型のPPy/Cl⁻とカチオン交換型のPPy/PSS⁻である。PPy/Cl⁻薄膜の場合には、水晶振動子の共振周波数はPPy膜の酸化により減少し、還元によって増加している。一方、PPy/PSS⁻薄膜の場合には共振周波数の変化がPPy/Cl⁻の場合とは逆になっている。これらの共振周波数の変化は主にPPy膜の酸化および還元による質量の増加及び減少に対応づけられている⁴⁵⁾⁴⁶⁾。電位走引水晶振動子法を用いたPPy膜の物質移動過程については、アニオンおよびカチオンの両方がドーピング、脱ドーピング反応に参与していること⁴⁵⁾や両イオンの移動過程は走引速度に依存すること⁴⁶⁾等が報告されている。この様なアニオンおよびカチオンの移動過程を定量的に検討するには、微小振幅電位変調に伴う電流変化と質量変化とを周波数領域で調べればよい。但し、ここでの解析は水晶振動

子の共振周波数変化が質量変化のみに対応していることを仮定している。

電位変調によるPPy膜の酸化還元反応はアニオンとカチオンとのドーピング，脱ドーピングを考慮すると以下の様になる。



一般に上記反応では物質移動が電荷移動の律速であると考えられており，これを仮定するとPPy膜のファラディックな電気量変化および質量変化は以下のようになる。

$$C(\omega) = \Delta Q / \Delta E = \int \Delta I / \Delta E dt = \int F \{ z_-(\Delta \Phi_- / \Delta E) + z_+(\Delta \Phi_+ / \Delta E) \} dt \quad (3)$$

$$M(\omega) = \Delta m / \Delta E = \int \{ M_-(\Delta \Phi_- / \Delta E) - M_+(\Delta \Phi_+ / \Delta E) \} dt \quad (4)$$

ここで， ω は角周波数， $-$ と $+$ はアニオンおよびカチオンを， z は電荷数， Φ はイオンの流速(mol/s)， M は分子量， F はファラデー定数を表す。PPy膜のファラディック過程以外に使われる電気量(電気二重層の充電等)が無視でき，かつアニオンまたはカチオンの一方のみがドーピング，脱ドーピングに関与しているならば(3)(4)式で表されるCおよびMプロットの周波数応答の形状は一致するはずである。C及びMプロットの周波数応答が異なる場合はアニオンとカチオンが物質移動過程に関与していることが示唆され，(3)(4)式より各イオンの流速の周波数依存性を求めることが可能である。

図4.34，図4.35にPPy/Cl⁻膜とPPy/PSS⁻膜のキャパシタンス(C)プロットおよび質量変化の周波数応答(Mプロット)を示す。Cプロットについては測定条件は異なるものの，今までに行ってきた電位変調分光測定結果からこれがPPy膜のファラディック過程による電気量変化を表していると考えられる。Mプロットについてはプロットの出現象限から，PPy/Cl⁻薄膜では主にアニオンのドーピング，脱ドーピングによる質量変化が，またPPy/PSS⁻薄膜ではカチオンによる質量変化が支配的

であることがわかる。さて、CおよびMプロットを比較するとその形状が一致していないことからアニオンとカチオンとによるドーピング、脱ドーピングが示唆される。しかし高周波域で見られるMプロットの渦巻状の応答が実際の質量変化によるものか、あるいは測定系の位相遅れによるものは現段階では明かでない。また、上述したように共振周波数変化を質量変化のみに帰属させることにも疑問が残る⁴⁴⁾。そこで、仮に(3)(4)式に従ってデータ解析を行ったとすれば、PPy/Cl⁻薄膜の場合には図4.36に示すようにファラディック過程に關与しているアニオンとカチオンとの割合を計算によって求めることが可能となる。

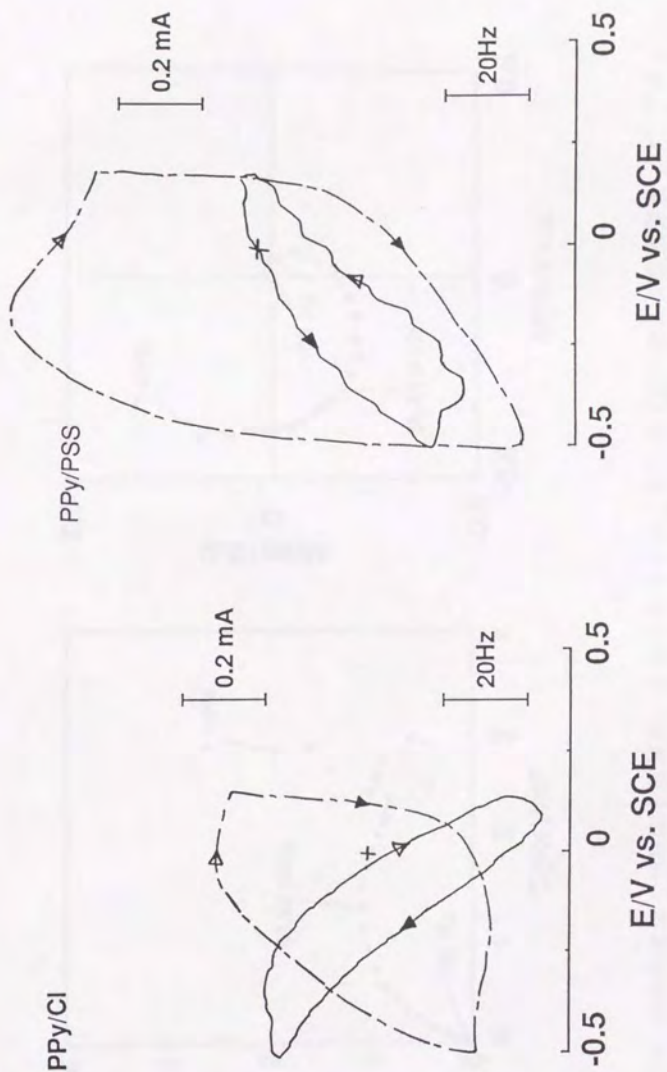


図4.33 PPy/Cl薄膜 (1MKCl水溶液中) およびPPy/PSS薄膜 (1MCsCl水溶液中) のサイクリックボルタモグラムおよび水晶振動子の共振周波数変化。

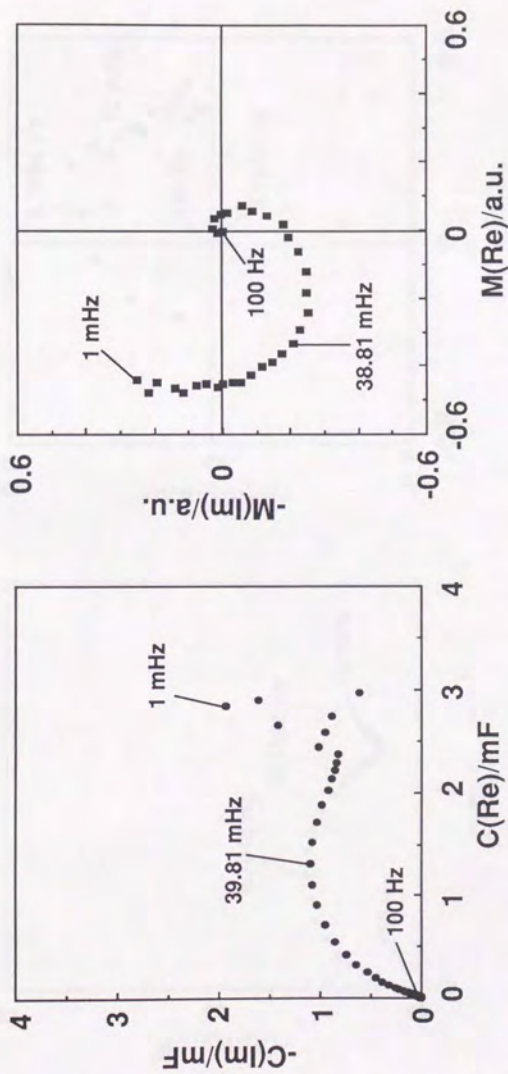


図4.34 PPy/Cl薄膜の1MKCl溶液中、-0.2Vでのキャパシタンス (C) および変調質量 (M) プロット.

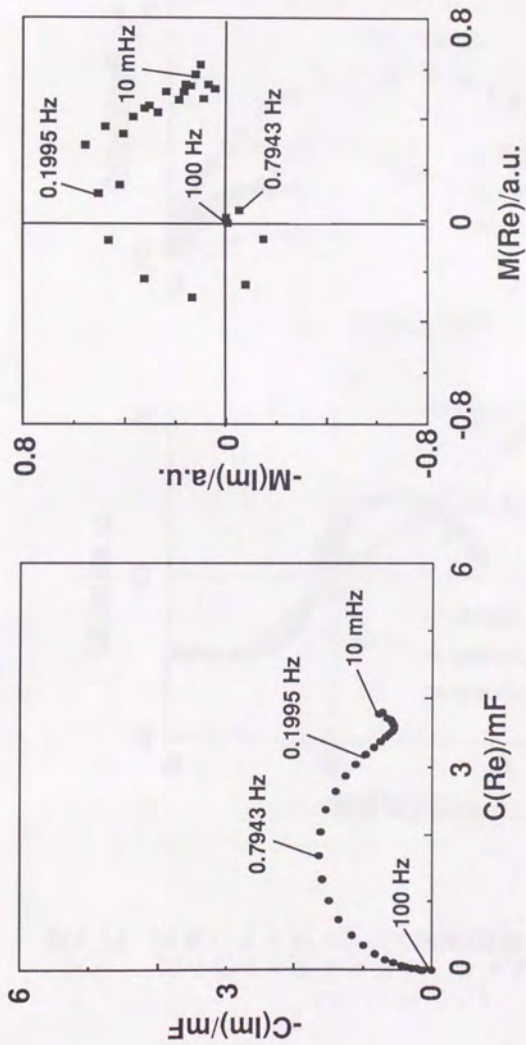


図4.35 PPy/PSS薄膜の1M CsCl水溶液中、-0.2Vでのキャパシタンス (C) および変調質量 (M) プロット。

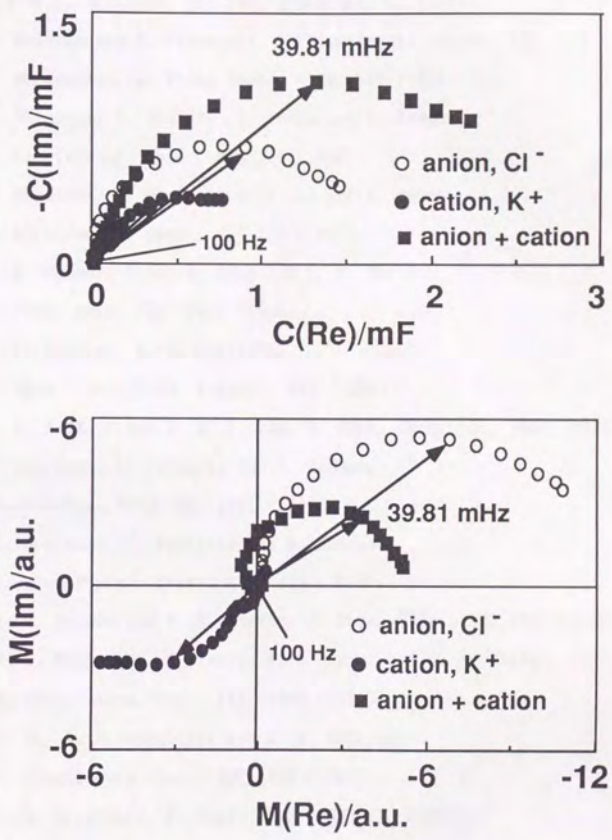


図4.36 計算により得られたPPy/Cl薄膜での電荷移動に関与しているアニオンとカチオンの割合。

第4章文献

- (1)玉虫伶太, 電気化学, 第4.5章, 東京化学同人, (1991).
- (2)K. Matsuda and R. Tamamushi, J. Electroanal. Chem., 100, 831 (1979).
- (3)A. N. Frumkin, Z. Phys. Chem., A164, 121 (1933).
- (4)T. Shimidzu, A. Ohatani, T. Iyoda and K. Honda,
J. Electroanal. Chem., 251 323 (1988).
- (5)T. Shimidzu, A. Ohatani, T. Iyoda and K. Honda,
J. Electroanal. Chem., 224 123 (1987).
- (6)R. M. Penner, L. S. V. Dyke and C. R. Martin,
J. Phys. Chem., 92, 5274 (1988).
- (7)A. F. Diaz and J. I. Castillo,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 397 (1980).
- (8)G. L. Duffitt and P. G. Pickup, J. Phys. Chem., 95, 9634 (1991).
- (9)S. Bourkane, C. Gabrieli and M. Keddam,
Electrochim. Acta, 34, 1081 (1989).
- (10)S. Bourkane, C. Gabrieli and M. Keddam,
J. Electroanal. Chem., 256, 471 (1988).
- (11)R. M. Penner and C. R. Martin, J. Phys. Chem., 93, 984 (1989).
- (12)T. B. Hunter, P. S. Tyler, W. H. Smyrl and H. S. White,
J. Electrochem. Soc., 134, 2198 (1987).
- (13)C. Ho, I. D. Raistrick and R. A. Huggins,
J. Electrochem. Soc., 127, 343 (1980).
- (14)J. R. Macdonald, J. Appl. Phys., 62, R51 (1987).
- (15)P. Burgmayer and R. W. Murray, J. Phys. Chem., 88, 2515 (1984).
- (16)Y. Son and K Rajeshwar,
J. Chem. Soc., Faraday Trans., 88, 605 (1992).
- (17)S. H. Glarum and J. H. Marshall,
J. Electrochem. Soc., 134, 142 (1987).

- (18)I. Rubinstein, E. Sabatani and J. Rishpon,
J. Electrochem. Soc., 134, 3078 (1987).
- (19)J. Rishpon and S. Gottesfeld,
J. Electrochem. Soc., 131, 1960 (1984).
- (20)J. E. B. Randles, Disc. Faraday Soc., 1, 11 (1947).
- (21)J. Tanguy, N. Wermilliod and M. Hoclet,
J. Electrochem. Soc., 134, 795 (1987).
- (22)I. Rubinstein, J. Rishpon and S. Gottesfeld,
J. Electrochem. Soc., 133, 729 (1986).
- (23)C. D. Paulse and P. G. Pickup, J. Phys. Chem., 92, 7002 (1988).
- (24)H. Mao, J. Ochmanska, C. D. Paulse and P. G. Pickup,
Faraday Discuss. Chem. Soc., 88, 165 (1989).
- (25)S. H. Glarum and J. H. Marshall,
J. Electrochem. Soc., 127, 1467 (1980).
- (26)D. R. Franceschetti and J. R. Macdonald,
J. Electrochem. Soc., 129, 1754 (1982).
- (27)P. Delahay and C. W. Tobias, "Advances in Electrochemistry and
Electrochemical Engineering", Vol.6, Interscience, NY, (1967).
- (28)I. D. Raistrick, Electrochim. Acta. 35, 1579 (1990).
- (29)W. J. Albery, Z. Chen, B. R. Horrocks, A. R. Mount, P. J. Wilson,
D. Bloor, A. T. Monkman and C. M. Elliott,
Faraday Discuss. Chem. Soc., 88, 247 (1989).
- (30)W. J. Albery, C. M. Elliott and A. R. Mount,
J. Electroanal. Chem., 288, 15 (1990).
- (31)W. J. Albery and A. R. Mount, J. Electroanal. Chem., 305, 3 (1991).
- (32)A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods",
Chapter 9, John Wiley and Sons, NY, (1980).
- (33)J. B. Schlenoff and C. W. Chien,
J. Am. Chem. Soc., 109, 6269 (1987).

- (34)F. C. Anson, J.-M. Saveant and K. Shigehara.
J. Am. Chem. Soc., 105, 1096 (1983).
- (35)C. Deslouis, M. M. Musiani and B. Tribollet.
J. Electroanal. Chem., 264, 57 (1989).
- (36)C. Deslouis, M. M. Musiani, C. Pagura and B. Tribollet.
J. Electrochem. Soc., 138, 2606 (1991).
- (37)R. N. Adams. "Electrochemistry at solid electrodes", p223.
Marcel Dekker, NY (1969).
- (38)S. Kuwabata, J. Nakamura and H. Yoneyama.
J. Electrochem. Soc., 137, 2147 (1990).
- (39)M. Sluyters-Rehbach and J. H. Sluyters. "Sine Wave Methods in the
Study of Electrode Processes" in "Electroanalytical Chemistry",
Vol. 4, ed by A. J. Bard, Marcel Dekker, NY, (1970).
- (40)W.-S. Huang, B. D. Humphrey and A. G. MacDiarmid.
J. Chem. Soc., Faraday Transl. 82, 2385 (1986).
82, 2385 (1986).
- (41)C. Barbero, M. C. Miras, O. Hass and R. Kotz.
J. Electrochem. Soc., 138, 669 (1991).
- (42)W. W. Focke, G. E. Wnek and Y. Wei.
J. Phys. Chem., 91, 5813 (1987).
- (43)P. M. MacManus, R. J. Cushman and S. C. Yang.
J. Phys. Chem., 91, 744 (1987).
- (44)S. J. Martin, V. E. Granstaff and G. C. Frye.
Anal. Chem., 63, 2272 (1991).
- (45)J. H. Kaufman, K. K. Kanazawa, G. B. Steet.
Phys. Rev. Lett., 53, 2461 (1984).
- (46)A. J. Kelly, 直井勝彦, 大阪武男, 小山 昇,
Bunseki Kagaku, 40, 835 (1991).

第5章

総括と将来展望

5.1 総括

本論文は、導電性高分子で被覆された機能性薄膜電極の熱力学すなわち電荷移動後の平衡状態での挙動と動力学すなわち電荷移動過程とについて論じたものであり、5章より構成される。

第1章では、導電性高分子と機能性薄膜電極とについて概説を行った。現在までに行われてきた研究を整理することによって、機能性薄膜電極の物性と機能応用との関連を明確にした。特に薄膜界面や薄膜内部での電荷移動過程が機能性薄膜電極の諸特性を決定する重要な因子であることを浮き彫りにした。

第2章では、溶液の平衡論と光の吸収に関するBeerの法則とを用いて機能性薄膜電極の熱力学について論じた。ポリピロール薄膜の吸収スペクトルの電位依存性を解析することによって、溶液の平衡論を薄膜系に適用することの妥当性とその限界とを明らかにした。

第3章では、電極反応の測定法について論じた。著しい非線形性を有する電極系の特徴とその電極系を線形化することの利点とについて最初に述べた。次に、一般の線形システムの応答理論を電極反応の速度論に適用する方法とその結果得られる電極反応の速度論的パラメータとについて記述した。最後に、線形化された電極反応の代表的な測定法である交流インピーダンス法とこの手法に光学的測定を取り入れた電位変調分光法とについて述べた。特に電位変調分光法を用いることによって、多くの新たな知見が得られることを理論計算から明らかにした。

第4章では、上記の手法を機能性薄膜電極に適用してその動的過程について論じた。交流法に光学的な手法を取り入れることによって、薄膜電極における電荷移動には時定数の異なる二つの過程が存在することおよびこの二つの過程のうち速い方の過程には二種類の反応が関与していることを明らかにした。以上の結果を基に薄膜内に対イオンの三つの捕獲位置を考慮した新しい電荷移動モデルを提

出した。さらに、溶液中に酸化還元種が存在する系においては薄膜の電荷移動過程のみを光学的手法を用いて選択的にモニタできることを示し、薄膜/酸化還元種系の電極反応機構を明らかにした。電気二重層の充放電とファラディックな電荷移動とが並行的に進行する高周波数域では、電気的な周波数応答と光学的なそれとが異なることを理論計算により予測し実験的に証明した。最後に、交流法と水晶振動子法とを組み合わせた手法を用いることによって、薄膜電極内でのイオンの移動過程に関与しているアニオンとカチオンの割合を評価できることを示した。以上、機能性薄膜電極における電荷移動過程についていくつかの新たな知見が得られ、それらを説明するモデルを提出した。

第5章では、総括と本研究から導かれる将来展望とについて記述した。

5.2 将来展望

5.2.1 新しい測定法への展開

本研究では線形応答理論を基に、従来の交流インピーダンス法に分光法や水晶振動子法を組み合わせた新しい手法を用いて測定を行ってきた。測定上問題となっていたことは、電気的な測定と光学的な測定とを同一条件下にて別々に行っていたことである。つまり、電気的なデータと光学的なそれとは同時に測定されたものではなかった。この理由は周波数解析装置の入力チャンネルが一つしかなかったことによる。上記の問題は水晶振動子を用いた測定についても言えることであった。データの整合性と測定時間の短縮を考慮するとこれらの測定は同時にされるべきである。この問題は多チャンネル入力可能な周波数解析装置（例えばソーラトロン製周波数解析装置、モデル1254）などを用いれば容易に解決する。さらに、多チャンネルの入力端子があれば図5.1に示したように電気測定、分光測定そして水晶振動子測定とを同時に行うことが可能となる。測定時間が短縮されるのはもとより、これら三つのデータを同時に解析することによってさらに新たな知見が得られることが期待される。

また図5.2に示すように、外部摂動として電位の他に光、熱、磁場等を用いたと

きの伝達関数解析によって新たな電極自身の物性と電極反応過程とが明らかにされていくと思われる。さらに、微小電極、顕微ラマン、走査型電子顕微鏡等の位置選択的な手法と変調法とを組み合わせることによって、 $\mu\text{m}\sim\text{nm}$ オーダーの微小領域での測定も可能であろう。この測定法を走査型電気化学変調分光法 (SEMS, Scanning Electrochemical Modulation Spectroscopy) と名づけ、その概念を図 5.2 に併せて示した。位置 (X, Y) を走査してある周波数 ω での入力に対する出力の比 $H(\omega)$ を測定すれば電極の二次元物性が得られる。また、位置を固定して ω を変化させれば位置選択的にその電極の動的な過程を調べることが可能になる。

5.2.2 関連分野への展開

本研究の展開を図 5.3 に示す。交流法に光学的な手法を取り入れた本手法は、新しい測定法として用いられることによって、今後電極反応の解明に重要な役割を演じられると思われる。電極表面での吸着種の電気化学反応、いくつかの素過程から構成される電極反応、化学反応を含む電気化学反応などの反応機構が明らかにされるであろう。今まで推測の域を出なかった反応機構が確立されたりあるいは新たな反応機構が提出されるようになるとと思われる。

また、本手法は新材料の電氣的・光学的物性の評価にも適用できると思われる。例えば多層構造を有する材料の光学的な応答をいくつかの波長を用いてモニタリングすることによって、選択的に各層ごとの物性が明らかにされる可能性がある。あるいは、単一マトリックス中に光機能性を有する物質が分散された系において各物質の挙動を光学的に分離して測定したり、各物質間の相互作用を評価したりするのに用いることも可能であろう。

交流法を用いた測定は、生体系にみられる比較的遅いイオンの緩和過程を詳細に検討するのも役立つであろう。生体系ではイオンの移動が生体の維持や情報伝達に本質的な役割を演じていることが知られている¹³。さらにこのイオンの移動過程や緩和過程には、固定されたイオンと移動するイオンとの間に形成される電気二重層が大きな影響を及ぼすとされている²³。この様に、生体系でのイオンの緩和過程と本研究で提案された薄膜内でのそれとが類似していることは大変興

味深い。イオンの緩和過程と電気二重層との関係は溶液系における共通した現象として捉えることができそうである。この関係に着目することは、溶液系や生体系での輸送現象を理解するうえで本質的であると思われる。

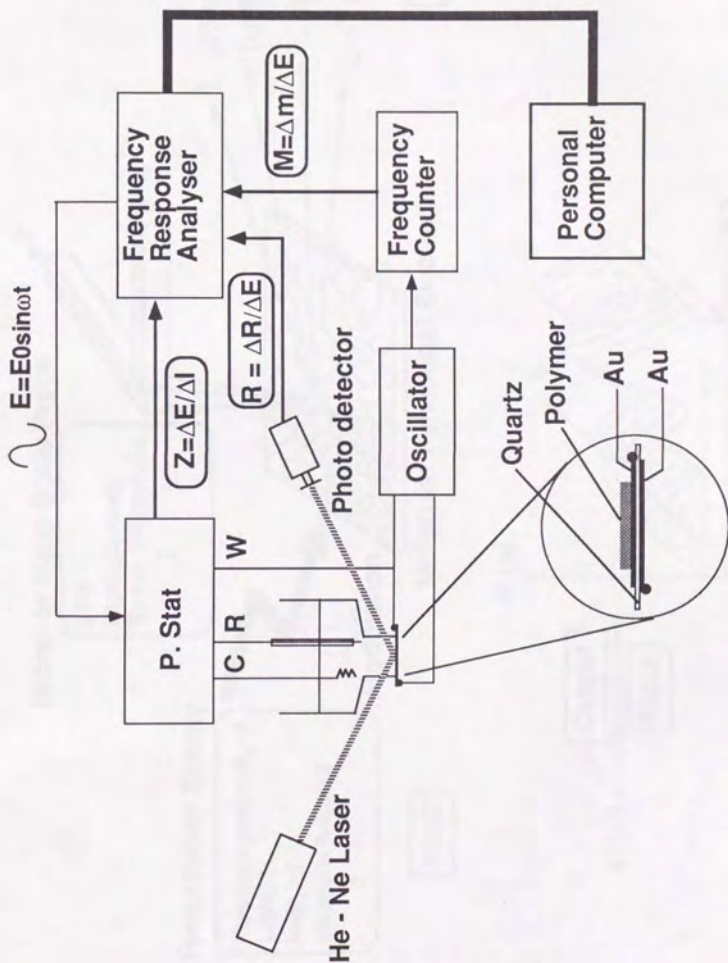


図5.1 電位変調分光測定系の模式図

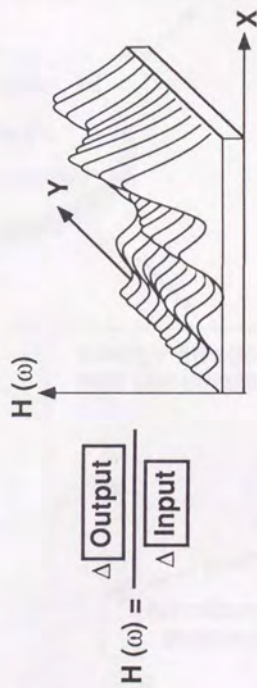
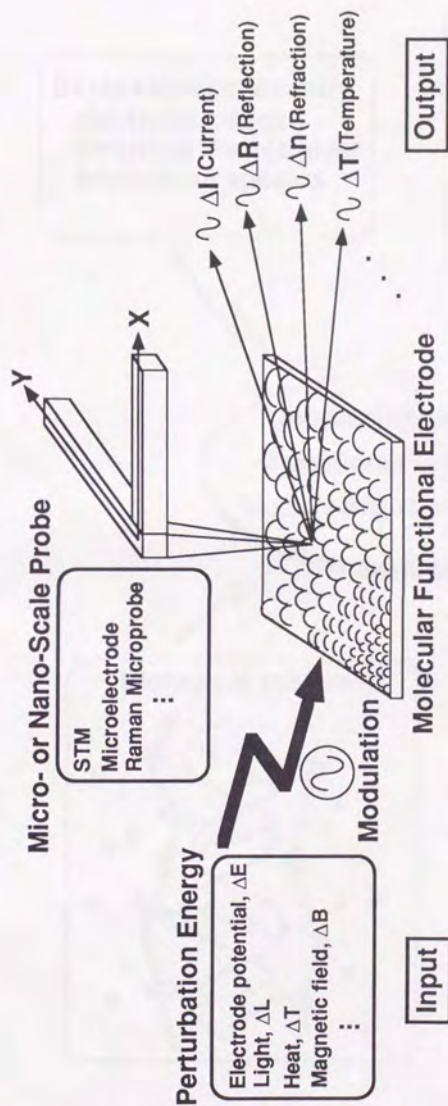


図5.2 走査型電気化学変調分光法の模式図

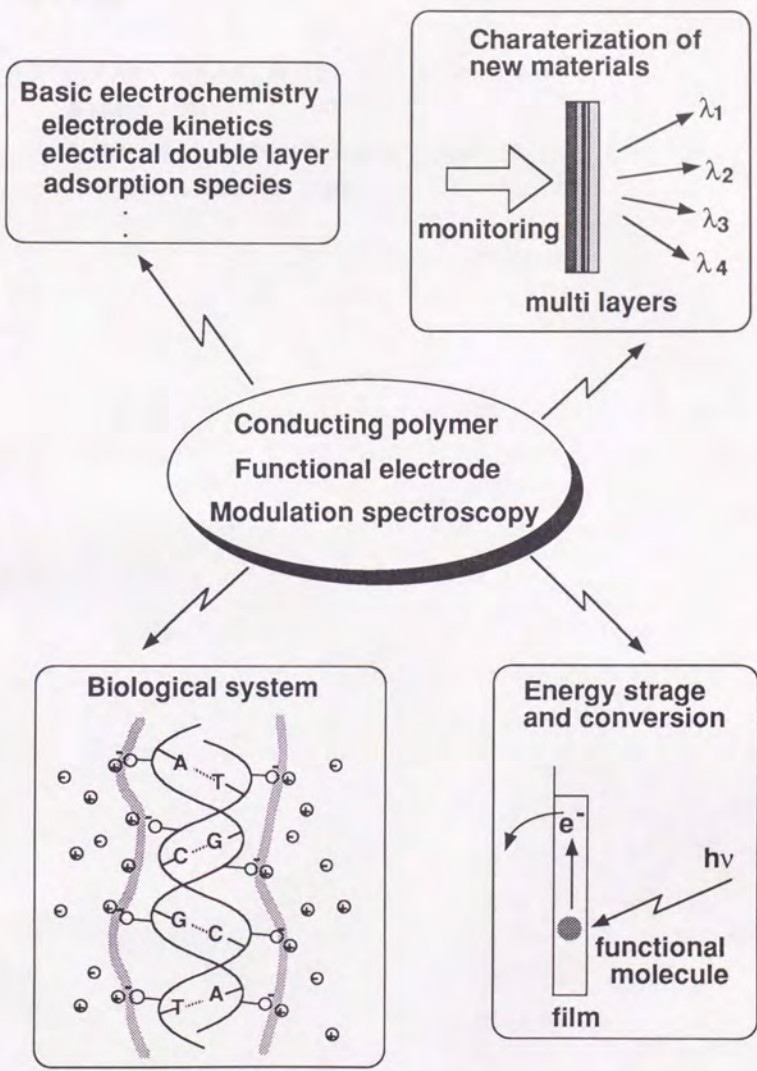


図5.3 本研究の展開

第5章文献

- (1)クフラー, ニコルス, マーチン, "ニューロンから脳へ",
廣川書店(1988).
- (2)S. Bone, B. Zaba, "Bioelectronics", Chapter 3,
John Wiley & Sons, NY, (1992).

発表状況

【本論文を構成する原著論文】

1. "Analyses of Spectroelectrochemical Behavior of Polypyrrole Films Using the Nernst Equation "Monomer Unit Model" and Polaron/Bipolaron Model"
T. Amemiya, K. Hashimoto, K. Itoh and A. Fujishima
J. Electrochem. Soc., 138, 2845 (1991).
(第2章全文)
2. "Investigation of Dynamics of Faradaic Processes in Polypyrrole Films by Electrochemical Impedance and Color Admittance Spectroscopies"
T. Amemiya, K. Hashimoto and A. Fujishima
Denki Kagaku, 60, 1075 (1992).
(第4章)
3. "Frequency Resolved Faradaic Processes in Polypyrrole Films Observed by Electromodulation Techniques: Electrochemical Impedance and Color Impedance Spectroscopies."
T. Amemiya, K. Hashimoto and A. Fujishima
J. Phys. Chem., in press.
(第4章4.3)
4. "Dynamics of Faradaic Processes in Polypyrrole/Polystyrenesulfonate Composite Films in the Presence and Absence of a Redox Species in Aqueous Solutions."
T. Amemiya, K. Hashimoto and A. Fujishima
J. Phys. Chem., in press.
(第4章4.4)

5. "Color Impedance Spectroscopy: Faradaic Charge-Transfer Reaction with Double-Layer Charging at Polymer Modified Electrodes."

T. Amemiya, K. Hashimoto and A. Fujishima

J. Phys. Chem., to be submitted.

(第4章4.5)

6. "Wavelength Dependence of Color Impedance and New Model for Ion Trapping and Transport in Polypyrrole Films."

T. Amemiya, K. Hashimoto and A. Fujishima

J. Phys. Chem., to be submitted.

(第4章4.6)

【総説など】

1. "分子機能電極における電荷移動ダイナミクスの将来展望；
新しい変調分光法によるアプローチ"

雨宮 隆，電気化学，61，103 (1993).

(第3章3.2)

2. "インピーダンス測定－様々な伝達関数解析－"

雨宮 隆，藤嶋 昭，電気化学，印刷中.

(第3章3.2)

【参考原著論文】

1. "Spectroscopic and Electrochemical Behavior of Polypyrrole Films Incorporating Methylene Blue, and Their Enhancement in Electrochromism"
T. Amemiya, K. Itoh and A. Fujishima
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 93, 682 (1989).
2. "New Approach to Chiral Conductive Materials. A Polymer Composite from Polypyrrole and an Optically Active Polyamide"
T. Kato, M. Gondaira, T. Amemiya and A. Fujishima
Chem. Lett., 713 (1991).
3. "Flat-Band Potential Shift in a Dye-Sensitized Zinc Oxide Electrode on Pulse Excitation"
S. Nakabayashi, T. Amemiya and A. Kira
J. Phys. Chem., 96, 2272 (1992).

【国際会議プロシーディングなど】

1. "Dynamics of Electrochromic Phenomena in Organic Conducting Polypyrrole Films"

T. Amemiya, K. Hashimoto and A. Fujishima

"Electrical, Optical and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials",

Proc. of 1991 M.R.S. Fall Meeting, 247, 613 (1991).

1991 MRS Fall Meeting, Boston, U.S.A., Dec. 2-6, 1991.

2. "Frequency Resolved Faradaic Processes in Polypyrrole Films Observed by Electrochemical Impedance, Color Admittance and Mass Admittance Spectroscopies"

T. Amemiya, K. Hashimoto and A. Fujishima

in Extended Abstracts.

Second International Symposium on Electrochemical Impedance

Spectroscopy, Santa Barbara, U.S.A., July 12-17, 1992.

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、広い視野からご指導して下さいました藤嶋 昭教授に深く感謝致します。先生は私に多くの貴重な機会を与えて下さいました。はじめのうちは遅々として進まなかった本研究に対してもこれを継続する自由を与えて下さいました。また博士課程1年次には理化学研究所で学ぶ機会を、2年3年次には国際会議へ出席する機会を与えて下さいました。これらの機会を通じて多くのことを経験し学ぶことができました。これも藤嶋先生のご指導方針のおかげと心より感謝致しております。橋本和仁助教授にはDiscussionを通じて適切にご指導を頂きました。ここに深く感謝致します。伊藤公紀先生(現横浜国立大学助教授)には学部4年次から修士2年次まで約3年間直接ご指導して頂き、また横浜国立大学に行かれてからも御討論と数多くの助言を頂きました。伊藤先生のご指導とお力添えとがなかったならば本研究を全うすることはできなかったでしょう。ここに謹んで感謝の意を表したいと思います。吉良 爽先生(理化学研究所主任研究員)、中林誠一郎先生(現北海道大学助教授)には平成2年5月から10月まで約5カ月間、理化学研究所にて測定法や研究の進め方などについてご指導をして頂きました。また両先生方は、私の研究テーマについても貴重なお時間を割いて熱心にご討論して下さいました。ここに深く感謝致します。加藤隆史講師(東京大学生産技術研究所)には修士2年次から約2年間ご指導して頂きました。また生産技術研究所へ行かれてからもご助言と暖かい励ましをして下さいました。ここに心より感謝致します。堀江一之教授、戸嶋直樹助教授、北森武彦助教授からも貴重なご意見を頂くことができました。先生方に深く感謝致します。馬場 涼助手には学部4年次から計6年間ご指導して頂きました。実験系を立ち上げる段階や学会発表の時には特にお世話になりました。また研究を進めて行くうえでの細かな疑問に対しても相談に行けば必ずご討論して下さいました。馬場助手に心より感謝致します。

研究が滞りなく進むように環境を整えて下さった高橋洋子技官に心より感謝致します。研究が進まない時に励ましてくれた立間 徹氏(現東京農工大学助手)や常に良き相談相手となってくれた博士課程3年の大川きよみさんに感謝致します。本論文を完成させるためには研究室の皆さんにも大変お世話になりました。ここに感謝致します。最後に本研究を支えてくれた全ての人と両親とに感謝したいと思います。

平成5年2月26日

雨宮 隆

