

## *In-situ* ナノグラム電極界面質量センサーを用いた機能性導電体薄膜における物質移動のダイナミクス評価

Evaluation of mass transfer dynamics across electroactive functional films by use of *in-situ* electrochemical microbalance technique

代表研究者 東京農工大学工学部物質生物工学科講師 直井 勝彦  
Assoc. Prof., Dept. of Appl. Chem., Tokyo Univ. A & T  
Katsuhiko NAOI

The EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance) technique (*in situ* nanogram order mass sensor) have been employed to characterize electrochemical ion exchange behavior across electroactive functional thin films. The films studied in the present investigation involve cation-exchanging conducting polymer films (polypyrrole, polyaniline).

An electro-copolymerized polyaniline films consisted of aniline with aniline with sulfonic or carboxylic group. The copolymer was successfully formed from the monomers with sulfonic group, however the films were not observed on the electrode surface from the those with carboxylic group.

Polypyrrole films were formed with various kinds of surfactant dopants or multivalent anions which had been trapped into the films during electropolymerization process. The electrochemical properties of thus formed films have been investigated by using cyclic voltammetry and AC impedance methods. The diffusivity of ions (mainly cations) investigated by AC impedance method was also discussed. The above measurements indicated that the films exchange mostly cations and that the diffusion coefficient is considerably enhanced compared to that for the polypyrrole films formed under ordinary conditions. The details of the ionic transport behavior will be discussed in here.

### 研究目的

交流電圧で発振させた水晶電極(AT-カット)を用いると、圧電効果により非常に微量な質量(ナノグラムオーダー)を検出することが可能になる。この水晶振動子を用いたクォーツクリスタルマイクロバランス(QCM)法はごく最近、液相、いわゆる電極/電解液界面(電解質溶液と接触した状態)においても、界面での質量の変化を測ることが可能であることが分かっている。本申請課題はこの新しい測定法を用いることにより、今まで不明であった機能性導電体薄膜のエネルギー貯蔵過程における物質移動のダイナミクスを“質量変化の追跡”という今までにない直接的な方法により解明することを目的とする。

### 研究経過

以前より、電解重合合法により作製した電気活性導電体薄膜、例えばポリピロール、ポリアニリン薄膜の酸化還元反応に伴うイオン、溶媒、電解質の動的挙動について検討を行ってきた。特に、導電性高分子へのアニオンドーピング以外に、カチオンおよび溶媒の移動が膜の酸化還元反応中に起こっていることを初めて確認した。また、アニオン交換に対するカチオン交換の比率を、膜厚および電解重合中に取り込まれたアニオンの大きさ、求核性、その他電気化学的性質に対する依存性などを検討してきた。

一方、新しい概念に基づく高エネルギー密度二次電池カソード材料としての可能性が高いジスルフィド系化合物の重合・解重合反応についても同

様の検討を行った。すなわち、このジスルフィド系化合物はS-S結合(タンパク質の高次構造保持に使われる反応)により酸化還元反応に伴いモノマー、ダイマー、ポリマー(オリゴマー)へと構造が変化するが、それに起因する質量変化を、電位、電流、時間などをパラメータとして詳細な解析を行ってきた。

本研究では、また、カチオンを交換するポリピロール、ポリアニリン薄膜の電気化学的合成とそれら膜界面における酸化還元反応に伴うイオン、溶媒、電解質の動的挙動に重点をおいて検討を行った。

### 研究方法

(1) 電気化学的基礎評価: 高分子薄膜の電気化学的基礎評価は、サイクリックボルタンメトリー、パルスボルタンメトリー、ACインピーダンス法などを用いることにより行い、電極反応の可逆性、不均一反応速度、律速段階、膜内におけるイオンの拡散速度などの評価を行った。

(2) *In-situ* 電気化学マイクロバランス法による評価: 水晶振動子電極上に生成した機能性重合体薄膜酸化還元挙動に伴う電子およびイオンの動的挙動に対する現象について、当研究室で開発した新しい電気化学的評価法(FFTインピーダンス法、クウォーツクリスタルマイクロバランス(QCM)法)を用いて界面での電子移動と物質移動を同時に測定した。

### 研究成果

#### (A) 電解重合機能性膜における速いイオンスイッチングの発現

多価アニオンあるいは界面活性剤をドーパントとして電解重合したポリピロール(PPy)、ポリアニリン(PAn)膜は、通常の電解質(例えばNaClなど)や1価のアニオンをドーパントとして作製した膜と比較して以下の三つの点で大きな特異性が確認された。

- (1) 膜の酸化還元時にカチオンが交換する(自己ドーピング性がある)こと。
- (2) 微細構造が特異(垂直に配向した柱状構造など)な形状を示すこと。
- (3) 膜内におけるイオンの拡散速度は通常の膜に比べて非常に速い(拡散係数にして3桁大きな値をもつ)ことである。

多価アニオンに関しては、ベンゼン、ナフタレンを骨格とした1,2,3価のスルホン酸アニオンを用いた。同様に、アニオン性界面活性剤をドーパントとして電解重合したポリマー膜の電気化学的酸化還元に伴うイオンの動的挙動について検討し、電気二重層コンデンサ材料としての基礎的知見を得た(Fig. 1右)。

界面活性剤ドーパントとしては2種類のものを用いた。すなわち、ドデシル硫酸ナトリウム(DS<sup>-</sup>)、ドデシルベンゼンスルホン酸(DBS<sup>-</sup>)である。多価アニオンとしては1,3,6-ナフタレントリスルホン酸(NTS<sup>3-</sup>)、1,5-ナフタレンジスルホン酸(1,5-NBS<sup>2-</sup>)、2,6-ナフタレンジスルホン酸(2,6-NBS<sup>2-</sup>)、

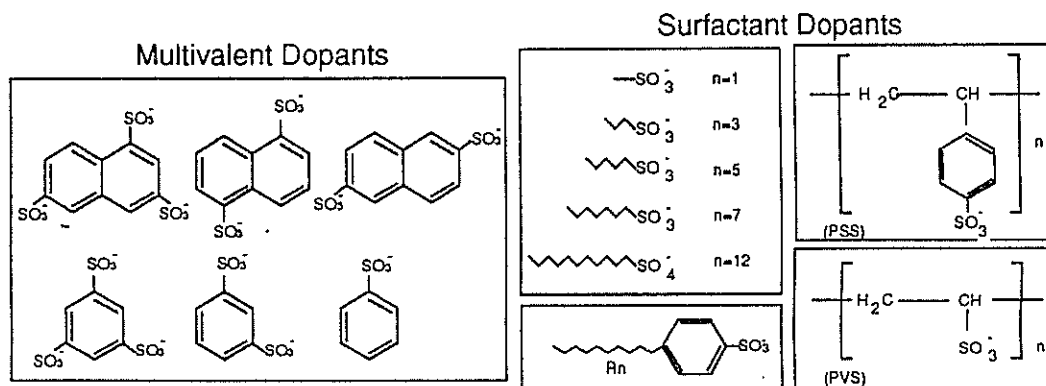


Fig. 1. Electrochemical formation of polypyrrole doped with multivalent and/or surfactant dopants.

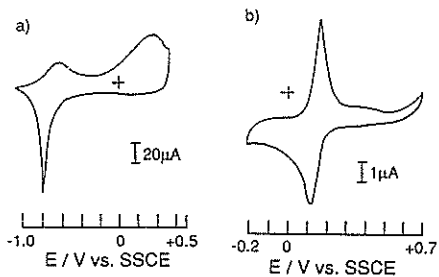


Fig. 2. Typical cyclic voltammograms for a) PPy/DS<sup>-</sup> and b) PAN/DBS<sup>-</sup> films.

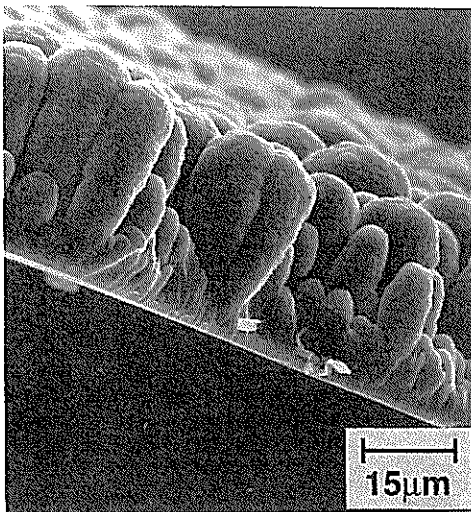


Fig. 3. Typical SEM micrograph for PPy/DBS<sup>-</sup> film.

ン酸 (2,6-NDS<sup>2-</sup>), 1,3,5-ベンゼントリスルホン酸 (1,3,5-BTS<sup>3-</sup>), *m*-ベンゼンジスルホン酸 (DBS<sup>2-</sup>), ベンゼンスルホン酸 (BS<sup>-</sup>)を用いた (Fig. 1 左)。

膜の作製条件としては、0.1 M のピロールと 0.1 M のドーパントを含む水溶液から定電位電解法 (0.8 V vs. SSCE) により金電極または ITO (Indium-tin oxide) 上に PPy 膜を作成した。この膜を 0.1 M の重合時と同じ電解質中および NaCl 中においてサイクリックボルタンメトリーおよび AC インピーダンス法などの電気化学的な測定を行った。

電気化学的酸化重合中に膜が酸化され、プラスに帯電するためアニオンのドーピングが同時に起こり、前述の種々のドーパントを用いて膜を電解

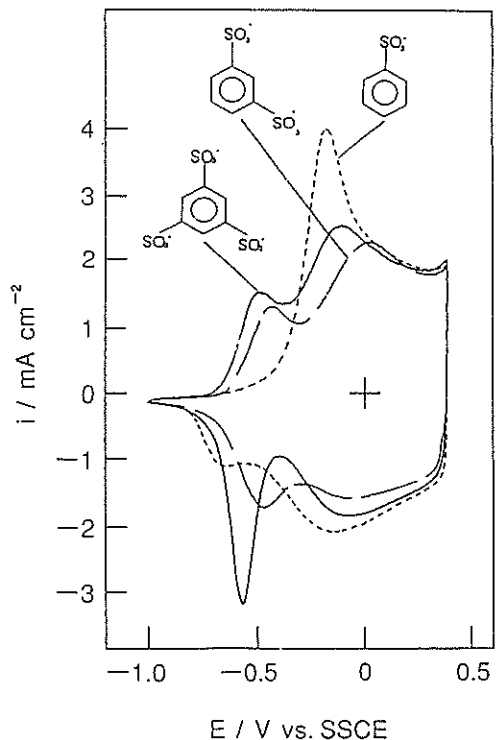


Fig. 4. Typical cyclic voltammograms for polypyrrole films doped with multivalent dopants.

合成し、それらの構造と電気化学特性を検討した。

例えば、界面活性剤ドーパントの場合、ポリピロール膜、ポリアニリン膜とも両方生成するが、それらの典型的なサイクリックボルタモグラムを Fig. 2 に示す。ポリピロール膜は 2 対のレドックス対が見られるが、ポリアニリン膜の場合は 1 対の鋭いレドックス対しか観測されなかった。ポリピロール膜の場合、低電位側のレドックスがカチオン交換に、高電位側のレドックスがアニオン交換をすると言う Dual Mode のイオン交換性を持つことがわかってきている。ポリアニリンについても鋭い 1 対レドックスピークが観察され、より速いイオン交換をしているものと予想されるが、そのイオン交換挙動に関しては、かなり複雑で現在検討中である。

Fig. 3 は、PPy/DBS<sup>-</sup> 膜の断面の SEM 写真であるが、cmc 以上の濃度 (50 mM) で重合したも

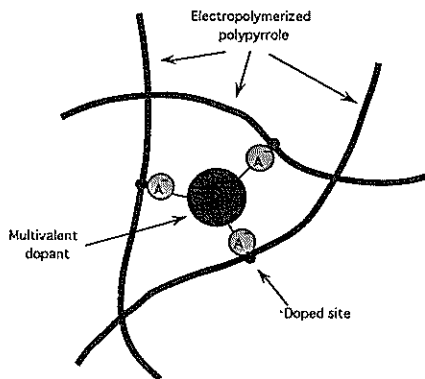


Fig. 5. Electrostatic cross-linking of the electropolymerized polypyrrole.

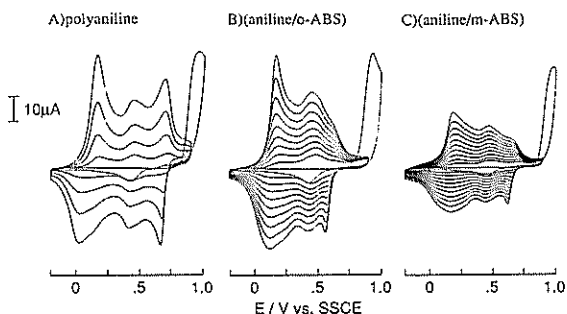


Fig. 6. Electropolymerization curves for aniline with various sulfonated aniline derivatives.

のでは柱状に配向した特異な形状を示すことが確認された。つまり cmc 以上ではモノマーおよびドーパントの供給が効率よく行われ、PPy の成長速度が向上するものと考えられる。このように垂直な配向構造を有するため、膜内での物質移動が速くなるものと予想される。

また、多価のアニオンをドーパントとして用いた場合、ドーパントの価数が大きいほどサイクリックボルタモグラムの挙動が変化してくる。すなわち、Fig. 4 にみられるように、レドックスピークが 2 段に分かれカチオン交換性が高くなり、3 価のドーパントを用いたものは 1 価のものに比べて拡散係数は 3 桁ほど大きな値を示した。

これは、価数の大きなアニオンを用いるほど静電的な架橋の度合いが高くなりそのためによりポーラスな膜の構造となるためにイオンの出入り

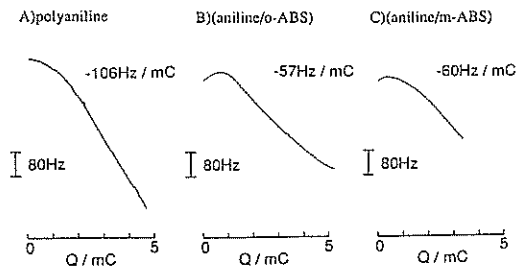


Fig. 7. EQCM results for the redox of electropolymerized self-doped polyaniline films.

がスムーズになったものと考えられる。静電的な架橋を模式的に示したのが Fig. 5 である。

### (B) 自己ドーピング型ポリアニリン膜機能薄膜

スルホン酸基、カルボン酸基を導入したアニリンモノマーとアニリンとを電解共重合させた膜を電気化学的に生成し、自己ドーピング型ポリアニリン膜電極を作製した。自己ドーピング型のような膜は、エネルギー密度的に非常に有利であるが、充放電反応時に律速段階となるイオンの拡散挙動に関して、水溶液系、非水溶液系において検討を加えた。本研究では、種々の自己ドーピング型電解重合膜におけるイオン交換挙動を EQCM 法、AC インピーダンス法などを用いて評価することにより、自己ドーピング性（カチオン交換性）やイオン（主にカチオン）の拡散挙動について報告する。

電解共重合膜は、種々のスルホン酸、カルボン酸を導入したアニリンとアニリン自身を含む 0.5MNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液 (pH=1.0) において、電位掃引法により共重合膜を電解重合した。作用電極は金電極および金/クォーツ水晶振動子電極を用い、参照電極は SSCE 電極、対極は白金巻線を用いた。得られた膜について水系 (0.2MLiClO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O)、非水系 (0.2MLiClO<sub>4</sub>/AN) 溶媒中での電気化学的挙動を評価した。AC インピーダンス測定は Solartron 1260 を用いて行った。

Fig. 6 はアニリンおよびアニリン/*m*-アミノベンゼルスルホン酸膜、*o*-アミノベンゼルスルホン酸膜の生成過程に対応するサイクリックボルタモグラム (CV) を示したものである。この CV からわかるようにポリアニリンの方が速く電気化学的に活性な膜が成長していることがわかる。また *o*-

位と *m*-位を比較した場合、*o*-ABSの方が *m*-ABSよりも活性な膜を生成するのが速いことがわかった。

それぞれ生成した膜に関して、イオンの拡散挙動を評価するために QCM 測定を行った結果、Fig. 7 に示すように、ポリアニリンだけのものに比べて、アニオンドープだけではなくカチオン交換性（自己ドープ性）が確認された。すなわち、アニオンのみの交換から予想される質量変化に比べてカチオンの寄与があるために 1 Faraday のクーロン数に対する質量の変化が小さな値をとっていることが確認できた。

#### 今後の課題と発展

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。この電極を用いて電気化学反応のキャラクタリゼーションを行う際、高分子薄膜内および電極界面における電子移動過程はすでに、パルスボルタンメトリーや AC インピーダンス法などの従来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わかっている。

本研究では従来の方法に加えて、電解質溶液中において電気化学マイクロバランス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を試みたわけである。今後は、この新しい測定手法をもっと積極的に高分子修飾電極における電極反応の評価に適用することにより、酸化還元反応に伴う薄膜内でのイオン種の移動機構のみならず、電子の移動に伴う溶媒分子の移動、高分子セグメントの動き、膜形態変化、レドックス種間の相互作用の変化、溶媒和状態など、今まで未知であった多くの現象に対する定量的な評価・解明を行いたいと考えている。

特に、電解重合膜に関してはその反応過程を明らかにするため、重合パラメータである電解モード、電位、電流、電解質（特にアニオン）、溶媒、溶液の pH 値、膜厚などをさまざまに変化させ、重合膜の電気化学的性質（活性度、イオンの拡散

係数）とそれらのパラメータとの相関関係について詳細に検討していきたい。また、サイクリックボルタンメトリー、パルスボルタンメトリーなどによる評価の結果、重合中の電解質溶液に含まれるアニオンの求核性の違いにより、最も安定したモノマーラジカル中間体を与える電位が異なり、それに応じて電気化学容量（重合効率）の変化やまた、ドーピング・脱ドーピング過程におけるイオンの拡散に関して重合電位、膜厚（重合電気量）に対する依存性などを明らかにしていきたい。

#### 発表論文リスト

- 1) K. Naoi, M. M. Lien and W. H. Smyrl: Quartz Crystal Microbalance Analysis: Part I. Evidence of Anion or Cation Insertion into Electropolymerized Conducting Polymers. *J. Electroanal. Chem.*, **272**, 273-275 (1989).
- 2) K. Naoi, B. B. Owens, M. Maeda and T. Osaka: Lithium Secondary Battery: Role of Polymer Cathode Morphology. *Proc. of Symp. on Materials and Processes for Lithium Batteries (175th ECS Meeting, Chicago)*, **89-4**, 269-280 (1989).
- 3) K. Naoi, B. B. Owens and W. H. Smyrl: Cell Performance of Ultra-Thin Polymer Cathode Systems: Part I. Anion Intercalating Polymer Cathode. *Proc. of Symp. on Rechargeable Lithium Battery (ECS Hollywood Meeting, Oct. (1989))*, **90-5**, 176-193 (1990).
- 4) K. Naoi, B. B. Owens and W. H. Smyrl: Cell Performance of Ultra-Thin Polymer Cathode Systems: Part II. Cation Intercalating Polymer Composite Cathode. *Proc. of Symp. on Rechargeable Lithium Battery (ECS Hollywood Meeting, Oct. (1989))*, **90-5**, 194-204 (1990).
- 5) K. Naoi, M. M. Lien and W. H. Smyrl: Quartz Crystal Microbalance Studies of Electrochemical Growth of Conducting Polymers. *Proc. of Symp. on Rechargeable Lithium Battery (ECS Hollywood Meeting, Oct. (1989))*, **90-5**, 205-219 (1990).
- 6) T. Osaka, T. Nakajima, K. Naoi and B. B. Owens: Electroactive Polyaniline Film Deposited from Non-Aqueous Solution: 2. Effect of Monomer Concentration. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2139-2142 (1990).
- 7) W. H. Smyrl and K. Naoi: New Monitoring Techniques in Corrosion: Microbalance and Surface Acoustic Wave (SAW) Devices. *Proc. Symp. on New Perspectives on Corrosion, AIChE Symp.*, **86**, 71-86 (1990).

- 8) 小山 昇, 直井勝彦: 電気活性薄膜電極と電荷・物質移動の評価. 電池技術, 2, 1 (1990).
- 9) A. J. Kelly, 直井勝彦, 大坂武男, 小山 昇: 電解重合ポリピロール膜におけるイオンの動的挙動. —*in situ* 電気化学マイクロバランス法による解析—. 分析化学, 40, 835-841 (1991).
- 10) K. Naoi and N. Oyama: A New Characterization Technique of Thin-Film Battery Materials: *In-situ* Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. *Progress in Batteries & Solar Cells*, 10, 165-175 (1991).
- 11) K. Naoi and N. Oyama: An Enhanced Redox Process of Disulfide Compounds and Their Application in High Energy Storage. *Proc. of Symp. on Lithium Battery (ECS Arizona Meeting, Oct (1991))*, 92-15, 58 (1991).
- 12) K. Naoi and N. Oyama: Conducting Polymers for Capacitor Application: *In-situ* Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Analysis on Ionic Motion across Conducting Polymer Cathode. *Proc. of Symp. on Lithium Battery (ECS Arizona Meeting, Oct. (1991))*, 92-15, 187 (1991).
- 13) 小山 昇, 直井勝彦, 大坂武男: *in situ* 電気化学水晶共振子マイクロバランス法. 電気化学, 59(11), 937-942 (1991).
- 14) K. Naoi, M. M. Lien and W. H. Smyrl: Quartz Crystal Microbalance Analysis: Ionic Motion across Conducting Polymers. *J. Electrochem. Soc.*, 138(2), 440-445 (1991).
- 15) R. Yang, K. Naoi, D. F. Evans, W. H. Smyrl and W. A. Hendrickson: Scanning Tunneling Microscope Study of Electropolymerized Polypyrrole with Polymeric Anion. *Langmuir*, 7, 556-558 (1991).
- 16) K. Naoi, M. Menda, H. Ooike and N. Oyama: An Enhanced Redox Process of Disulfide Compounds at Polyaniline Film Electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 318, 395 (1991).
- 17) L. Atanasoska, K. Naoi and W. H. Smyrl: XPS Studies on Conducting Polymers: Polypyrrole Films Doped with Perchlorate and Polymeric Anions. *Chem. Mat.*, 4, 988-994 (1992).
- 18) T. Sotomura, H. Uemachi, K. Takeyama, K. Naoi and N. Oyama: New Organodisulfide-Polyaniline Composite Cathode for Secondary Lithium Battery. *Electrochim. Acta*, in press (1992).
- 19) 直井勝彦, 岡本康広, 前田美知子, 中村節子: 界面活性剤をドーパントとした電解重合ポリピロール膜のインピーダンス挙動. 表面技術, 43(5), (1992), 印刷中.
- 20) K. Naoi, H. Ooike, M. Menda and N. Oyama: Electrochemistry of Disulfide Compounds (1): An Enhanced Redox Process of 2,5-Dimercapt-1,3,4-thiaziazole at Polyaniline Film Electrode. *J. Electrochem. Soc.*, submitted for publication.
- 21) K. Naoi, Y. Nagatomi and N. Oyama: QCM Analysis on Electrochemical Formation of Electroactive Polyaniline from Non-Aqueous Media. *Dennki Kagaku*, submitted.
- 22) 直井勝彦: クォーツマイクロバランス法を利用する超微量分析. 化学工業, 43(2), 17-23 (1992).
- 23) 直井勝彦: 電極界面におけるナノグラムの追跡-QCM法によるエネルギー貯蔵. 電気活性薄膜の物質移動評価. 化学と工業, 45(2), 218-223 (1992).
- 24) 直井勝彦: QCM法による有機および無機薄膜生成過程の研究. 表面技術, 43(5), 399-403 (1992).
- 25) 直井勝彦: 新しい概念のエネルギー貯蔵「重合・解重合反応を示すジスルフィド系化合物を用いた二次電池」. 電気化学 (1992), 印刷中.
- 26) K. Naoi, W. H. Smyrl and B. B. Owens: Cell Performance of Ultra-Thin Polymer Cathode Energy Storage Cells: 1. Anion Doping Polymers. *J. Electrochem. Soc.* (1992), in press.
- 27) K. Naoi, W. H. Smyrl and B. B. Owens: Cell Performance of Ultra-Thin Polymer Cathode Systems: 2. Cation Intercalating Composite Polymers. *J. Electrochem. Soc.* (1992), in press.
- 28) K. Naoi and W. H. Smyrl: Quartz Crystal Microbalance Analysis: Partial Cation Release during Oxidation of Conducting Polymers. *J. Electrochem. Soc.* (1992), in press.