

Application Note AN-EC-043

【技術資料】EQCM-Dとラマン分光によるPEDOT:PSS被膜解析

EQCM-D with 3T analytik and Metrohm Autolab

PEDOT:PSSは、エネルギー、センシング、照明、透明電極、ウェアラブル生体エレクトロニクスなど、さまざまな分野で利用されている産業的に重要なコーティングです[1]。このコーティングの特性は、対イオン、二次ドーピング、重合法などの要因に応じて、高度に調整することができます。

本アプリケーションノートでは、EQCM-D(散逸モニタリング機能付き水晶振動子マイクロバランス)、ラマン分光法、および電気化学測定を用いて、PEDOT:PSSコーティングの合成を調べる方法について説明します。周波数応答と散逸応答は複数の高調波にわたって同時に記録され、電気化学信号およびラマン信号とリアルタイムで関連付けられます。

はじめに

PEDOTは、最初に合成された当時、EDOTモノマーの溶液から容易に電解重合でき、高い導電率(最大200 S cm^{-1}、これまでに見られなかった値)を有するポリマーを形成できることから、画期的な材料の一つと考えられていました。PSSNaの存在下で重合プロセスを適応させることにより、導電性と安定性に優れたポリマーが得られ、膜厚に応じて透明または濃い青色を呈します。PEDOT:PSSは現在市販されており、その独自の特性について研究が続けられています。

サンプルと実験の詳細

使用したポテンショスタット/ガルバノスタットは、FRA32Mモジュールを搭載したMetrohm Autolab AUT204です。EQCM-Dシステムは3T analytik eSorptionProbe OSでした。このシステムでは、基本周波数とその他の複数のオーバートーン周波数の両方を測定できます。QCM-Dデータと電気化学データを関連付けるために使用したソフトウェアパッケージは、NOVA、qGraph、qGraph Viewerです。

パート1 – 電解重合

この実験の第1段階では、定電流堆積によりEQCMプローブ上にPEDOTコーティングを堆積させました。パラメータは**表1**に示しています。これらの条件下でEDOTはPEDOTに重合され、PSSは電荷を補償する対イオンPSS^-の形で取り込まれます。

表1. 本実験のパート1で使用したパラメータ。

項目	詳細
手法	クロノポテンショメトリー
手法パラメータ	80 µA、150秒
セル	3電極
作用電極	QCM Au結晶
対極	Pt
参照電極	Ag/AgCl
電解液	0.01 mol/L EDOT、 0.1 mol/L $PSSNa^*$

文献では、PEDOT:PSSについて、定電流堆積、定電位堆積、電位掃引堆積のいずれの間でも大きな形態学的差異は認められていません。そのため、使いやすさの点から定電流を選択しました[2]。 本研究では両方を試行しましたが、周波数信号や減衰信号に大きな差は見られませんでした。周波数信号と減衰信号は、qGraph Viewerソフトウェアでモデル化しました。

パート2 – コーティングの評価

この実験の第2段階では、ラマン分光法によってPEDOTの存在を確認し、ポリマーコーティングの静電容量を測定しました。コーティングを超純水で洗浄し、その後24時間乾燥させました。次に、コーティングしたプローブをDRP-RAMANCELL-Mに移し、セルに0.1 mol/L KClを満たしました。

ラマン分光測定は、i-Raman Plus 532Hシステムを用いて、レーザー出力100%、積算時間20秒、3回平均化の条件で行いました。コーティングの静電容量は、サイクリックボルタンメトリー(CV)とEIS(電気化学インピーダンス分光法)の2つの異なる手法で評価しました。これらの測定では、作用電極(WE)にEQCMプローブ、対極(CE)にPtワイヤー電極、参照電極(RE)にAg/AgClを使用しました。

サイクリックボルタンメトリーは、0~0.4 Vの非ファラデー領域において、0.1、0.05、0.02、0.005、0.001 V/sの各掃引速度で行いました。0.2 Vにおけるアノード電流とカソード電流を抽出し、次の式に従って掃引速度に対してプロットしました。得られたこのグラフの傾きが、電極の静電容量です。

$$i = EDLC\ \frac{dV}{dt}$$

ここで、iは電流、EDLCは電気二重層容量、dV/dtは掃引速度です。

静電容量を求める別の方法として、EISがあります。この方法では、開回路電位(OCP)において、周波数範囲10 kHz~0.1 Hz、振幅10 mVで測定することにより、静電容量を求めました。1000 Hzを超えるデータは、参照電極およびインダクタンスのアーティファクトが存在するため破棄しました。

残りのデータを、抵抗と定位相要素を含む単純な等価回路にフィッティングし、次の式から有効静電容量を算出しました。

$$C_{eff}\,(F) = Y_0^{\frac{1}{n}} \cdot \left(\frac{1}{R_s}\right)^{\frac{n-1}{n}}$$

ここで、Y_0 はCPE係数、nはCPE指数、R_sは直列抵抗です。

結果と考察

図1に、電位、周波数Δf、減衰ΔΓの各信号を時間の関数として示します。電流を印加すると、電位(紫色)は約0.85 Vまで急速に上昇します。この電位は、CVにおいてモノマーEDOTが短鎖オリゴマーへ酸化される電位に相当します[3]。電位はわずかに低下しますが定常状態に達しており、これはほとんどの定電流測定で見られる挙動と一致しています。同時に周波数信号は低下しており、作用電極上の質量が増加していることを示しています。実験の全期間を通じて、Δf = -11,000 Hzであり、これは単位面積あたりの質量変化約48,000 ng/cm^{2}に相当します。

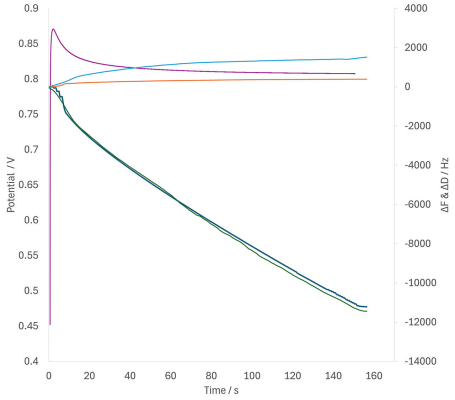


図 1. 堆積の過程で記録された電位(紫色)、周波数(濃い緑色 – 基本波、薄い緑色 – F3オーバートーン)、および減衰(オレンジ色 – 基本波、青色 – F3オーバートーン)の信号。

この信号応答には2つの領域が確認できます。1つ目は堆積開始後の最初の10~20秒で、この領域での反応は、モノマーの酸化と短鎖オリゴマーへの変換に関連している可能性が高いと考えられます[3]。ここでは、周波数の低下と減衰の上昇がより急速に起こります。2つ目の領域は、オリゴマーが重合し始めるある時点で認められ、それ以降は質量が一定の速度で増加し、堆積の残りの期間を通じて一定に保たれます。同時に、減衰の上昇は時間の経過とともに緩やかになります。

堆積した層の力学的特性の動的変化を調べるため、周波数に対する減衰の変化(ΔΓ / Δf比)を時間の関数として**図2**にプロットしました。ΔΓ / Δf比は、モノマーが短鎖オリゴマーへ酸化され始める時点で、約0.25の値まで急速に増加します。これは、オリゴマー層が粘弾性的な性質を持つことを示しています。その後まもなく、オリゴマーの重合と同時にΔΓ / Δf比は0.1未満の値まで急速に低下し、以降も低下し続けます。

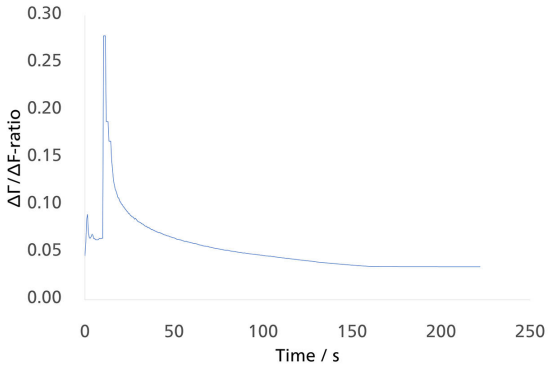


図 2. 基本周波数のΔΓ / Δf比の、実験期間中の推移。0.25の比まで急速に増加した後、急速かつ緩やかに低下していることは、重合の進行に伴って層が硬くなることを示しています。

減衰信号が周波数シフトの10%を超えることは、層が粘弾性特性を持つことを示す重要な指標です[4]。このような層では、層の厚さを正確に算出するために、粘弾性モデリングツール(qGraph Viewerにも搭載されています)が必要となります。
しかし、今回の場合、PEDOT:PSSの重合中に減衰は周波数シフトの10%を大きく下回る値まで低下します。これは、最終的なポリマー層が剛性であり、Sauerbrey式(ここに示します)が適用できることを示しています。

$$\Delta\phi = -C_f \cdot \Delta f$$

ここで、$C_f = 4.3\ ng \cdot cm^{-2} \cdot Hz^{-1}$はこのクリスタルの感度係数であり、$\Delta\phi = \Delta m / A_q$は面密度を表します。層の厚さは、$\Delta\phi$を材料の密度$\rho$で割ることで算出できます。
qGraph Viewerには、このための専用ツールがあります。層の厚さの計算には1.011 g cm^{-3}の密度を用いました。これは、市販のPEDOT:PSSの乾燥コーティングについてSigma-Aldrichが提供している密度です。qGraph Viewerソフトウェアは、Δf1とΔf3を用いて、層の総厚さをそれぞれ474~486 nmと推定しています。

実験の第2段階では、洗浄し、ラマンセルに取り付け、EQCMプローブをKClに浸漬した後、**図3**に示すラマンスペクトルを取得しました。
このラマンスペクトルは、電極表面にPEDOTが存在することを明確に裏付けており、特に1000 cm^{-1}より高い波数のバンドがこの確認に関連しています。最も強度の高いピークである~1430 cm^{-1}のピークは、このバンドの赤方偏移と青方偏移がポリマーの電子構造の変化とよく対応することから、従来よりポリマー膜のドーピングの指標として用いられてきました[5]。 各バンドのラマンシフトとその帰属の一覧を**表2**に示します。

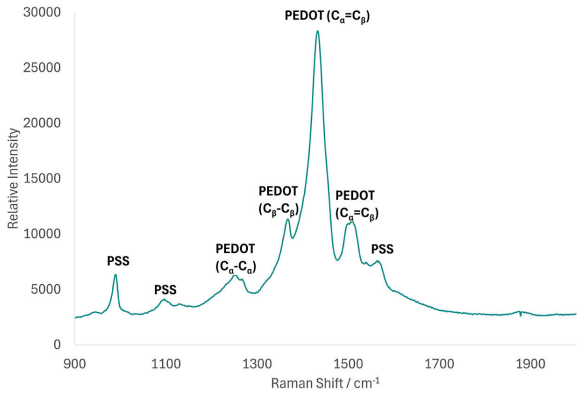


図 3. コーティングした電極のラマンスペクトル。PEDOT:PSSの存在を裏付けています。

表2. ラマンバンドの帰属とラマンシフト[5]。

帰属	波数 / cm^{-1}
PSS	990
PSS	1097
PEDOT (C_α-C_α)	1255
PEDOT (C_β-C_β)	1369
PEDOT (C_α=C_β)	1430
PEDOT (C_α=C_β)	1502
PSS	1568

コーティングした電極の静電容量も2つの手法で算出し、未コーティングの電極のものと比較しました。**図4**に、非ファラデー領域におけるCVを示します。このCVから、各掃引速度における0.2 Vでのアノード電流とカソード電流を抽出し、掃引速度に対してプロットしました。これらの直線の傾きから静電容量が直接得られ、いずれの場合も~700 µFでした。

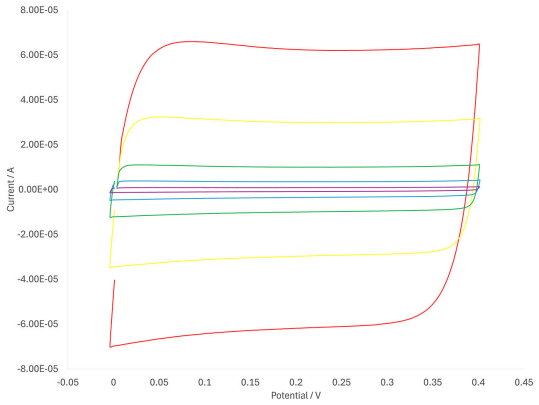


図 4. 非ファラデー領域における、コーティングした電極のさまざまな掃引速度でのCV。

コーティングした電極のナイキストプロットとボードプロットを**図5aおよび5b**に示します。これらのプロットはR-C直列(抵抗-コンデンサ)型の挙動を示しており、コーティングが損なわれていないことと整合しています。静電容量の非理想性をモデル化するために、実際には定位相要素を使用しました。有効静電容量は先に示した式を用いて抽出し、約710 µFと算出されました。これら2つの値が一致していることから、2つの手法の信頼性が裏付けられます。EIS法を用いて未コーティングの電極の静電容量も求めたところ、80 µFと算出されました。
電極へのコーティングにより静電容量がおよそ8倍近く増加したことは、このポリマーの擬似容量的な性質、および電極のコーティングに伴う有効電気化学表面積(粗さ)の全般的な増加と整合しています[1]。

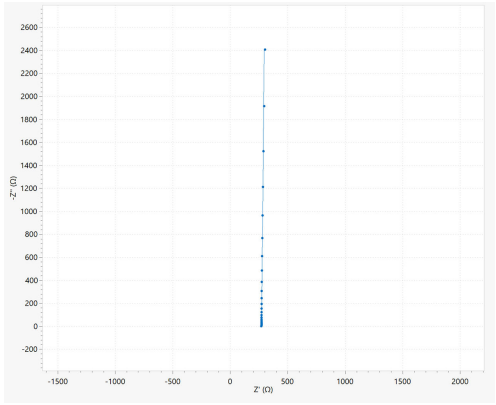


図 5a. コーティングした電極の、周波数範囲1000~0.1 Hzにおけるナイキストプロット。

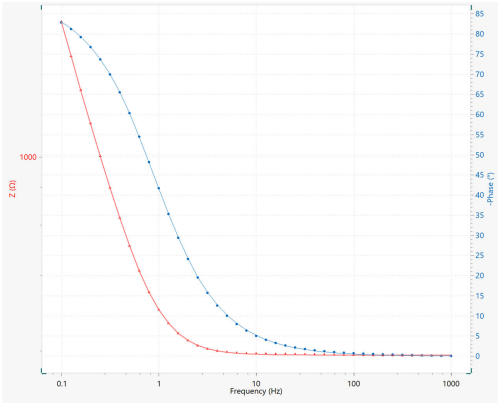


図 5b. コーティングした電極の、周波数範囲1000~0.1 Hzにおけるボードプロット。

まとめ

本アプリケーションノートでは、産業的に重要なポリマーコーティング(PEDOT:PSS)のEQCM-D分析のための、新しいプローブ型システムを紹介しました。EQCM-Dは、この種のコーティングの設計と最適化を支援するうえで非常に有効であることが示されており、このプローブ型システムでは、さらにラマンスペクトルをその場で取得することも可能です。したがって、このシステムは、この分野に取り組む研究者にとって強力な支援ツールとなります。

参考資料

1. Gueye, M. N.; Carella, A.; Faure-Vincent, J.; 他. PEDOT系材料の構造と輸送特性に関する理解の進展:批評的レビュー. *Progress in Materials Science* **2020**, *108*, 100616. DOI:10.1016/j.pmatsci.2019.100616
2. Boz, E. B.; Fritz, M.; Forner-Cuenca, A. 金属の電気化学的分離のための多孔質カーボン電極上の電解重合ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)コーティング. *Advanced Materials Interfaces* **2023**, *10* (9), 2202497. DOI:10.1002/admi.202202497
3. Pigani, L.; Heras, A.; Colina, Á.; 他. 水溶液中での3,4-エチレンジオキシチオフェンの電解重合. *Electrochemistry Communications* **2004**, *6* (11), 1192–1198. DOI:10.1016/j.elecom.2004.09.021
4. Easley, A. D.; Ma, T.; Eneh, C. I.; 他. ポリマー薄膜の散逸モニタリング付き水晶振動子マイクロバランスに関する実践ガイド. *Journal of Polymer Science* **2022**, *60* (7), 1090–1107. DOI:10.1002/pol.20210324
5. Culebras, M.; Gómez, C. M.; Cantarero, A. 化学還元により最適化した、異なる対イオンを有するPEDOTの熱電性能の向上. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (26), 10109–10115. DOI:10.1039/C4TA01012D

CONTACT

メトロームジャパン株式会社
143-0006 東京都大田区平和島6-1-1
null 東京流通センター アネックス9階
metrohm.jp@metrohm.jp

構成



Autolab PGSTAT204

The PGSTAT204 combines the small footprint with a modular design. The instrument includes a base potentiostat/galvanostat with a compliance voltage of 20 V and a maximum current of 400 mA or 10 A in combination with the BOOSTER10A. The potentiostat can be expanded at any time with one additional module, for example the FRA32M electrochemical impedance spectroscopy (EIS) module.The PGSTAT204 is an affordable instrument which can be located anywhere in the lab. Analog and digital inputs/outputs are available to control Autolab accessories and external devices are available. The PGSTAT204 includes a built-in analog integrator. In combination with the powerful NOVA software it can be used for most of the standard electrochemical techniques.



i-Raman Plus 532H

i-Raman® Plus 532H は、弊社の革新的かつインテリジェントなスペクトロメーターテクノロジーを備えた i-Raman 携帯型ラマンスペクトロメーターの受賞歴のあるシリーズの構成要素です。この携帯型ラマンスペクトロメーターは、高い量子効率、TE 冷却、ならびに高いダイナミックレンジを備えた CCD アレイ検出器を用い、積分時間でさえ最長 30分、低ノイズの傑出した性能を提供します。こうして、弱いラマン信号も測定することができます。

i-Raman Plus 532H は、65 cm^{-1} から 3400 cm^{-1} までの測定を可能にするコンフィグレーションを有する幅広いスペクトル範囲と高分解能のユニークな組み合わせを特徴としています。 システムの小さな底面、軽量構造、そして低消費電力により、どこでもラマン分析を研究レベルで実施することができます。i-Raman Plus には、サンプル採取を簡単にする光ファイバープローブが装備されており、キュベットホルダー、ビデオマイクロスコープ、プローブホルダー付き XYZ スライドテーブル、ならびに弊社独自の多変量解析ソフトウェア BWIQ®および同定ソフトウェア BWID®と共に使用することができます。i-Raman Plus により、品質分析および定量分析のための高精度のラマンソリューションを常に使用することができます。