



Application Note AN-SEC-004

エレクトロクロミック材料の分光電気化学分析

Study of the electrochemical behavior of polymeric films

真性導電性ポリマー (ICP) は、その優れた特性により大きな注目を集めています。これらには、優れた化学的、熱的、酸化的安定性、調整可能な電気的特性、触媒能力、光学および機械的特徴などが含まれます。ICP は、センサー、帯電防止コーティング、発光タイオート、トランジスタ、フレキシブルデバイス、および通過する光の量を調節する「スマート」ウィンドウなどのエレクトロクロミックデバイスの活性材料として、無数の用途に使用されていま

す。

PEDOT としても知られるポリ(3,4-エチレンシオキシチオフェン) は、市場で最も有望な ICP の 1 つです。その高い導電性、電気化学的安定性、触媒特性、ほとんどすべての一般的な溶媒に対する高い不溶性、および興味深いエレクトロクロミック特性 (例えば、トーフ状態では透明で、中性状態では着色) によるものです。この技術資料では、分光電気化学的手法により PEDOT 膜を評価します。

計測装置とソフトウェア

このラマン特性評価研究は、SPELEC RAMAN (785 nm レーザー) 装置 (図 1a)、レーザー波長に対応するラマンフローフ、およびスクリーンフリント電極 (SPE) 用のラマン分光電気化学セルを用いて行われました。

紫外可視分光電気化学測定は、SPELEC 分光電気化学測定装置 (図 1b)、このスペクトル範囲用の反射フローフ、および SPE 用の反射セルを用いて行いました。

a)



b)



図 1. (a) SPELEC RAMAN装置 (b) PEDOT フィルムの研究に使用される SPELEC 装置。

この研究では、PEDOT フィルムでコーティングされた金 SPE (220AT) が使用されました。このセットアップにより、ユーザーは電極表面にある PEDOT の挙動に関する明確で詳細かつ簡潔な情報を取得できます。SPELEC および SPELEC RAMAN 装置は DropView SPELEC ソフトウェアで制御され

ました。DropView SPELEC ソフトウェアは、分光電気化学情報を提供する専用ソフトウェアであり、収集されたデータの適切な処理と解析を実行するためのツールが含まれています。この研究に使用したすべてのハードウェアとソフトウェアを表 1 にまとめます。

表 1. ハードウェアとソフトウェアの概要

装置	製品名、番号
Raman Instrument	SPELECRAMAN
Raman probe	RAMANPROBE
Raman spectroelectrochemical cell for SPEs	RAMANCELL
UV-Vis Instrument	SPELEC
Reflection probe	RPROBE-VIS-UV
Reflection spectroelectrochemical cell for SPEs	REFLECELL
Gold SPE	220AT
Connection cable for SPEs	CAST
Software	DropView SPELEC

実験：PEDOTの特性評価

ラマン分光電気化学は、Au SPE上にコーティングされたPEDOTの異なる酸化状態(中性およびトーフ)のフィンカープリント特性評価に用いられました。0.1mol/L過塩素酸リチウム(LiClO_4)水溶液中での中

性状態(ノントーフ)のスペクトルは-0.40V(図2、青線)に、pトーフPEDOTのスペクトルは+0.50V(図2、赤線)に示します。

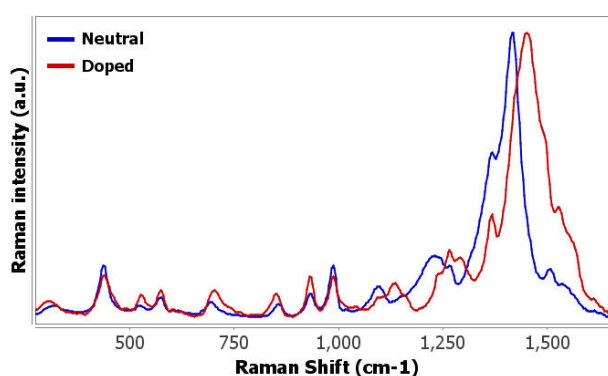


図 2. 中性 (青線) および pドープ (赤線) PEDOT のラマン スペクトル

各ラマンハントの振動モードの割り当てを表2に示します。特徴的な振動モードはポリマーの酸化状態に依存しており、特にラマンシフト領域(1100-1600 cm^{-1})に位置するものが顕著です。PEDOTのい

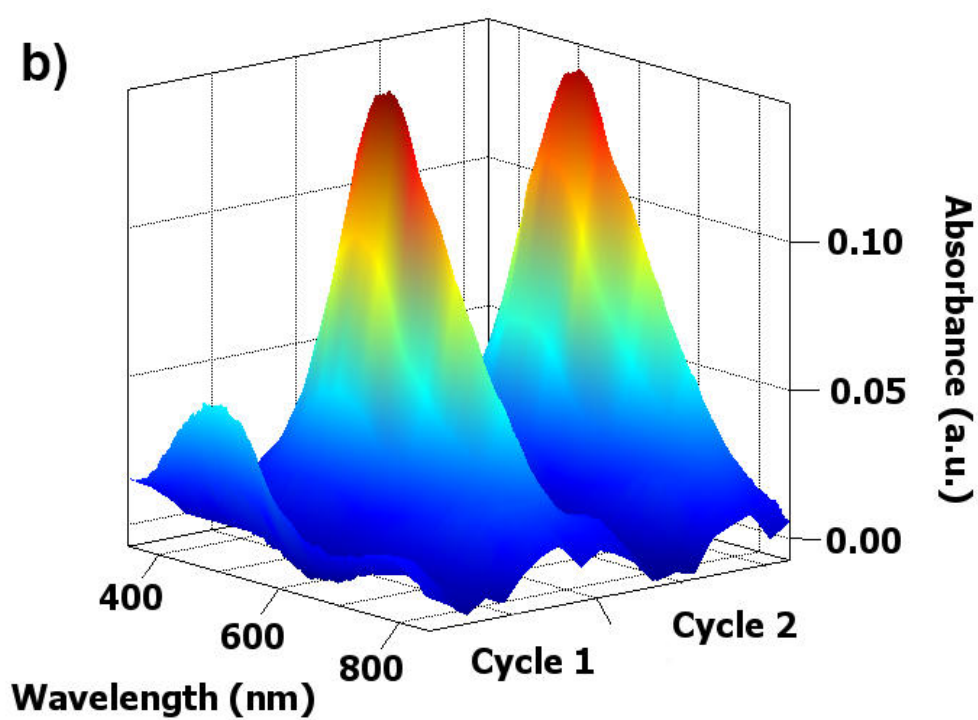
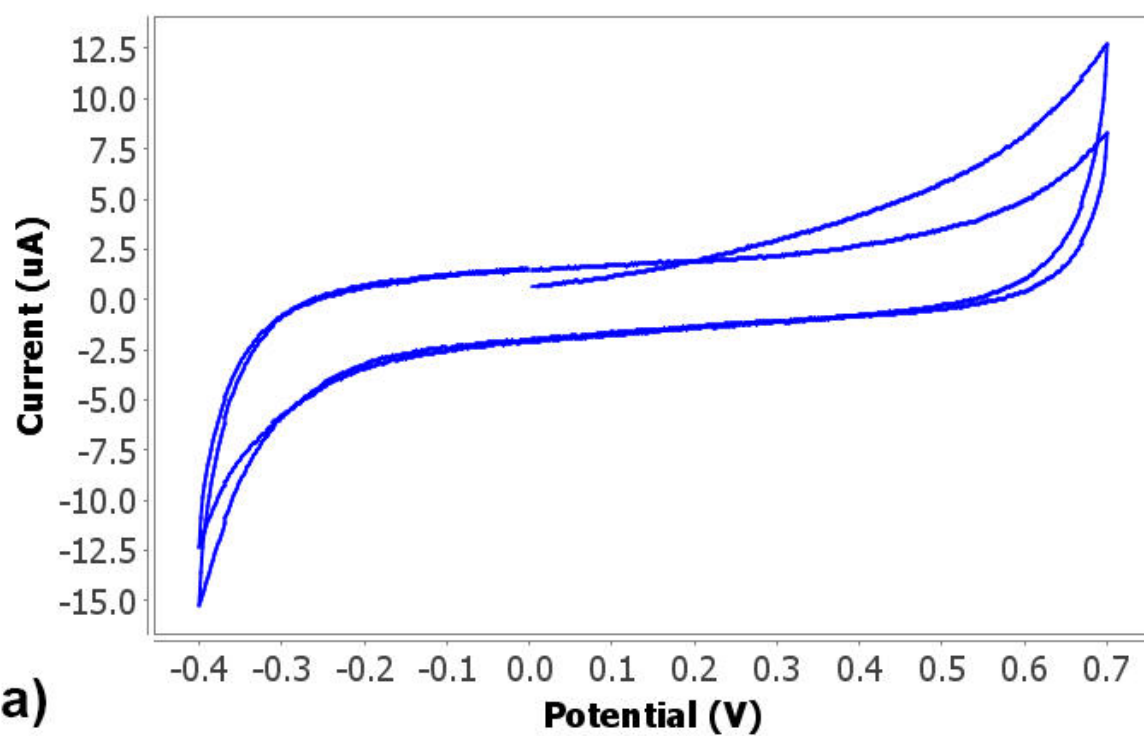
くつかのラマンハントは、トーフ状態でアッフシフトしています。 $\text{C}_\alpha\text{-C}_\alpha'$ 環間伸縮振動モードは、中性のPEDOTでは検出されませんが、トーフ状態では1293 cm^{-1} に観測されます。

表 2. 中性およびトーフされた PEDOT の振動帰属 [1-3].

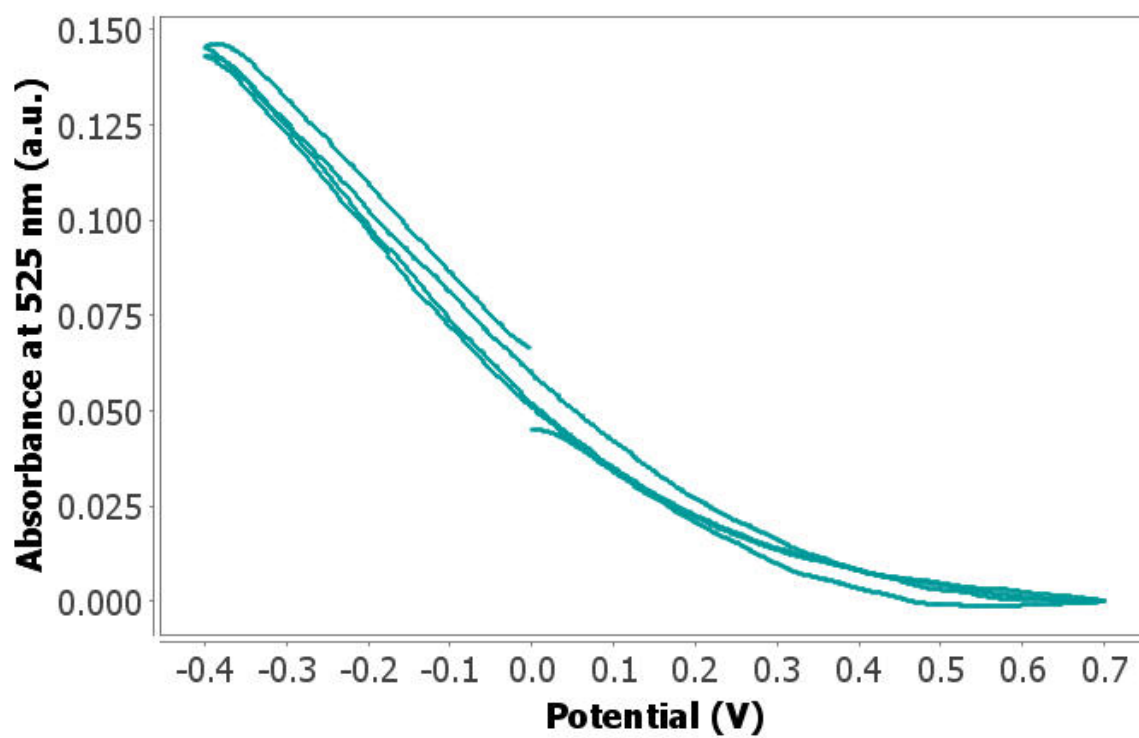
PEDOT ラマンハント (cm^{-1})		振動帰属
Neutral(中性)	Doped(トーフ)	
445	445	Oxyethylene ring deformation
580	580	Oxyethylene ring deformation
700	710	Symmetric $\text{C}_\alpha\text{-S-C}_\alpha'$ ring deformation
861	855	O-C-C deformation
992	992	Oxyethylene ring deformation
1101	1138	C-O-C deformation
1230	1234	$\text{C}_\alpha\text{-C}_\alpha'$ inter-ring stretching + $\text{C}_\beta\text{-H}$ bending
1266	1266	CH_2 twisting
-	1293	$\text{C}_\alpha\text{-C}_\alpha'$ inter-ring stretching
1372	1372	$\text{C}_\beta\text{-C}_\beta$ stretching
1422	1455	Symmetric $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ (-O) stretching
1510	1530	Asymmetric $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ stretching
1540	1560	Quinoid structure

UV-Vis分光電気化学によって得られる貴重な定性的情報によって、金電極上にあらかじめ堆積されたPEDOT膜の完全な特性評価が可能になりました。分光電気化学実験は、0.1 mol/L LiClO_4 水溶液中で、電位を0.00 Vから+0.70 Vまで、そして-0.40 Vまで、0.05 V/sで2サイクル走査しました。UV-Visスペクトルは反射型(積分時間300ms)で記録し、電気化学実験中に約300のスペクトルを収集しました。電

気化学的反応と分光学的反応の同期は、SPELEC装置によって完全になされます。サイクリックホルタンメトリー(図3a)では、PEDOTの酸化状態の変化に関連する顕著な電気化学的ヒークは見られませんでした。しかし、同時に記録されたスペクトル(図3b)には、525nmを中心とする紫外可視ハントかはっきりと観察されました。



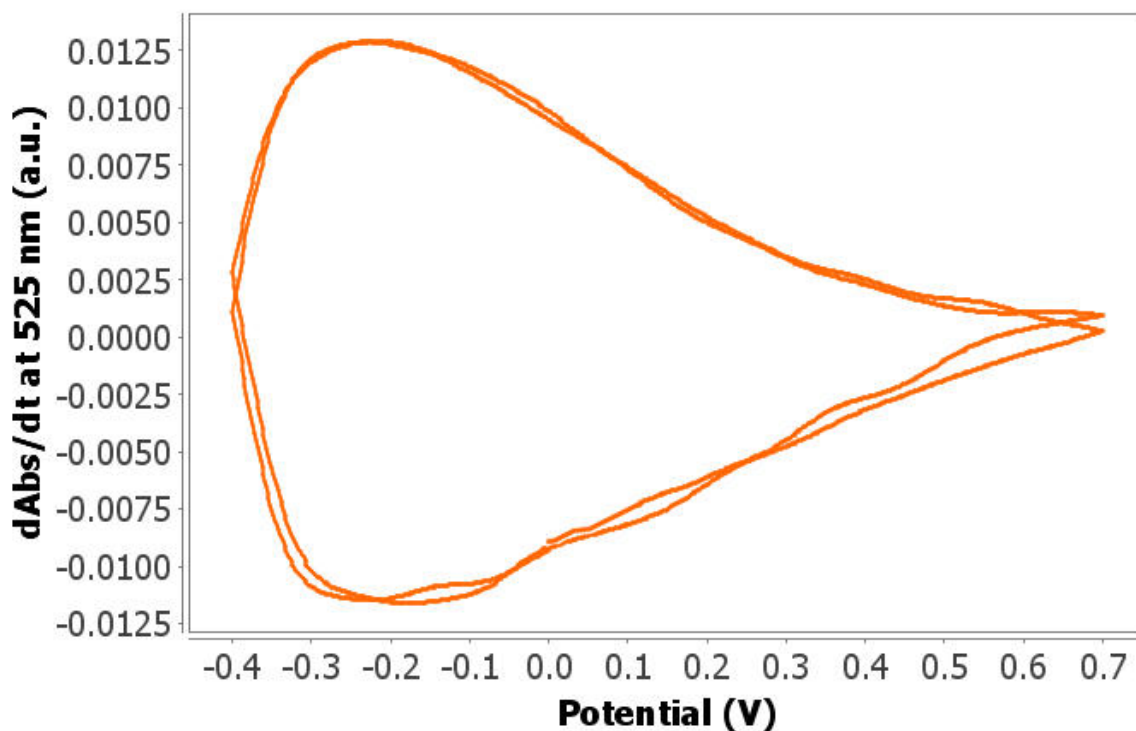
3. (a) (b) 0.1 mol/L 220AT SPE PEDOT UV-Vis 3D. 2, 0.05 V/s



4. 525 nm UV-Vis

PEDOT 5525 nm: derivative voltabsorptogram(-

:dAbs/dt vs.)5



5. 525 nm: derivative voltabsorptogram-dAbs/dt vs.

PEDOT PEDOT(()) PEDOT

1. Feng, Z.-Q.; Wu, J.; Cho, W.; et al. Highly Aligned Poly(3,4-Ethylene Dioxathiophene) (PEDOT) Nano- and Microscale Fibers and Tubes. *Polymer* **2013**, *54* (2), 702–708. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.10.057>.
2. Garreau, S.; Louarn, G.; Froyer, G.; et al. Spectroelectrochemical Studies of the C₁₄-Alkyl Derivative of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) (PEDT). *Electrochimica Acta* **2001**, *46* (8), 1207–1214. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00693-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00693-9).
3. Tran-Van, F.; Garreau, S.; Louarn, G.; et al. Fully Undoped and Soluble Oligo(3,4-Ethylenedioxythiophene)s: Spectroscopic Study and Electrochemical Characterization. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11* (5), 1378–1382. <https://doi.org/10.1039/b100033k>.

AN-SEC-001 Spectroelectrochemistry: an autovalidated analytical technique – Confirm results via two different routes in a single experiment.

AN-SEC-002 Gathering information from spectroelectrochemical experiments – Calculation of

electrochemical parameters from data

AN-RA-004 UV-Vis spectroelectrochemical monitoring of 4-nitrophenol degradation.

AN-RA-005 Characterization of single-walled carbon nanotubes by Raman spectroelectrochemistry.

CONTACT

143-0006 6-1-1
null 9

metrohm.jp@metrohm.jp