



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、発光ダイオード、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-エチレンジオキシチオフェン) 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、ドーブ状態では透明で、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プローブ、およびスクリーンプリント電極 (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プローブ、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(中性およびドーブ)のフィンガ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(ノンドープ)のスペクトルは-0.40V(図2、青線)に、pドーブPEDOTのスペクトルは+0.50V(図2、赤線)に示します。

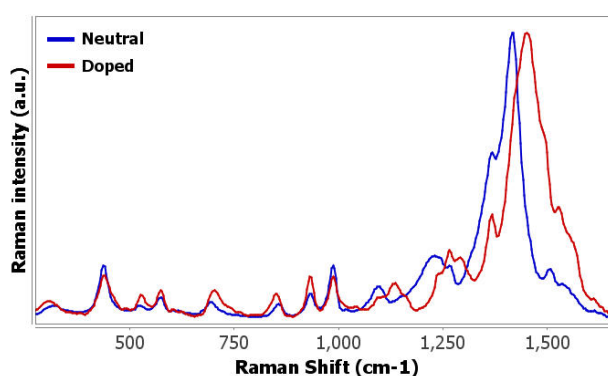


図 2. 中性 (青線) および pドーブ (赤線) PEDOT のラマン スペクトル

各ラマンバンド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

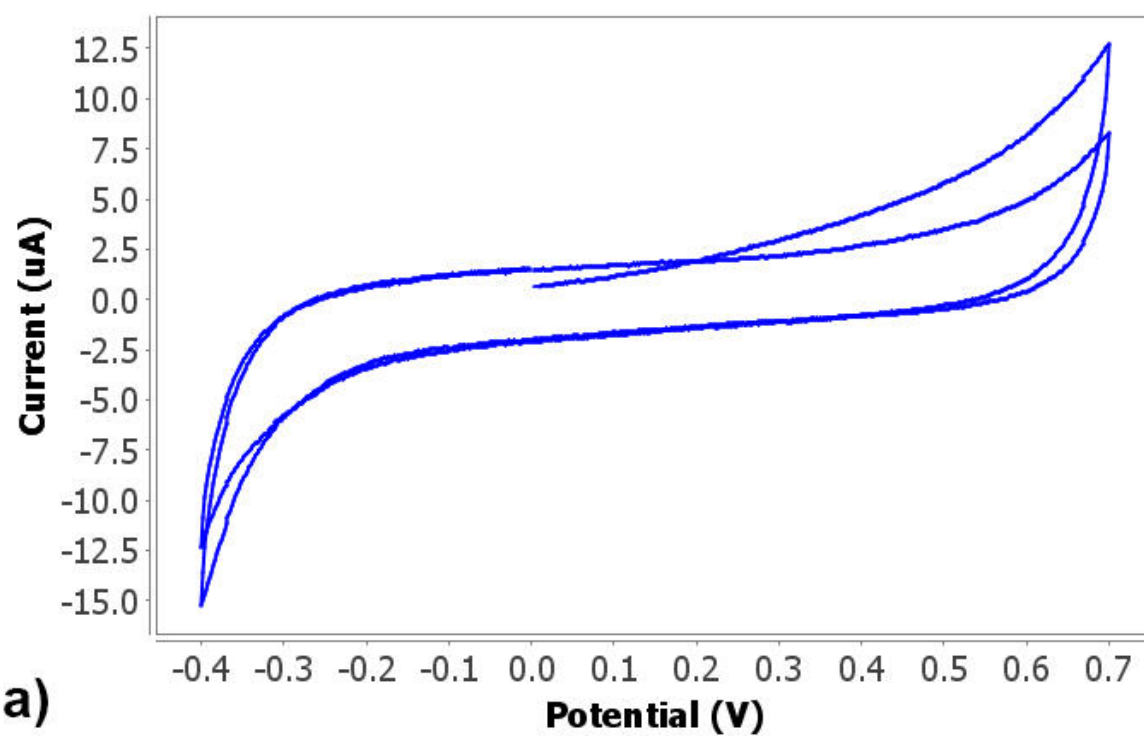
くつかのラマンバンドは、ドーピング状態でアップシフトしています。 $\text{C}_\alpha\text{-C}_\alpha'$ 環間伸縮振動モードは、中性のPEDOTでは検出されませんが、ドーピング状態では1293 cm^{-1} に観測されます。

表 2. 中性およびドーピングされた PEDOT の振動帰属 [1-3].

PEDOT ラマンバンド (cm^{-1})		振動帰属
Neutral(中性)	Doped(ドーピング)	
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。サイクリックボルタンメトリー(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ピ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バンドがはっきりと観察されました。



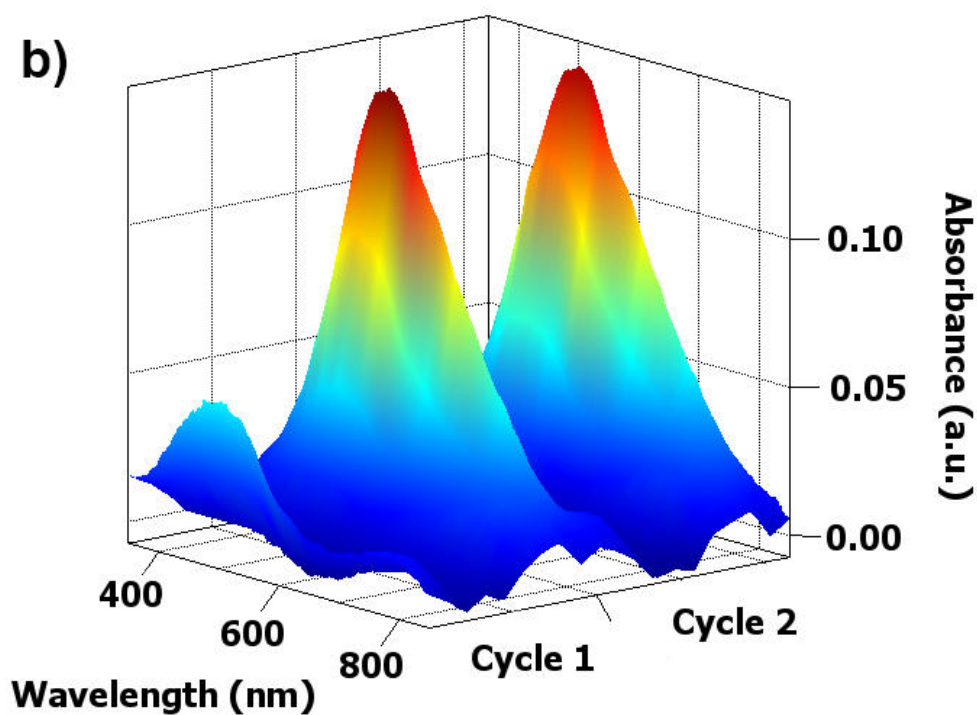


図 3. (a) サイクリック ボルタモグラム (b) 0.1 mol/L 過塩素酸リチウム中で 220AT SPE にコーティングした PEDOT から得られた UV-Vis スペクトルの 3D プロット. 2 サイクル, 0.05 V/s

電位の変化に伴う波長 525 nm の吸光度の変化を図 4 に示します。当初、吸光度は 0.00 V から +0.70 V まで減少しました。折り返しのスキャンでは、吸光度は -0.40 V まで増加してから、0.00 V までは減少して、実験開始時と同様の値に達しました。2回目

のスキャンでは、分光シグナルは同じ分光電気化学的挙動を示しました。0.40Vでの波長525nmの吸光度は、どちらのサイクルでも同じ値を示し、このフィルムが少なくとも2サイクルは安定であることを示しています。

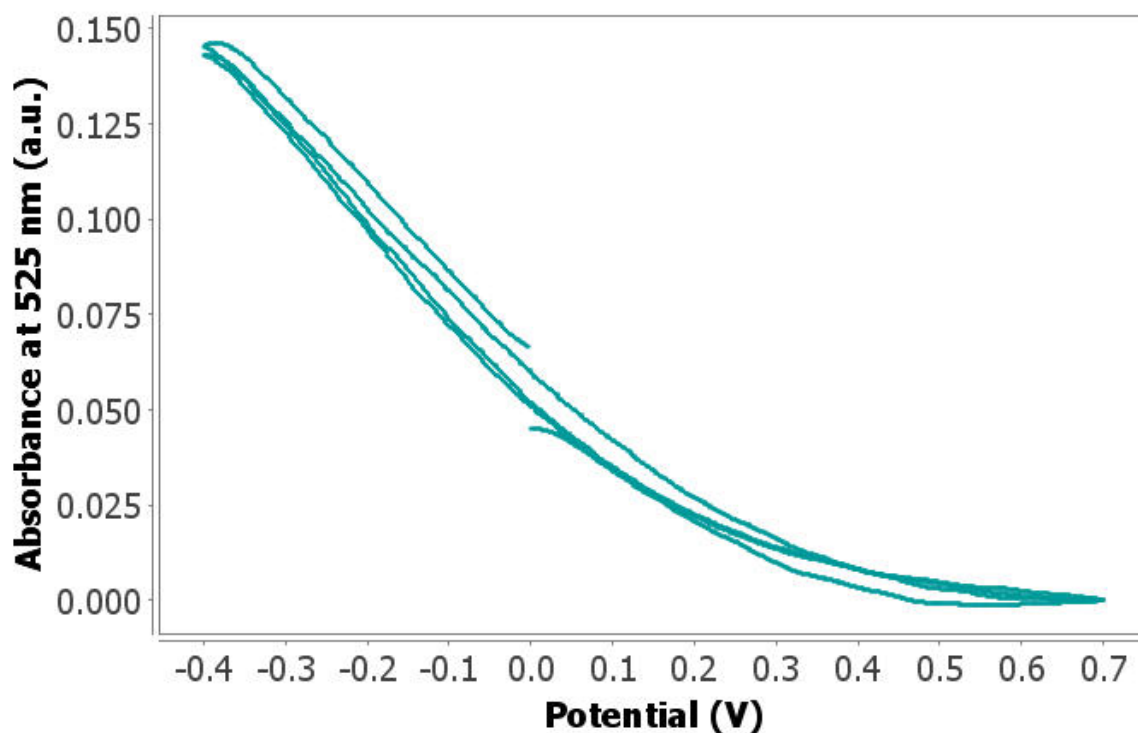


図 4. 電位の変化による 525 nm の UV-Vis バンドの変化

この吸光度バンドの電位による変化は、PEDOTのエレクトロクロミック特性と一致しており、正の電位ではドーピング状態で無色であるのに対し、負の電位では中性状態で着色いたします。図5は、波長525 nmにおける微分ボルタアブゾプトグラム：derivative voltabsorptogram(吸光度-電位曲線

:dAbs/dt vs. 電位)です。この微分曲線は、同時に流れる電流のファラデー成分にのみ関係しています。図5で観察できるように、この微分曲線は、その可逆的な挙動を通じて、ポリマーのドーピングの有無の違いを示しています。

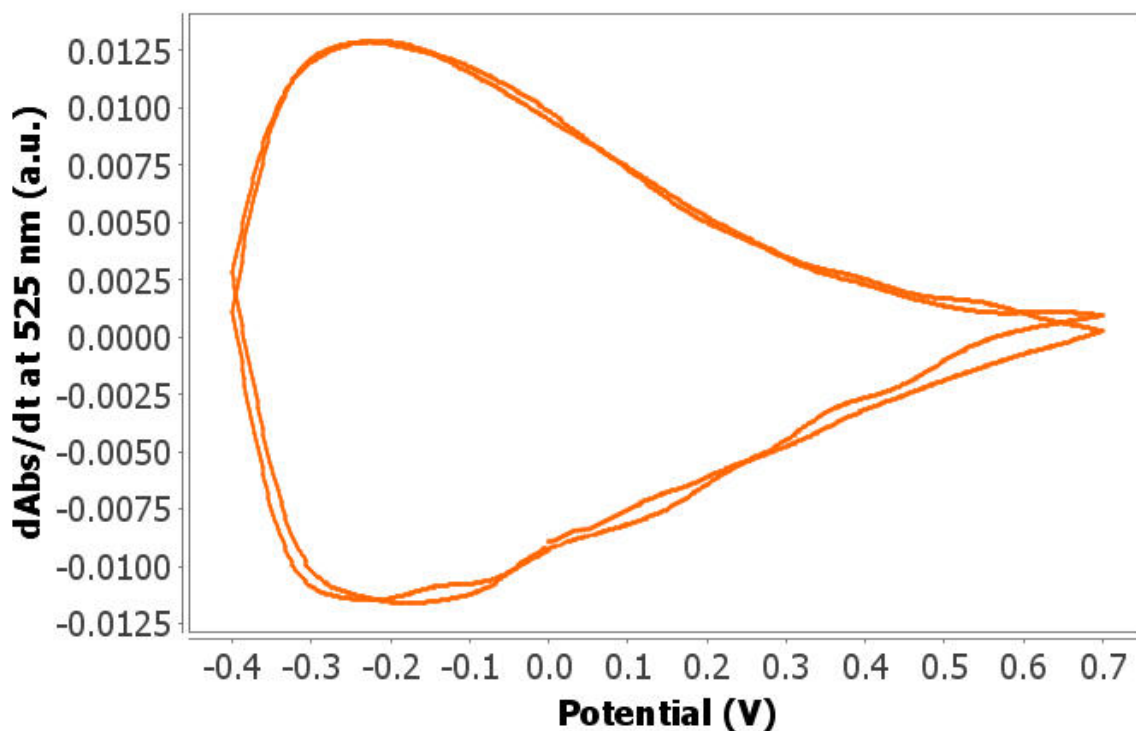


図 5. 525 nmでの微分ボルタアブゾプトグラム: derivative voltabsorptogram (吸光度-電位曲線: dAbs/dt vs. 電位)

PEDOT PEDOT() PEDOT

1. Feng, Z.-Q.; Wu, J.; Cho, W.; et al. Highly Aligned Poly(3,4-Ethylene Dioxythiophene) (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.

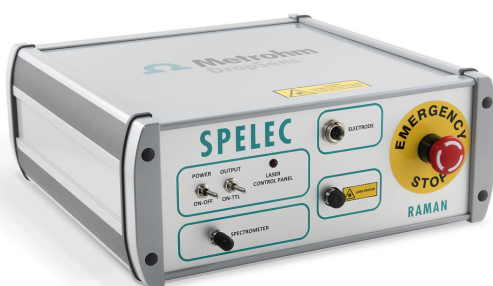
AN-RA-005 Characterization of single-walled carbon nanotubes by Raman spectroelectrochemistry.

CONTACT

143-0006 6-1-1
null 9

metrohm.jp@metrohm.jp

装置構成



Spectroelectrochemical Raman instrument (785 nm laser)

SPELECRAMAN is an instrument for performing spectroelectrochemical Raman measurements. It combines in only one box a laser class 3B (785 nm $\pm$ 0.5), a bipotentiostat/galvanostat and a spectrometer (wavelength range 787 – 1027 nm and Raman shift 35 - 3000 cm⁻¹) and includes a dedicated spectroelectrochemical software that allows optical and electrochemical experiments synchronization.



Raman Probe

Reflection probe designed to be used with a single excitation 785 nm wavelength (up to 500 mW). Suitable to work with DropSens Raman Cell for Screen-Printed Electrodes or with any conventional Raman set-up.



Raman Cell for Screen-Printed Electrodes

Black teflon reflection cell for performing Raman Spectroelectrochemistry with screen-printed electrodes in combination with ref. RAMANPROBE.



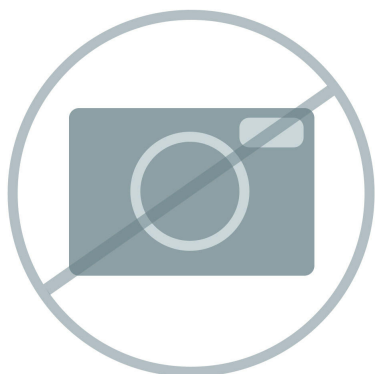
SPELEC UV-VIS Instrument (200-900 nm)

SPELEC is an instrument for performing spectroelectrochemical measurements. It combines in only one box a Lightsource, a Bipotentiostat/Galvanostat and a Spectrometer (UV-VIS wavelength range: 200-900 nm) and includes a dedicated spectroelectrochemical software that allows optical and electrochemical experiments synchronization.



Reflection Cell for Screen-Printed Electrodes

Cell in Teflon suitable to perform reflection experiments with standard format Screen-Printed Electrodes with the electrochemical cell in the middle of the strip. Closing system with powerful magnets.



Reflection probe VIS-UV

Reflection probe VIS-UV designed to perform reflection experiments suitable to work with our Reflection Cell for our Screen-printed electrodes or with any conventional cell.



Stat Cable connector for Screen-Printed Electrodes

Connects any DropSens equipment with DropSens Screen-Printed Electrodes



Screen-Printed Gold Electrode (Aux.:Au; Ref.:Ag) / Ink AT

Screen-Printed Gold Electrode (Aux.:Au; Ref.:Ag) / Ink AT. Suitable for working with microvolumes, for decentralized assays or to develop specific sensors.