



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、フレキシブルディスプレイ、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ィスプレイの活性材料として、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pドーピング)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<sub>4</sub>)水溶液中にての中

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

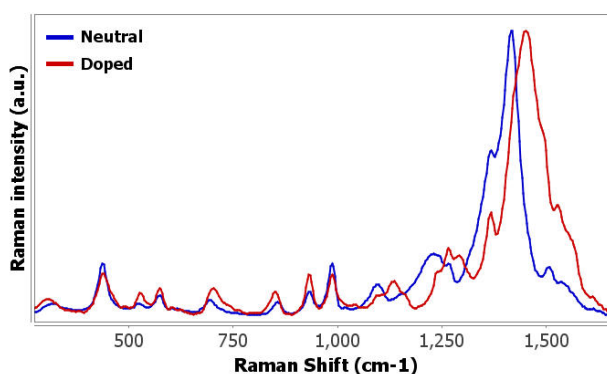


図 2. 中性 (青線) および pドーピング (赤線) PEDOT のラマン スペクトル

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 $\text{cm}^{-1}$ )に位置するものが顕著です。PEDOTのい

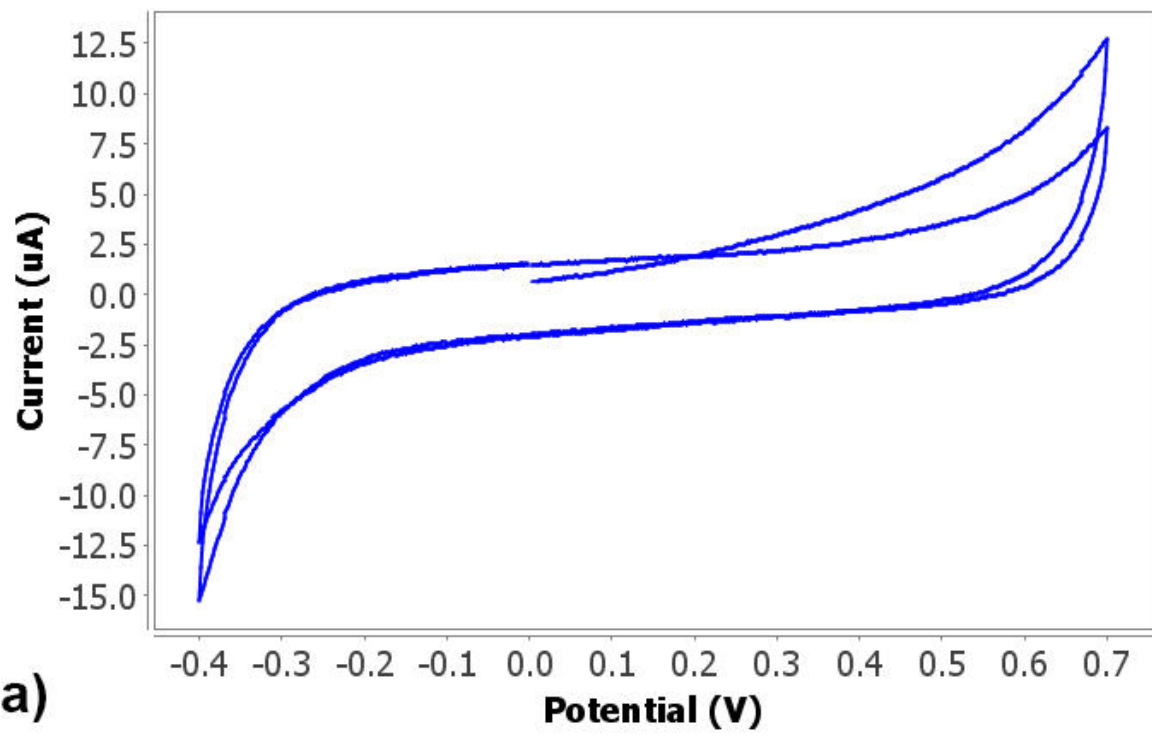
くつかのラマンハントは、トーフ状態でアッパシフトしています。 $\text{C}_\alpha\text{-C}_\alpha'$ 環間伸縮振動モードは、中性のPEDOTでは検出されませんが、トーフ状態では1293 $\text{cm}^{-1}$ に観測されます。

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 ( $\text{cm}^{-1}$ ) |            | 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       | $\text{CH}_2$ 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  $\text{LiClO}_4$ 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。



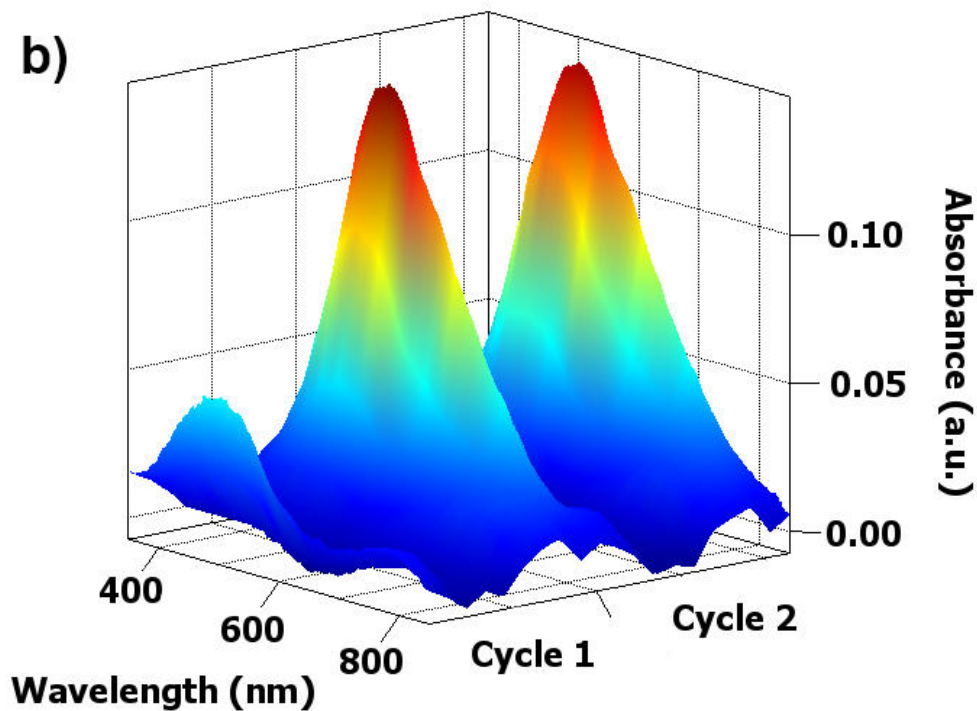


図 3. (a) サイクリック ボルタモグラム (b) 0.1 mol/L 過塩素酸リチウム中で 220AT SPE にコーティングした PEDOT から得られた UV-Vis スペクトルの 3D プロット. 2 サイクル, 0.05 V/s

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。

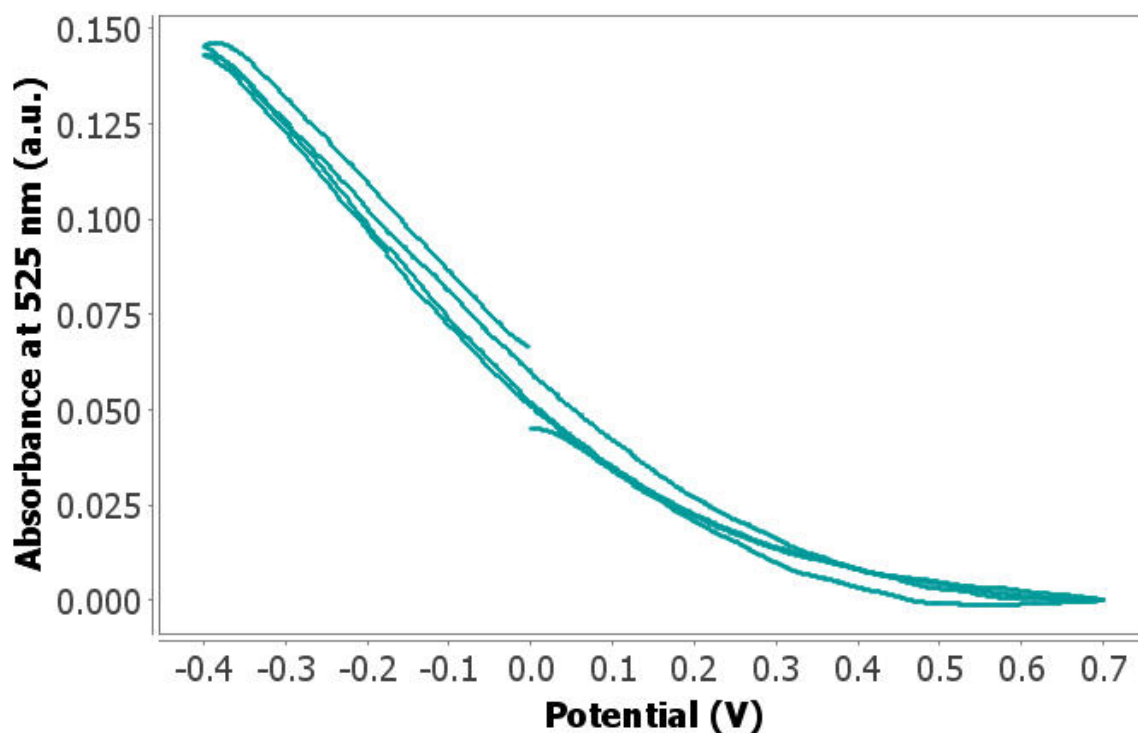


図 4. 電位の変化による 525 nm の UV-Vis バンドの変化

この吸光度バンドの電位による変化は、PEDOTの電クロミック特性と一致しており、正の電位ではトーフ状態て無色であるのに対し、負の電位では中性状態て着色いたします。図5は、波長525 nmにおける微分ホルタアソフトグラム：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して、ホリマーのトーフの有り無の違いを示しています。



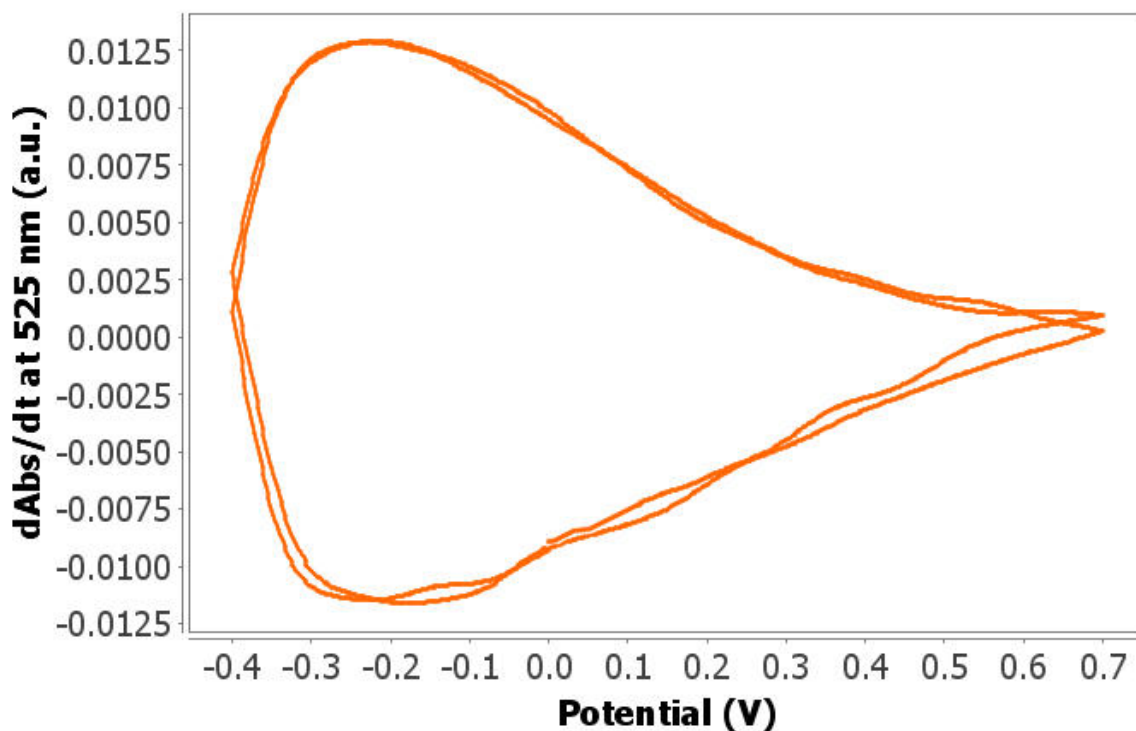


図 5. 525 nmでの微分ボルタアブゾプトグラム: derivative voltabsorptogram (吸光度-電位曲線: dAbs/dt vs. 電位)

## 結論

スペクトロエレクトロケミストリーは、エレクトロクロミック材料、例えばPEDOTホリマーの特性評価に卓越した結果をもたらすマルチレスホンス技術です。ラマン分光電気化学では、ラマンハントの位置が酸化状態に依存するため、サンプルの中性状態とトーフ状態の識別を可能にするフィンカープリントを得ることかてきます。更に、紫外可視分光電気化学法では、可視領域に吸収帯が存在するため、

PEDOTの電気化学的特性をスペクトルでモニタリングすることかてきます。吸光度は、正の電位(トーフ状態)では減少し、負の電位(中性状態)では増加します。電位によるPEDOTコーティングの安定性を分析し、その光学特性を完全に理解することは、新しい材料や製品の開発において極めて重要なこととなります。

## 参考文献

1. Feng, Z.-Q.; Wu, J.; Cho, W.; et al. Highly Aligned Poly(3,4-Ethylene Dioxothiophene) (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 C<sub>14</sub>-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>.

## 関連技術資料

[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

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](mailto:metrohm.jp@metrohm.jp)

## 装置構成



### 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.



### 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  $\text{cm}^{-1}$ ) and includes a dedicated spectroelectrochemical software that allows optical and electrochemical experiments synchronization.