— 論 文 —

(日本化学会誌, 1985, (7), p.1331~1336)

© 1985 The Chemical Society of Japan

ポリピロール電解重合膜の陰イオンドーピング・
脱ドーピング過程

(1984 年 10 月 18 日 受理)

谷ツ田雄司・酒井浩志・逢坂哲彌*

電解酸化重合により作成したポリピロール膜への陰イオンドーピング過程の研究を行なった。まず電解酸化重合過程でのポリピロール膜作成に関しては、定電位パルスで行なうことにより安定した膜の生成が可能であった。ポリピロール膜への陰イオンドーピング過程は、 BF_4^- イオンよりも ClO_4^- イオンの方がドーパントとして有利であることが予想された。またこの系に FFT インピーダンス法を適用した結果、膜の界面インピーダンスは、ポリアセチレン電極と同様な Randles 型回路で説明が可能であり、その回路中の抵抗成分によって追跡できたが、ポリピロール電極では膜へのドーパント拡散が律速になりやすい傾向が得られた。さらに簡単なリチウム-ポリピロール電池の充放電試験も行なった。

1 緒 言

ポリピロール膜は、ピロールを含む溶液から電解酸化重合により容易に電極表面に成膜することが可能であり、かつ膜自身も安定性が高いため、近年、新しい有機薄膜材料として注目されている^{1)~10)}。 π 共役系を有する導電性高分子として、まずポリアセチレン膜¹¹⁾が電解過程によりイオンのドーピング・脱ドーピングが容易に行なえることが見いだされ、高密度プラスチック電池材料としての可能性が検討されている^{12)~15)}。ポリピロールは、ポリ

アセチレンにくらべて、耐酸化性に優れるため、同様な電池材料としての応用が検討されているが、電解酸化重合法では、薄膜としての成膜性に優れているので、その点に注目して、光半導体電極の溶解抑制¹⁶⁾¹⁷⁾、選択性電極¹⁸⁾、イオンゲート膜¹⁹⁾²⁰⁾、触媒修飾電極²¹⁾²²⁾など多くの側面からの可能性が研究されている。

本論文では、ピロールの電解酸化重合過程およびポリピロール膜への陰イオンドーピング・脱ドーピング過程に関して基礎的な解析を FFT インピーダンス法²³⁾を利用して行ない、さらに簡単なリチウム-ポリピロール電池を組んで、その充放電特性を求め高密度電池材料のカソード極としての可能性を検討した。

2 実 験

2.1 電解用セル

重合に用いた溶液は、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ピロール、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

早稲田大学理工学部応用化学科, 160 東京都新宿区大久保

- 1) A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 635.
- 2) K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, J. F. Rabolt, G. B. Street, *ibid.*, **1979**, 854.
- 3) A. F. Diaz, J. I. Castillo, *ibid.*, **1980**, 397.
- 4) K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. M. Grant, G. B. Street, G. P. Gardini, J. F. Kwak, *Synth. Met.*, **1**, 329(1980).
- 5) A. F. Diaz, J. M. V. Vallejo, A. M. Duran, *IBM J. Res. Dev.*, **25**, 426(1981).
- 6) A. F. Diaz, W.-Y. Lee, J. A. Logan, D. C. Green, *J. Electroanal. Chem.*, **108**, 377(1980).
- 7) A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan, W.-Y. Lee, *ibid.*, **129**, 115(1981).
- 8) A. F. Diaz, A. Martinez, K. K. Kanazawa, M. Salmon, *ibid.*, **130**, 181(1981).
- 9) R. A. Bull, F.-R. F. Fan, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1009(1982).
- 10) J. Prejza, I. Lundström, T. Skotheim, *ibid.*, **129**, 1685(1982).
- 11) H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, *Polym. J.*, **2**, 231(1971).
- 12) C. K. Chiang, S. C. Gau, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Pauk, A. G. Macdiarmid, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 18(1978).

- 13) P. J. Nigrey, A. G. Macdiarmid, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 594.
- 14) D. MacInnes, Jr., M. A. Druy, P. J. Nigrey, D. P. Nairus, A. G. Macdiarmid, A. J. Heeger, *ibid.*, **1981**, 317.
- 15) T. Osaka, T. Kitai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 759(1984).
- 16) T. Skotheim, L.-G. Peterson, O. Inganas, I. Lundström, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1737(1982).
- 17) H. Yoneyama, Y. Murano, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, **108**, 87(1980).
- 18) A. S. N. Murthy, K. S. Reddy, *Electrochim. Acta.*, **28**, 473(1983).
- 19) P. Burgmayer, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6139(1982).
- 20) P. Burgmayer, R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, **147**, 339(1983).
- 21) K. Okabayashi, O. Ikeada, H. Tamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 684(1983).
- 22) T. Osaka, M. Nishikawa, S. Nakamura, *Denki Kagaku*, **52**, 370(1984).
- 23) T. Osaka, K. Naoi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 36(1982).

過塩素酸リチウムを含む炭酸プロピレン (以下 PC と略記する) 溶液および $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ テトラフルオロホウ酸リチウムを使用し、溶液、電解質の精製は、常法にしたがった²⁴⁾。ベース電極に白金、対極には白金線、参照極には Li/Li^+ を用いた。重合は、すべて 4.4 V (vs. Li/Li^+) の定電位酸化パルス重合法により膜厚をクーロン数で制御して作成した。さきに述べたようにして作成したポリピロール膜への陰イオンドーピング・脱ドーピングの測定では電解液として $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 過塩素酸リチウム/PC、あるいは $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ テトラフルオロホウ酸リチウム/PC を用いた。測定前、設定電位 2.5 V (vs. Li/Li^+) で最低 6 時間は脱ドープ処理を行なった。

2.2 リチウム-ポリピロール電池

リチウム-ポリピロール電池は、ポリピロール極を正極とし、リチウム負極は、ニッケルエキスパンドメタルにリチウムシートを巻き付け圧着した。電解液には、 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 過塩素酸リチウム/PC を用いた。なお上記のセル、電池は、ドライボックス (アルゴン雰囲気下) 内で準備し、アルゴン雰囲気内で密閉して、室温で測定を行なった。

2.3 電気化学測定

重合過程では、電位規制法による電流-電位曲線の測定、定電位酸化重合時の電流-時間曲線の測定を行なった。ポリピロール膜への陰イオンドーピング・脱ドーピング過程では、サイクリックボルタンモグラムの測定、FFT インピーダンス法 (測定周波数帯域 $0.001 \sim 2.5 \text{ kHz}$) による膜界面のインピーダンス測定を行なった。リチウム-ポリピロール電池については、充電は定電位、放電は定電流で行ない、その充放電特性およびそのときのインピーダンス変化を解析した。

2.4 電極表面観察

ポリピロール膜の表面は、重合電位を変えて作成した $900 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ 膜を、アルゴン雰囲気下で乾燥したのち、走査型電子顕微鏡により観察した。

3 結果と考察

3.1 電解酸化重合過程

ピロールの電解酸化重合に対する電流-電位曲線を図 1 a) に示した。電位上昇とともに電流値は徐々に増加し、 3.7 V 付近を過ぎると重合による急激な電流上昇がみられ、白金上に黒色のポリピロール膜が生成された。この電解酸化重合は、基本的には、(1) 式にしたがって起こるが¹⁷⁾、重合条件により膜物性のこと

なった様々の合成膜が得られる。ここでは、リチウム電池材料として使用するので重合溶液中の電解質の陽イオンとして Li^+ を適用した。また図 1 a) を参考に電解重合が十分に行なわれる電位範囲の 4.4 V を選び、定電位で重合を行なった。とくに電池を組む目的で $900 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ 程度の厚いポリピロール膜を用いる場合は、定電位重合は、 $100 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ 通電する 4.4 V 定電位パルスにより行なったが、そのさいの代表的な重合電流-時間曲線を図 1 b) に示した。膜厚を厚くするために、長時間定電位で得た

Fig. 1 (a) Current-potential curve for electrolytic oxidation polymerization of $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pyrrole in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ LiClO_4/PC at 1 mV/s . (b) Current-time curve for 4.4 V potentiostatic pulse electrolysis of thick polypyrrole polymerization

膜は基板への密着性が不良となりやすかった。したがって、電池試験の場合のポリピロール膜は、図 1 b) に示すようなパルス定電位電解の適用を行なった。この場合、基板との密着性が良好な比較的厚いポリピロール膜が容易に得られた。

3.2 ポリピロール膜への陰イオンドーピング・脱ドーピング過程

図 2 は、 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 過塩素酸リチウム/PC, $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ テトラフルオロホウ酸リチウム/PC 中でのポリピロール電極のサイクリックボルタンモグラムである。ここでは、ドーピング・脱ドーピング電位を明確に確認するため $96 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ の薄膜で実験を行なった。アノード電流は、ポリピロールへの陰イオンドーピングを、カソード電流は脱ドーピングを示している。アノード電流の立ち上がりは、両者ともほぼ 2.7 V 付近で、立ち上がり方は ClO_4^- ドーピングの方が急激である。一方カソード電流は、 ClO_4^- 脱ドーピングで 3.2 V , BF_4^- 脱ドーピングで 3.0 V でピーク値を示している。したがって、 ClO_4^- の方がドーピング・脱ドーピングが容易に起こりやすく、ドーピング・脱ドーピング電位からのみ判断すると、陰イオンとして ClO_4^- をドーピングの方が電池を構成するさいは有利であると考えられる。

図 3 は、 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 過塩素酸リチウム/PC 中の重合通電量 $900 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ ポリピロール電極を用いた場合の陰イオンドーピングプロセスに対するインピーダンス挙動である。 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 電位走査しながら目的電位にたつと FFT 法によりインピーダンス値をサンプリングしている。ポリアセチレン電極¹⁵⁾ですでに

24) Y. Matsuda, *Denki Kagaku*, **48**, 665(1980).

Fig. 2 Cyclic voltammograms of polypyrrole-coated electrode ($96 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ charged film) at anion doping-undoping process in various solutions at 50 mV/s

—: $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ LiClO}_4/\text{PC}$
 ---: $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ LiBF}_4/\text{PC}$

Fig. 3 Impedance representations for anion-doping process of polypyrrole-coated electrode ($900 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ charged film) in $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ LiClO}_4/\text{PC}$

等価回路モデルを示したが、溶液抵抗 R_s 、容量成分 C_p 、また電極反応に起因する抵抗成分 R_r と拡散を考慮した Warburg インピーダンス Z_w を含む Randles 型回路 (図 3 挿入回路参照) によりこのポリピロール電極も解析することができる。脱ドーピングに対応するインピーダンス軌跡も同じように得られた。ポリアセチレン電極の場合にドーピング・脱ドーピング過程を R_r 成分の変化から追跡できることを示したが¹⁵⁾、ポリピロール電極も同様な扱いができる。ただし、この場合は図 3 から明らかなように拡散項の影響が大きい。

図 4 a) は、図 3 に対応する ClO_4^- イオンのドーピング・脱ドーピング過程のインピーダンス値の抵抗成分 R_r の電位依存性を示したものである。アノード走査すなわちポリピロールへの陰イオンドーピングの進行とともに R_r は減少している。この R_r 値は、ポリアセチレンの場合と比較すると、初期のドーピング前

Fig. 4 Potential dependence of impedance components, R_r , C_p , and Z_w , for ClO_4^- anion doping-undoping as shown in Fig. 3

の値は、ポリアセチレンより小さいが、ドーピングによる飽和値 R_r は、ポリピロールの方が $360 \Omega\cdot\text{cm}^2$ と大きい。これは、ポリピロールは、電解重合により作成しているため、ドーピング前に前処理として脱ドーピング電位に放置していても、陰イオンドーピングが重合と同時に進んでいるので、初期値は小さいが、膜の緻密性は、ポリピロールの方が高いため飽和値が比較的大きいと考えられる。インピーダンスとして測定した値は、界面での膜自身の抵抗値 (電子伝達性) および電極反応の抵抗値 (イオン電導性) の和に相当するが、ドーピングの電極反応による抵抗成分は、せいぜい $100 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 程度以下のため、ここで捕えている R_r 値の内容は、主として表面層のドーパント濃度による膜抵抗変化を捕えていると思われる。カソード走査において、はじめのうちは、まだアノード電流が流れ、陰イオンドーピングが起っていることが認められるが、 3.3 V 付近の電位では、脱ドーピングが顕著になり、 R_r 値の上昇がはじまっている。図 2 で示したような脱ドーピングによるカソード電流に対応して R_r 値は上昇している。このようにドーピング・脱ドーピング過程を R_r 値の変化で追跡可能であり、すでに報告したポリアセチレン膜の場合と同様に、膜へのドーピング・脱ドーピング状態を R_r 値の変化から把握することができる。図 4 b) は、等価回路中の容量成分 C_p 値と Warburg インピーダンス Z_w の電位依存性を示したものである。容量成分は、ドーピング・脱ドーピング過程において、すべての電位域で $10 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ と低い値となっており、顕著な変化は認められなかった。同様な挙動は、ポリアセチレン電極でもみられている。このことは、ドーピングによる界面電荷の増加からは考えにくい結果である。しかし、ポリアニリンにおいては、膜抵抗値の低下がいちじるしく、そのときの容量成分の上昇が明確に確かめられている²⁵⁾。したがって、膜抵抗因子との相関性により、抵

抗成分が大きい場合には、容量成分の変化が明確には測定できない可能性が考えられる。

図3におけるインピーダンス挙動において、ドーピングの進行とともに低い周波数域でインピーダンス軌跡が半円からずれ、拡散項の影響が出現している。ドーピング初期は、前に述べた抵抗成分 R_t が非常に大きい値のため、 Z_w は、等価回路における寄与が小さくなっているが、ドーピング過電圧が大となり、ドーピングが進行するにつれ R_t 値が急激に減少し、相対的に拡散項による寄与が明確になっている。溶液/膜系におけるイオンの膜内拡散挙動に関しては、de Levie²⁶⁾ により次式が提案されている。

$$Z_w = \frac{2RT}{\pi^2 F^2 c} \frac{K}{(\omega D_w)^{1/2}} \quad (2)$$

上式における Z_w は、膜近傍の溶液中を通過する物質移動に関する項であり、 D_w は、溶液中の拡散係数、 c は物質移動する化学種の濃度、 ω は角周波数 ($\omega = 2\pi f$) を示している。膜から溶液中への移動速度定数および溶液から膜への移動速度定数を、 k_M 、 k_w とすると K は次式のように示される。

$$K = \frac{k_w}{k_M} \quad (3)$$

著者らは、このポリピロール電極の陰イオンドーピング・脱ドーピング過程にこの式を適用し、検討することを試みた。図4b)で示される σ は、 $Z_w = \sigma \cdot (\omega)^{-1/2}$ で示される Warburg 係数をプロットした図である。この σ は (4) 式の関係となる。

$$\sigma \propto \frac{k_w}{k_M \cdot c} \quad (4)$$

図から σ は、ドーピングの進行とともに 3.4 V 付近より出現し、 σ の減少がみられる。ドーピング時の溶液から膜への陰イオンの移動速度は、 $k_w > k_M$ となるが、 σ 値は実際には電位上昇により減少するため、移動する陰イオンの濃度 c の増大因子の方が大きくなっていると考えられる。すなわち陰イオンドーピングが開始すると膜内へ多くの陰イオンがとり込まれ、膜自身の抵抗値が急激に小さくなり、その結果 R_t 値が減少する。すると界面の陰イオンの拡散挙動が明確に現われてくるが、界面のドーパント濃度が急激に高くなるため、図4b)の σ のような挙動が得られると考えられる。

3.3 ポリピロール表面状態の観察

図5に、900 mC·cm⁻² 膜厚のポリピロール膜表面の SEM 写真を示した。表面状態は重合電位に大きく依存し、重合電位が上昇すると表面上の小さい円形状のふくらみが大きくなり、4.8 V では、こぶ状の凹凸のはげしい表面となっている。本研究で用いた 4.4 V での表面は、大きいこぶ状の発生が起ころいはじめる状態である。この状態では比較的膜が緻密であるため、ドーパントの拡散が律速になりやすいと思われる。インピーダンス測定で得られたドーパントイオンの拡散項の影響の大きさは、この表面状態とよく一致していると考えられる。

3.4 リチウム-ポリピロール電池

図6a) は、重合通電量 900 mC·cm⁻² のポリピロール膜を使

Fig.5 Typical SEM photographs of polypyrrole surface measured with 30° inclined surface

1) : Film polymerized at 4.0 V (vs. Li/Li⁺), 2) : 4.4 V, 3) : 4.8 V

用したリチウム-ポリピロール電池を、3.8 V で 100 mC·cm⁻² まで充電した後の放電電圧曲線を示している。放電初期の電池電圧は 3.5 V 付近で、放電進行とともに電圧降下が起こっているが、適用定電流が小さいほど長時間の電池電圧の保持が可能となる。この放電時における電池インピーダンスを図6b)に示した。これは a) に示した 50 µA·cm⁻² 放電時の A~E に対応して FFT インピーダンス法を適用して測定したインピーダンス軌跡である。図3および図6b)を考慮し、かつリチウム極におけるリチウムのイオン化過程が、ポリピロール極での脱ドーピング過程のそれよりかなり速いことを考え合わせると電池全体のインピーダンス挙動は、ほぼポリピロール極の脱ドーピング過程によって支配されると考えられる。とくに、図3で考察したようにドーパントの拡散過程が電池の放電時にも大きい影響があらわれていることは、図6b)から明らかである。図5の SEM 写真に相当する、4.0 V 定電位パルス重合膜では充電しても放電を行なうと起電力がとれず、ここで行なった 4.4 V 定電位パルス重合膜ではじめて充放電が可能となった。したがって、膜が緻密すぎるとドーパントの膜内拡散が非常にむずかしく、図5 2)にみられるように表面がやや大きい凹凸がでると拡散過程の進行がすすみやすくな

25) 谷ツ田雄司, 酒井浩志, 平林崇之, 逢坂哲彌, 電気化学合同秋季大会発表 (1984).

26) R. De Levie, D. Vukadin, *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **62**, 95(1975).

Fig. 6 (a) Discharging voltage curves of $\text{Li}-(\text{C}_4\text{H}_9\text{N})_x$ battery charged up to $100 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ at 3.8 V . (b) Impedance representations at charging process measured at each point of A~E shown in Fig. 5 a). (c) Time variation of impedance component, R_r , at discharging process

っている可能性が考えられる。図 6 c) は、 R_r 値の放電時における経時変化で、放電開始から徐々に増加し、放電末期の電池電圧降下とともに急激に増加している。すでに考察したように R_r 値は、陰イオンドーピングにより生じるポリピロール膜自体の界面抵抗成分として評価できる。

図 7 に図 6 と同様の条件で充電したリチウム-ポリピロール電池の自己放電特性を示す。a) に、放置時間に対する電池の開回路起電力 V_{oc} を示すが、充電終了後の放置で急激な電圧降下が

Fig. 7 Self-discharge characteristics of $\text{Li}-(\text{C}_4\text{H}_9\text{N})_x$ battery

(a) : V_{oc} - t curve, (b) : R_r - t curve

おこり、50 時間後には約 2.7 V の飽和値に達する。この自己放電時におけるインピーダンス軌跡から求めた抵抗成分 R_r の経時変化を b) に示す。 R_r 値は、自己放電による V_{oc} の低下に対応して上昇しており膜表面のドーパント濃度の低下が自己放電を起こさせていることは明らかである。 R_r の上昇は、表面層のドーパントが膜内部へ拡散するかあるいは溶液側へ脱ドーピングするか二つの原因が考えられるが、ポリアセチレン膜で考察した場合には前者による場合がおもであった。このように R_r 値が、膜表面のドーピング状態を正確に反映し、膜状態のモニタリングを可能にする値であると言える。

4 結 論

ピロール電解重合を定電位パルスで行なうことにより、安定した比較的厚いポリピロール膜の生成が可能である。このポリピロール膜への ClO_4^- および BF_4^- 陰イオンドーピング・脱ドーピング過程の電流-電位曲線から ClO_4^- の方がドーピング・脱ドーピングが有利であることが予想された。またこの過程の FFT インピーダンス法の適用は、すでに報告したポリアセチレン電極と同様に Randles 型回路で説明が可能であることを示した。ドーピング・脱ドーピング過程は、抵抗成分 R_r によって追跡可能であったが、ポリピロール膜では膜へのドーパント拡散が律速になりやすい傾向が得られた。また、 ClO_4^- を定電位ドーピングした正極として用いることにより、電池としての充放電が可能であった。

本研究は、早稲田大学部会研究費の補助により行なった。

Anion Doping-undoping Process of Electrochemically Polymerized Polypyrrole Film

Yuji YATSUDA, Hiroshi SAKAI and Tetsuya OSAKA*

*Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering,
Waseda University; Okubo Shinjuku-ku, Tokyo 160 Japan*

The electrochemical anion doping-undoping of the film, $(C_4H_3N)_x$, prepared by the electrochemical polymerization of pyrrole was investigated under potentiostatic conditions. The impedance behavior of the doping-undoping process into the $(C_4H_3N)_x$ film was measured by the FFT method and it was represented by the Randles-type equivalent circuit. The resistive R_r value sensitively reflected the variation of doping-undoping process of the $(C_4H_3N)_x$ film in a similar manner as in the case of a polyacetylene film, suggesting that the dopant diffusion process into the polypyrrole film controlled the doping process. A charging-discharging of simple Li- $(C_4H_3N)_x$ battery in propylene carbonate was also investigated. The resistive R_r value of the cell clearly had the correlation with open-circuit voltage and the charged conditions.