ポリピロール電極でのアニオンのドーピング・脱ドーピング にともなう電気化学ペルティエ熱挙動

前田 康久*, 市川 雅章*

*豊橋技術科学大学 物質工学系 (〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)

Electrochemical Peltier Heat Behavior on Polypyrrole Electrode due to Doping and De-doping of Anions

Yasuhisa MAEDA* and Masaaki ICHIKAWA*

*Department of Materials Science, Toyohashi University of Technology (1-1, Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi-shi, Aichi 441-8580)

Key Words: Polypyrrole, Anion Doping, Electrochemical Peltier Heat, Entropy Change

1. 緒 言

ポリピロール(以下 PPy と略記する)は、電池材料、導電材料、表示素子、センサーなどとしての利用が囑望される導電性高分子であり、その電気化学特性について検討されている¹⁾。PPy を電極材料として有効に利用するためには、さまざまな機能発現の基となるアニオンの電気化学的ドーピング・脱ドーピング過程を明らかにすることが重要である。筆者らは、導電性高分子電極に対し、熱挙動の観点から反応挙動を捉えることを試み、これまでにポリアニリン電極の酸化過程についての有用な知見が熱応答検出により得られることを示した^{2),3)}。熱挙動を明らかにすることは、また、導電性高分子/電解液系を用いた熱電変換への応用の基礎になるものと期待される。本研究において、白金上に電解重合析出させて調製した PPy 電極に対し、種々の支持電解質を含む水溶液中での電流にともなう熱応答を調べることににより、アニオン種に依存した良好な電気化学ペルティエ熱挙動が見い出されたので報告する。

2. 実 験

2.1 PPy 電極の調製

0.2M ピロールを含有した 0.1M p-トルエンスルホン酸水溶液を重合液として、定電位電解重合(電位: 0.80 V vs. 飽和甘コウ電極(SCE), 時間: 2 h, 温度: 25°C)により白金電極(5 × 10 mm²)上に PPy を析出させ、これを電極とした。

2.2 電気化学測定および熱測定

PPy 電極を作用極とし、対極には白金線、参照極には SCE を各々用いた。電流、電位の検出・制御はポテンショガルバノスタットおよびファンクションジェネレーターにより行った。電解液(体積: 100 mL)を常時磁気かく拌し、その温度を恒温水の循環により 25°C 一定に保った。熱検出素子として、2 本のサーミスター(宝サーミスター PPK-76 型; 25°C の抵抗値: 2.401 および 2.532 KΩ, サーミスター定数: 3363 および 3352 K)を用い、1 本を PPy 電極上に、もう 1 本を電解液バルク中に設置した。前者では、重合前に

あらかじめ基板の白金電極表面にサーミスターを置き、重合後に PPy とサーミスターの接触が密になるようにした。電流にともなう PPy 電極での温度変化を交流ブリッジにより示差的に検出した。

3. 結果および考察

図 1 は、1 M NaClO₄ 水溶液(pH 6.5)中での PPy 電極のサイクリックボルタンメトリによる電位と電流の関係(E-I)および同時に測定した電位と温度変化の関係(E-ΔT)である。酸化電流にともない発熱変化が、還元電流にともない吸熱変化が観測された。-0.3 V(vs. SCE)以下での還元電流にともない発熱は、後述する反応の過電圧に起因する熱によるものと考えられる。インジウムスズ酸化物(ITO)透明電極上に PPy を析出させることにより NaClO₄ 水溶液中での PPy の吸収スペクトルの変化を調べると、-0.3 V(vs. SCE)での還元後では π-π* 吸収に相当する 400 nm ピークが⁴⁾、0.0 V および 0.3 V での酸化後ではバイポーラロンの形成を示唆する 450 nm ピークがみられた。次式で示すように、PPy の電気

Fig. 1 E-I and E-ΔT curves of PPy electrode in 1 M NaClO₄ aqueous solution (pH 6.5)
Potential sweep rate: 10 mVs⁻¹.

Fig. 2 Response of temperature change to anodic and cathodic constant currents for 20 s on PPY electrode in (a) 1 M NaClO₄ (pH 6.5) and (b) 1 M NaCl (pH 6.5) aqueous solutions.

化学的酸化と還元により、アニオンのドーピングと脱ドーピングが進行する。

図 2 は、1 M NaClO₄ 水溶液 (pH 6.5) および 1 M NaCl 水溶液 (pH 6.5) 中にて PPY に一定の酸化電流と還元電流を 20 秒間交互に流した場合の温度変化である。ともに発熱応答と吸熱応答が明瞭に現われるが、NaClO₄ 水溶液中に比べて NaCl 水溶液中での温度変化は小さい。ここで、温度変化の応答曲線とベースラインとで囲まれる部分の面積 $\int \Delta T dt$ は、電気量 (EQ) に応じたドーピング・脱ドーピング反応にともなう発熱量・吸熱量に比例する量であるとみなせる。

図 3 は、NaClO₄、NaNO₃、NaCl および Na₂SO₄ 各水溶液 (濃度 1 M; pH 6.5) 中での $\int \Delta T dt$ と EQ の関係である。いずれの溶液中でも $\int \Delta T dt$ と EQ との間に明瞭な比例関係があり、その比例係数はアニオンの違いにより異なる値を示した。 $\int \Delta T dt$ -EQ プロットのドーピング過程での比例係数 Π_a および脱ドーピング過程での比例係数 Π_b の値については、NaClO₄、 $\Pi_a = 0.26$, $\Pi_b = 0.26 \text{ KA}^{-1}$; NaNO₃、 $\Pi_a = 0.20$, $\Pi_b = 0.19 \text{ KA}^{-1}$; NaCl、 $\Pi_a = 0.14$, $\Pi_b = 0.13 \text{ KA}^{-1}$; Na₂SO₄、 $\Pi_a = 0.05$, $\Pi_b = 0.05 \text{ KA}^{-1}$ であった。いずれの溶液においても Π_a と Π_b とはほぼ一致しており、良好なペルティエ熱応答を示すことが確認された。電極/電解液界面において、電流 I が時間 dt の間流れ電気化学反応が進行した場合に吸収される熱量 dQ は次式で表わされる。

$$dQ = \frac{(T\Delta S + Q^*)|I| dt}{nF} - \eta |I| dt - I^2 R dt \quad \text{.....(2)}$$

ここで ΔS : 単極反応のモルエントロピー変化, Q^* : イオンの輸送熱, η : 過電圧, R : 抵抗である。

(2)式の第 2 項は過電圧に起因する熱, 第 3 項はジュール熱とともに発熱となる。 Q^* は強酸, 強アルカリ溶液の場合を除けば $T\Delta S$ に比べて無視できる。

図 3 の結果から、PPY 電極でのドーピング・脱ドーピング反応にともなう温度変化は、反応のエントロピー変化によるものとみなせる。すなわち、アニオンのドーピングにより

Fig. 3 Relation between $\int \Delta T dt$ and electric quantity (EQ) in doping (a) and de-doping (b) processes in various aqueous solutions (concentration: 1 M, pH 6.5) of NaClO₄ (●), NaNO₃ (◆), NaCl (△) and Na₂SO₄ (◇).

エントロピーが減少し発熱変化が、そして脱ドーピングによりエントロピーが増大し吸熱変化が現われることになる。(1)式で示すドーピング反応のエントロピー変化 ΔS_{doping} は成分 i のエントロピー $S[i]$ を用いて次式で表わされる。

$$\Delta S_{\text{doping}} = S[\text{PPy}^{x+}(\text{A}^-)_x] + xS[\text{e}^-] - S[\text{PPy}] - xS[\text{A}^-] \quad \text{.....(3)}$$

また、 $\int \Delta T dt$ -EQ プロットの比例係数 Π は以下のように表わされる。

$$\Pi = \frac{\int \Delta T dt}{EQ (= It)} = \frac{T\Delta S}{nFk} \quad \text{.....(4)}$$

ここで k は電極/電解液界面の熱伝達係数である。各水溶液中での k はほぼ等しいものとみなせるので、 Π の水溶液による差異はアニオンのドーピング・脱ドーピングのエントロピー変化の差異を反映しているものと考えられる。また、 Π の大きさと各アニオンの水和エントロピーの値 (ClO₄⁻: 182, NO₃⁻: 146, Cl⁻: 57, SO₄²⁻: 20 J K⁻¹mol⁻¹) との間にほぼ直線的な相関が認められた。これよりドーピングされた PPY のエントロピー ($S[\text{PPy}^{x+}(\text{A}^-)_x]$) のアニオンの種類による差異は小さく、主にアニオンの水和エントロピーの差異がドーピング・脱ドーピングのエントロピー変化のアニオン種依存性として現われているものと考えられる。

4. 結 語

電解重合により白金上に析出させた PPY を電極として、各種支持電解質水溶液中にて電流にともなう電極での温度変化を測定し、アニオン種に依存した明瞭な電気化学ペルティエ熱応答を得た。この熱応答はアニオンのドーピング・脱ドーピング反応のエントロピー変化によるものである。導電性高分子電極に本法を適用することにより、反応を熱応答性の観点から捉えることが可能となる。

(Received November 12, 2001; Accepted January 7, 2002)

文 献

- 1) J. G. Killian, B. M. Coffey, F. Gao, T. O. Poehler and P. C. Searson; *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 936 (1996)
- 2) Y. Maeda and A. Katsuta; *Synth. Met.*, **58**, 131 (1993)
- 3) Y. Maeda, A. Katsuta, K. Nagasaki and M. Kamiyama; *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2261 (1995)