

酸化チタンを媒体としたポリアニリン及びその誘導体の フォト-エレクトロクロミズム

貫山大輔*, 世良祐二**, 吉川裕子**, 長見央之**, 山崎澄男***

The photo-electrochromism of polyaniline and its derivative films supporting TiO₂

Daisuke NUKIYAMA*, Yuji SERA**, Hiroko YOSHIKAWA**, Youji NAGAMI** and Sumio YAMASAKI***

A study on electrochromism of polyaniline film was reported in the previous paper¹⁾. In this study, photochromism of polyaniline film supporting TiO₂ was studied. Polyaniline films supporting TiO₂ were cyclic electrodeposited to ITO glass in the aniline HClO₄ solution in which TiO₂ powders dispersed. Polyaniline film supporting TiO₂ was black blue in dark and was turned to white green by irradiation of Hg-lamp. But its colorchange was irreversible. Then, polyaniline derivatives as N-methylaniline (blue), o-phenylenediamine (red) and, some photocatalysts such as ZnO, V₂O₅²⁾, WO₃³⁾ which have different E_c, E_v and E_g value were tried to use in photochromic system to change the color reversible. But, we have no good results, then by combining photochromism with electrochromism, we tried to have reversible color change system in these polyaniline films supporting TiO₂.

Key Words : Photochromism, Electrochromism, Polyaniline, TiO₂

1. 緒言

以前報告したポリアニリンをはじめとする導電性高分子、また酸化バナジウムや酸化タングステンなどのアモルファス構造の遷移金属酸化物薄膜は、電気的酸化還元反応により、電荷のやりとりによる価数変化や電解質イオンのドーブ、脱ドーブを起こし、それに伴い大きく色調変化するエレクトロクロミック特性を持つ。しかしながら、エレクトロクロミック素子は電気を印加するために正負両極板を必要とするという短所を持つ。

そこで我々は光エネルギーに注目し、それを用いて酸化還元反応を引き起こし、色調コントラストが変化するフォトクロミズム特性について、ポリアニリン及びその誘導体を用いて実験を行った。

光照射有無で可逆的に色調が変化することが望ましいのだが、現段階ではそれには至らなかった。しかし、光触媒のTiO₂(アナーターゼ型)をPAN薄膜表面に添加させ、アルコールを含む酸溶液中で紫外光照射を行った結果、PAN薄膜を還元することが出来た。光照射有無での色調変化は不可逆なものであるが、印加電位を用いてエレクトロクロミズムでの酸化を行い、可逆的な色調変化を試み、これをフォト・エレクトロクロミック特性とした。なお、ポリアニリンとその誘導体にZnO、WO₃、V₂O₅などを組み合わせてフォトクロミックな可逆的な色調変化についても検討した。

2. 実験

2.1 ポリアニリン(以下 PAN)及びその誘導体と TiO₂ 担持薄膜の作製

アニリン(以下 An)の誘導体として N-メチルアニリン(以下 PNMA)と o-フェニレンジアミンを使用した。(Fig.1 参照)

0.1M An(及びその誘導体)-1M HClO₄ 溶液に対して 0.2mol TiO₂ 粉末を加え、作用極(W.E)に ITO ガラス(日本ガラス(株)製)、対極に Pt 板、参照電極に Ag/AgCl(東亜ディーケーケー(株)製)

* 工業化学専攻

** 工業化学科

*** 物質生命化学科

を用い、溶液を攪拌させながら、サイクリックボルタンメトリー(CV)法により電位走査範囲 $-0.2V \sim 1.2V$ 、走査速度 $50mV/s$ で電解析出を行い PAn(及びその誘導体)薄膜及び TiO_2 担持 PAn(及びその誘導体)薄膜を得た。なお、薄膜の電解析出量は CV 法による電位走査範囲のサイクル数で制御した。

また電解析出を行う際、電位走査制御にポテンシオスタット(北斗電工(株)製、HA-501)、ファンクションジェネレーター(北斗電工(株)製、HA-104)を使用した。また X-Y レコーダー(理化電機製、RW シリーズ)によりサイクリックボルタモグラム(CV)及び i-E 曲線を測定した。

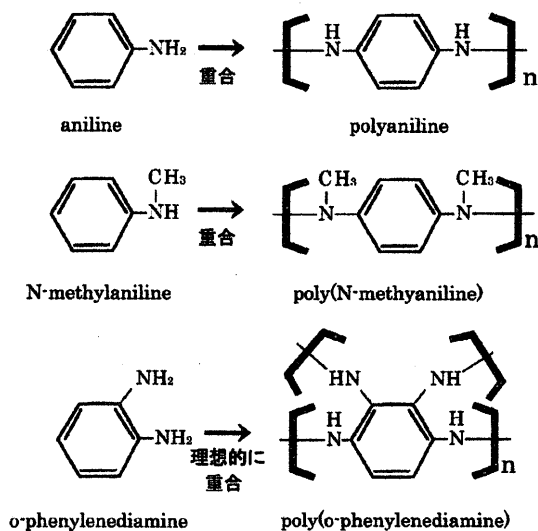


Fig.1 PAn 及びその誘導体の構造式

2.2 TiO_2 担持 PAn 及び PNMAN 薄膜の各印加電位におけるエレクトロクロミック色調変化

2.1 で ITO ガラス上に得た PAn 及び PNMAN 薄膜を W.E. とし、C.E. に Pt 板、R.E. に Pt 線を用い、石英セル中で $1M HClO_4$ 溶液を電解質として、各印加電位におけるエレクトロクロミック色調変化をダブルビーム分光光度計(日本分光(株)製、V-530)を用いて可視・紫外吸収スペクトルを測定した。

2.3 TiO_2 担持 PAn 及び PNMAN 薄膜の紫外光照射前後におけるフォトクロミック色調変化

2.1 で ITO ガラス上に得た光触媒粉末を含む PAn 及びポリ(N-メチル)アニリン薄膜に $0.6V$ (vs. Ag/AgCl)酸化電位をかける。そして石英試験管内、20%メタノール- $1M HClO_4$ 溶液中で、超高压 Hg ランプ(USHIO(株)製、HB-50110AA)によって 5 分間紫外光照射し、前後の色調変化を、ダブルビーム分光光度計を用いて可視紫外吸収スペクトルを測定した。

2.4 各光触媒のバンドギャップ値(E_g)の測定

TiO_2 (アナターゼ型)、 TiO_2 (ルチル型)、 ZnO 、 WO_3 、 CdS の五種類の光触媒を粉末から直径 $5cm$ の円形錠剤にして、 MgO 板でベースラインをとり反射スペクトルを、積分球装置(ISV-469 型)付きダブルビーム分光光度計(V-550)を用いて測定した。

2.5 光触媒の光電流から E_c 値、 E_v 値の算出

石英ピーカーを用いて、 $1M HClO_4$ 、 $0.01M$ ベンゾキノン、 $0.01M$ ヒドロキノン溶液を電解溶液として、各光触媒粉末をカーボン質の導電性接着剤でつけた ITO ガラスを作用極に、対極を Pt 板、参照電極に Ag/AgCl を用いて、i-E 曲線を得た。条件として、暗所、高圧水銀ランプによる紫外光照射を作用極に対して至近距離で行った、2 条件にて実験を行った。

3. 結果と考察

3.1 PAn 及びその誘導体と TiO_2 の混合薄膜の作製

Fig.2 にアニリン、N-メチルアニリン、o-フェニレンジアミンの CV サイクル数に伴う電気量の変化(光触媒無添加)を示す。Fig.2 から o-フェニレンジアミンが全く重合していないこと、N-メチルアニリン、アニリンの順に電解析出量が多いことが分かる。なお、重合を行う際に光触媒粉末を添加することによって生じる CV 変化はほとんど認められず、電気量の減少、レドックスピークの変動などは見られなかった。

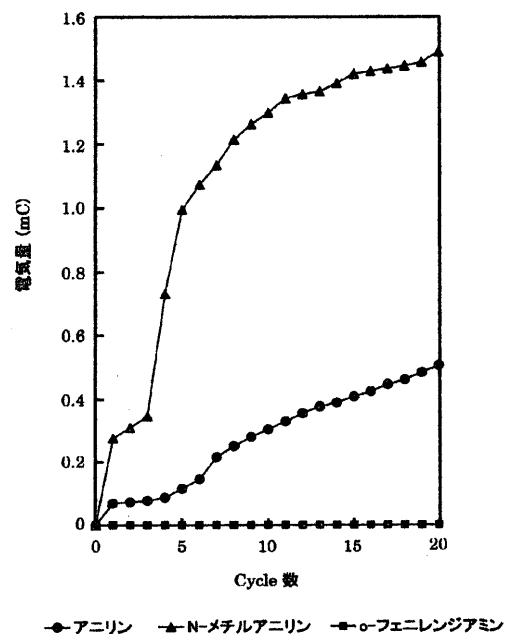


Fig.2 An 及びその誘導体の重合時における CV サイクル数と電気量の関係

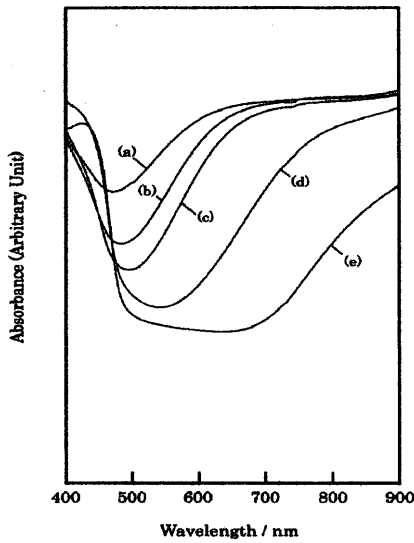


Fig.3 PAn 薄膜の各印加電位における可視・紫外吸収スペクトル(UV) (vs.Pt) (a) 0.4V (b) 0.2V (c) 0V (d) -0.2V (e) -0.4V

電析条件

0.1MAn-1MHCl₄ 溶液を電解質
CV 法によって -0.2V~1.2V(vs.Ag/AgCl) の範囲で
走査速度 50mV/s で 50cycle 電解析出

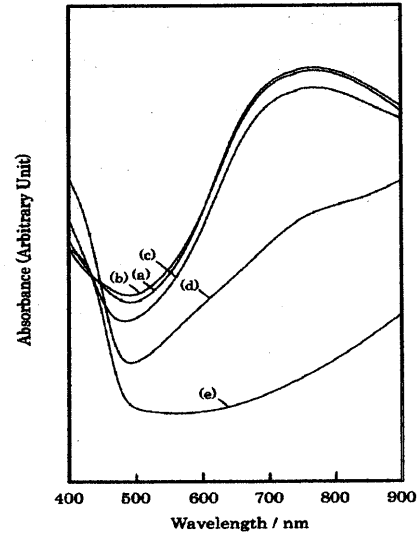


Fig.4 PNMAAn 薄膜の各印加電位における可視・紫外吸収スペクトル(UV) (vs.Pt) (a) 0.4V (b) 0.2V (c) 0V (d) -0.2V (e) -0.4V

電析条件

0.1MNMAn-1MHCl₄ 溶液を電解質
CV 法によって -0.2V~1.2V(vs.Ag/AgCl) の範囲で
走査速度 50mV/s で 25cycle 電解析出

3.2 TiO₂ 担持 PAn 及び PNMAAn 薄膜の各印加電位におけるエレクトロクロミック色調変化

1.0M HClO₄ 水溶液中で -0.4V~0.4V(vs. Pt) に電位を印加したときの PAn 及び PNMAAn 薄膜の可視・紫外吸収スペクトルを示す。(Fig.3, Fig.4 参照)

PAn 薄膜は単電位⇒貴電位に電位走査することで、無色⇒黄色⇒緑色⇒青色を呈した。吸収スペクトルに関しては、印加電位が貴電位になるに連れて、吸収のピークが低波長側にシフトしていた。それは、波長と吸収光及び補色の関係から分かるように単電位では 800nm 以上の波長領域(=補色が緑色)での吸収しか見られないのに対して、貴電位になるに連れて 600nm 付近の波長領域(=補色が青色)での吸収が見られるようになっていた。それは緑色⇄青色での色調変化を示しているといえる。

PNMAAn 薄膜に関しては単電位⇒貴電位に電位走査することで、青緑色⇒濃青色に変化した。PAn と比べて、補色が青色領域(600nm)での吸収が大きいことが分かる。

また、ポリ(o-フェニレンジアミン)薄膜は文献によると単電位で無色、貴電位で赤色を呈するとされている。

3.3 TiO₂ 担持 PAn 及び PNMAAn 薄膜の紫外照射前後におけるフォトクロミック色調変化

0.2M TiO₂(アナターゼ型)添加による PAn および PNMAAn 薄膜の紫外照射前後の可視・紫外吸収スペクトルを Fig.5 に示す。

目視による PAn 薄膜の紫外照射前は貴電位印加によって青色を呈しており、紫外照射後は緑色を呈した。これは、紫外照射に伴い TiO₂(アナターゼ型)の価電子帯にある電子が伝導帯へ励起したことに伴い、それが薄膜に対して還元反応が起こったためであると考えられる。また価電子帯から伝導帯に電子を供給して生じた正孔が電子の伝導帯への供給を妨げる為、アルコールを還元剤として加えることで、その正孔を埋め電子の価電子帯から伝導帯への供給を継続させることができ、還元反応を薄膜の色調変化を生じるまでに至らしめたと考えられる。アルコールの無しの状態では紫外照射をした場合、薄膜の色調変化が生じなかったこと正孔を中和する還元剤が無かったことが要因と考えられる。

3.4 各光触媒のバンドギャップ値(E_g)の測定

TiO₂(アナターゼ型)、TiO₂(ルチル型)、ZnO、WO₃、CdS の反射スペクトルを Fig.6 に示す。E_g 値(eV)は反射スペクトルの立ち上がりの波長(λ)を測定して以下の式によって求めた。

$$E_g(\text{eV}) = \frac{1239.8}{\lambda(\text{nm})}$$

各光触媒の E_g 値を Table.1 に示す。

この結果から各光触媒のバンドギャップ値に差が生じたがこれが直接、光触媒の酸化還元反応の効果を示すのではなく、E_a、E_vを算出が必要である。

3.5 光触媒の光電流から E_c 値、 E_v 値の算出

TiO_2 などの n 型光触媒と Cu_2O などの p 型光触媒では i-E 曲線の波形が異なることが言われている。i-E 曲線の電流の立ち上がる電位から E_c 値が得られ、3.4 で求めた E_g 値と組み合わせると E_v 値が得られる。 E_v 値が光触媒の酸化力に関係しているのではないかと考え、各光触媒の暗所と紫外光照射で違いが見られたが、光触媒の違いによる変化が見られなかった。

Table.1 に E_c 、 E_v の文献値を示す。 E_g 値同様、実測値を求める必要がある。

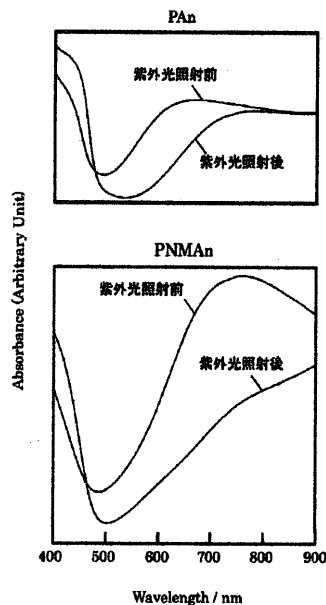


Fig.5 TiO_2 を担持した PAN 及び PNMAN 薄膜の紫外光照射前後における可視・紫外吸収スペクトル (UV)

電析条件

0.1M PAN-1M HCl 溶液を電解質
 TiO_2 (アナターゼ型) を電解質溶液に対して 0.2 mol 添加

PAN

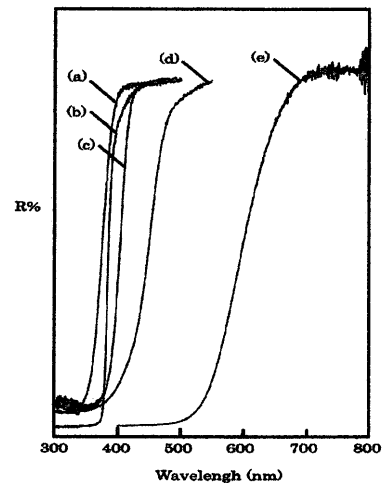
CV 法によって -0.2V~1.2V(vs.Ag/AgCl) の範囲で
走査速度 50mV/s で 50cycle 電解析出

PNMAN

CV 法によって -0.2V~1.2V(vs.Ag/AgCl) の範囲で
走査速度 50mV/s で 25cycle 電解析出

Table.1 各光触媒の E_g, E_c, E_v 値 (eV)

光触媒	E_g 値(実測値)	E_c (文献値)	E_v (文献値)
TiO_2 アナターゼ	3.13	≈ -0.2	≈ 3.0
TiO_2 ルチル	2.93	≈ 0	≈ 3.2
ZnO	3.17	≈ 0.3	≈ 2.0
WO_3	2.6	≈ -0.4	≈ 3.0
CdS	2.4	≈ -0.4	≈ 2.0



(a) TiO_2 (アナターゼ) (b) ZnO (c) TiO_2 (ルチル)
(d) WO_3 (e) CdS

Fig.6 各光触媒の反射スペクトル

4. 結言

TiO_2 (アナターゼ型) を担持した PAN 及び PNMAN 薄膜をアルコール(還元剤)中で紫外光照射を行い、 TiO_2 (アナターゼ型) の価電子帯から伝導帯に励起する電子を供給させ続けることによって、PAN 及び PNMAN 薄膜を還元し、青色⇒淡緑色へ変化させること(photochromism)ができた。

また PAN 及び PNMAN 薄膜の酸化還元を可逆的に行い、色調の可逆的变化を試みたが、十分な結果を出すに至らなかった。

今後、可逆的な photochromism device を作製することが課題である。

参考文献

- 1) 寺山勝則ら；電気化学および工業物理化学(1995), 63, 30-35
- 2) 平山智之ら；表面技術(2001), 52, 762-767
- 3) 田中悟ら；九州産業大学工学部研究報告(2001), 38 159-141
- 4) J.Scarminio et.al.; Thin Solid Films(1997), 302(1,2), 66-70
- 5) R.Kostecki et.al.; Journal of the Electrochemical Society(1998), 145(7), 2380-2385
- 6) N.Kobayashi et.al.; Journal of Materials Chemistry(1998), 8(3), 497-506
- 7) Y.Kaneco et.al.; Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku(1998), 66(12), 1323-1328
- 8) Yao, J.N. et.al.; Journal of Physical Chemistry B(1998), 102(11), 1856-1860
- 9) Y.Ohko et.al.; Nature materials(2003 Jan), 2(1), 29-31