

[研究快报]

Au/PATP/PANI膜电极和 Au/PATP/PANI/TiO₂膜电极的光电化学

黄怀国 罗瑾 张红平 吴玲玲 林仲华

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 物理化学研究所, 厦门 361005)

关键词 聚苯胺; TiO₂; 光电化学

中图分类号 O646

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2000)02-0283-03

聚苯胺(PANI)是一种结构、性质不同于聚乙炔和聚吡咯的新型导电高聚物,有着十分广泛的应用^[1,2]。近年来利用光电化学研究聚苯胺的电子结构、掺杂情况引起人们的重视^[3-5]。在酸性溶液中电聚合制备聚苯胺的循环伏安曲线上出现两对氧化还原峰,其峰值电位分别为 $E_{1/2}^1 = 0.13\text{ V}$ 和 $E_{1/2}^2 = 0.7\text{ V}$ (对饱和甘汞电极)。通过改变电极电位,可获得部分氧化态、还原态、氧化态等3种状态的聚苯胺。部分氧化态具有金属导电性,还原态和氧化态均为绝缘体。本文测量3种状态聚苯胺膜电极的光电响应,首次得到其光电流谱,发现聚苯胺一些新的光电化学实验结果。提出了覆盖绝缘体的金属内发射的光电化学模型。同时,在聚苯胺膜上电沉积纳米TiO₂微粒膜,得到广谱区的复合光电材料。

1 实验部分

为增强聚苯胺的附着力,在金表面自组装上一层对氨基硫醇(PATP)。Au/PATP膜制备方法参考文献[6]。Au/PATP/PANI膜电极是以Au/PATP膜为基底(金电极表观面积约为 0.41 cm^2),在 0.5 mol/L 苯胺/ 0.5 mol/L HClO₄溶液中,利用循环伏安法,电位 $-0.2\sim 0.7\text{ V}$ (对饱和甘汞电极),扫速 100 mV/s ,扫描125循环制得,膜厚约 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ ^[7]。将所得Au/PATP/PANI膜电极置于 1.0 mol/L HClO₄溶液中,分别在 -0.4 , $+0.35$ 和 $+1.00\text{ V}$ 电位下恒电位10 min,得到相应的还原态、部分氧化态和氧化态Au/PATP/PANI膜电极,在没有可嵌入阴离子的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 溶液中研究3种氧化还原态PANI膜电极的光电化学性质。Au/PATP/PANI/TiO₂膜电极的制备以Au/PATP/PANI膜电极为基底,置于NaOH中和的三氯化钛溶液(pH=2.2)中,在 $+0.1\text{ V}$ 电位下阳极极化30 min,自然干燥而得。

光电化学实验利用我们自行设计的测量系统进行^[8]。测量光电流-电位关系时采用氙灯光源直接照射电极,实验中所测的光电流均不包含暗态电流。

2 结果和讨论

2.1 Au/PATP/PANI膜电极的光电化学 从图1可看出,3种氧化还原态PANI膜均在约低于 0.4 V 电位出现阴极光电流,约高于 0.4 V 出现阳极光电流。在相同电位下,还原态PANI膜比氧化态PANI膜光电流稍大,而部分氧化态PANI膜要比还原态和氧化态PANI膜光电流大得多。

从图2光电流谱(光电流转换效率 $\text{IPCE}\sim$ 波长)可看出,在 700 mV 和 0 mV 电位下,还原态和部分氧化态PANI膜在波长 $745\sim 450\text{ nm}$ 处可分别得到阳极光电流谱和阴极光电流谱,而氧化态PANI膜由于光电流太小,文中未给出。

我们发现,部分氧化态聚苯胺的光电流谱服从Fowler定律^[9](见图3),因此提出了覆盖绝缘体金属内光发射的光电化学模型。模型认为,在亚带光激发下,电子从金属岛费米能级跃迁到绝缘体导带,

收稿日期: 1999-08-04

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29833060, 29703006)资助

联系人简介: 林仲华(1941年出生),男,教授,博士生导师,从事电化学研究

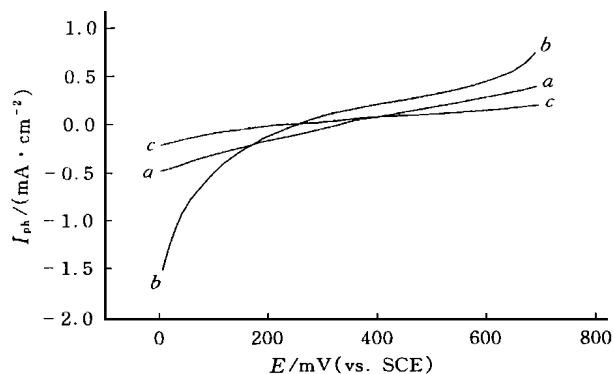


Fig 1 The potential dependence of photocurrent for Au/PATP/PANI film electrode in 0.05 mol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ solution

a Reduced PANI film; b partially-oxidized PANI film; c oxidized PANI film.

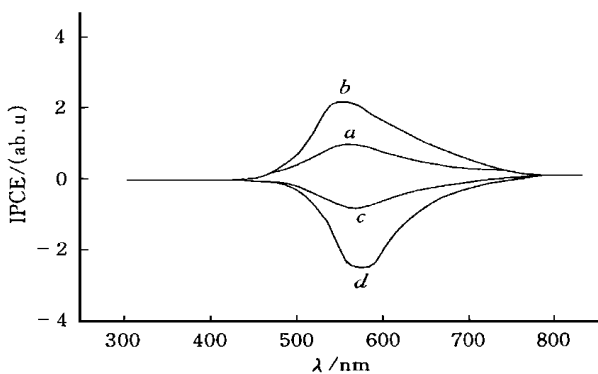
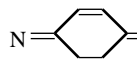


Fig 2 Photocurrent spectra of Au/PATP/PANI film electrode in 0.05 mol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ solution

a Reduced PANI film (0.7 V); b Partially-oxidized PANI film (0.7 V); c Reduced PANI film (0 V); d Partially-oxidized PANI film (0 V).

并还原溶液中的电子受体,从而产生亚带阴极光电流。金属的空穴会跃迁到绝缘体的价带,并氧化溶液中的电子给体,从而产生亚带阳极光电流。电位较负有利于产生阴极光电流,电位较正,有利于产生阳极光电流。这种模型与现有的聚苯胺电子结构和导电机理比较一致。人们认为,部分氧化态和还原态聚苯胺导带和价带分别由 π^* 和 π 轨道组成,禁带宽度约 3~4 eV,部分氧化态聚苯胺禁带中存在半充满的极化子能带,费米能级通过极化子能带^[10,11]。氧化态聚苯胺的导带和价带主要分别来源于



和芳香环,具有本征半导体结构,禁带宽度约 1.4 eV^[12]。用颗粒金属岛导电模型来描述聚苯胺的导电机理^[3,13]。该模型认为,聚苯胺中半醌式阳离子自由基构成导电的金属岛(为极化子晶格),岛周围覆盖着还原态或氧化态基团构成的绝缘母体。图 3 中直线 a 和 b 对应的阈值能分别为 1.35 eV 和 1.45 eV,表明绝缘体费米能级偏向导带。由阈值能求得禁带宽度 $E_g = 2.80$ eV^[14],可见金属岛周围覆盖的绝缘体主要为还原态聚苯胺。可能因为禁带中存在极化子等深能级,这些深能级构成强的复合中心,因此检测不到主吸收带光电流。由于在电化学条件下制备的还原态聚苯胺仍含有少量部分氧化态聚苯胺,因此还原态和部分氧化态 PANI 膜的谱带较相似,但光电转换效率远低于部分氧化态聚苯胺。氧化态聚苯胺由于在禁带中存在大量孤子能级,构成强的复合中心,因此光电流较小。

2.2 Au/PATP/PANI/TD₂ 膜电极的光电化学 从图 4 可看出,在 700 mV 电位下 Au/PATP/

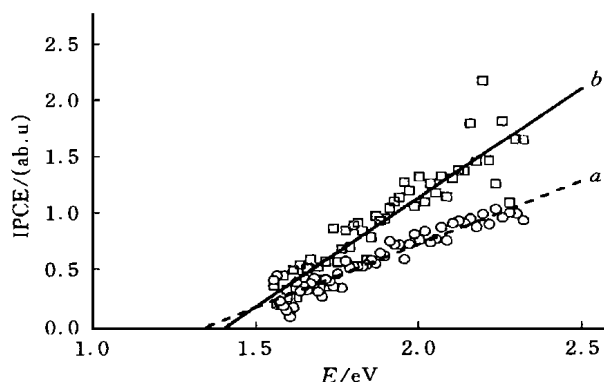


Fig 3 $\text{IPCE}^{1/2}$ versus $h\nu$ plot derived from photocurrent spectra of partially-oxidized Au/PATP/PANI film electrode

$\text{IPCE}^{1/2}(0\text{ V})$;
 $\text{IPCE}^{1/2}(0.6\text{ V})$.

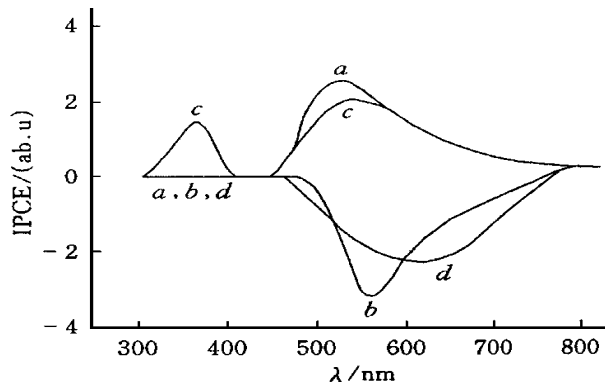


Fig 4 Photocurrent spectra of partially-oxidized Au/PATP/PANI film electrode and Au/PATP/TD₂ film electrode in 0.05 mol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ solution

a Partially-oxidized PANI film (0.7 V); b partially-oxidized PANI film (0 V); c TD₂ (0.7 V); d TD₂ (0 V).

PAN I/TiO₂膜电极在波长 745~ 450 nm 和 400~ 200 nm 处有两个阳极光电流谱 在 0 mV 电位下在 745~ 450 nm 处有一个阴极光电流谱 745~ 450 nm 处光电流谱为聚苯胺光电流谱带, 400~ 200 nm 处光电流谱为 TiO₂ 微粒光电流谱带 Au/PATP/PAN I/TiO₂膜电极光电响应性能与纳米 TiO₂膜差不多, 但是比纳米 TiO₂膜具有更宽的光谱响应范围 这种由两种不同光谱区组成的广谱区复合光电转换材料有望改善 TiO₂对太阳能吸收效率

参 考 文 献

- 1 WANG Li-Xiang (王利祥), WANG Fo-Song (王佛松). *Chin. J. Appl. Chem. (应用化学)* [J], 1990, **7**(5): 1—10; **7**(6): 1—8
- 2 MacDiamid A. G., Epstein A. J. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* [J], 1989, **88**: 317—332
- 3 Kilmartin P. A., Wright G. A. *Electrochim. Acta*[J], 1996, **41**(10): 1 677—1 687; 1 998, **43**(21—22): 3 091—3 103
- 4 Das Neves S., Da Fonseca C. N. P., De Paoli M. A. *Synth. Met.* [J], 1997, **89**: 167—169
- 5 Maia D. J., Das Neves S., Alves O. L. *et al.* *Electrochim. Acta*[J], 1999, **443**: 1 945—1 952
- 6 ZHANG Hong-Ping (张红平), LUO Jin (罗 瑾), HUANG Huai-Guo (黄怀国) *et al.* *Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报)* [J], 1999, **20**(4): 624—628
- 7 Greef R., Kalaji M., Peter L. M. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* [J], 1989, **88**: 277—289
- 8 LUO Jin, L N Zhong-Hua, WU Ling-Ling *et al.* *Chemical Research in Chinese Universities*[J], 1996, **12**(3): 270—279
- 9 Helman J. S., Sanchez-Sinencio F. *Phys. Rev. B*[J], 1973, **7**(8): 3 702—3 706
- 10 Stafstrom S., Bredas J. L., Epstein A. J. *et al.* *Phys. Rev. Lett.* [J], 1987, **59**(13): 1 464—1 467
- 11 McCall R. P., Grindler J. M., Leng J. M. *et al.* *Phys. Rev. B*[J], 1990, **41**(8): 5 202—5 213
- 12 Dos Santos M. C., Bredas J. L. *Phys. Rev. Lett.* [J], 1989, **62**(21): 2 499—2 502
- 13 Zuo F., Angelopoulos M., MacDiamid A. G. *et al.* *Phys. Rev. B*[J], 1987, **36**(6): 3 475—3 478
- 14 Johannes P. H. Sukanto, Christopher S. Mcmillan. *Electrochim. Acta*[J], 1993, **38**(1): 15—27

The Photoelectrochemistry of Au/PATP/PAN I Film Electrode and Au/PATP/PANI/TiO₂ Film Electrode

HUANG Huai-Guo, LUO Jin, ZHANG Hong-Ping, WU Ling-Ling, L N Zhong-Hua*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Au/PATP/PAN I (polyaniline) film electrode was prepared by voltammetry in 0.5 mol/L aniline/0.5 mol/L HClO₄ from -0.2—0.8 V at 100 mV/s after self-assembling PATP (4-aminothiophenol) on bare Au. The potential dependence of photocurrent and the photocurrent spectra of Au/PATP/PAN I film electrode were obtained. The potential dependence of photocurrent showed that all of the three forms (oxidized/partially-oxidized/reduced) of PAN I film had both anodic photocurrent and cathodic photocurrent. The half-oxidized PAN I film had a great photoelectrochemical response. The photocurrent spectra of Au/PATP/PAN I film electrode showed both half oxidized and reduced PAN I film had the characteristics of subband-gap photocurrent spectra and followed Fowler rule ($IPCE^{1/2} = E_{\text{threshold}} + bh\nu$). A photoelectrochemical model on internal photoemission at insulator covered metal was presented to interpret it, which agreed with the model of granular metal island. The model assumed metallic polymer particles embedded in the nonmetallic matrix, while, Au/PATP/PAN I/TiO₂ film electrode was prepared by electrodeposition in TiCl₃ solution (pH = 2.2). The photocurrent spectra of Au/PATP/PAN I/TiO₂ film possessed the photoelectrochemical characteristics of both TiO₂ and PAN I. The Au/PATP/PAN I/TiO₂ film was expected to improve the efficient absorption of solar light.

Keywords Polyaniline; TiO₂; Photoelectrochemistry

(Ed : U, I, X)