

聚苯胺电极的光电化学研究

贺廷莲¹, 李宝善¹, 苏连永²

(1. 青海师范大学 化学系, 青海 西宁 810008; 2. 厦门大学 化学系, 福建 厦门 361000)

摘要: 在可见光区测得了掺杂 Cl^- 离子和 BF_4^- 离子聚苯胺电极的光电响应, 并利用光电流谱外推得到各自的平带电势. 对于同一种电极, 重现性良好, 光电化学方法可做为一种研究有机聚合物的有利手段.

关键词: 聚苯胺电极; 光电化学; 半导体

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1001-876X(2002)03-0039-03

Study on Photoelectrochemistry of Polyaniline Electrodes

HE Ting-lian¹, LI Baos-han¹, SU Lian-yong²

(1. Chemistry Department of Qinghai Normal University; 2. Chemistry Department of Xiamen University)

Abstract: The photoelectric responses of polyaniline electrodes doped with Cl^- and BF_4^- ions were measured under the irradiation of visible light through extrapolation the photoelectric flowing chromatogram the flat belt electric potential of each ions is also obtained. For the same electrode, reproducibility is good. The photoelectrochemistry method may be used as means to study organic polymer.

Key words: Polyaniline electrode; Photoelectric chemistry; Semiconductor

现有的化学电源, 绝大多数是用金属材料作负极, 金属氧化物作正极的电池体系. 由于金属材料密度大, 限制了电池的比能量提高, 为此研制和开发比能量高的新电池体系是研究化学电源的主要目标之一. 而导电聚合物体系有可能使这个目标得以实现, 因而对导电聚合物的研究引起人们极大的关注. 自从 1977 年发现掺杂的聚乙炔具有金属电导以来, 相继合成了许多有机导电聚合物, 同时对导电机理及结构和性能关系的研究积累了丰富的资料, 并且已经出现相当数量的实验规模的应用^[1]. 但由于稳定性未能得到很好的解决, 才使得其应用未能工业化. 最近, Macdiarmid 及其同事们报道了聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺的制备, 显示了导电聚合物的稳定性是可以解决的^[2-3]. 在通常的电化学过程中, 聚苯胺的电导率在 $100\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ — $10^{-2}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ 之间变化^[2], 因而聚苯胺是一种半导体材料. 对于半导体材料的研究有许多方法, 唯有光电化学方法是最适于半导体材料在溶液中的半导体性能研究, 它是一种研究半导体性能的 *in-situ* 检测手段. 为此本文试图利用光电化学方法来研究聚苯胺在不同电位下的半导体性质.

1 实验部分

1.1 主要仪器与材料

150W 氙灯 (D), 斩光器 (CHOP), 电解池、石英玻璃窗, 电位器 (POT), 自制低通滤波器 (LF), 放大器 (AMP), 自动同步器 (SA), 聚苯胺电极, 辅助电极 (锌片), 饱和甘汞电极, 水槽 ($2\times 10^{-2}\text{m}$).

1.2 主要药品

氧化锌 (分析纯), 氯化铵 (分析纯), 四氟硼酸钠 (分析纯), 盐酸, 硅橡胶, 二次蒸馏水

1.3 实验条件

两种聚苯胺电极分别是在铂片上电解苯胺的 HCl 和 HBF_4 水溶液得到的^[4], 其受光面积为 $1.5 \times 10^{-4} \text{m}^2$, 背光面用硅橡胶密封, 以减小暗电流对实验的干扰. 两种聚苯胺电极分别含有 Cl^- 和 BF_4^- , 含有 Cl^- 的聚苯胺电极用 $\text{PA}(\text{Cl}^-)$ 表示, 含有 BF_4^- 的聚苯胺电极用 $\text{PA}(\text{BF}_4^-)$ 表示.

实验用的电池为三电极体系, 研究电极为聚苯胺电极, 辅助电极为大面积的锌片, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE). $\text{PA}(\text{Cl}^-)$ 电极的电解液为 $1.0 \text{mol/L ZnCl}_2 + 3.0 \text{mol/L NH}_4\text{Cl}$, $\text{PA}(\text{BF}_4^-)$ 电极的电解液为 $1.0 \text{mol/L ZnCl}_2 + 3.0 \text{mol/L NH}_4\text{Cl} + 0.25 \text{mol/L NaBF}_4$ 溶液, 上述两种溶液均用盐酸调至 $\text{pH}=3.5$. 电解池侧面为石英玻璃窗口, 它面对研究电极和光源. 在实验中, 均采用分析纯试剂及二次蒸馏水配制溶液, 文中所有电势均为相对于同溶液的饱和甘汞电极. 测量在室温下进行.

用 150W 氙灯作为光源 (I), 首先经 $2 \times 10^{-2} \text{m}$ 厚的水槽滤掉红外光, 其次经斩光器 (CHOP), 然后经石英玻璃窗和溶液照射到研究电极表面. 由于光响应极其微弱, 信号波形淹没于噪声中. 为此, 我们采用自制的低通滤波器 (LF) 减少 50Hz 的市电干扰, 其截止频率为 7.5Hz. 由于信号平均仪的灵敏度受到 A/D 转换位数的限制, 为此我们加一前置放大器 (Amp 放大倍数为 2100 倍) 将低通滤波器输出的信号加以放大, 最后将信号累加平均 256 次后, 信噪比明显增强.

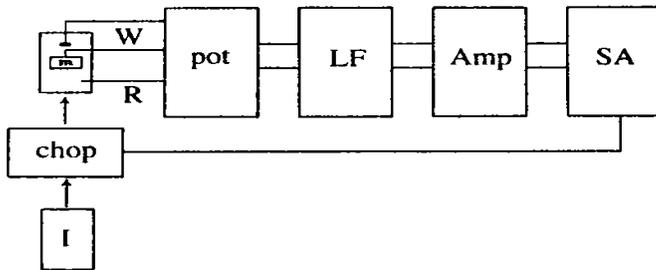


图 1 多色光光电流响应测量线路图

首次测出了聚苯胺的光电响应. 为了验证实验结果的可靠性, 反复用挡光及照光二者累加平均后的结果进行核对. 光电流响应测量线路如图 1 所示.

光电流响应实验是从聚苯胺的平衡电位开始阳极极化至 0.90V , 恒定半小时后, 再以每 100mV 的间隔逐步阴极极化至 -0.90V , 依次测量其光电响应峰的峰值, 每个点测量时间为 4min .

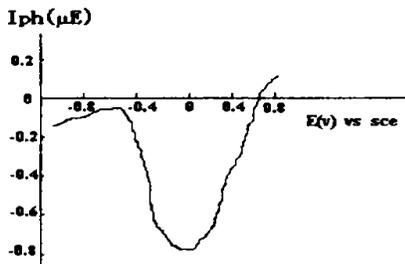


图 2 $\text{PA}(\text{Cl}^-)$ 电极的光流谱

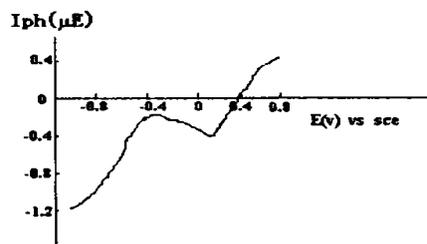


图 3 $\text{PA}(\text{BF}_4^-)$ 电极的光电流谱

2 实验结果与讨论

聚苯胺 $\text{PA}(\text{Cl}^-)$ 和 $\text{PA}(\text{BF}_4^-)$ 电极的光电流谱是以各自光电流响应波形峰的峰值对外加极化电势作图得到的. 从图 2、图 3 可看出, 两种聚苯胺电极在高电势下均呈现 N 型响应, 在平衡电势附近, 两种聚苯胺电极都呈现 P 型响应波峰的现象, 而在低电势下, 两种电势均呈 P 型响应, 这与光照下的无机半导体性能是相类似的 (无机 N 型半导体材料在光照射下呈现阳极电流, 无机 P 型半导体材料在光照射下呈现阴极电流). 在平衡电势附近, 两种聚苯胺电极均呈现 P 型响应波峰的现象, 这可能是电极自身发生内部结构变化所致. 究竟发生如何变化, 还有待于进一步研究. 利用光电流谱外推这两种聚苯胺电极的平带电势也呈现出一定的差异, 如 $\text{PA}(\text{Cl}^-)$, P 型响应的平带电势为 -0.37V , N 型响应的平带电势为 0.60V ; 而对于 $\text{PA}(\text{BF}_4^-)$ 电极, 相应的 P 型响应平带电势 -0.27V , N 型响应的平带电势为 0.40V . 造成这种差异的原因是由于掺杂的阴离子大小及浓度不同才引起了在恒定的光强照射下, 这两种物质分离

光子电子-空穴对的效果不同,产生了光电流的大小差异,同时也造成了平带电势的差异.但对于同一种电极,利用光电流谱外推平带电势所得结果相一致.

到目前来看,掺杂的聚苯胺电极光电转换效率极低,这可能是由于聚合物陷阱密度高,使得载流子极易发生复合,降低了载流子的寿命、迁移率和扩散长度,引起了量子效率降低.为做到有效地收集载流子,应更好的纯化电极材料以降低陷阱密度,同时也应制备良好的欧姆接触电极,就有可能提高有机太阳能电池的转换效率.

本文主要对聚苯胺电极的光电化学方法初步探讨考察,进一步的研究尚在进行中.

参考文献

- [1] C. K. Chiang, Y. W. Park, A. G. Macdiarmid et al. Phys. Rev. Lett. 1987, 59 : 1098.
- [2] A. G. Macdiarmid et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1985, 121 : 173.
- [3] A. G. Macdiarmid et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1985, 121 : 187

提高学生化学实验技能的尝试

李玉龙

化学是一门以实验为基础的学科,掌握化学知识离不开实验.在教学中,怎样提高学生的化学实验技能呢?通过多年的教学实践,笔者作了如下尝试,取得了较好的效果:

1 规范演示实验教学.演示实验对学生起着示范作用,因此教师演示要做好充分准备,确保实验能成功,特别要注意操作规范,装置正确,演示可靠,现象鲜明、直观,保证安全.演示要与讲解、提问配合得当,尽力通过演示启发学生自己解决问题,调动学生的学习积极性.例如:氢气还原氧化铜的实验,笔者把实验顺序概括为四个字:“氢、灯、灯、氢”,边演示边提问边讲解,提问实验前为什么要先通氢气后点灯?实验完毕为什么要先熄灯,继续通氢气至试管冷却?启发学生思考.过滤操作要强调“一贴、二低、三靠”,引导学生考虑为什么要这样操作.演示实验的操作还要保持速度快慢适中,使每个学生对实验的操作细节都弄懂看清,以便学生在独立操作时进行模仿.

2 边讲边实验教学.采用边讲边实验教学法,通过实验提出问题,师生共同讨论来分析、解决问题,形成化学概念,对学生掌握知识、发展智能、提高技能有较好的效果.随着年级的升高,这样的课型应不断增加.内容应选择适当,对操作较简单、方便、有明显的实验现象,说服力又较强的演示实验都可以安排边讲边实验.为保证边讲边实验的教学效果,教师要严格要求学生,培养良好的实验习惯.例如在高三原电池一章中金属的腐蚀和防护一课,就采用了边讲边实验的方法,指导学生做好实验.铜片、锌片分别插入稀硫酸中观察现象,然后当锌片与铜片用导线连接后,学生前后对比发现,锌片上气体减少了,而铜片上却有大量气体产生,学生感到非常奇怪,急于想了解其原因,通过启发、分析、讨论,学生提出了锌片溶解 $Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$ 产生的电子经导线跑到铜片上的假设,然后学生用灵敏电流计检验,证明假设是正确的,学生兴趣大增,师生一起归纳原电池的概念、原电池的实质及形成条件.

3 加强学生实验课教学.在学生实验课教学中,要充分调动学生的积极性,使每个学生都亲自动手,有利于系统地培养学生实验操作技能.课前教师要求学生一定要做好预习,让他们明确实验的目

的和要求,了解实验步骤和操作方法,教师要认真分析学生的实际化学实验操作水平,结合具体实验内容,估计学生在实验中可能出现的规范操作,要在实验前提醒学生,防患于未然,对少数学生在实验中出现的规范操作要及时纠正.教师要加强实验指导,使学生形成规范操作的良好习惯.学生在实验中,要做好观察记录,对观察到的现象,测得的数据进行分析、处理,如实填写实验报告,绘好实验装置图.

4 加强第二课堂教学活动.学生实验技能的提高,除了在课堂上加强规范性训练外,更重要的是要结合生产生活实际,广泛开展第二课堂教学活动,使学生有更多的机会动手实验.提高学生实验技能的关键问题是要给学生提供一个较好的实验环境,包括足够的实验装置和动手机会.

有些学生不满足于完成教学安排上的几个实验,他们还会完成一些选作实验,甚至自己设计的实验.所以在实验中遇到困难时,要求学生独立思考,查找资料并解决问题,这样,学生开阔了视野、拓宽了知识面,更重要的是培养了实验技能.例如高中讲了铝的两性后,让学生回家用生石灰、纯碱溶液和铝片制氧气;讲原电池后,让学生解剖一个废干电池,再用锌皮和炭棒报插在西红柿里,观察能否产生电流;讲硫化硫酸钠和卤化银感光后,教学生在家中印象片;讲了焰色反应后,教学生自制焰火,这样既丰富了学生的课外活动,又有利于发展学生的能力.

化学与社会生活、生产有着广泛的联系,因此在课外多组织学生参加社会实践,不仅可开阔学生的视野,而且有利于提高学生的技能.我们矿业公司是一个贮量丰富的大型共生矿床,主产钨、铋、金.在完成周期表的教学中,我组织学生参观了公司的选矿、冶炼钨、铋金的工艺流程,并请工程技术人员作了介绍,学完硅酸盐后,组织学生参观了我公司的水混厂,了解了制水泥的反应原理、生产方法,丰富了学生的化学知识,提高了学生的实验技能.

学生实验技能的培养与提高,重在熟练,贵在规范,教师在教学中,要充分利用各类实验的特点,有意识地进行规范化训练,做到持之以恒,不断总结经验,定能收到实效.

(作者系湖南辰州矿业公司金山中学教师)