

文章编号: 1006-3471(2001)01-0102-07

TiO₂ 聚苯胺复合膜的光电化学

黄怀国, 郑志新, 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, 福建 厦门 361005)

摘要: 利用电化学方法制备了 TiO₂-聚苯胺(PANI)复合膜. 该膜具有比 TiO₂ 或 PANI 膜更宽的吸收谱区, 并且不同于利用聚苯胺光敏化的 TiO₂ 膜, 表现为两者复合材料膜的性质. 扫描电镜图表明, TiO₂ 微粒不完全覆盖着 PANI 膜. 根据 TiO₂ 微粒光电流谱带的阈值能可得复盖在部分氧化态聚苯胺膜上的 TiO₂ 微粒的禁带宽度为 3.0 eV. 部分氧化态聚苯胺膜的光电流谱遵循 Fowler 定律($J \sim h\nu$ 成线性). 通过 Fowler 图得出部分氧化态聚苯胺的绝缘母体禁带宽度为 3.33 eV, 并证实该绝缘母体为还原态聚苯胺. 从 Mott-Schottky 图得到在 0.05 mol/L K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆ 溶液中(pH=8.52)部分氧化态聚苯胺的平带电位为 0.13 V, 掺杂浓度为 $5.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; TiO₂-PANI 复合膜的平带电位为 -0.65 V, 掺杂浓度为 $9.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. 解释了 TiO₂-PANI 复合膜的光电化学过程并描绘出其能带图. 利用 TiO₂-PANI 复合膜能够有效地光降解苯酚溶液.

关键词: TiO₂; 聚苯胺; 光电化学

中图分类号: O 646

文献标识码: A

充分利用太阳能进行光能转换是许多领域的研究热点. 自从 Grätzel 及其合作者在液结太阳能电池取得重大突破以来^[1,2], 人们对纳米晶太阳能电池及纳米晶组成的纳米多孔膜材料进行了广泛的研究^[3], 特别是 TiO₂ 纳米晶多孔膜电极, 电荷传输机理的研究尤为突出. 近年来有关聚苯胺(PANI)光电化学性质及其掺杂状态的研究报道也不少^[4]. PANI 膜在 0.9~4.0 eV 之间有吸收谱带, 而且不同条件下具有不同的带结构^[5,6]. 为了阐明其导电机理, 提出了颗粒金属岛模型^[7]. 本文利用电化学方法制备 TiO₂-PANI 复合膜, 并通过形貌表征、光电化学实验和平带电位测定, 解释了 TiO₂-PANI 复合膜的光电化学过程和相应的能带结构.

1 实验

1.1 膜的制备

为增强聚苯胺的附着力, PANI/PATP/Au 膜的制备方法如下: 预先在金表面上自组装一层对氨基硫醇(PATP). PATP/Au 膜制备方法参照文献[8]. 以 PATP/Au 膜为基底(金电极表观面积约为 0.41 cm²), 在 0.5 mol/L 苯胺/0.5 mol/L HClO₄ 溶液中, 利用循环伏安法, 电位

收稿日期: 2000-08-12

* 通讯联系人

基金项目: 国家自然科学基金(29833060, 20023001), 教育部科技研究(99177)资助项目

- 0.2~ + 0.7 V (本文所指电极电位除非特别说明, 均相对于饱和甘汞电极), 扫速 100 mV/s, 扫描 125 循环而得, 膜厚约 0.05~ 0.10 μm . 所得 PANI/PATP/Au 膜电极置于 1.0 mol/L HClO_4 溶液中在 + 0.35 V 电位下恒电位电解 10 min, 得到部分氧化态 PANI/PATP/Au 膜. TiO_2 -PANI 复合膜的制备以部分氧化态 PANI/PATP/Au 膜为基体, 置于由 NaOH 调节 pH 值的三氯化钛溶液 (pH \approx 2.2) 中, 在 + 0.1 V 电位下进行阳极极化 30 min, 自然干燥而得.

1.2 仪器及条件

电化学实验采用 CHI-660 型综合测试仪; 形貌观察采用日本 HITACHI 公司 S-520 扫描电子显微镜; 光电化学实验利用我们自行设计的测量系统进行^[9]. 测量光伏曲线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. 利用带有 RkP576a 探针的 Rk-5710 光功率测试仪测量入射光强. 光斩波器频率为 18Hz. (由于电极表面上入射光斑光谱分布的功率绝对值较难测量, 文中所列之光电转换效率 ϕ 值正比于实际光电转换效率) 样品的吸光度由紫外-可见分光光度计 (model 2100, Kyoto) 测得.

实验均在室温 (20 $^{\circ}\text{C}$) 下进行.

2 结果与讨论

图 1(a) (b) 分别示出 PANI 膜和 TiO_2 -PANI 复合膜的扫描电镜形貌, 由图可见 PANI 膜比较致密, 其底面上呈现山包状堆积. PANI 膜上的 TiO_2 微粒堆积与 PANI 膜相似, 并不完全覆盖着 PANI 膜.

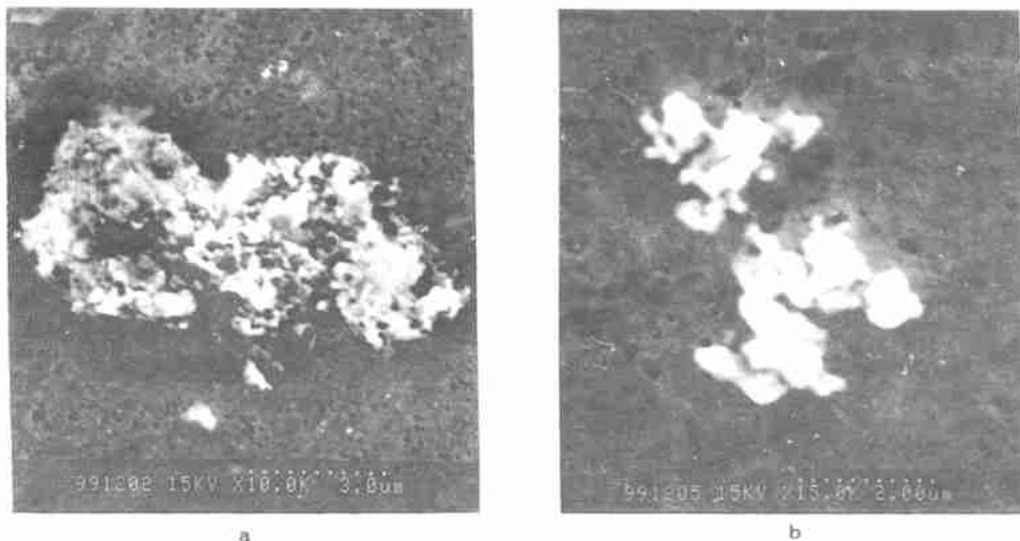


图 1 PANI 膜 (a) 和 TiO_2 -PANI 复合膜 (b) 的 SEM 图

Fig. 1 SEM micrograph for PANI film (a) and TiO_2 -PANI composite film (b).

图 2 是 TiO_2 -PANI 复合膜和部分氧化态 PANI 膜在 0.05 mol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 溶液中的光电流谱. 与利用 PANI 光敏化 TiO_2 膜不同, 0.7 V 电位下 TiO_2 -PANI 复

合膜在波长 730 nm~ 450 nm 和 400 nm~ 300 nm 处有两个阳极光电流谱带, 表现为复合材料膜的性质. 0 V 电位下只有一个阴极光电流谱带在 730 nm~ 450 nm 波长范围. 730 nm~ 450 nm 处光电流谱为 PANI 物种光电流谱带, 400 nm~ 300 nm 处光电流谱为 TiO₂ 微粒光电流谱带. 从 TiO₂ 微粒光电流谱带的阈值能可得覆盖在部分氧化态 PANI 膜上的 TiO₂ 微粒的禁带宽度为 3.0 eV. 与相同条件下制备的单一 PANI 膜或单一 TiO₂ 微粒膜相比, TiO₂-PANI 复合膜具有更宽的吸收谱区. 实验测得在波长 350 nm 和 550 nm 处, 入射光斑光强为 6.1 μW 和 4.4 μW, 可得相应光电转换效率 ϕ 分别为 48.23% 和 61.45% (未对其它光吸收和反射校正). 再以 TiO₂-PANI 复合膜电极为光阳极, 铂丝为对电极, 在 0.05 mol/L Fe(CN)₆³⁻ / Fe(CN)₆⁴⁻ 溶液中组成一简单的光化学电池. 氙灯白光照射下, 该光电池的光伏曲线 (如图 3 所示). 图中开路光电压和短路光电流分别为 552 mV 和 22.76 μA, 填充因子为 0.84, 由此可得, 利用 Fe(CN)₆³⁻ / Fe(CN)₆⁴⁻ 作为氧化还原电对时, 其能量转换效率为 2.4%.

进一步发现, 部分氧化态聚苯胺的光电流谱服从 Fowler 定律, 图 4 表明电子或空穴能够从 PANI 金属岛内光发射到绝缘母体的合适电子能带. 根据的 Fowler 经验公式 $\phi^{1/2} = A (h\nu - E_t)$, (式中 E_t 为光发射阈值能, h 为普朗克常数, ν 为光子频率, A 为常数), 由图 4 直线 a 和 b 在 x 轴上的截距, 得到阈值能分别为 1.69 eV 和 1.64 eV. 阈值能乃为电子或空穴从相应的金属岛的费米能级发射到绝缘母体的导带或价带的最低能量. 由阈值能求得的禁带宽度 $E_g = 3.33 \text{ eV}^{[10]}$, 和文献上报道的还原态 PANI 的禁带宽度基本相符, 可见金属岛周围覆盖的绝缘体主要为还原态聚苯胺.

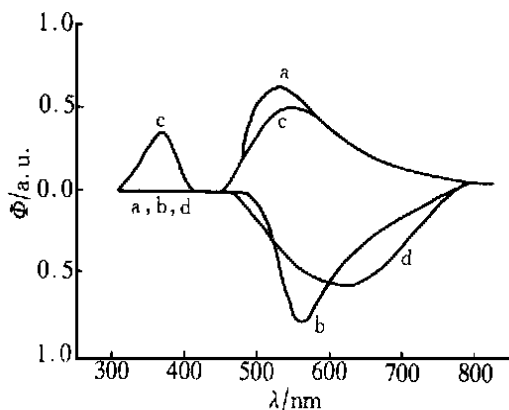


图 2 TiO₂-PANI/PATP/Au 和 PANI/PATP/Au 膜电极在 0.05 mol/L K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆ 溶液中的光电流谱

Fig. 2 Photocurrent spectra of TiO₂-PANI/PATP/Au and PANI/PATP/Au film electrode in 0.05 mol/L K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆ solution

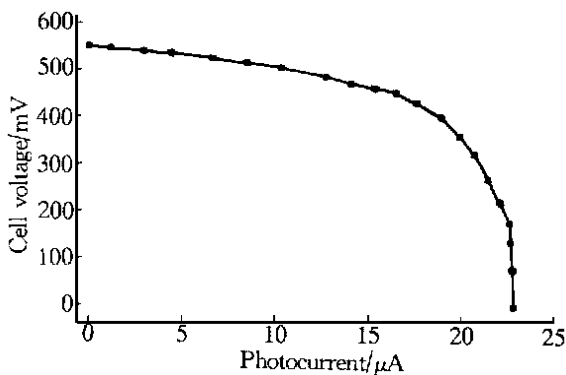


图 3 用 TiO₂-PANI/PATP/Au 膜电极组成的光电池在 K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆ 电对中的光电流-电压特性曲线

Fig. 3 Photocurrent-voltage characteristics of a cell, based on the TiO₂-PANI/PATP/Au film electrode and the electric couple of K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆

为了得到在 $0.05 \text{ mol/L K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液 ($\text{pH} = 8.52$) 中部分氧化态 PANI 及部分氧化态 PANI 膜上 TiO_2 微粒的平带电位, 先于 1.0 mol/L HClO_4 溶液 ($\text{pH} = 0.43$, 避免法拉第反应对空间电荷区电容测量的干扰) 中分别测量它们电容 ($f = 1000\text{Hz}$), 根据所得到的 Mott-Schottky 图 (图 5), 及 Mott-Schottky 方程 $1/C^2 = 1.41 \times 10^{20} (E - E_b - kT/q) / \epsilon N$ (式中, q 为基本电荷, N 为施主或受主浓度, ϵ 为半导体的电介质常数, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度)^[11], 由直线截距, 得出在 1.0 mol/L HClO_4 溶液中部分氧化态 PANI 的平带电位约为 0.63 V , 而 TiO_2 微粒的平带电位约为 -0.15 V . 再校正 pH 值对平带电位影响^[12], 最终得到在 $0.05 \text{ mol/L K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液中上述两者的平带电位依次为 0.13 V 和 -0.65 V . 图 5a 中斜率为负值, 表明部分氧化态 PANI 为 p 型半导体. 而从图 5b 可以看出在 PANI 膜上的 TiO_2 微粒表现出 n 型半导体的特性. 由图 5 直线斜率还可分别求出部分氧化态 PANI 膜和 TiO_2 微粒膜的掺杂浓度各为 $5.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ($\epsilon = 22.5$ ^[13]) 和 $9.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ($\epsilon = 50$ ^[14]). 同时表明 TiO_2 微粒不完全覆盖于 PANI 膜, 这与 SEM 图结果一致.

根据以上实验结果, 模拟 TiO_2 -PANI 复合膜能带 (结构如图 6 所示). 由于 PANI 膜不完全被 TiO_2 微粒所覆盖, 因此电极上 TiO_2 微粒和 PANI 物种均可与溶液直接接触, 并在紫外/可见光照射下产生电子-空穴对. 在 0.7 V 电位下, PANI 物种内的光生空穴可以传输到 PANI 物种-溶液界面或穿过 TiO_2 微粒到达 TiO_2 微粒-溶液界面; 而 TiO_2 微粒内的光生空穴也可以传输到 TiO_2 微粒-溶液界面. 这些光生空穴能氧化溶液中的还原物种. 同时 PANI 物种和 TiO_2 微粒内的光生电子还可以穿越 PANI 膜中金属岛之间的荷电能垒限制通过隧道作用传输到金基底^[7], 从而产生 $730 \text{ nm} \sim 450 \text{ nm}$ 和 $400 \text{ nm} \sim 300 \text{ nm}$ 两个阳极光电流谱带. 而在 0 V 电位, 于紫外/可见光照射下, 仅有 PANI 物种才能通过内光电发射产生电子-空穴对. 在外加电场的影响下, PANI 物种内的光生电子同样可以传输到 PANI 物种-溶液界面或通过接触的 TiO_2 微粒到达 TiO_2 微粒-溶液界面从而还原溶液中的氧化物种, 并且 PANI 物种内的光生空穴也可以通过导电 PANI 膜到达 Au 基底, 从而产生 $730 \text{ nm} \sim 450 \text{ nm}$ 波长范围的阴极光电流谱带. 此外, 从能带图可以看出, 部分氧化态 PANI 的绝缘母体 (还原态 PANI) 的费米能级远离价带, 似乎和其掺杂浓度 $5.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (已属重掺杂) 相矛盾. 而正是这一矛盾反映了导电聚苯胺既不同于金属, 也不同于半导体, 可视为这在绝缘体 (或半导体) 母体中分布着许多金属岛^[7] 的特殊性.

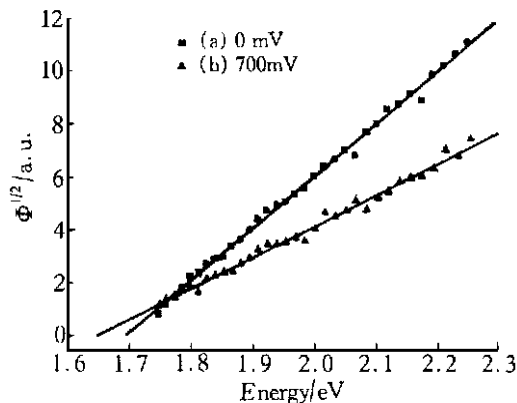


图 4 部分氧化态 PANI 的 $\Phi^{1/2}$ 和 $h\nu$ 的关系图

Fig. 4 $\Phi^{1/2}$ versus $h\nu$ plot derived from photocurrent spectra of partially-oxidized PANI

表 1 苯酚溶液光降解结果

Tab. 1 The result of photodegradation for phenol solution(100 mg/L)

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5
Illuminating time/min	30	60	90	120	150
Absorbance	3.29	3.01	2.39	1.92	1.55
Concentration/mg·L ⁻¹	59.88	54.66	43.17	34.53	27.64
Degradation efficiency	40.12	45.34	56.83	65.47	72.36

利用 TiO₂-PANI 复合膜电极进行苯酚溶液的光降解处理, 可得到较佳的效果. 实验中采用入射光光强为 442.3 μW 的氙灯光源, 光电极上光斑直径约为 2 mm. 分别取 30 ml 浓度为 100 mg/L 的苯酚溶液, 光照 30, 60, 90, 120, 150 min, 测量它们的吸光度. 根据苯酚溶液的工作曲线, 分别算出它们的苯酚剩余浓度如表 1 所示. 此结果表明 TiO₂-PANI 复合膜能够有效地处理含有苯酚的污水.

3 结 论

PANI 膜上的 TiO₂ 堆积有一定起伏, TiO₂ 微粒不完全覆盖 PANI 膜. 不同于利用 PANI 光敏化 TiO₂ 膜, 0.7 V 电位下 TiO₂-PANI 复合膜在波长 730 nm ~ 450 nm 和 400 nm ~ 300 nm 处有两个阳极光电流谱带, 而在 0 V 电位下只有一个阴极光电流谱带在 730 nm ~ 450 nm 波长范围内. 该复合膜具有比 TiO₂ 或 PANI 更宽的吸收谱区, 因而可能具有更高的光电转换效率. 由 TiO₂ 微粒光电流谱带的阈值能可得部分氧化态聚苯胺膜上 TiO₂ 微粒的禁带宽度为 3.0 eV. 从部分氧化态聚苯胺膜的光电流谱得到的 Fowler 图表明 PANI 膜具有内光电发射效应. 从 Fowler 图求得绝缘母体的禁带宽度为

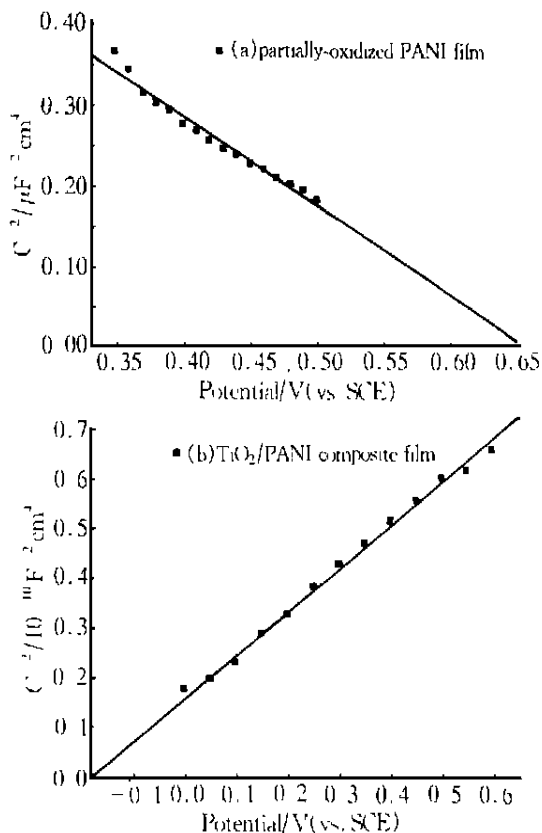


图 5 部分氧化态 PANI 膜和 TiO₂-PANI 复合膜的在 1.0 mol/L HClO₄ 溶液 (pH = 0.43) 中的 Mott-Schottky 图

Fig. 5 Mott-Schottky plots for partially-oxidized PANI film (A) and TiO₂-PANI composite film (B) in the 1.0 mol/L HClO₄ solution (pH = 0.43)

3.33 eV, 并证实该绝缘母体为还原态聚苯胺。从 Mott-Schottky 图得到在 1.0 mol/L HClO₄ 溶液中部分氧化态 PANI 膜的平带电位为 0.87 V (NHE), 掺杂浓度为 $5.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。而 TiO₂-PANI 复合膜的平带电位为 0.09V (NHE), 掺杂浓度为 $9.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。PANI 膜的绝缘母体为宽禁带的 p 型半导体, PANI 膜上的 TiO₂ 微粒为 n 型半导体。解释了 TiO₂-PANI 复合膜的光电化学过程并阐明其能带结构。实验表明这种复合膜能够有效地光降解苯酚溶液。

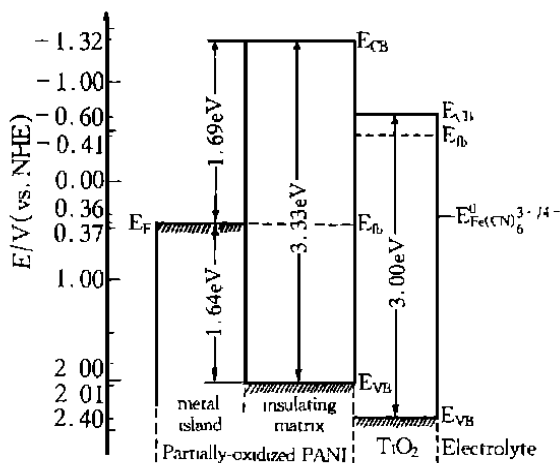


图 6 TiO₂-PANI 复合膜的能带图

Fig. 6 Energy diagram of the simplified band structure of the TiO₂-PANI composite film

The Photoelectrochemistry of TiO₂-Polyaniline Composite Film

HUANG Huai-guo, ZHENG Zhi-xin, LUO jin, ZHANG Hong-ping,
WU Ling-ling, LIN Zhong-hua*

(State Key Lab. for Phys. Chem. of the Solid Surface, Dept. of Chem.,
Inst. of Phys. Chem., Xiamen Univ., Xiamen, 361005, China)

Abstract: A TiO₂ and polyaniline (PANI) composite film was obtained by electrochemical methods. The SEM image of the composite film showed that the PANI film is almost completely covered with TiO₂. The spectra of photocurrent for the TiO₂-PANI composite film, which overlaps the TiO₂ film and PANI film, showed that the composite film is able to have higher conversion efficiency. The spectra of photocurrent for the TiO₂-PANI composite film were different from these of TiO₂ film photosensitized by PANI. The bandgap energy of TiO₂ film on partially-oxidized PANI film was determined as 3.0 eV by the threshold energy of photocurrent band for TiO₂. The spectra of photocurrent for partially-oxidized PANI film electrode suggested that it has the characteristics of sub-band gap spectra of photocurrent and followed Fowler rule ($J \sim h\nu$). The bandgap energy of insulating matrix in partially-oxidized PANI is determined as 3.33 eV by the Fowler plots, and the insulating matrix in partially-oxidized PANI was verified to be reduced

PANI. The flat-band potentials, in the order of 0.87 V vs. NHE for partially-oxidized PANI and 0.09V vs. NHE for TiO₂-PANI composite film in 1.0 mol/L HClO₄ solution, were obtained from Mott-Schottky plots. The doping content of partially-oxidized PANI and TiO₂-PANI composite film are $5.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and $9.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, respectively. The photoelectrochemical process of TiO₂-PANI composite film is interpreted and the energy diagram is proposed. The TiO₂-PANI composite film can be well used for treating the wastewater, for example, containing phenol.

Key words: TiO₂, Polyaniline, Photoelectrochemistry

References:

- [1] O'Regan B., Grätzel M.. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films [J]. *Nature*, 1991, 353: 737.
- [2] Nazeeruddin M. K., Kay A., Rodicio I. et al.. Conversion of light to electricity by cis-X2Bis ruthenium(II) [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115: 6382.
- [3] Vogel R., Hoyer P., Weller H.. Quantum-sized PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃ and Bi₂S₃ particles as sensitizers for various nanoporous wide-bandgap semiconductors[J]. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98: 3183.
- [4] Kilmartin P. A., Wright G. A.. Anion insertion and expulsion in polyaniline electrodes studied by photocurrent transients[J]. *Electrochim. Acta*, 1998, 43: 3091.
- [5] Stafstrom S., Bredas J. L., Epstein A. J., et al.. Polaron lattice in highly conducting polyaniline: theoretical and optical studies[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 59: 1464.
- [6] McCall R. P., Grindler J. M., Leng J. M., et al.. Spectroscopy and defect states in polyaniline[J]. *Phys. Rev. B*, 1990, 41: 5202.
- [7] Zuo F., Angelopoulos M., MacDiarmid A. G., et al.. Transport studies of protonated emeraldine polymer: a granular polymeric metal system[J]. *Phys. Rev. B*, 1987, 36: 3475.
- [8] ZHANG Hong-Ping, LUO-Jin, HUANG Hua-Guo, et al.. Ordered Nano-structured polymer films of PATP/PANI by electrochemical assembly[J]. *Chem. J. Chinese Universities*, 1999, 20: 624.
- [9] LUO-Jin, LIN Zhong-Hua, WU Ling-Ling, et al.. In situ electronic spectroscopic techniques for interfacial electrochemistry[J]. *Chem. Research in Chinese Univ.*, 1996, 12: 270.
- [10] Sukamoto J. P. H., Mcmillan C. S., Smyrl W. H.. Photoelectrochemical investigations of thin metal-oxide films: TiO₂, Al₂O₃ and HfO₂ on the parent metals[J]. *Electrochim Acta*, 1993, 38: 15.
- [11] Bard A. J., Faulkner L. R.. *Electrochemical methods: fundamentals and applications* [M]. Wiley, New York: 1980. 636.
- [12] Fujishima A. et al.. *Electrochemical mensuration* [M]. Beijing: Peking University's Printing House, 1994. 365.
- [13] Schrebler R., Gomez H., Cordova R. et al.. Study of the aniline oxidation process and characterization of PANI films by electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Synth. Met.*, 1998, 93: 187.
- [14] Goossens A.. Intensity-modulated photocurrent spectroscopy of thin anodic films on titanium[J]. *Surf. Sci.*, 1996, 365: 662.