

PANI 的内光电发射

黄怀国¹ 罗瑾² 张红平² 吴玲玲² 林仲华²

- (1. 厦门紫金科技股份有限公司, 福建紫金矿冶研究院, 福建紫金矿业股份有限公司, 上杭 364200;
2. 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)

摘要 利用电化学方法在自组装一层对氨基硫醇(PATP)的金电极上制备三种氧化还原态的聚苯胺(PANI)膜。PANI膜底层比较致密,表面呈山包状,该膜在 $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ 溶液的循环伏安图表明了部分氧化态PANI膜具有良好的电子传输性能。从光电流谱得到氧化态PANI的禁带能为1.45 eV。首次发现部分氧化态PANI膜的光电流谱遵循Fowler定律($IPCE^{1/2} \sim h\nu$ 呈线性),具有内光电发射的性质。通过Fowler图得出部分氧化态PANI的绝缘母体的禁带宽度为3.33 eV,并且证实该绝缘母体为还原态PANI。从Mott-Schottky图得到部分氧化态和还原态PANI的平带电位都为0.63 V(*vs.* SCE)。提出了和PANI的颗粒金属岛导电模型一致的内光电发射机理来解释部分氧化态PANI的光电化学过程。

关键词 聚苯胺; 光电化学; 内光电发射

中图分类号 O646

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2002)03-0432-05

PANI, 作为一种杂环导电聚合物, 因为其具有特殊电子导电性、电子结构^[1~5]及电子导电机理^[6~11]而引起了广泛的重视。在酸溶液中, PANI的电化学掺杂可导致导体至绝缘体的转变^[12~14]。在1.0 mol/L的高氯酸水溶液中, PANI的循环伏安图出现了两对氧化还原峰, 其相应的半波电位 $E_{1/2}$ 分别约为0.13 V和0.7 V(对饱和甘汞电极); 电位较负的峰对应着还原态和部分氧化态PANI的氧化还原, 电位较正的峰对应着部分氧化态和氧化态PANI的氧化还原。通常人们认为还原态PANI价带和导带分别由 π^* 和 π 轨道组成, 禁带宽度约3~4 eV^[1,5]。部分氧化态PANI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^[2,5]。氧化态PANI的导带和价带主要分别来源于N=醌=N和芳香环, 具有本征半导体结构, 禁带宽度约1.4 eV^[4]。还原态和氧化态PANI为绝缘体, 部分氧化态PANI则由于其禁带中具有一个半充满的金属极化子能带而表现出金属导电性。大量物理实验证实了部分氧化态PANI的颗粒金属岛导电模型。该模型认为在聚合物绝缘母体中存在来源于金属极化子晶格的三维金属岛。金属岛之间的电荷传导受控于荷电能限制的隧道效应^[6~11]。近年来利用光电化学对PANI的光电化学性质和掺杂状态进行研究的报道很多^[15~22]。许多研究者也已经得到PANI的暂态光电化学响应, 但是还没有直接测量PANI的光电流谱的报道。

众所周知, 许多表面覆盖半导体或绝缘体金属氧化物薄膜的金属体系具有内光电发射效应^[23~25]。若认为PANI的颗粒金属岛导电模型是合理的, 那么部分氧化态PANI与这些金属体系类似, 也应当具有内光电发射效应。

本文通过对PANI进行电化学测量, 形貌表征, 平带电位测定和光电化学实验, 发现所测量的部分氧化态PANI光电流谱遵循通常用来解释内光电发射的Fowler定律^[26], 由此提出PANI的内光电发射模型来解释PANI的光电化学过程和相应的能带结构。

1 实验部分

1.1 PANI膜的制备

为了增强PANI的附着力, 我们在金表面自组装上一层对氨基硫醇(PATP)。Au/PATP膜制备方

收稿日期: 2000-03-22.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29833060, 20173044, 20023001)和教育部科技研究项目(批准号: 99177)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。E-mail: zhlin@xmu.edu.cn

http://www.cnki.net

法参考文献[27]. Au/PATP/PANI膜的制备以Au/PATP膜为基底(金电极表观面积约 0.41 cm^2),在 0.5 mol/L 苯胺/ 0.5 mol/L HClO_4 溶液中,利用循环伏安法,电位 $-0.2\sim+0.7\text{ V}$ (本文后面涉及电位除非特别说明,均对饱和甘汞电极),扫速 100 mV/s ,扫描100次而得,膜厚约 0.05 mm ,且具有相当好的附着力,在超声波中振动 30 min 仍不会脱落.所得Au/PATP/PANI膜置于 1.0 mol/L HClO_4 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.

1.2 仪器及条件

采用CHI-660型综合测试仪进行电化学实验;采用日本HITACHI公司S-520扫描电子显微镜进行形貌观察;光电化学实验利用我们自行设计的测量系统进行^[28].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 结果与讨论

图1是三种氧化还原态PANI膜和裸金电极在 $0.05\text{ mol/L K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液中的循环伏安图.除了峰电位较负和峰电流较小些外,部分氧化态PANI和裸金的循环伏安曲线相似.由于在电化学条件下制备的还原态PANI仍含有少量部分氧化态PANI,因此作为绝缘体的还原态PANI循环伏安曲线仍有一不明显的氧化还原峰.光电流谱中同样有这种现象存在.氧化态PANI的循环伏安曲线观察不到电流峰.图1表明三种氧化还原态PANI只有部分氧化态PANI具有良好的电子传输性能.

由扫描电镜图(图2)可见,该PANI膜有一定起伏,致密膜上有些山包状PANI, PANI结构可能为线团状.

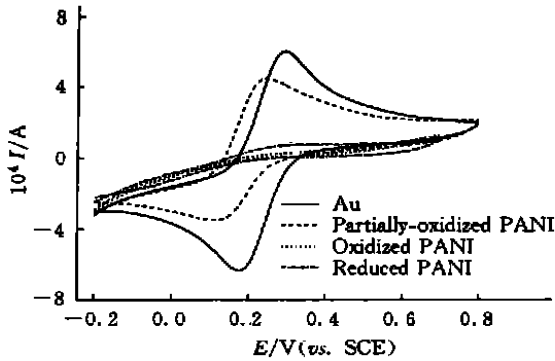


Fig. 1 Cyclic voltammograms of $0.05\text{ mol/L K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ solution for the PANI films and bare gold electrode
Sweep rate: 50 mV/s .

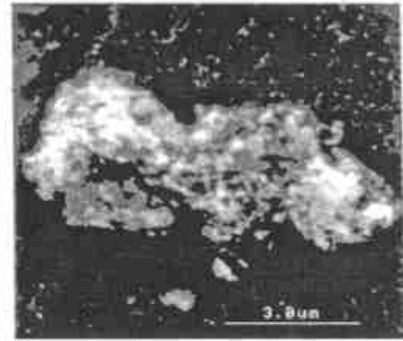


Fig. 2 SEM micrograph for Au/PATP/PANI electrode

图3是三种氧化还原态PANI在没有可嵌入阴离子的 $0.05\text{ mol/L K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液中的光伏曲线.从图3可看出,三种氧化还原态PANI膜均在约低于 0.4 V 电位出现阴极光电流,在约高于 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膜光电流大许多.部分氧化态PANI的光伏曲线正向扫描和反向扫描有很大不同.这是因为虽然在 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液中没有可嵌入离子,当电位足够正或足够负时,部分氧化态PANI膜中的 ClO_4^- 和 H^+ 离子仍可能脱嵌或嵌入.

从图4可看出,在 700 和 0 mV 电位下,还原态和部分氧化态PANI膜在能量 $1.7\sim2.8\text{ eV}$ (波长 $730\sim443\text{ nm}$)范围可分别得到阳极光电流谱和阴极光电流谱,而氧化态PANI膜光电流谱出现在 $1.45\sim2.8\text{ eV}$ (波长 $855\sim443\text{ nm}$)范围.图4中光电流转换效率为

$$\text{IPCE} = jhc/\lambda Pq$$

式中 j 为光电流密度, h 为普朗克常数, c 为光速, λ 为波长, P 为光强, q 为基本电荷.可能由于禁带

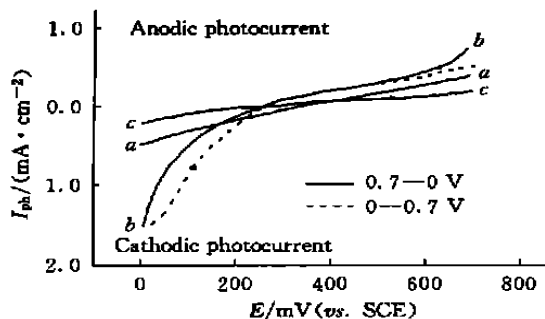


Fig. 3 The potential dependence of magnitude of photocurrent for PANI films in 0.05 mol/L $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$ solution

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

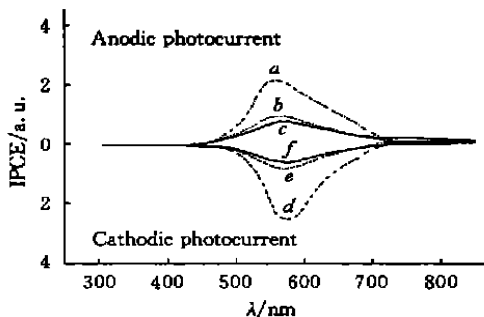


Fig. 4 Spectra of photocurrent for the PANI films in 0.05 mol/L $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$ solution

a. Partially-oxidized PANI (0.7 V); b. reduced PANI (0.7 V); c. oxidized PANI (0.7 V); d. partially-oxidized PANI (0 V); e. reduced PANI (0 V); f. oxidized PANI (0 V).

中缺陷态的捕获, 部分氧化态和还原态 PANI 中只能观测到从金属岛中极化子能带跃迁到绝缘母体导带(价带)的电子(空穴)产生的亚带光电流. 由于还原态 PANI 仍含有少量部分氧化态 PANI, 因此还原态和部分氧化态 PANI 膜的谱带比较相似, 但光电转换效率远比部分氧化态 PANI 的低. 氧化态 PANI 的光电流谱阈值能为 1.45 eV, 与理论计算的 E_g 相当一致^[1,4,5]. 我们进一步发现, 部分氧化态 PANI 的光电流谱服从 Fowler 定律(见图 5), 光电流 Fowler 图的出现表明电子或空穴能够从 PANI 金属岛内光电发射到绝缘母体的合适电子能带. 根据从金属内光电发射到半导体的 Fowler 经验公式

$$IPCE^{1/2} = A(h\nu - E_t)$$

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^[26]. 外推图 5 中直线 a 和 b, 得到阈值能分别为 1.69 和 1.64 eV. 阈值能为电子或空穴相应地从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. 由阈值能求得禁带宽度 $E_g = 3.33$ eV^[24] (该值比我们的报道^[29] 中的 E_g 大, 原因是本文中谱图经过更合适的平滑处理, 求得 E_g 更可靠), 可见金属岛周围覆盖的绝缘体主要为还原态 PANI.

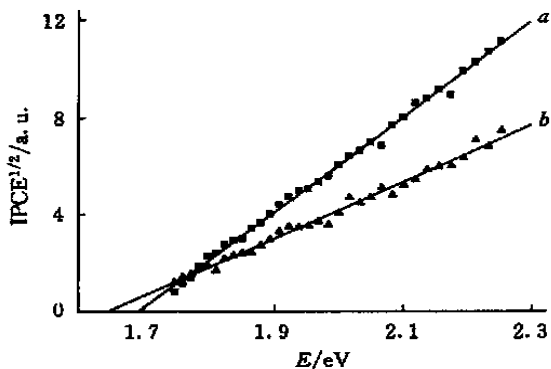


Fig. 5 $IPCE^{1/2}$ versus $h\nu$ plot derived from spectra of photocurrent for the partially-oxidized PANI

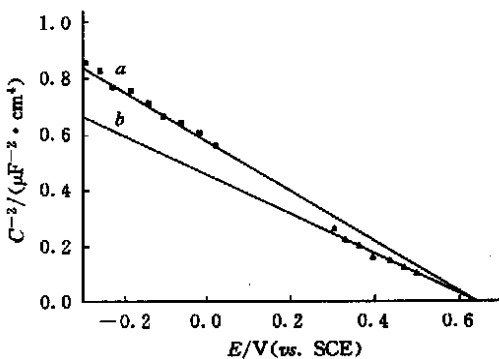


Fig. 6 Mott-Schottky plots for PANI

a. Reduced PANI; b. partially-oxidized PANI

为了避免法拉第反应的影响, 在 1.0 mol/L $HClO_4$ 溶液 ($pH = 0.43$) 中分别测量部分氧化态和还原态 PANI 阻抗随电位的变化, 从而得到他们的 Mott-Schottky 图(图 6). 根据 Mott-Schottky 方程

$$1/C^2 = [1.41 \times 10^{20} (E - E_{fb} - kT/q)] / eN$$

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^[30], 直线与 x 轴的截距为平带电位. 由此得出部分氧化态和还原态 PANI 在 1.0 mol/L $HClO_4$ 溶液中的平带电位均约为 0.63 V. 根据 pH 值和 平带电位的关系^[31], 可以得到部分氧化态和还原态 PANI

在 0.05 mol/L $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$ 溶液 ($pH = 8.52$) 中的平带电位为 0.13 V (vs. SCE). 而且,

Mott-Schottky 图斜率为负, 表明这两种状态的 PANI 均为 p 型半导体.

从以上实验结果, 我们提出了内光电发射的 PANI 光电化学模型: 在足够强的光激发下, 电子可以从部分氧化态 PANI 内金属岛的费米能级发射到绝缘母体的导带, 并还原溶液中的电子受体, 从而产生阴极光电流. 金属岛的空穴可以发射到绝缘母体的价带, 并氧化溶液中的电子给体, 从而产生阳极光电流. 光电流的产生不是由于光诱导下 PANI 产生化学变化引起的. 这种模型与目前流行的 PANI 电子结构和导电机理比较一致. 根据光电流谱和平带电位的测量结果, 我们提出了部分氧化态 PANI 的能带图(图 7).

电位较负, PANI 的 E_F 上移, 有利于 $Fe(CN)_6^{3-}$ 捕捉光生电子, 从而有利于产生阴极光电流; 电位较正, PANI 的 E_F 下移, 有利于 $Fe(CN)_6^{3-}$ 捕捉光生空穴, 从而有利于产生阳极光电流.

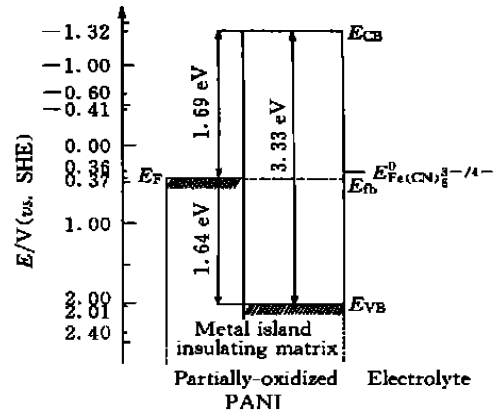


Fig. 7 Energy band diagram of partially-oxidized PANI

3 结 论

PANI 膜在 $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ 溶液中的循环伏安图表明三种氧化还原态 PANI 中只有部分氧化态 PANI 具有良好的电子传输性能. 从部分氧化态 PANI 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 图求得的绝缘母体的禁带宽度为 3.33 eV, 并证实了该绝缘母体还原态 PANI 是一种宽禁带的 p 型半导体. 从 Mott-Schottky 图得到部分氧化态和还原态 PANI 在 1.0 mol/L $HClO_4$ 溶液 (pH= 0.43) 的平带电位都为 0.63 V (vs. SCE). 进一步证明部分氧化态 PANI 中的母体为还原态 PANI. 提出了内光电发射的光电化学模型来解释部分氧化态 PANI 的光电化学过程及相应能带结构.

参 考 文 献

- Boudreaux D. S., Chance R. R., Wolf J. F. *et al.* J. Chem. Phys. [J], 1986, **85**: 4 584—4 590
- Stafstrom S., Bredas J. L., Epstein A. J. *et al.* Phys. Rev. Lett. [J], 1987, **59**: 1 464—1 467
- Roe M. G., Ginder J. M., Wigen P. E. *et al.* Phys. Rev. Lett. [J], 1988, **60**: 2 789—2 792
- Dos Santos M. C., Bredas J. L. Phys. Rev. Lett. [J], 1989, **62**: 2 499—2 502
- McCall R. P., Grinder J. M., Leng J. M. *et al.* Phys. Rev. B [J], 1990, **41**: 5 202—5 213
- Epstein A. J., Ginder J. M., Zuo F. *et al.* Synth. Met. [J], 1987, **18**: 303—309
- Ginder J. M., Richter A. F., MacDiarmid A. G. *et al.* Solid State Commun. [J], 1987, **63**: 97—102
- Zuo F., Angelopoulos M., MacDiarmid A. G. *et al.* Phys. Rev. B [J], 1987, **36**: 3 475—3 478
- Jozefowicz M. E., Laversanne R., Javadi H. H. S. *et al.* Phys. Rev. B [J], 1989, **39**: 12 958—12 961
- MacDiarmid A. G., Epstein A. J. Faraday Discuss. Chem. Soc. [J], 1989, **88**: 317—332
- Javadi H. H. S., Zuo F., Cromack K. R. *et al.* Synth. Met. [J], 1989, **29**: 409—416
- Paul E. W., Ricco A. J., Wrighton M. S. J. Phys. Chem. [J], 1985, **89**: 1 441—1 447
- McManus P. M., Yang S. C., Cushman R. J. J. Chem. Soc., Chem. Commun. [J], 1985: 1 556—1 561
- McManus P. M., Cushman R. J., Yang S. C. J. Phys. Chem. [J], 1987, **91**: 744—747
- Genies E. M., Boyle A., Lapkowski M. *et al.* Synth. Met. [J], 1990, **36**: 139—182
- Desilvestro J., Haas O. Electrochim. Acta [J], 1991, **36**: 361—367
- Kalaji M., Nyholm L., Peter L. M. *et al.* J. Electroanal. Chem. [J], 1991, **310**: 113—126
- Li Z., Dong S. Electrochim. Acta [J], 1992, **37**(6): 1 003—1 006
- Kilmartin P. A., Wright G. A. Electrochim. Acta [J], 1996, **41**(10): 1 677—1 687
- Neves S. Das, Da Fonseca C. N. P., De Paoli M. A. Synth. Met. [J], 1997, **89**: 167—169
- Kilmartin P. A., Wright G. A. Electrochim. Acta [J], 1998, **43**(21/22): 3 091—3 103
- Maia D. J., Neves S. Das, Alves O. L. *et al.* Electrochim. Acta [J], 1999, **44**: 1 945—1 952

- 23 Watanabe T., Gerischer H. J. *Electroanal. Chem.* [J], 1981, **122**: 73—84
- 24 Sukanto J. P. H., Mcmillan C. S., Smyrl W. H. *Electrochim. Acta* [J], 1993, **38**: 15—27
- 25 Castillo L. M., Peter L. M. *J. Electroanal. Chem.* [J], 1983, **146**: 377—384
- 26 Helman J. S., Sanchez-Sinencio F. *Phys. Rev. B* [J], 1973, **7**: 3 702—3 709
- 27 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
- 28 LUO-Jin, LIN Zhong-Hua, WU Ling-Ling *et al.* *Chem. R. Chinese Universities* [J], 1996, **12**(3): 270—279
- 29 Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* [M], New York: Wiley, 1980: 636
- 30 HUANG Huai-Guo(黄怀国), LUO-Jin(罗 瑾), ZHANG Hong-Ping(张红平) *et al.* *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2000, **21**(2): 283—285
- 31 Fujishima A. *Electrochemical Mensuration* [M], Beijing: Peking University Printing House, 1994: 365

Internal Photoemission in Polyaniline

HUANG Huai-Guo¹, LUO Jin², ZHANG Hong-Ping², WU Ling-Ling², LIN Zhong-Hua^{2*}
 (1. Xiamen Zijin Science and Technology Co. Ltd., Fujian Zijin Research Institute of Mining and Metallurgy,
 Fujian Zijin Mining Industry Co. Ltd., Shanghand 364200, China;
 2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry,
 Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract After self-assembling a *p*-aminothiophenol(PATP) monolayer on bare Au electrode, polyaniline (PANI) films were prepared by electropolymerization on the modified Au electrode and three forms of PANI(reduced PANI, partially-oxidized PANI and oxidized PANI) were obtained by electrochemical method. The SEM pattern shows that there are some hills of PANI on a compact layer of PANI. The cyclic voltammograms of the probe [K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆] for the three forms of PANI film show that partially-oxidized PANI has a good electron transport performance. The potential dependence of magnitude and spectra of the photocurrent of PANI films were observed. The bandgap energy of 1.45 eV for oxidized PANI, which is the threshold energy of its photocurrent spectra, was obtained. The spectra of photocurrent for partially-oxidized PANI film shows that it has the characteristics of sub-band gap photocurrent spectra and follows Fowler rule (IPCE^{1/2} ~ hν). 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 is verified to be reduced PANI. The flat-band potential, in the order of 0.63 V vs. SCE, is obtained from Mott-Schottky plots. A photoelectrochemical process based on internal photoemission in partially-oxidized PANI, which agrees with the model of granular metal island that assumes metallic polymer particles are embedded in the insulating matrix, is proposed.

Keywords Polyaniline; Photoelectrochemistry; Internal photoemission

(Ed.: F, X)