

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

聚吡咯纳米阵列电极的光电化学

刘 玲 赵尧敏 杨 洁 赵崇军 江志裕*

(复旦大学化学系, 分子催化和创新材料上海重点实验室, 上海 200433)

摘要 以多孔的铝阳极氧化膜(AAO)为模板制备了直径约为 80 nm 聚吡咯(PPy)纳米线的阵列电极, 并研究了它的光电化学响应. 结果表明, 在电极电位低于 -0.1 V(*vs* Ag/AgCl)时出现的阴极光电流是由聚吡咯纳米线的 *p* 型半导体性质引起的, 其平带电位为 -0.217 V. 聚吡咯纳米线的长度对光电流的影响较大, 最佳长度为 42 nm. 这是因为在很短的聚吡咯纳米线阵列中 PPy 太少, 产生的光电流弱, 而在过长的聚吡咯纳米线阵列中光生电子在到达电极基底前易于与光生空穴复合而消失. 聚吡咯纳米线有可能作为纳米光电器件用于未来微器件系统.

关键词: 聚吡咯, 阳极氧化铝膜, 纳米线阵列, 光电化学

中图分类号: O646

Photoelectrochemical Behavior of Polypyrrole Nanofiber Array Electrodes

LIU, Ling ZHAO, Yao-Min YANG, Jie ZHAO, Chong-Jun JIANG, Zhi-Yu*

(Department of Chemistry, Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Fudan University, Shanghai 200433, P. R. China)

Abstract Polypyrrole (PPy) nano-fiber array electrodes were fabricated by electrochemical deposition of PPy in the pores of anodic aluminium oxide (AAO) templates. The photocurrent appeared at the potential below -0.1 V (*vs* Ag/AgCl) was caused by the *p*-type semiconductor properties of PPy material. Its flat-band potential E_b was determined as -0.217 V (*vs* Ag/AgCl). The photocurrent of PPy nano-fiber array electrode varied with the length of the PPy nanofibers. For very thin PPy nano-fiber array the photocurrent was small. But if the arrays were too thick the photocurrent was also small because the photo-induced electrons might recombine with photo-induced holes in the film before reaching the back contact. The optimum thickness was 42 nm. The PPy nano-fiber devices might be used as nano photo-electronic device in the future.

Keywords: Polypyrrole, Anodic aluminium oxide membrane, Nano-fiber arrays, Photoelectrochemistry

聚吡咯(PPy)是一种重要的导电聚合物. 由于其在水溶液或有机电解质中具有良好的充放电性能, 可用作化学电源、传感器的电极材料, 因此其电化学性能受到广泛的关注^[1-4]. 在阳极极化时溶液中的阴离子可掺入聚吡咯, 使材料的导电性增加, 而在阴极极化时随着阴离子的脱出, 聚吡咯的电阻明显增加. 通过聚吡咯膜的光电化学研究, 已经证明在较负的电极电位区间聚吡咯在水溶液或有机溶液

中都可以测到阴极光电流, 而且其强度随电极电位的负移而增大. 光电化学过程中涉及光致阴离子脱掺杂和阳离子掺杂过程的发生. 该光电流是由于 PPy 膜的 *p* 型半导体性质引起的^[5-6]. 在含高浓度支持电解质和较小阳离子(Li⁺和 Na⁺)的溶液中得到光电流信号更强. Miquelino 等^[5]观察到在还原态时 PPy 膜呈现阴极光电流, 而在导电态时则为阳极光电流, 并且采用红外光时得到的信号更强. 从研究光

Received: July 26, 2005; Revised: September 20, 2005. *Correspondent, E-mail: zyjiang@fudan.ac.cn; Tel: +8621-65642404.

国家自然科学基金(20333040), 复旦大学研究生创新基金资助项目

和热对聚吡咯膜光电流的影响, Zhao 等^[7]证实了聚吡咯在电位校正区间呈现的光电流是由于光照引起电极表面温度略微上升, 并促进电化学反应, 从而产生的热电流.

随着纳米技术的发展, 各种纳米器件正在不断出现. 其中一种有效的制备纳米器件的方法是用硬模板法. 这是利用具有阵列纳米孔的阳极氧化铝膜(AAO)或刻有阵列直通微孔的聚合物膜为模板, 在孔中制备纳米器件. 它具有制备方便, 设备简单等优点. 本研究以二步法制得的阵列纳米孔的阳极氧化铝膜为模板, 制备聚吡咯纳米阵列电极, 并研究其光电化学性质, 探索制备聚吡咯纳米光电器件的可能性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

吡咯购于 Aldrich, 使用前蒸馏, 然后避光氮气气氛下 5 °C 冷藏. 其余均为国产分析纯试剂, 未进一步纯化. 溶液用高纯去离子水(电阻率大于 17 MΩ·cm)配制.

电化学实验在 CHI660 电化学工作站上进行. 光电化学实验采用石英窗口的电解池. 其中工作电极为聚吡咯纳米线阵列电极 Pt/AAO/PPy, 对电极和参比电极分别为 Pt 电极和饱和 KCl 溶液的 Ag/AgCl 电极, 电解液为 0.5 mol·L⁻¹ LiClO₄ 溶液. 测量光电化学谱的测试系统包括 350 W 氙灯, ZF-3 型恒电位仪, ZF-4 型电位扫描信号发生器, 44 W 平面光栅单色仪(上海光学仪器厂), PAR197 型斩波器(选用频率为 11 Hz), PAR5210 型锁相放大器, 3086 型 X-Y 函数记录仪等. 入射光经斩波器调制后, 通过平面光栅单色仪照射在工作电极上, 用锁相放大器检测光电流作用谱和光电流-电位图.

1.2 多孔阳极氧化铝膜(AAO)模板的制备

采用二次阳极氧化法在高纯铝(99.999%)箔上制备具有有序阵列孔的氧化铝膜, 具体制备参见文献[8-9]. 把它浸于饱和 Hg₂Cl₂ 溶液, 通过置换反应, 逐渐将金属 Al 溶解掉, 使 AAO 膜从铝基体上剥落下来. 最后将 AAO 膜在质量分数为 20% 的 H₂SO₄ 溶液中浸蚀, 以除去膜底部的阻挡层, 就可得有有序阵列通孔的氧化铝模板.

1.3 聚吡咯纳米线阵列电极的制备

Pt 盘电极在 1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中, 在 -0.2~1.3 V (vs SCE) 之间多次扫描以得到清洁的表面. 用

氯化聚丙烯的甲苯溶胶涂在通孔的多孔氧化铝膜周边, 并把它固定在 Pt 盘上作为工作电极, 面积为 0.2 cm². 以铂丝为对电极, 饱和 KCl 溶液的 Ag/AgCl 为参比电极, 在 0.1 mol·L⁻¹ 吡咯和 0.2 mol·L⁻¹ LiClO₄ 混合溶液中, 于恒定电位 0.8 V (vs Ag/AgCl) 下在纳米孔中电沉积聚吡咯纳米线, 得 Pt/AAO/PPy 阵列电极. 根据文献[10], 在平板 Pt 电极上每消耗 240 mC·cm⁻² 电量可形成厚度约 1 μm 的聚吡咯膜. 由于纳米孔都是垂直孔, 按照 AAO 膜中纳米孔的孔率, 控制电沉积的电量, 可计算出在孔中沉积的纳米 PPy 线的长度.

2 结果与讨论

2.1 聚吡咯纳米线阵列电极的光电流-电位曲线

扫描电镜测试表明所制得的多孔氧化铝模板上纳米孔的孔率约为 50%, 孔径为 80 nm. 按此计算, 控制沉积电量可得到一定长度的聚吡咯纳米线. 图 1 是制得的聚吡咯纳米线阵列膜在 6 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中溶去氧化铝骨架后得到的聚吡咯纳米线的 TEM 照片. 可以看出它是匀称的纳米线, 其直径与 AAO 膜的孔径一致.

图 2 是长度约为 30 nm 的聚吡咯纳米纤维(由阳极耗电量为 3.6 mC·cm⁻² 聚合而成)的阵列电极在 420 nm 的光照下电位扫描过程中测得的光电流-电位曲线. 电位扫描区间为 -0.7~0.5 V, 扫描速度为 5 mV·s⁻¹. 在遮光条件下, 整个电位扫描过程中的光电流为零(图未给出). 从图 2 中可以看出该光电流图形有两个特征. 一个特征是阴极光电流出现在电极电位小于 -0.1 V 的区间. 这表明聚吡咯为 *p*

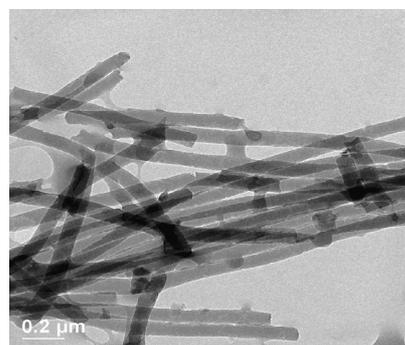


图 1 在 6 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中溶去氧化铝骨架后的聚吡咯纳米纤维的 TEM 照片

Fig.1 TEM image of nano-PPy fibers obtained after the complete dissolution of porous anodic alumina matrix in 6 mol·L⁻¹ NaOH solution

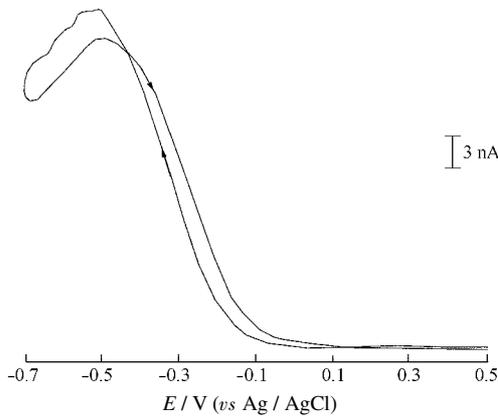


图2 聚吡咯纳米纤维阵列电极电流-电压曲线
Fig.2 Photocurrent-potential curve for polypyrrole nano-fiber array electrode
 0.5 mol·L⁻¹ LiClO₄ solution, A=0.2 cm²,
 light wavelength λ=420 nm, scan rate: 5 mV·s⁻¹

型半导体性质. 起初光电流随电极电位负移而明显地增大, 在-0.5 V 出现了光电流下降. 这可归因于在电位较负时的电还原过程中 ClO₄⁻ 离子从聚吡咯纳米线中脱出, 聚吡咯纳米线的电阻急剧上升, 从而使光生电子在聚吡咯纳米线中的传递变得困难, 而易于与光生空穴复合的缘故. 在反向电位扫描过程中, 反应逆转, 因此光电流又有所回升, 也出现电流峰. 另一个特征是在电极电位较正的区间未出现光电流.

对照平板聚吡咯膜电极^[7], 纳米 PPY 纤维阵列电极的光电流行为有明显的不同. 对于铂上电沉积聚吡咯膜的平板电极, 除了在负电位区出现阴极电流外, 在正电位区还出现了光电流. 通过用热释电传感膜对光照下电极表面温度变化和热电流的测定, 得出正电位区出现的光电流是由于光照使电极表面温度略为升高, 从而产生的热电流^[7]. 而如上所述, Pt/AAO/PPy 纳米阵列电极在正电位区并未出现光电流. 可以认为沉积在多孔氧化铝模板纳米孔中的聚吡咯纤维, 不仅很细而且被氧化铝隔开, 光照下热量不易积累, 温升较小. 故在相似厚度的情况下在正电位区没有观察到光电流.

2.2 纳米 PPY 阵列电极的平带电位

平带电位 E_b 是半导体中的电子能带不随空间位置变化而表现为平带时的电位, 是一个重要的参数. 它与半导体的整流特性和光电流的产生有密切的关系. 根据 Gärtner-Butler 理论, 光电流(i_{ph})-电位(E)的关系可以表示为^[11]

$$i_{ph}^2 = k \alpha^2 d_{sc}^2 (E - E_b)$$

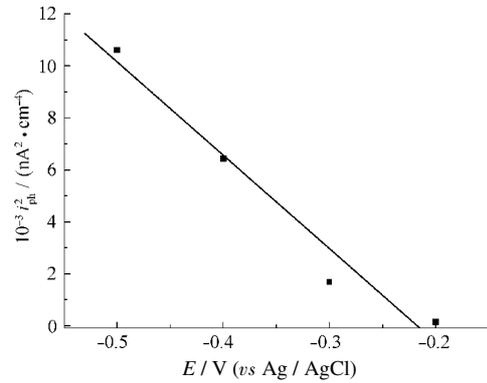


图3 波长为 420 nm 时在 0.5 mol·L⁻¹ LiClO₄ 溶液中 i_{ph}^2 和 E 的关系
Fig.3 The relationship between i_{ph}^2 and potential E at λ=420 nm in 0.5 mol·L⁻¹ LiClO₄ solution

式中 k 是常数, α 是吸收系数, E 是电极电位, d_{sc} 是德拜长度, $d_{sc} = (\epsilon \epsilon_0 k_B T / e^2 N)^{1/2}$, 其中 ϵ_0 是真空介电常数, ϵ 是半导体的介电常数, k_B 是波耳茨曼常数, N 是载流子密度. 图 3 是在电位区间 -0.1~-0.5 V 间, i_{ph}^2 - E 的关系图. 它基本为一直线. 将该直线外推至 $i_{ph}^2=0$, 从横轴的截距, 可得到聚吡咯纳米纤维阵列电极的平带电位为 -0.217 V(vs Ag/AgCl).

2.3 聚吡咯纳米线的长度对光电流的影响

图 4 是在 0.5 mol·L⁻¹ LiClO₄ 溶液中电位为 -0.5 V 时的不同长度聚吡咯纳米线组成的阵列电极的光电流图谱, 可以看出, 光电流起始于 720 nm, 主要出现两个峰, 峰波长约在 395 nm 和 465 nm. 后者与文

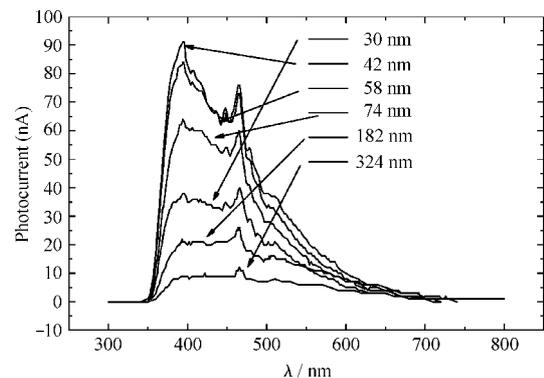


图4 由不同长度的聚吡咯纳米纤维组成的阵列电极的阴极光电流图谱

Fig.4 The cathodic photocurrent spectra for PPY nano-fiber array electrodes with different fiber lengths
 0.5 mol·L⁻¹ LiClO₄ solution;
 potential: -0.5 V (vs Ag/AgCl)

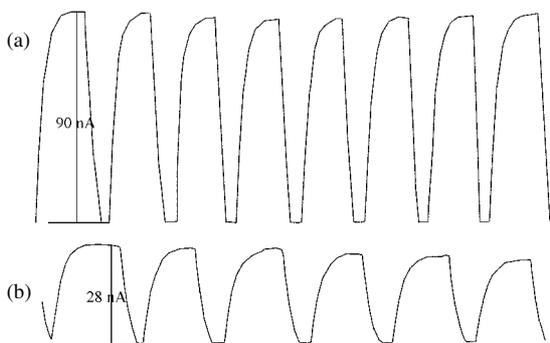


图5 聚吡咯纳米纤维阵列电极在间歇光照条件下的光电流响应图

Fig.5 Photocurrent response under light on-off for PPy nano-fiber array electrode

fiber length of 42 nm (a), and 182 nm (b);
potential: $-0.5\text{ V (vs Ag/AgCl)}$, $\lambda=420\text{ nm}$, $f=11\text{ Hz}$

献[12]上测得的 PPy 光电流谱峰值一致。

从图中可以看出, 光电流与聚吡咯纳米线的长度有密切的关系. 当纳米线长度为 42 nm 时, 出现最大光电流. 长度再增加, 光电流响应反而减小, 且第一个峰(波长约为 395 nm)逐渐不明显. 但是吸收峰位置并没有随长度的增加而变化. 长度超过 300 nm 后, 光电流已降低很多, 当长度增大到 1.4 μm , 则几乎观察不到光电流. 这可能是纳米线太长对光生电子浓度和成活率有影响. 纳米线长度大时, 光生电子在到达电极基底前可能已与纳米线中的光生空穴复合而失效.

为了进一步确认 PPy 纳米线阵列电极在光照下的光电流性质, 测试了恒定电位下的间歇照射实验. 控制电极电位在 $-0.5\text{ V (vs Ag/AgCl)}$ 进行间歇照射. 光波波长选在 420 nm, 光照和遮光时间分别为 20 s 和 10 s, 其结果如图 5 所示. 从图 5 可见, 光电流均为阴极电流. 在纳米线长度为 42 nm 时, 光电流可达到 90 nA, 而且多次间歇照射后, 光电流仍能保持稳定(图 5a). 而当长度为 182 nm 时, 光电流仅为 28 nA, 且性能不稳定, 效率逐渐下降(图 5b).

图 6 表明长度为 58 nm 的 PPy 纳米线阵列电极在与图 5 相同条件光照下光电流随时间的变化, 图中可以看出光电流相当稳定. 从这种光电流开关效应来看, PPy 纳米线有可能用作纳米光电器件, 在未来纳米器件中有一定的应用前景.

3 结论

以多孔氧化铝为模板制备了聚吡咯纳米线的阵

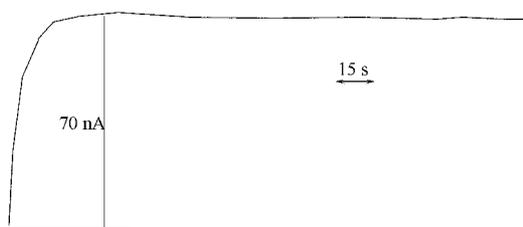


图6 纳米纤维长度为 58 nm 时光电流随时间的变化曲线

Fig.6 Photocurrent delay with time for a nano-fiber array electrode with fiber length of 58 nm

列电极. 研究了它在 $-0.7\sim-0.5\text{ V}$ 范围内的光电化学响应. 结果表明在较负的电位区间出现阴极光电流, 反映了 p 型半导体特性. 从光电流随电极电位的变化测得聚吡咯纳米线阵列电极的平带电位是 $-0.217\text{ V (vs Ag/AgCl)}$. 与平板聚吡咯电极不同, 在较正的电极电位区间未出现光电流. 这可能是由于 PPy 纳米线在 AAO 膜中处于分散状态, 光照下温度变化较小的缘故. PPy 纳米线阵列的长度对光电流的影响较大, 存在的最佳长度约为 42 nm.

References

- Novak, P.; Viestich, W. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, **137**: 1681
- Xie, X.; Yan, M. M.; Jiang, Z. Y. *J. Fudan University*, **1997**, **36** (1): 15 [谢虹, 严曼明, 江志裕. 复旦学报(*Fudan Xuebao*), **1997**, **36**(1): 15]
- Jurewicz, K.; Delpeux, Bertagna, V.; Beguin, S.; Frackowiak, E. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **347**: 36
- Xie, H.; Yan, M.; Jiang, Z. *Electrochim. Acta*, **1997**, **42**: 2361
- Miquelino, F. L. C.; Paoli, M. A. D.; Geniès, E. M. *Synthetic Metals*, **1994**, **68**: 91
- Rammelt, U.; Bischoff, S.; Dessouki, M. E.; Schulze, R.; Plieth, W.; Dunsch, L. *J. Solid State Electrochem.*, **1999**, **3**: 406
- Zhao, C.; Wang, H.; Jiang, Z. *Appl. Surf. Sci.*, **2003**, **207**: 6
- Masuda, H.; Fukuda, K. *Science*, **1995**, **268**: 1466
- Liu, L.; Zhao, C.; Zhao, Y.; Jia, N.; Zhou, Q.; Yan, M.; Jiang, Z. *Europ. Poly. J.*, **2005**, **41**: 2117
- Schlenoff, J. B.; Xu, H. *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, **139**: 2397
- Butler, M. A. *J. Appl. Phys.*, **1977**, **48**: 1914
- Liu, M. S.; Yang, M. Z.; Hao, Y. Z.; Yu, C.; Cai, S. M.; Li, Y. F. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1997**, **18**(6): 938 [柳闽生, 杨迈之, 郝彦忠, 余颀, 蔡生民, 李永舫. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1997**, **18**(6): 938]