

# 聚苯胺膜电变色反应的椭圆偏振光谱

## ELLIPSOMETRIC SPECTROSCOPY OF ELECTROCHROMISM OF POLYANILINE FILMS

谢上芬      沈 辉  
Xie Shangfen      Shen Hui  
(重庆大学化工学院)

**摘 要** 用现场椭圆偏振技术在330-700nm波长范围内研究了从酸性水溶液中电聚合而成的聚苯胺膜的电变色反应。膜的还原态(-0.2V)在390-400nm、氧化态(0.55V)在500-530nm出现椭圆谱峰;从还原态(黄色)到氧化态(绿色)的电变色反应要经历一个中间态,其谱峰出现在466-470nm。

**关键词** 椭圆偏振光谱;电变色;聚苯胺膜

中国图书资料分类法分类号 O646.54

**ABSTRACT** The electrochromism of polyaniline films, which is prepared by electropolymerization from aniline in acidic aqueous solution onto platinum, is investigated in 330-700nm through in-situ ellipsometric technique. The results indicate that the ellipsometric peak of the reduced state(-0.2V) of the film appears at 390-400nm and the oxidized state(0.55V) at 500-530nm. The electrochromic reaction from the reduced "yellow" state to the oxidized "green" state is suggested via intermediate state whose ellipsometric peak appears at 466-470nm.

**KEY WORDS** ellipsometric spectroscopy; electrochromism; polyaniline film

## 0 引 言

近年来我们电化学实验室将椭圆偏振技术用于研究电化学反应,得到了椭圆光学参量变化率(optical tracking rate)<sup>[1]</sup>对电位关系的图谱与电化学 I-V 曲线表征发生反应的转折点相对应<sup>[2]</sup>。最近在改变波长条件下,作出了铁电极在碱性溶液中阳极氧化分四步进行的每一步反应的特征谱峰<sup>[3]</sup>,这就为椭圆偏振技术作为一种新的光谱分析方法提供了一定的实验基础。为了探索椭圆光谱分析方法能否用于不同类型的氧化还原反应,本文用此方法研究聚苯胺(PAn)膜的电变色反应,得到了表征不同状态的特征谱峰。

• 收文日期 1990-05-04  
国家自然科学基金资助项目

## 1 实验方法

仪器为美国 Rudolph 公司的旋转检偏器式 2000FT 自动椭圆仪,光源波长范围为 300-700nm,入射角为  $70^\circ$ 。

聚苯胺膜的制备,研究电极为面积约  $1\text{cm}^2$  的 Pt 盘,用  $0.05\mu\text{m}$  粒度的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  机械抛光后,再用  $\text{CF}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液电解抛光,蒸馏水冲洗。将 Pt 电极置于  $1\text{mol/LH}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{mol/L}$  苯胺溶液中,以  $20\text{mV/s}$  的扫速在  $-0.2 \sim 0.8\text{V}(\text{SCE})$  范围内循环电位法生长 PAn 膜半小时,生长终止于膜的还原态 ( $-0.2\text{V}$ )。

在循环电位法生长 PAn 膜的同时,用椭圆仪现场跟踪测定膜的厚度。即每循环至还原态 ( $-0.2\text{V}$ ) 时,测定光学参量  $\Delta$ 、 $\psi$  值,然后对  $\Delta$ 、 $\psi$  实验点用以前报导过的方法<sup>[4]</sup>进行拟合,在最佳拟合的  $\Delta$ 、 $\psi$  计算曲线上,得到生长半小时的 PAn 膜厚为  $120\text{nm}$ 。

将 PAn 膜复盖的 Pt 电极置于  $1\text{mol/LH}_2\text{SO}_4$  溶液中,在聚苯胺膜氧化还原 ( $-0.2 \sim 0.55\text{V}$ ) 时的不同电位下,以  $3\text{nm}$  的步长将波长从  $330\text{nm}$  增至  $700\text{nm}$  (或反向进行),测定每一步长下的椭圆光学参量  $\Delta$ 、 $\psi$  值,然后将光学参量变化率 ( $v_\omega$ ) 对波长 ( $\lambda$ ) 作图,得到不同电位下 PAn 膜的椭圆偏振光谱。

## 2 结果和讨论

图1为 PAn 膜在  $1\text{mol/LH}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线,膜的颜色在  $-0.2 \sim 0.55\text{V}(\text{SCE})$  间随电位发生可逆的变化,在  $-0.2\text{V}$  为透明黄色,  $0.55\text{V}$  为绿色,阳极氧化和阴极还原的电流峰分别在  $0.18\text{V}$  和  $0.08\text{V}$ 。图2为 Pt 电极在  $1\text{mol/LH}_2\text{SO}_4$  液中的椭圆光谱,当 Pt 的电位分别处于  $-0.2$ 、 $0.18$ 、 $0.55$  及  $0.08\text{V}$  时, Pt 的谱峰在  $376 \pm 6\text{nm}$  间变动,这可能是电位引起 Pt 表面变化的缘故。图3为  $120\text{nm}$  厚 PAn 膜复盖的 Pt 电极在  $1\text{mol/LH}_2\text{SO}_4$  液中分别在两个氧化电位 ( $0.18\text{V}$ 、 $0.55\text{V}$ ) 和两个还原电位 ( $0.08\text{V}$ 、 $-0.2\text{V}$ ) 测得的椭圆光谱,谱图中均在  $378 \sim 383\text{nm}$  区出现谱峰,这与图2中 Pt 的谱峰接近,故认为这些谱峰系金属 Pt 的贡献。

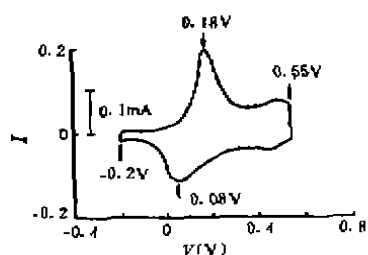


图1 PAn 膜在  $1\text{mol/LH}_2\text{SO}_4$  中的  $I-V$  曲线

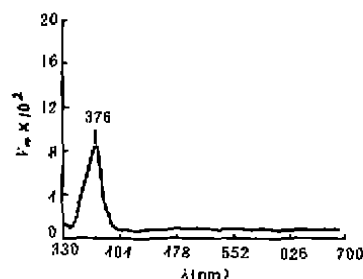


图2 Pt 在  $1\text{mol/LH}_2\text{SO}_4$  中的椭圆偏振光谱

从图3看出,还原态 ( $-0.2\text{V}$ ) 在  $400\text{nm}$  附近,氧化态 ( $0.55\text{V}$ ) 在  $500 \sim 520\text{nm}$  出现谱峰。从还原态 ( $-0.2\text{V}$ ) 阳极氧化至氧化峰电位 ( $0.18\text{V}$ ) 时,出现了一个新的谱峰 ( $468\text{nm}$ ),还原态峰

有所减弱。从氧化态(0.55V)还原至还原峰电位(0.08V)时,又出现了466nm的谱峰,同时标志还原态的谱峰(402nm)也可察出。从实验结果看出,由还原态(黄色)氧化至氧化态(绿色),或由氧化态还原至还原态的电变色反应要经历一个中间态,该状态的谱峰出现在460~468nm范围内。这与文献<sup>[5,6]</sup>从吸收谱报导在-0.2~0.55V间存在三种状态的结果是一致的。

为确证图谱的可靠性,采用不同溶液、不同扫速、不同厚度的PAn膜作实验,将清洁和抛光的Pt电极置于1mol/LHCl+0.05mol/L苯胺溶液中,以50mV/s扫速在-0.2~0.8V(SCE)循环电位法生长PAn膜半小时,用曲线拟合法得到膜厚为12.5nm。将PAn膜复盖的Pt电极置于0.1mol/LHCl+0.9mol/LNaCl溶液中,在与上述相同的几个氧化和还原电位作椭圆偏振光谱图(图5),与空白实验的谱图(图4)。

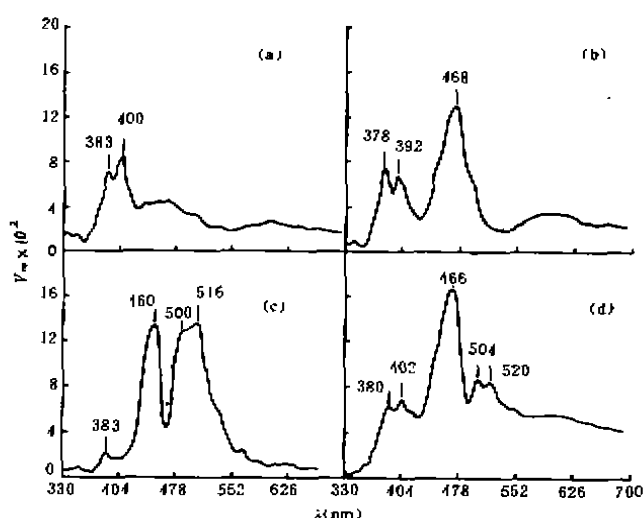


图3 120nmPAn膜在1mol/LH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中氧化、还原时的椭圆偏振光谱

(a),(d)分别为还原至-0.2V和0.08V时的情况

(b),(c)分别为氧化至0.18V和0.55V时的情况

将图4,5对比,在362nm(图5a)、368nm(图5b,c)和370nm(图5d)出现的强峰均为金属Pt的谱峰,其与图2Pt在1mol/LH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中的峰位(376nm)有所不同,这可能是Pt在不同溶液中其表面状态不同引起的。由于PAn膜很薄(12.5nm),图5中Pt的谱峰比PAn膜在各状态的谱峰要强得多。

图5中PAn膜的还原态(-0.2V)在389nm,氧化态(0.55V)在530nm附近出现谱峰,在还原态与氧化态之间同样存在一个中间态(468nm)。但还原态和氧化态在图3、5中的谱峰位置略有偏离,这是由于膜生长条件不同引起光谱性质的差异<sup>[6]</sup>。图5中膜的谱峰随电

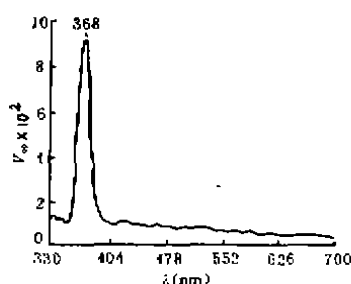


图4 金属Pt在0.1mol/LHCl+0.9NaCl中的椭圆偏振光谱

位变化的消长很彻底,而图3中则有滞后现象,这种滞后现象可能是膜厚时反应不完全所致。

本实验结果再次证明,对于氧化还原过程中的不同反应步骤可以在椭圆偏振光谱图上出现相应的特征谱峰,这为椭圆偏振技术作为新的光谱分析方法又一次提供了实验依据。至于椭圆光谱图中光学参量变化率和参与反应物质结构的关系正在进行研究。

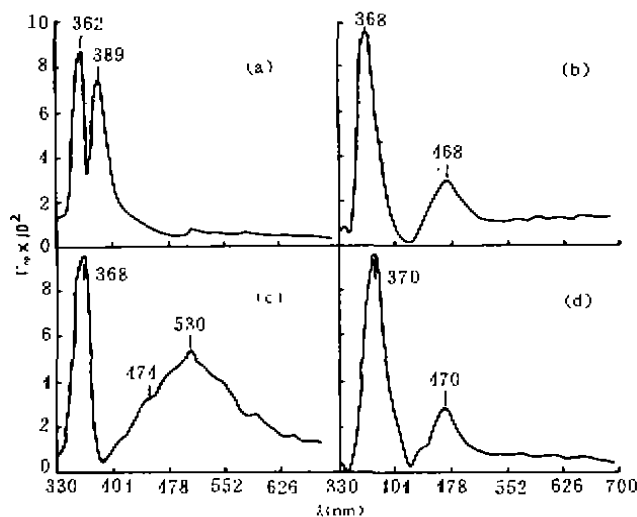


图5 12.5nmPAN膜在0.1mol/LHCl+0.9mol/LNaCl中氧化还原时的椭圆偏振光谱

(a),(d)分别为还原至-0.2V和0.08V的情形

(b),(c)分别为氧化至0.18V和0.55V的情形

### 参 考 文 献

- 1 Huang Z Q, Ord J L. An Optical Study of the Iron Electrode in Alkaline Electrolyte. *J Electrochem Soc.* 1985, 132:24
- 2 Huang Z Q, Xie S F, Zhang S T. Recent Advances in Ellipsometric Spectra for Studying Electrochemical Reactions, *The Electrochemical Society Extended Abstracts.* 1989, 89-1, 889
- 3 黄宗卿,张胜涛. 椭圆偏振光谱分析方法对铁表面阳极氧化过程的研究. *科学通报*, 1990, (6): 429
- 4 谢上芬,相雨如. 聚苯胺膜生长的椭圆法研究. *重庆大学学报*, 1990, 13(6): 26~30
- 5 Kobayashi T, Yoneyama H, Tamura H. Electrochemical Reactions Concerned with Electrochromism of Polyaniline Film-coated Electrodes. *J Electroanal Chem.* 1984, 177: 281
- 6 Stjwell D E, Park S-M. Electrochemistry of Conductive Polymers V. In situ Spectroelectrochemical Studies of Polyaniline Films. *J Electrochem Soc.* 1989, 136: 427