

文章编号: 1006\_3471(2001)02\_0155\_06

# 制备条件对 PANI/PATP/Au 和 TiO<sub>2</sub>-PANI/PATP/Au 膜光电化学性能的影响

黄怀国, 张红平, 郑志新, 席燕燕, 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:** 应用电化学方法在不同条件下制备聚苯胺(PANI)膜和TiO<sub>2</sub>-PANI复合膜,并对其进行光电化学性能进行研究.实验表明,制备条件是影响膜光电化学性能的重要因素.对氨基硫酚(PATP)的组装有利于改善PANI膜的附着力;部分氧化态PANI膜的光电化学响应明显优于还原态和氧化态PANI膜的光电化学响应;部分氧化态PANI膜的厚度对其光电化学性能有一最佳值;热处理虽然有利于改善TiO<sub>2</sub>的光电化学性能,但温度太高,将破坏PANI膜的表面结构,对于TiO<sub>2</sub>-PANI复合膜有一最佳的热处理温度.优化制备条件大可改善TiO<sub>2</sub>-PANI复合膜和PANI膜的光电化学性能.

**关键词:** TiO<sub>2</sub>;聚苯胺;光电化学

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

TiO<sub>2</sub>纳米微粒膜在纳米科学中有着较广泛的应用前景,近年来对TiO<sub>2</sub>纳米微粒膜的研究已成为界面化学和材料科学领域的一个热点.TiO<sub>2</sub>纳米微粒膜的光电化学性能不同于传统的TiO<sub>2</sub>材料,并与制备条件关系密切,在众多的聚合物品种中,PANI被认为是最有希望在实际中得到应用的导电聚合物<sup>[1]</sup>.与其他导电高分子相比,它具有结构多样化和特殊的掺杂机理.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不少<sup>[2,3]</sup>.PANI膜在0.9~4.0 eV范围具有吸收谱带,而且各氧化还原态的能带结构互有不同<sup>[4,5]</sup>.本工作在前文利用电化学方法制备PANI/PATP/Au膜和TiO<sub>2</sub>-PANI/PATP/Au复合膜及其光电化学性质研究基础上<sup>[6,7]</sup>,着重研究制备条件对其光电化学性能的影响,以期改善光电化学性能并拓宽其在光电化学方面的应用.

## 1 实验

### 1.1 膜的制备

**PATP膜:** 制备方法参照文献[8].处理后的Au电极(表观面积约为0.41 cm<sup>2</sup>) 在10

收稿日期: 2000\_10\_01; 修订日期: 2000\_12\_01

\* 通讯联系人, E-mail, Zhilin@xmu.edu.cn

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

mmol/L PATP 的乙醇溶液中分别经过 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 h 的组装得到组装时间不同的 PATP 膜。

**PANI 膜:** 以 PATP 膜为基体, 在 0.5 mol/L 苯胺/ $\text{HClO}_4$  溶液中, 利用循环伏安法, 于电位  $-0.2 \sim +0.7$  V (本文中所示电位除另行说明外, 均对于饱和甘汞电极), 扫速 100 mV/s, 经扫描 100 循环而得。

将组装 12 h PATP 后再电聚合 100 循环得到的 PANI 膜置于 1.0 mol/L  $\text{HClO}_4$  溶液中分别控制电位  $-0.4$ ,  $+0.35$ ,  $+1.00$  V 极化 10 min, 得到相应的还原态, 部分氧化态和氧化态 PANI 膜。将组装 12 h PATP 后再分别经电聚合 50, 100, 200 循环而得到的 PANI 膜, 置于 1.0 mol/L  $\text{HClO}_4$  溶液中控制电位  $+0.35$  V 极化 10 min, 得到不同膜厚的部分氧化态 PANI 膜。

**$\text{TiO}_2$  PANI 复合膜:** 以电聚合 100 循环的部分氧化态 PANI 膜为基体, 置于三氯化钛溶液 (用 NaOH 调节  $\text{pH} \approx 2.2$ ) 中, 于  $+0.1$  V 电位下进行阳极极化 30 min 得到  $\text{TiO}_2$  微粒 PANI 复合膜, 分别自然干燥或在 100, 150 和 200  $^\circ\text{C}$  下热处理 30 min。

## 1.2 仪器及实验

电化学实验采用 CHI 660 型电化学测试仪; 光电化学实验利用本课题组自行设计的测量系统进行<sup>[9]</sup>, 实验中所测的光电流均不包含暗态电流, 光斩波器频率为 18 Hz。利用带有 RkP576a 探针的 Rk\_5710 光功率测试仪测量入射光强 (由于电极表面上的入射光斑光谱分布的功率绝对值较难准确测量, 而本文中入射光斑的强度和面积均保持不变, 故其光电转换效率 IPCE 的值正比于实际光学电转换效率)。测量光伏曲线时直接采用氙灯光源 (光束经过聚焦)。除非特别说明实验均在室温下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PATP 组装时间对 PANI 膜

#### 附着力的影响

图 1 是经不同时间组装 PATP 后再经电聚合 100 循环而得的 PANI 膜于超声振动 30 min 前后在 1.0 mol/L  $\text{HClO}_4$  溶液中的循环伏安图, 如果聚合在 PATP 上的 PANI 膜附着力弱, 则在超声振动过程中就容易脱落, 相应的循环伏安图就会表现出 PANI 特征峰电流下降。PATP 同时具有双功能基团氨基  $-\text{NH}_2$  和巯基  $-\text{SH}$ , 巯基可以通过形成  $\text{Au-S}$  键直接在 Au 表面形成均匀的单层分子膜<sup>[10,11]</sup>, 而氨基则可以参与苯胺的电聚合, 因此电聚合在 PATP 上的 PANI 膜比直接在裸金上电聚合的 PANI 膜更为致密, 附着力更强, PATP 有控制 PANI 膜的

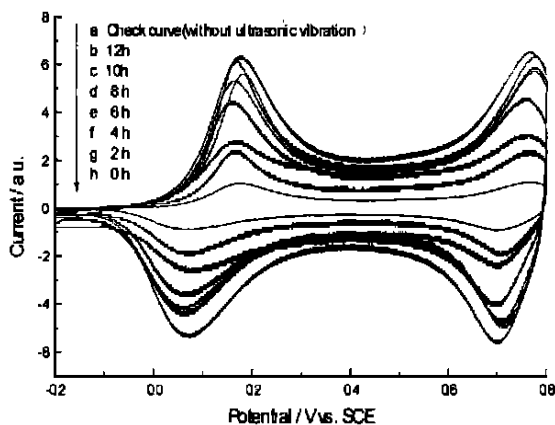


图 1 组装不同时间 PATP 后电聚合得到的 PANI 膜在 1.0 mol/L  $\text{HClO}_4$  溶液中的循环伏安图  
超声振动试验 30 min; 扫描速度: 100 mV/s

Fig. 1 Cyclic voltammograms of PANI film with self-assembling PATP for different time in 1.0 mol/L  $\text{HClO}_4$  solution

Ultrasonic tests for 30 min, Sweep rate: 100 mV/s

形貌的作用<sup>[12~14]</sup>. 从图 1 可以看出, 随着 PATP 组装时间的增加, PANI 附着力逐渐增强. 实验表明, 组装 12 h 的 PATP, 其上的 PANI 膜附着力就基本趋于稳定, 因此本文实验中除另行说明外, PANI 的聚合均以组装 12 h 的 PATP 膜为基底.

## 2.2 不同氧化态对 PANI 膜光电化学性能的影响

图 2 是三种氧化还原态的 PANI 膜在 0.05 mol/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 溶液中的光电流谱, 由图可见, 还原态 PANI 膜的光电化学响应比氧化态 PANI 膜稍大, 部分氧化态 PANI 膜的光电化学响应则远大于还原态和氧化态 PANI 膜的光电化学响应. 但是, 部分氧化态 PANI 膜的光电流谱带却和还原态的很相似, 氧化态 PANI 膜具有较低的阈值能. 这是由于氧化态 PANI 膜的能带结构不同于其它两者, 具有较低的禁带宽度<sup>[15,16]</sup>.

## 2.3 膜厚对部分氧化态 PANI 膜光电化学性能的影响

图 3 是不同厚度的部分氧化态 PANI 膜在 0.05 mol/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 溶液中的光电流谱. 图 3 显示, 光电化学响应以聚合 50 循环得到的 PANI 膜最小, 聚合 100 循环得到的 PANI 膜最大, 聚合 200 循环得到的 PANI 膜的光电化学响应反而略小于聚合 100 循环得到 PANI 膜. 膜厚是 PANI 光电化学响应的重要影响因素, 若 PANI 膜太薄, 入射光线不能全部被 PANI 膜吸收; 如果膜太厚, 则 PANI 结构将发生变化, 其纤维结构变得不紧密, 不规则, 从而影响了光电化学响应, 实验表明膜厚对光电化学响应有一最佳值<sup>[2]</sup>. 本文条件下, 聚合 100 循环得到的 PANI 膜具有最佳膜厚, 为此在合成 TiO<sub>2</sub>-PANI 复合膜时, 亦均采用聚合 100 循环得到的部分氧化态 PANI 膜为基底.

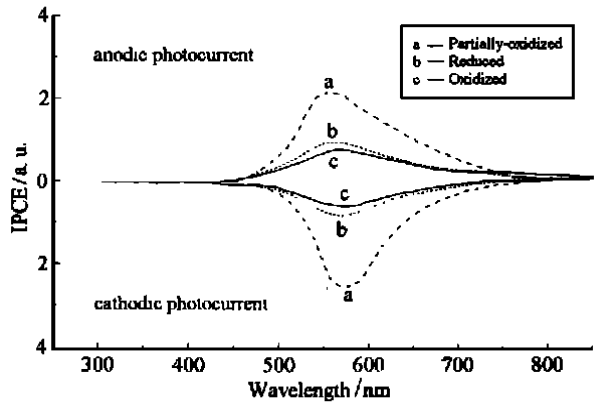


图 2 三种氧化还原态 PANI 膜在 0.05 mol/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 溶液中的光电流谱

Fig. 2 Spectra of photocurrent for different oxidized forms PANI film in 0.05 mol/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> solution

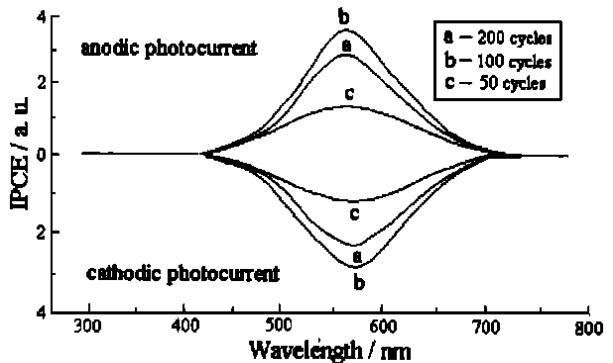


图 3 不同厚度的部分氧化态 PANI 膜在 0.05 mol/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 溶液中的光电流谱

Fig. 3 Spectra of photocurrent for partially oxidized PANI film with different thickness in 0.05 mol/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> solution

## 2.4 处理温度对 TiO<sub>2</sub>/PANI 复合膜 光电化学性能的影响

锐钛矿晶型 TiO<sub>2</sub> 的光电化学性能较无定型 TiO<sub>2</sub> 优, 而通常将 TiO<sub>2</sub> 经过 400 °C 左右热处理能够使其主要以锐钛矿晶型存在. 图 4 中, 曲线 a, b, c, d 分别为 TiO<sub>2</sub>/PANI 复合膜自然干燥和在 100, 150, 200 °C 下热处理 30 min 后, 在 0.05 mol/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 溶液中的光电流谱, 其中 300~400 nm (3.1~4.1 eV) 处为 TiO<sub>2</sub> 微粒的光电流谱带, 而 450~730 nm (1.7~2.8 eV) 的光电流谱带对应于部分氧化态的 PANI<sup>[6, 7, 17]</sup>. 如图所示, 热处理有助于改善 TiO<sub>2</sub> 颗粒的光电流响应, 但 PANI 物种的光电流响应性能却随之降低. 特别是温度达到 200 °C 时, PANI 表层已明显被破坏, 其光电流明显降低. 同时, 我们还利用经过不同温度热处理的 TiO<sub>2</sub>/PANI 复合膜作为光阳极, 铂丝为阴极, 在 0.05 mol/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 溶液中组成简单的光伏电池并检测其光电化学性能. 图 5 是氙灯白光 (入射光斑功率 P 为 442.3 μW) 照射下各光伏电池的光伏曲线. 由图得到开路电压 (V<sub>oc</sub>)、短路光电流 (I<sub>sc</sub>) 和填充因子 (ff), 利用公式  $\eta = I_{sc}(\mu A) \times V_{oc}(V) \times ff / P(\mu W)$  即可得到相应的能量转换效率  $\eta$  结果如表一所列. 可见, 经 150 °C 热处理 30 min 后的 TiO<sub>2</sub>/PANI 复合膜组成的光电化学电池具有最高的能量转换效率 (3.9%).

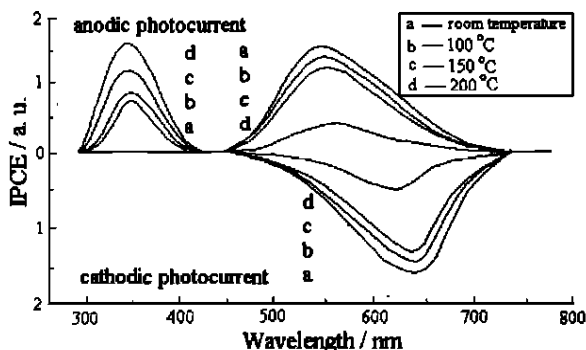


图 4 不同温度处理的 TiO<sub>2</sub>/PANI 复合膜在 0.05 mol/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 溶液中的光电流谱

Fig. 4 Spectra of photocurrent for TiO<sub>2</sub>/PANI composite film electrode treated under different temperatures in 0.05 mol/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> solution

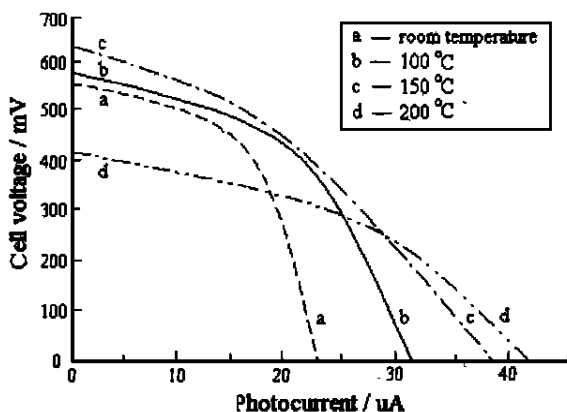


图 5 以不同温度处理后的 TiO<sub>2</sub>/PANI 复合膜组成光伏电池的光伏特性曲线 阴极: Pt; 电解质: 0.05 mol/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 溶液

Fig. 5 Photocurrent-voltage characteristics of the cells based on TiO<sub>2</sub>/PANI composite film treated under different temperatures Cathode: Pt Electrolyte: 0.05 mol/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> solution

表 1 利用不同热处理后的 TiO<sub>2</sub>PANI/PATP/Au 复合膜组成光电化学电池的光电化学性能参数Tab. 1 Photoelectrochemical parameters of the cells bases bases on TiO<sub>2</sub>PANI/PATP/Au composite film treated under different temperatures

	a	b	c	d
$V_{oc}/V$	0.552	0.588	0.630	0.418
$I_{sc}/\mu A$	22.76	31.24	37.81	42.96
$ff$	0.84	0.79	0.73	0.69
$\eta/\%$	2.4	3.3	3.9	2.8

### 3 结 论

制备条件是 PANI 膜和 TiO<sub>2</sub>PANI 复合膜的光电化学性能的重要影响因素. PATP 的组装有利于改善 PANI 膜的附着力, 经过 12 h 组装 PATP 后再电聚合的 PANI 附着力已趋于稳定. 部分氧化态 PANI 膜的光电化学响应明显优于还原态和氧化态 PANI 膜的光电化学响应. 膜厚影响部分氧化态 PANI 膜的光电化学性能, 厚度有一最佳值. 一定温度范围内热处理虽然有利于改善 TiO<sub>2</sub> 的光电性能, 但不利于 PANI 的光电化学性能. 实验表明 150 °C 下热处理 30 min 的 TiO<sub>2</sub>PANI 复合膜具有最高的能量转换效率. 可见, 优化制备条件对于改善 PANI 膜和 TiO<sub>2</sub>PANI 复合膜的光电化学性能至关重要.

## The Effect of Preparation Condition on the Photoelectrochemical Performance of both the PANI Film and TiO<sub>2</sub>PANI Composite Film on Au

HUANG Huai\_guo, ZHANG Hong\_ping, ZHENG Zhi\_xin,  
XI Yan\_yan, WU Ling\_ling, LIN Zhong\_hua\*

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

**Abstract:** Both the PANI (polyaniline) film and TiO<sub>2</sub>PANI composite film on the PATP (p-aminothiophenol)/Au substrate were obtained under different preparation condition by electrochemical methods, and their photoelectrochemical performances were also studied. The results showed that the photoelectrochemical performances of the films depend deeply on the conditions of preparation. The self-assembling of PATP favors the adhesion of PANI. The partially oxidized PANI has a greater photoelectrochemical response than that of the reduced PANI and oxidized

PANI. There is an optimum of film thickness for the photoelectrochemical performance of PANI film. Heat treating is in favor of the photoelectrochemical performance of  $\text{TiO}_2$ , but decreases the photocurrent response of PANI film. There is an optimal temperature for the photoelectrochemical performance of  $\text{TiO}_2$ -PANI composite film. Optimizing the preparation condition can improve the photoelectrochemical performances of both the PANI film and  $\text{TiO}_2$ -PANI composite film.

**Key words:**  $\text{TiO}_2$ , Polyaniline, Photoelectrochemistry

## References:

- [ 1 ] WANG Li\_Xiang, WANG Fo\_Song. Progress in Polyaniline As a Novel Conducting Polymer[ J ]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1990, 7( 5 ): 1.
- [ 2 ] Kilmartin P A, Wright G A. Photoeffects at polyaniline film electrode[ J ]. Electrochim. Acta, 1996, 41: 1 677.
- [ 3 ] Kilmartin P A, Wright G A. Anion insertion and expulsion in polyaniline electrodes studied by photocurrent transients[ J ]. Electrochim. Acta, 1998, 43: 3 091.
- [ 4 ] 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: 1 464.
- [ 5 ] McCall R P, Grinder J M, Leng J M, et al. Spectroscopy and defect states in polyaniline[ J ]. Phys. Rev. B, 1990, 41: 5 202.
- [ 6 ] HUANG Huai\_Guo, LUO Jin, ZHANG Hong\_Ping, et al. The photoelectrochemistry of Au/ PATP/ PANI film electrode and Au/ PATP/ PANI/  $\text{TiO}_2$  film electrode[ J ]. Chem. J. Chinese Universities, 2000, 21: 283.
- [ 7 ] HUANG Huai\_Guo, LUO Jin, ZHANG Hong\_Ping, et al. The photoelectrochemistry of  $\text{TiO}_2$ -Polyaniline composite film[ J ]. Chinese Journal of Electrochemistry, 2001, 7( 1 ): 102
- [ 8 ] ZHANG Hong\_Ping, LUO Jin, HUANG Huai\_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 ] Nuzzo R G, Allara D L. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces[ J ]. J. Am. Chem. Soc. , 1983, 105: 4 481.
- [ 11 ] William A H, Curtis S. Electrochemistry of surface\_confined mixed monolayers of 4\_aminothiophenol and thiophenol on Au[ J ]. Langmuir, 1996, 12: 3 688.
- [ 12 ] Rubinstein I, Rishpon J, Sabatani E, et al. Morphology control in electrochemically grown conducting polymer films. I. Precoating the metal substrate with an organic monolayer[ J ]. J. Am. Chem. Soc. , 1990, 112: 6 135.
- [ 13 ] Sabatani E, Redondo A, Rishpon J, et al. Morphology control in electrochemically grown conducting polymer films. 2. effects of cathodic bias on anodically grown films studied by spectroscopic ellipsometry and quartz\_crystal microbalance[ J ]. J. Chem. Soc. Faraday. Trans. , 1993, 89( 2 ): 287.
- [ 14 ] Sabatani E, Gafni Y, Rubinstein I. Morphology control in electrochemically grown conducting polymer films. 3. A comparative study of polyaniline films on bare gold and on gold pretreated with p\_aminothiophenol[ J ]. J. Phys. Chem. , 1995, 99: 12 305.
- [ 15 ] Dos Santos M C, Bredas J L. Nonlinear excitations in pernigraniline, the oxidized form of polyaniline[ J ]. Phys. Rev. Lett. , 1989, 62( 21 ): 2 499.
- [ 16 ] McCall R. P. , Ginder J. M. , Leng J. M. et al. Spectroscopy and defect states in polyaniline[ J ]. Phys. Rev. B. , 1990, 41( 8 ): 5 202.
- [ 17 ] Luo J, Huang H G, Zhang H P, et al. Studies on photoelectrochemistry of nano\_particulate  $\text{TiO}_2$ / PANI/ PATP film on Au electrodes[ J ]. J. New MAT. Electrochem. Systems, 2000, 3: 249.