

CdSe 薄膜电极的制备及应用

姬涛, 姚秉华, 金增福
西安理工大学, 西安(710054)

E-mail: itmail@163.com

摘要: 本论文通过衡电位电沉积技术在泡沫镍和 ITO 导电玻璃上制备了 CdSe 薄膜电极, 使用该电极在可见光条件下, 对亚甲基蓝进行光电催化性能实验发现: 镀膜次数为五次、 pH6.0、亚甲基蓝初始浓度 0.001g/L、NaCl 为电解质、电位为 0.4V, 120min 后亚甲基蓝的降解率可达到 85.7%。

关键词: CdSe; 亚甲基蓝; 光电催化

水是地球上一切生命赖以生存的基础, 人类生产和生活活动中不可缺少的重要物质, 是不可替代的重要自然资源, 水资源问题已经成为世界普遍关注的根本问题。印染废水水量大、色度深、碱性大、有机污染物含量高、水质复杂多变, 是难以处理的工业废水之一, 也是国内外废水处理专家研究的重点。

亚甲基蓝属阳离子染料, 具有类似苯环的结构, 含有 N、S 杂原子, 在工业上广泛用于棉、麻、皮革的染色, 也用于制色淀、墨水等。本论文在三电极体系条件下, 以可见光为光源, CdSe 薄膜电极为工作电极, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 对亚甲基蓝溶液进行降解。通过对镀膜次数、 pH、亚甲基蓝初始浓度、电解质选择、阳极偏压等的比较发现, 镀膜次数为五次、pH6.0、亚甲基蓝初始浓度 0.001g/L、NaCl 为电解质、电位为 0.4V, 120min 后亚甲基蓝的降解率可达到 85.7%。

光电催化氧化法处理有毒难降解污染物近年来受到广泛关注^[1-4]。但是, 目前研究较为成熟的 TiO₂ 及其复合材料, 进行光电催化必须在紫外光照射下。通过对 CdSe 薄膜电极^[5]的研究发现, CdSe 在可见光区吸收比较强, 我们可以使用太阳光进行光电催化, 从而提高了光电催化的效率, 从而为光电催化应用及推广提供可能。

1. 实验部分

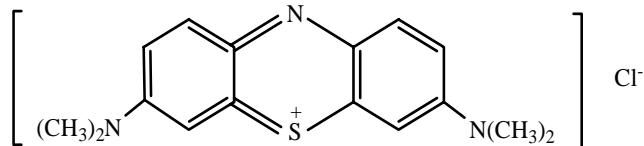
1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

- (1)UV-2102PC 型紫外/可见分光光度计(上海尤尼柯仪器有限责任公司)
- (2)85-2 控温磁力搅拌器(江苏丹阳门科教仪器厂)
- (3)CHI600b 电化学工作站(上海辰华仪器公司)
- (4)AY120 电子天平(日本岛津公司)
- (5)PHS-3C 酸度计(上海康美仪器有限公司)

1.1.2 试剂

- (1)亚甲基蓝(MB), 亚甲基蓝属阳离子染料, 具有类似苯环的结构, 且含有 N、S 杂原子, 在工业上广泛用于棉、麻、皮革的染色, 也用于制色淀、墨水等。其结构式。



亚甲基蓝的分子结构

- (2)浓盐酸，含量 36-38%，分析纯，西安市长安区化学试剂厂
 (3)硝酸镉，分析纯，西安化学试剂厂。
 (4)二氧化硒，分析纯，北京化工厂。
 (5)无水醋酸钠，北京化工厂。
 (6)饱和甘汞电极；铂电极
 (7)泡沫镍

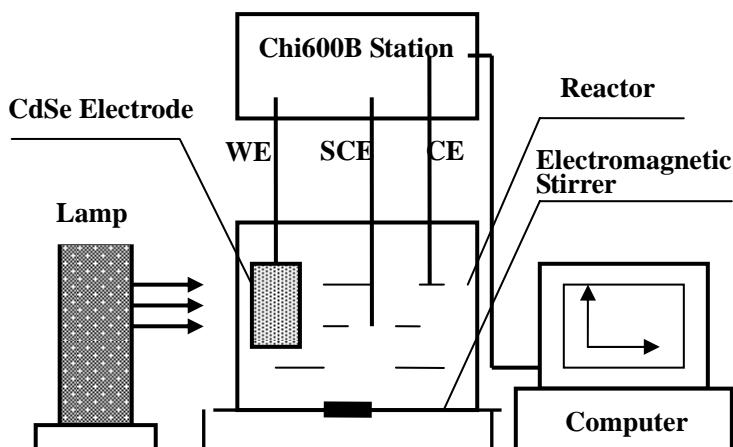


图 1 光电催化反应装置图

1.2 CdSe 薄膜电极的制备

(1) 泡沫镍电极的处理^[6]

将泡沫镍裁成 35mm×35mm×1.5mm，先后分别以无水乙醇与 10% 草酸在超声清洗器中洗 15min，用蒸馏水中洗干净，于烘箱中烘干。

(2) 镀膜^[6]

以泡沫镍或 ITO 导电玻璃为阳极，饱和甘汞电极为阴极，利用恒电位扫描法，在电压为 -0.82V，电镀液组成为 0.1mol/L(CdNO₃) + 0.1mol/L(SeO₂)，体系 pH 为 2.75 的条件下，扫描 30min，所制得的镀层具有红褐色金属光泽，即为 CdSe 薄膜电极。

1.3 降解反应过程及分析方法^[7]

降解反应在自制光电催化反应装置中进行。将一定量（170mL）的反应液注入自制的反应器中，磁力搅拌 10min 后，施加电压和打开光源，开始计时，间隔一定时间取样。在 MB 最大吸收波长（665nm）处测定其吸光度，以 BEC 溶液的降解率(η)表征降解反应。 η 的计算如下：

$$\eta = (A_0 - A_t)/A_0 \times 100\%$$

式中: A_0 为起始时刻(t_0)溶液的吸光度; A_t 为反应时间 t 时溶液的吸光度。

2. 结果与探讨

2.1 吸收曲线的测定

配制浓度为 1mg/L MB 溶液与标准的邻苯二甲酸氢钾溶液以 1:1 的体积比混合作为标准溶液, 将标准的邻苯二甲酸氢钾溶液与 H_2O 以 1:1 的体积比混合作为参比溶液, 用 1cm 比色皿, 在 200~700nm 波长范围进行吸光度测定, 其结果如图所示。

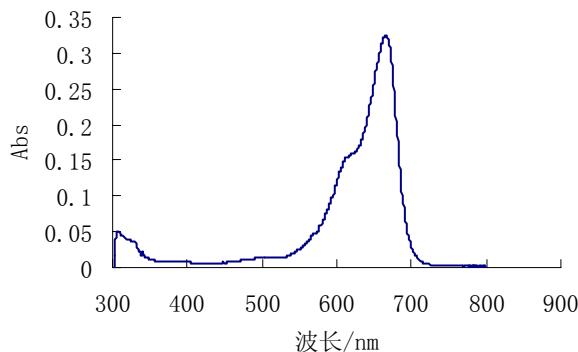


图2 亚甲基蓝的紫外可见光谱图

从图中可以看出 MB 溶液的最大吸收波长 $\lambda_{\max} \approx 665\text{nm}$ 。所以选择 665nm 作为测定其浓度的最大吸收波长。

2.2 标准曲线的建立

根据文献^[7]亚甲基蓝在 0~20mg/L 范围内遵循朗伯-比尔定律, 相关系数为 1。配制浓度为 0.001 g/L 的亚甲基蓝溶液, 分别取 0.5 mL、1 mL、2 mL、3 mL、4 mL、5 mL, 加入 5 mL 邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液。既得到浓度分别为 $0.5 \times 10^{-4}\text{g/L}$ 、 $1 \times 10^{-4}\text{g/L}$ 、 $2 \times 10^{-4}\text{g/L}$ 、 $3 \times 10^{-4}\text{g/L}$ 、 $4 \times 10^{-4}\text{g/L}$ 、 $5 \times 10^{-4}\text{g/L}$ 的亚甲基蓝溶液。用分光光度法在 MB 最大吸收波长 665nm 下进行定量分析。

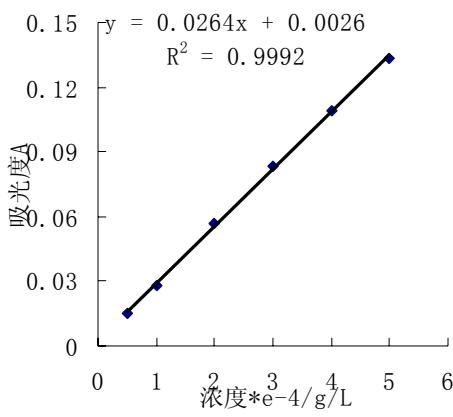


图3 亚甲基蓝标准曲线

2.3 镀膜次数对电极膜在可见光区吸收的影响

以 ITO 导电玻璃为阳极，饱和甘汞电极为阴极，利用恒电位扫描法，在电压为 -0.82V，电镀液组成为 0.1mol/L(CdNO₃) + 0.1mol/L(SeO₂)，体系 pH 为 2.75 的条件下，扫描 30min，以不同次数镀膜，分别对电极进行可见光区全扫描。

通过对两张图的比较，我们发现随着镀膜次数的增加，在可见光区的吸收也增强。

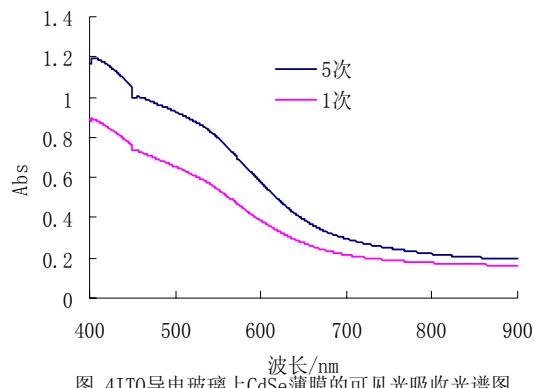


图 4 ITO 导电玻璃上 CdSe 薄膜的可见光吸收光谱图

2.4 镀膜次数对降解率的影响

利用恒电位扫描法，在电压为 -0.82V/SCE，溶液 pH 为 2.75，电镀液 0.1mol/L(CdNO₃) + 0.1mol/L(SeO₂)，pH 在 2.75 的条件下，扫描时间 30min，在泡沫镍上进行电沉积。分别对其进行不同次数的镀膜。配制浓度为 0.001g/L 的亚甲基蓝，不同镀膜次数对亚甲基蓝的降解效率如下图所示。从图中可以看出，随着镀膜次数的增加，亚甲基蓝溶液的降解率随镀膜次数增加而增加，在镀膜次数达 5 次时呈现最佳的降解率。

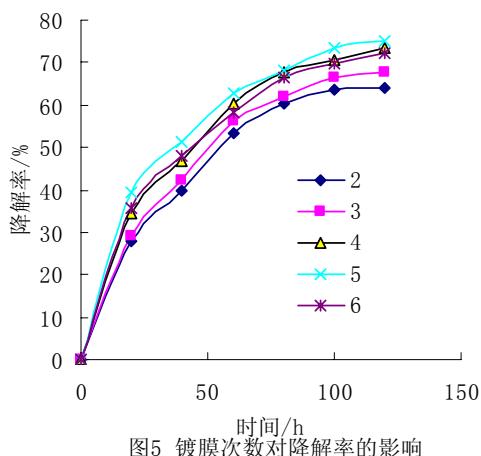


图 5 镀膜次数对降解率的影响

2.5 阳极偏压对降解率的影响

利用镀膜 5 次的泡沫镍电极作为工作电极，饱和甘汞电极为参比电极，铂电极为对电极，电解质为 NaCl、质量浓度为 0.001g/L 的亚甲基蓝溶液进行光电催化。电压从 0.1V 升至 0.5V 时，不同的阳极偏压对亚甲基蓝的降解效率如下图所示。亚甲基蓝溶液的降解率随着阳极偏压增加而增加，在偏压为 0.4-0.5V 镀膜呈现最佳的降解率，当电位超过 0.5V 时发现电极被氧化了。所以我们电位选用 0.4V。

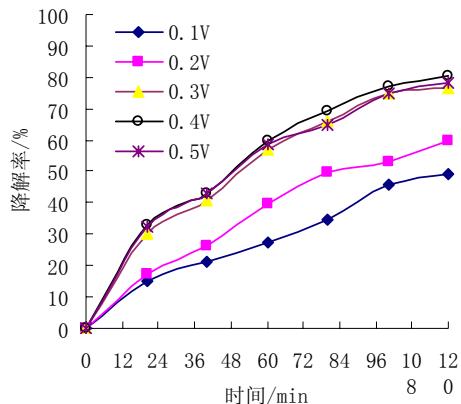


图6 不同偏压对降解率的影响

2.6 初起始浓度对降解率的影响

利用镀膜 5 次的泡沫镍电极作为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为对电极, 电解质为 NaCl、质量浓度为 0.0001 g/L、0.001g/L、0.01 g/L、0.1 g/L 的亚甲基蓝溶液进行光电催化。亚甲基蓝溶液的降解率随着初始浓度增加而降低。所以我们选用亚甲基蓝初始浓度为 0.001 g/L。可能是由于不同浓度的初始溶液透光性的不同所致。

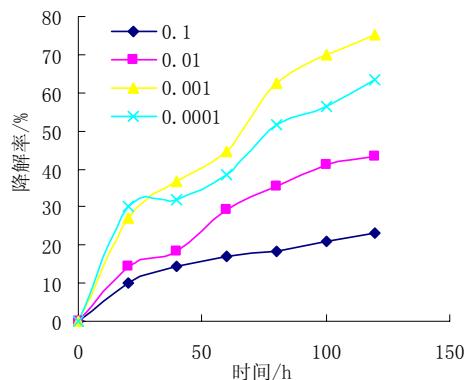


图7 起始浓度对降解率的影响

2.7 溶液 pH 对降解率的影响

利用镀膜 5 次的泡沫镍电极作为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为对电极, 电解质为 NaCl、质量浓度为 0.001g/L 的亚甲基蓝溶液进行光电催化。pH 分别为 2.75、6.0、5.6、7.8 的对亚甲基蓝的降解效率如下图所示。亚甲基蓝溶液的降解率随着初始浓度增加而降低。所以我们选用亚甲基蓝初始浓度为 0.001 g/L。

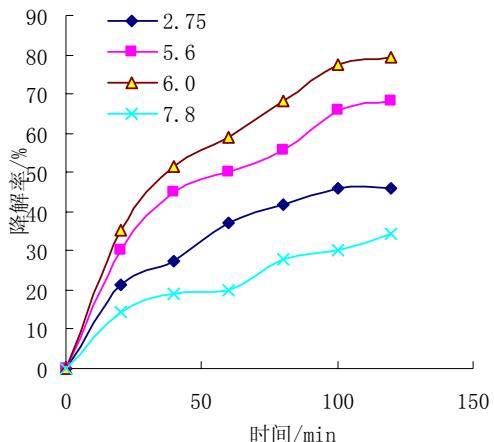


图8 溶液初始pH对降解率的影响

2.8 不同电解质对降解率的影响

利用镀膜 5 次的泡沫镍电极作为工作电极，饱和甘汞电极为参比电极，铂电极为对电极，分别使用质量浓度为 0.001 g/L NaCl, 0.001 g/L 的 Na₂SO₄ 作为电解质。对浓度为 0.001 g/L 的亚甲基蓝进行降解，我们发现亚甲基蓝溶液的降解率当选用 NaCl 作为电解质时明显大于 Na₂SO₄。所以我们选用浓度为 0.001 g/L 的 NaCl 作为电解质。

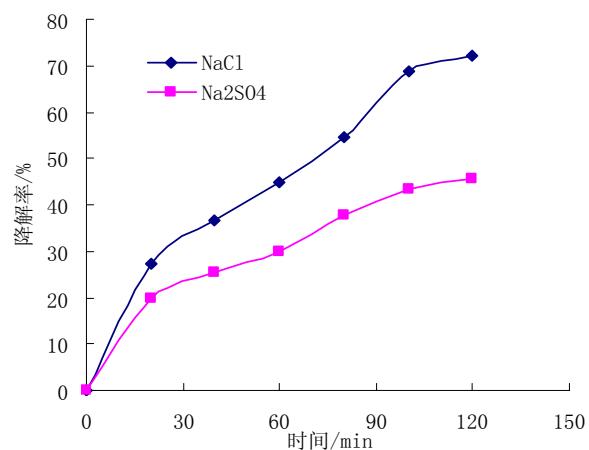


图9 不同电解质对降解效率的影响

2.9 不同降解方式对降解率的影响

为了有效验证光电催化的性能，本文通过对光催化、光电催化、电催化、光降解四种不同的降解方式对 0.001g/L 的亚甲基蓝进行了测定，并对降解效果进行了比较，结果如图所示。通过比较我们发现，光电催化法降解效果较好。对亚甲基蓝的降解率可达到 80% 以上。

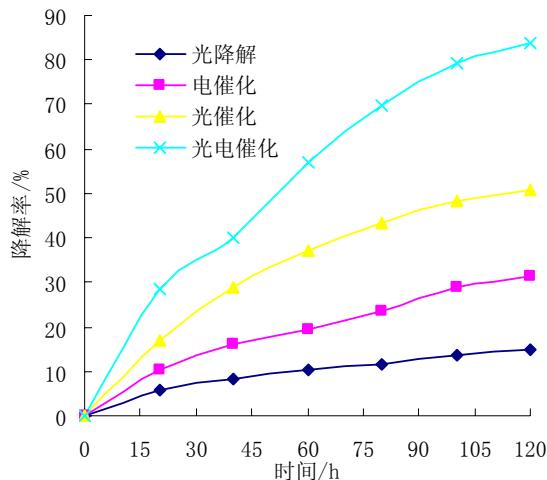


图10 不同降解方式对降解率的影响

2.10 电极膜稳定性测试

利用镀膜 5 次的泡沫镍电极作为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为对电极,为了检测电极重复使用次数对其稳定性的影响,本文对不同使用次数的电极的降解效果进行比较,我们发现重复使用十次,催化效果降低的极为有限。重复使用十次后,降解率仍然可以达到 77%左右。这就说明该电极具有较好的重现性及稳定性。

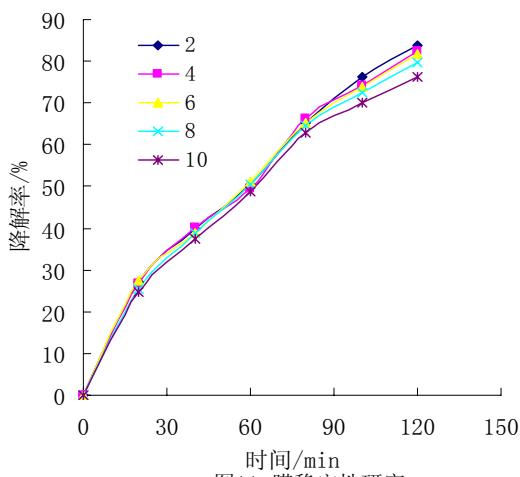


图11 膜稳定性研究

3. 结果与讨论

- (1) 本文利用电沉积法来制备膜电极,最佳工艺参数为: 电位-0.82V/SCE,电镀液组成为0.1mol/L(CdNO₃)+0.1mol/L(SeO₂),体系pH为2.75下,扫描30min,即得到了以泡沫镍作为载体的CdSe薄膜。
- (2) 通过实验比较不同因素对降解率的影响,镀膜次数为五次、pH6.0、亚甲基蓝初始浓度0.001g/L、NaCl为电解质、电位为0.4V, 120min后亚甲基蓝的降解率可达到85.7%。
- (3) 所制备的薄膜电极具有较好的稳定性及机重现性。

参考文献

- [1]Regan.B.O,Gratzel.M,A low-cost,high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films Nature 1991,35 (3) :737
- [2]Vinodgopal K,Kamat P V. Enhanced rates of photocatalytic degradation of azo dye using SnO₂/TiO₂ coupled semiconductor thin films[J].Environ.Sci.Technol. 1995,29(3):841-845
- [3]王柱,赵振河.光电催化氧化处理纺织印染废水技术探讨[J].广西纺织科技,2001,31(2):35-39
- [4]姚清照,刘正宝.光电催化降解染料废水[J].工业水处理,1999,19(6):15-16
- [5] Wingkei Ho,jimmy C.Yu.Sonochemical synthesis and visible light photocatalytic behavior of CdSe/TiO₂ nanoparticles[J].journal of molecular catalysis A: chemical.2006,247:268-274
- [6] S.M.Pawar, A.V.Mohokar,K.Y. Rajpure. Electrosynthesis and characterization of CdSe thin film: optimization of preparative parameters by photoelectrochemical technique[J]. Journal of physics and chemistry of solids.2006,67:2386-2391
- [7] 李姗姗. 纳米光催化薄膜的制备及其在印染废水中的应用[D].西安理工大学.2005

Preparation and Photoelectrocatalytic Properties of CdSe Thin Film Electrode

Ji Tao, Yao Binghua, Jin Zengfu
Xi'an university of technology, Xi'an China (710054)

Abstract

In this paper, the CdSe films were deposited on nickel foam (& ITO conductive glass) by using constantpotential electro-deposition. The electrode is used to carry on the photoelectrocatalytic experiment of the methylene blue by visible light. From the experiment, we can get the conclusions as follows: 5 times deposition film; when the voltage of 0.4V, pH of 6.0, the initial solution concentration of 0.001g/L, NaCl of electrolyte, the degradation rate is 85.7% after 120 min.

Keywords: CdSe; Methylene blue; Photoelectrocatalytic