

# CdSe/泡沫镍薄膜电极对结晶紫的光电催化降解

钮金芬<sup>a</sup> 姚秉华<sup>a\*</sup> 姬涛<sup>a</sup> 陈源清<sup>b</sup>

(<sup>a</sup>西安理工大学理学院 西安 710048; <sup>b</sup>西安理工大学材料科学与工程学院 西安 710048)

**摘 要** 采用恒电位电沉积法,以泡沫镍为基底电极,制备了 CdSe/泡沫镍薄膜电极,采用扫描电子显微镜、紫外可见漫反射光谱和能谱分析表征了 CdSe 薄膜的形貌及其组成。应用该电极研究结晶紫溶液在光电催化降解过程中的 COD 去除率。结果表明,以白炽灯(100 W,2 只)为光源,采用电沉积 30 min 所得的 CdSe/泡沫镍薄膜电极为工作电极,外加偏压为 0.4 V(*vs.* SCE),0.01 mol/L NaCl 为电解质,光电催化降解浓度为 0.001 g/L 的结晶紫溶液 120 min,COD 去除率达到 84.3%。

**关键词** CdSe/泡沫镍薄膜,光电催化,降解,结晶紫,COD

中图分类号:O643

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)02-0185-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20103

半导体 CdSe 属于金属-硫族化合物半导体材料,因其独特的光学特性、电化学特性和纳米结构而备受关注<sup>[1-3]</sup>。CdSe 纳米晶具有与太阳光谱中可见光波段相适宜的带宽,被用于制作高效发光设备(LED)<sup>[4]</sup>、太阳能电池<sup>[5]</sup>和光电化学电池<sup>[6]</sup>等。除此之外,CdSe 作为一种高效的光催化剂,具有很强的氧化能力,在可见光照射下,它可将空气和水中的有机污染物降解为 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>O,而无二次污染,已引起科研人员的极大关注。目前,关于 CdSe 的研究报道主要有:CdSe 量子点的制备、CdSe 薄膜制备、CdSe 的掺杂研究等<sup>[7-9]</sup>。其中,应用 CdSe 薄膜为催化剂,采用光电催化技术在降解有机污染物等环境污染治理方面已显示出较好的应用前景。

结晶紫是三苯甲烷类碱性染料。三苯甲烷类染料是继偶氮染料、蒽醌染料之后使用量第三大染料,在生产、使用过程中产生大量废水。此类废水颜色深,难以生物降解,严重污染环境。目前,研究结晶紫降解过程中的脱色率报道已有很多<sup>[10-11]</sup>,但是脱色率仅仅是显色基团被破坏,而此时有机物可能被降解为其它无色的有机中间产物,没有完全生成无机小分子物质,因而不能全面反应光催化降解过程中有机物的去除率。化学耗氧量(COD)是评定水质受有机物污染程度的重要综合指标之一,COD 的数值越大,水体中有机物含量越高,水体污染越严重,利用 COD 数值可以更加准确的反应水体中有机物的含量。

泡沫镍是一种“多孔金属”。它是经过高科技深加工,将金属镍制成泡沫海绵状,具有三维全贯通网孔结构。镍骨架中空并以冶金状态彼此交连,具有孔隙度高、体密度小、比表面积大、固有的抗拉强度和抗热冲击等优点,是一种全新结构且具有优异特性的新型功能材料,是制备催化剂的优良载体。目前,利用泡沫镍为基体电极制备 CdSe/泡沫镍薄膜电极,并用于研究结晶紫降解过程中的 COD 去除率的相关研究还鲜有报道。本文采用电沉积法制备了 CdSe/泡沫镍薄膜型光电催化剂;通过扫描电子显微镜、能谱分析和紫外光谱等表征手段,对薄膜的形貌和组成等进行了探讨;以结晶紫染料为模型反应物,通过不同条件下溶液降解过程中 COD 的测定,系统评价该薄膜电极的光电催化效果。

2012-03-21 收稿,2012-04-06 修回

国家自然科学基金(51102195)、高等学校博士点学科专项科研基金(20096118110008)、陕西省科技厅社发攻关基金(2011K17-03-02)、西安市科技创新支撑计划基金(CXY09025(1))、西安理工大学优秀博士学位论文研究基金(108-211005)资助项目

通讯联系人:姚秉华,教授;Tel/Fax:029-82066361;E-mail:bhyao@xaut.edu.cn;研究方向:纳米光催化技术

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

硝酸镉, 二氧化硒, 重铬酸钾, 硫酸银, 硫酸亚铁, 邻菲罗啉, 结晶紫, 以上试剂均为分析纯; 泡沫镍, 安平建烨金属材料丝网厂。

JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(日本电子株式会社); TU-1901 型紫外-可见光谱仪(北京普析通用公司), 漫反射谱测量时用  $\text{BaSO}_4$  作参比; CHI660b 型电化学工作站(上海辰华仪器公司); HH-5 型化学耗氧量测定仪(江苏江分电分析仪器有限公司); 85-2 型控温磁力搅拌器(江苏丹阳门科教仪器厂); KQ-300B 型超声清洗器(昆山市超声仪器有限公司); 饱和甘汞电极、铂电极(上海罗素科技有限公司)。光电催化反应器(自制)。

### 1.2 CdSe/泡沫镍薄膜电极的制备

将泡沫镍裁成  $35\text{ mm} \times 35\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ , 分别以无水乙醇与 10% 草酸在超声清洗器中清洗 15 min, 用去离子水冲洗干净, 于烘箱中烘干, 备用。

CdSe/泡沫镍薄膜电极的制备采用三电极体系, 以泡沫镍基体为工作电极(WE), 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极(RE)(以下所述电位均相对于饱和甘汞电极), 铂电极为对电极(CE), 通过恒电位电沉积法制备 CdSe/泡沫镍薄膜, 电镀液为  $0.1\text{ mol/L CdNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 0.1\text{ mol/L SeO}_2$  的水溶液、 $\text{pH} = 2.75$ , 沉积温度  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , 沉积电位  $-0.8\text{ V}$ 。

### 1.3 光电催化降解实验

实验装置由反应器(100 mL 烧杯)、光源(白炽灯: 100 W, 2 只)和电化学工作站组成。

光电催化实验采用三电极体系, 在室温条件下进行。工作电极为 CdSe/泡沫镍薄膜电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极为大面积的  $\text{Pt}(0.5\text{ cm}^2)$  电极。将三电极浸入浓度为  $0.001\text{ g/L}$  的结晶紫模拟溶液中(氯化钠为支持电解质)。控制工作电压为恒位, 以 2 只白炽灯(100 W)提供光源, 使电极表面受光的照射。每 20 min 取样一次, 每次 1.0 mL, 定容至 10.0 mL。利用 COD<sub>Cr</sub> 法测定水溶液的 COD 值, 以 COD 的去除率表征降解率, 以  $\rho_t/\rho_0$  表示。COD 去除率按下式计算:

$$\eta = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100\%$$

式中,  $\rho_0$  表示初始 COD 值,  $\rho_t$  表示  $t$  时刻的 COD 值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

为了检验沉积效果, 采用 SEM 对电沉积前后电极表面进行形貌的对比分析研究, 结果如图 1 所示。图 1A 为电沉积前的泡沫镍基体, 可以看出, 泡沫镍基体电极呈三维全贯通网孔结构, 表面光滑, 无附着

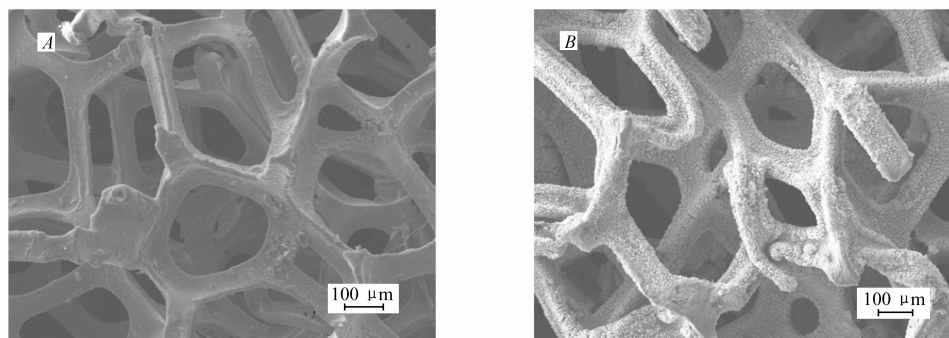


图1 泡沫镍电极表面电沉积前(A)和后(B)的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of the foam nickel electrode surfaces before(A) and after(B) deposition

物;图 1B 为泡沫镍基体经电沉积 CdSe 30 min 后的电子显微镜照片,与图 1A 对比可以清楚的看出,经过电沉积后,镍网表面沉积了大量的 CdSe 小颗粒,并且颗粒均匀分布于基体电极表面,说明 CdSe 颗粒已成功沉积于电极表面,且呈均匀分散状态。为了进一步分析所得 CdSe 颗粒的形貌,对电极进行使用前后更大倍数的形貌分析,结果如图 2 所示。由图 2A 可以发现,电极表面颗粒分布均匀,颗粒呈椭圆形,且层层堆积,颗粒直径为 100 nm 左右。图 2B 为该 CdSe 薄膜电极经光电催化降解实验后的扫描电子显微镜图,与图 2A 对比可以看出,薄膜电极使用前后的表面,CdSe 颗粒形貌未发生明显改变,说明该电极具有较好的稳定性。

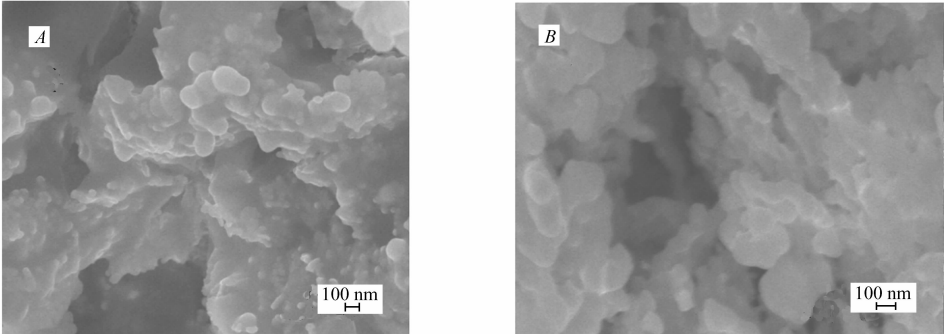
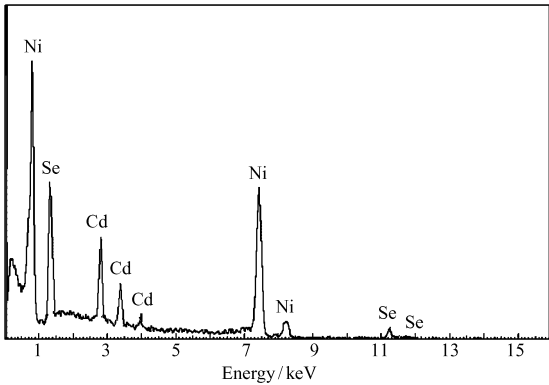


图 2 CdSe 薄膜使用前(A)和后(B)的 SEM 图像  
Fig. 2 SEM images of CdSe thin films before(A) and after(B) using

2.2 能谱分析

为了检验所制备的电极组成,对薄膜电极材料进行了能谱分析,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,在能谱图中出现了 Cd 和 Se 的特征峰,并且摩尔分数分别为 2.12% 和 2.4%,摩尔比大概为 1:1.1,说明沉积薄膜组成达到了预期的效果。证实了所制备的 CdSe 薄膜电极的组成。



式中,  $E_g$  和  $\lambda_g$  分别表示材料的带隙和其漫反射边延长线 (eV) 与横轴交点处的波长值 (nm)。根据光谱的吸收带边, 计算 10 和 30 min 沉积所得薄膜的禁带宽度分别为 1.71 和 1.67 eV, 由此可知, 随着沉积时间的延长, 组成薄膜的晶粒尺寸变大, 禁带宽度呈现下降趋势, 但均小于体相 CdSe 的禁带宽 ( $E_g = 1.74$  eV)<sup>[12]</sup>, 沉积的 CdSe 薄膜的最大吸收峰比 CdSe 的体相材料有较大蓝移是明显的量子尺寸效应, 由于量子点尺寸的减小, 而导致其吸收峰蓝移。

## 2.4 结晶紫的光电催化降解

**2.4.1 沉积时间对 COD 去除率的影响** 以 0.01 mol/L NaCl 为电解质, 调整溶液初始 pH = 6.0, 外加偏压为 0.4 V, 光电催化降解时间 120 min, 考察在 CdSe 薄膜制备过程中, 不同电沉积时间所制备的 CdSe/泡沫镍薄膜电极对结晶紫降解效果的影响, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 随着沉积时间的增加, 结晶紫的 COD 去除率随之增大, 但当沉积时间达到 40 min 后, 结晶紫的 COD 去除率反而有所下降, 表明薄膜厚度的增加对光催化剂活性的提高在一定范围内有效。这是因为随着膜厚度的增加, 单位面积内 CdSe 的微粒数会随着增加, 起催化作用的催化微粒数也就增多, 催化剂效果提高, 但过厚的薄膜厚度, 会使薄膜表面能够接受光照发生光催化作用的有效微粒数减少, 反而不利于光催化反应。

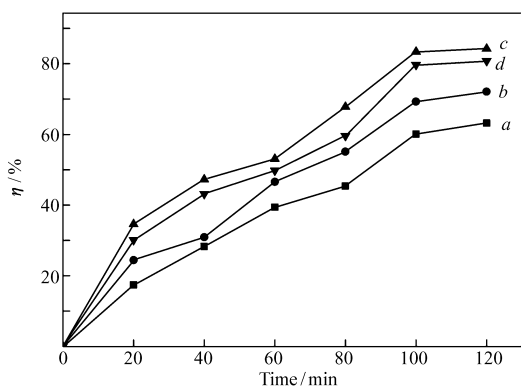


图5 沉积时间对结晶紫 COD 去除率的影响

Fig.5 Effect of deposition time on the COD removal efficiency of crystal violet

Deposition time/min; a. 10; b. 20; c. 30; d. 40

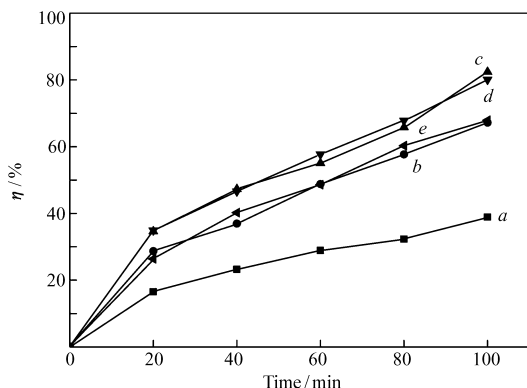


图6 阳极偏压对结晶紫 COD 去除率的影响

Fig.6 Effect of anodic bias on the COD removal efficiency of crystal violet

Bias/V; a. 0.1; b. 0.2; c. 0.3; d. 0.4; e. 0.5

**2.4.2 阳极偏压** 为了考察在光电催化降解实验中, 不同的阳极偏压对催化效果的影响。选用电沉积时间为 30 min 所制备的 CdSe 薄膜为催化剂, 分别施加不同偏压, 其它条件与 2.4.1 节相同, 进行光电催化实验, 结果如图 6 所示。由图 6 可看出, 外加阳极偏压从 0 V 升至 0.5 V, 结晶紫的 COD 去除率迅速增大, 但是在 0.4 V 之后, 结晶紫的 COD 去除率甚至降低。因此, 0.4 V 是最为理想的阳极偏压, 这个偏压值可以被认为是能够有效控制电子和空穴复合的电压。施加阳极偏压能使 CdSe 的能带弯曲增大, 促进了光生载流子的分离, 增加了空穴和羟基自由基的数量<sup>[13]</sup>, 所以随着外加阳极偏压的逐渐增大, 结晶紫 COD 去除率不断提高。但是当光强一定时, 光生电子的数量也是一定的, 当外加阳极偏压达到一定值时, 光生载流子已充分分离, 再继续增大电位, 反而会使光电催化降解效率有所降低。

**2.4.3 不同电解质对 COD 去除率的影响** 在光电催化降解实验中, 考察分别以 NaCl 和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为电解质时结晶紫的降解情况, 研究了光电降解 120 min

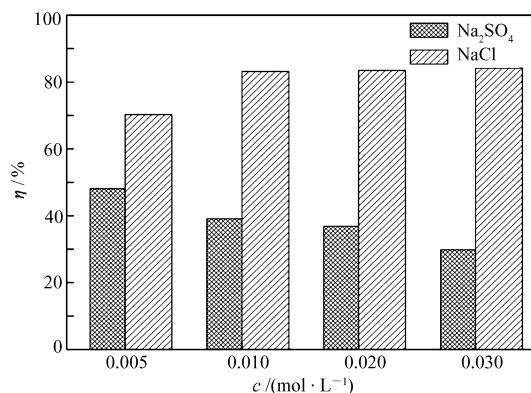


图7 电解质对结晶紫 COD 去除率的影响

Fig.7 Effect of electrolyte on the COD removal efficiency of crystal violet

时结晶紫的 COD 去除率情况,电解质的浓度分别取 0.005、0.010、0.020 和 0.030 mol/L,结果如图 7 所示。

从图 7 可以看出,在 2 种不同的电解质中,结晶紫的 COD 去除率差别很大。以 NaCl 为电解质时的 COD 去除率明显高于以  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为电解质时 COD 去除率。当 NaCl 浓度分别为 0.005、0.010、0.020 和 0.030 mol/L 时,对应的 COD 去除率分别为 70.3%、83.2%、83.5% 和 84.2%,其中 NaCl 浓度为 0.030 mol/L 时,COD 去除率最高,达到 84.3%;随着 NaCl 浓度的增大,COD 去除率也逐渐增大,但是浓度从 0.005 mol/L 增大至 0.010 mol/L 后,COD 去除率增加不明显;以  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为电解质时,在相同实验条件下,最高的 COD 去除率仅为 48.1%,此时  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的浓度为 0.005 mol/L,在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  体系中,COD 去除率随  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度的增大而减小。可见电解质的种类和浓度对结晶紫的 COD 去除率有很大的影响。根据文献[14]可知,以 NaCl 为电解质时,COD 的去除率较高的原因可能是溶液中的  $\text{Cl}^-$  在光电催化过程中,会生成  $\text{Cl}_2$  和  $\text{ClO}^-$ ,它们对结晶紫的催化起了很重要的作用。 $\text{Cl}^-$  首先会在电场作用下迁移到阳极表面生成  $\text{Cl}_2$ ;随后  $\text{Cl}_2$  溶于水生成  $\text{HClO}$ , $\text{HClO}$  水解后生成  $\text{ClO}^-$  和  $\text{H}^+$ ;由于  $\text{ClO}^-$  具有氧化性,能间接起到氧化溶液中结晶紫的作用,所以溶液在 NaCl 存在下的 COD 去除率较高。

### 3 结 论

通过恒电位电沉积法在泡沫镍基体电极上制备了 CdSe/泡沫镍薄膜电极,并用于白炽灯下结晶紫的光电催化降解。结果表明,CdSe/泡沫镍薄膜电极具有明显的光电催化活性,能够在白炽灯辐射下有效地降低结晶紫水溶液的 COD 值,对于浓度为 0.001 g/L 结晶紫水溶液,采用 CdSe/泡沫镍薄膜电极为催化剂,光电催化降解 120 min,COD 去除率最高可达 84.3%,说明该薄膜电极用于光电催化降低结晶紫水溶液 COD 值是完全可行的。

### 参 考 文 献

- [1] Liu L,Xu X L,Lei J M,*et al.* Annealing Structured Au Nanoparticles Enhanced Light Emission from CdSe Quantum Dots [J]. *Thin Solid Films*,2011,**519**(16):5582-5587.
- [2] Al-Douri Y,Khenata R,Reshak A H. Investigated Optical Studies of Si Quantum Dot[J]. *Sol Energy*,2011,**85**(9):2283-2287.
- [3] Alamgir K,Pervaiz T,Arif S. Characterization of Cadmium Selenide Thin Film for Solar Cell Application[J]. *Energy Sources Part A*,2012,**34**(1/4):297-305.
- [4] Chung W,Yu H J,Park S H,*et al.* YAG and CdSe/ZnSe Nanoparticles Hybrid Phosphor for White LED with High Color Rendering Index[J]. *Mater Chem Phys*,2011,**126**(1/2):162-166.
- [5] Dittrich T,Belaidi A,Ennaoui A. Concepts of Inorganic Solid-state Nanostructured Solarcells[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*,2011,**95**(6):1527-1536.
- [6] Markus T Z,Itzhakov S,Akotzer Y I,*et al.* Energetics of CdSe Quantum Dots Adsorbed on  $\text{TiO}_2$  [J]. *J Phys Chem C*,2011,**115**(27):13236-13241.
- [7] Okur H I,Turker Y,Dag O,*et al.* Synthesis of Stable Mesoporous Coupled Semiconductor Thin Films;*meso*-CdS- $\text{TiO}_2$  and *meso*-CdSe- $\text{TiO}_2$  [J]. *Langmuir*,2010,**26**(1):538-544.
- [8] Chen M L,Peng M M,Jang H T,*et al.* Preparation and Photocatalytic Activity of CdSe- $\text{TiO}_2$  Composite Designed for High Decomposition Effect[J]. *Asian J Chem*,2012,**24**(2):854-858.
- [9] Arif S,Amin B,Ahmad I,*et al.* Investigation of Half Metallicity in Fe Doped CdSe and Co Doped CdSe Materials[J]. *Curr Appl Phys*,2012,**12**(1):184-187.
- [10] Senthilkumaar S,Porkodi K. Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Crystal Violet in UV-Illuminated Sol-gel Derived Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  Suspensions[J]. *J Colloid Interface Sci*,2005,**288**(1):184-189.
- [11] Sun J H,Dong S Y,Wang Y K,*et al.* Preparation and Photocatalytic Property of a Novel Dumbbell-shaped ZnO Microcrystal Photocatalyst[J]. *J Hazard Mater*,2009,**172**(2/3):1520-1526.
- [12] HUANG Ping,LI Jing,LIANG Jian,*et al.* Preparation and Characterization of CdSe Thin Films[J]. *J Synth Cryst*,2011,**40**(1):62-65 (in Chinese).  
黄平,李婧,梁建,等. CdSe 薄膜的制备及性能表征[J]. 人工晶体学报,2011,**40**(1):62-65.
- [13] SUN Xianrong,SHEN Jianian,Ekoko,*et al.* Effect of Applied Anodic Potential Bias on  $\text{TiO}_2$  Electrode upon Photocatalytic Degradation of Methylene Blue[J]. *Rare Met Mater Eng*,2006,**35**(11):1770-1774 (in Chinese).

孙宪荣,沈嘉年,爱可可,等.  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  电极上外加阳极偏压对亚甲基蓝光催化降解的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2006,35(11):1770-1774.

- [14] JI Yuefei, WEI Jie, XU Xiaohua, *et al.* Effect of Electrolyte Types on Electro-catalytic Degradation of Phenol[J]. *Chinese J Environ Eng*, 2010, 4(9):2000-2004 (in Chinese).

季跃飞,魏杰,徐笑华,等. 电解质种类对电催化氧化降解苯酚的影响[J]. 环境工程学报,2010,4(9):2000-2004.

## Photoelectrocatalytic Degradation of Crystal Violet Using CdSe/Foam Nickel Thin Film Electrode

NIU Jinfen<sup>a</sup>, YAO Binghua<sup>a\*</sup>, JI Tao<sup>a</sup>, CHEN Yuanqing<sup>b</sup>

(<sup>a</sup>School of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;

<sup>b</sup>School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract** A CdSe/foam nickel thin film electrode was prepared by depositing the CdSe thin film on the foam nickel surface with potentiostatic method. The morphology and composition of CdSe/foam nickel thin film electrode were characterized by SEM, UV-Vis diffusive reflectance spectra (DRS) and energy dispersive spectra (EDS). The chemical oxygen demand (COD) removal efficiency was investigated during the process of photoelectrocatalytic degradation of crystal violet. The results show that the COD removal efficiency of 0.001 g/L crystal violet can reach to 84.3% when using the CdSe/foam nickel thin film electrode as working electrode and catalyst (deposition time is 30 min) under the following conditions: 0.01 mol/L supporting electrolyte of NaCl, anodic bias potential of 0.4 V (*vs.* SCE), irradiation for 120 min with two incandescent lamps (100 W).

**Keywords** CdSe/foam nickel thin film, photoelectrocatalysis, degradation, crystal violet, chemical oxygen demand