

文章编号: 1006-4710(2011)03-0321-04

CdSe 薄膜电极光电催化降解水胺硫磷农药研究

赵洁, 姚秉华, 张瑞蓉, 余晓皎

(西安理工大学 理学院, 陕西 西安 710054)

摘要: 采用循环伏安电沉积技术在 ITO(氧化锡钢)导电玻璃上制备了 CdSe 薄膜电极,应用扫描电镜、透射电镜、紫外可见漫反射和能谱分析表征了 CdSe 薄膜的形貌和组成。使用该电极对水胺硫磷农药进行光电催化降解实验。结果表明,在水胺硫磷初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,支持电解质为 NaCl ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),阳极偏压为 0.6 V , 150 W 卤钨灯照射 3 h 的条件下,水胺硫磷的降解率为 73.6% 。在较低水胺硫磷浓度($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)条件下,CdSe 薄膜电极光电催化降解水胺硫磷农药的速率可用一级动力学方程来描述。

关键词: CdSe 薄膜; 光电催化; 降解; 水胺硫磷

中图分类号: F830.5 文献标志码: A

Photoelectrocatalytic Degradation of Isocarbophos Using CdSe Film Electrode

ZHAO Jie, YAO Binghua, ZHANG Ruirong, YU Xiaojiao

(Faculty of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: A CdSe thin-film/ITO electrode was prepared by depositing the thin-film on the ITO conductive glass surface with cyclic voltammetry. The appearance and composition of CdSe thin-film were characterized by SEM, TEM, UV-vis DRS and EDS. The photoelectrocatalytic degradation of pesticide isocarbophos was investigated, using the CdSe thin-film/ITO electrode as working electrode and catalyst. The results show that $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ isocarbophos can be degraded under the following conditions: on the supporting electrolyte of NaCl $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the anode bias of 0.6 V (vs. SCE), the irradiation for 3 h by 150 W halogen tungsten lamp. And the degradation rate of isocarbophos is 73.6% . The efficiency of the photoelectrocatalytic degradation of isocarbophos ($C_0 = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) can be expressed by first order kinetics.

Key words: CdSe film; photoelectrocatalysis; degradation; isocarbophos

CdSe 是一种典型的 II-IV 族纳米半导体材料,具有立方和六方两种结构。由于具有较大的平均原子序数、高化学稳定性和良好的机电耦合性,且对衬底材料没有苛刻的要求,容易成膜,而被认为是一种很有前途的材料。在生物探针、太阳能电池和光催化材料等领域受到了众多学者的关注^[1-2]。目前国内对外对 CdSe 的研究主要集中在 CdSe 薄膜的制备、对 CdSe 的掺杂及其性能研究^[3-9]。CdSe 薄膜制备工艺简单、性能稳定、催化效果较优,因而可用于有机污染物的降解^[10-13]。

水胺硫磷是一种广谱杀虫剂,应用广泛,但是是残留于水体中难降解的有机污染物之一。国内外利用各种方法对水胺硫磷的降解已有报导^[14-17],而目前利用 CdSe 薄膜电极降解水胺硫磷的相关研究则鲜有报道。由于薄膜的基底材料对薄膜的性能影响较大,因此本研究选择电阻率低、透光性好的 ITO 导电玻璃作为薄膜的基底材料,采用循环伏安电沉积技术在 ITO 导电玻璃上制备了 CdSe 薄膜电极,研究该电极对水胺硫磷的光电催化降解特性。

收稿日期: 2011-06-20

基金项目: 陕西省教育厅科研计划基金资助项目(09JK674);高等学校博士点学科专项科研基金资助项目(20096118110008);陕西省科技厅社发攻关基金资助项目(2011K17-03-02);西安市科技创新支撑计划基金资助项目(CXY09025(1));AO08B1 基金西安理工大学优秀博士学位论文研究基金资助项目(108211004)。

作者简介: 赵洁(1981-),女,吉林省吉林市人,博士生,讲师,研究方向为水污染控制。E-mail: zhaojie_1999@xaut.edu.cn。姚秉华(1957-),男,甘肃景泰人,教授,博导,研究方向为环境化学。E-mail: bhiao@xaut.edu.cn。

1 实验部分

1.1 主要试剂与主要仪器

本研究所用主要试剂为:水胺硫磷(纯度99%以上,浙江邦化集团公司);ITO导电玻璃(面电阻 $15\ \Omega$,四川成都超纯应用材料有限责任公司)。实验用水均为二次去离子水。

本研究所用主要仪器为:JSM-6700F场发射扫描电子显微镜(日本电子株式会社);JEM-200CX透射电镜(日本电子株式会社);NIR2550 UV-vis紫外可见分光光度计(日本岛津公司);85-2控温磁力搅拌器(江苏丹阳门科教仪器厂);CHI660b电化学工作站(上海辰华仪器公司);KQ-300B型超声清洗器(昆山市超声仪器有限公司);PHS-3C酸度计(上海康仪仪器有限公司);饱和甘汞电极、铂电极(上海罗素科技有限公司);卤钨灯150 W(南京宇光环特种灯泡厂);Unico2100分光光度计(尤尼克(上海)仪器有限公司);UV-1200分光光度计(上海惠普达仪器厂);光电催化反应器(自制)。

1.2 CdSe薄膜电极的制备

将 $2\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ 的ITO导电玻璃清洗,清洗顺序为,先用丙酮去油污,再用无水乙醇、二次蒸馏水超声清洗。CdSe薄膜电沉积的制备是以ITO导电玻璃为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为对电极,电镀液的组成为 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸镉、 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 二氧化硒和 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙二胺四乙酸四钠的乙二醇溶液^[8,17],以 0.07 V/s 的扫描速度在 $-0.2 \sim -1.7\text{ V}$ 电位范围内进行循环

扫描,循环扫描17周,即得CdSe薄膜电极。

1.3 光电催化降解实验

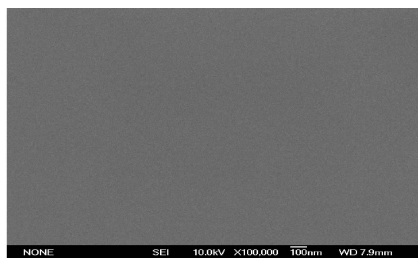
光电催化降解装置由光源(150 W卤钨灯)和三电极电解池(自制的CdSe薄膜电极为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为对电极)组成。实验条件为初始浓度 $20\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水胺硫磷100 mL,浓度为 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaCl为支持电解质,反应温度为室温,电极施加的阳极偏压为 0.6 V 。每20 min取样一次,每次1.0 mL,定容至5.0 mL。记录紫外吸收光谱图,并在 $\lambda_{\text{max}} = 264\text{ nm}$ 处测定其吸光度,根据水胺硫磷溶液的吸光度与浓度之间的线性关系计算降解率,以 C_t/C_0 表示。

2 结果与讨论

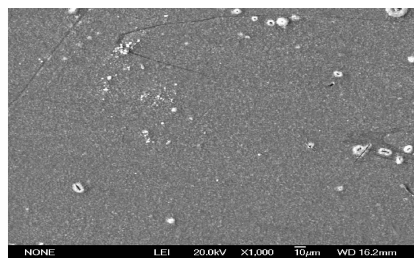
2.1 CdSe薄膜的表征

2.1.1 CdSe薄膜电极的扫描电镜分析

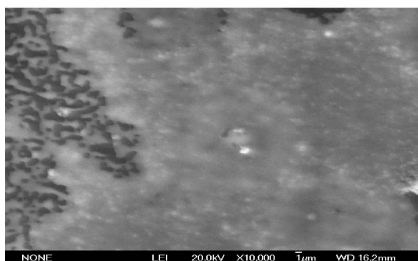
将制备的CdSe薄膜电极分别放大1000倍、10 000倍和100 000倍进行表面形貌分析,如图1(b)、1(c)和1(d)所示。和未沉积CdSe薄膜的基底(见图1(a))进行对比。由图1(b)可以看出,CdSe薄膜基本覆盖了ITO导电玻璃,但薄膜表面有少量凸起,究其原因为实验过程中电镀液黏度大,反应不够均匀,使CdSe薄膜表面不够平整所致。从图1(c)可见,薄膜表面呈现出粗糙状态,是因为CdSe薄膜在电沉积过程中,少量的膜层被重新氧化而形成的。因这种薄膜具有更大的比表面积及表面粗糙度,使得其更利于对光的吸收。从图1(d)可观察到在CdSe薄膜上CdSe颗粒为椭圆形。



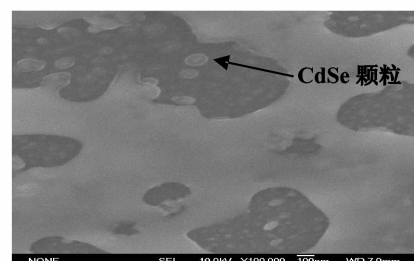
(a) CdSe薄膜基底电镜照片



(b) CdSe薄膜放大1000倍电镜照片



(c) CdSe薄膜放大10000倍电镜照片



(d) CdSe薄膜放大100000倍电镜照片

图1 CdSe电沉积前后ITO导电玻璃SEM表面形貌比较

Fig. 1 The SEM surface topography comparison of ITO conductive glass before and after CdSe electrodeposition

2.1.2 CdSe 薄膜电极的透射电镜分析

图 2(a) 为 CdSe 薄膜的透射电镜图, 2(b) 为 CdSe 纳米颗粒的电子衍射图。

由图 2(a) 可见, 纳米 CdSe 粒子为椭圆形, 形貌比较均匀, 粒径约为 50 nm。

由图 2(b) 可见 CdSe 纳米颗粒的电子衍射环明显, 表明所制备的 CdSe 纳米颗粒为晶体。

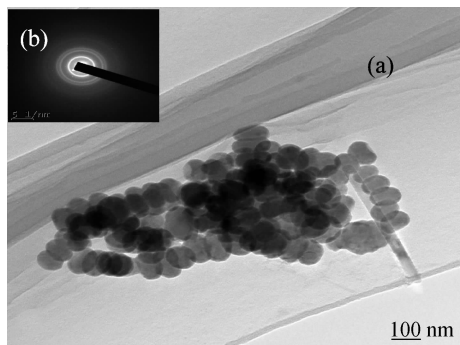


图 2 CdSe 纳米晶的透射电镜图片

Fig. 2 The TEM photograph of CdSe nanocrystal

2.1.3 CdSe 薄膜电极的能谱分析

图 3 为 CdSe 薄膜电极的能谱图。表明了样品中存在 Cd 和 Se 元素。通过计算, CdSe 薄膜电极的表面元素中原子数比例为 1:1, 因而证实了所制备的 CdSe 薄膜电极的组成。

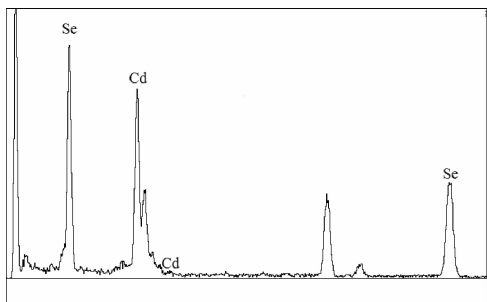


图 3 CdSe 薄膜电极的能谱图

Fig. 3 EDS analysis of CdSe thin film

2.1.4 紫外-可见漫反射光谱分析

图 4 为在不同沉积周期下形成 CdSe 薄膜电极的紫外可见漫反射光谱图。

镀膜 10 周时, CdSe 薄膜电极的最大吸收峰为 314 nm; 镀膜 13 周时, CdSe 薄膜电极的最大吸收峰为 320 nm; 镀膜 17 周时, CdSe 薄膜电极的吸收光谱明显地向可见光 (>400 nm) 方向红移动至 412 nm。

根据光谱的吸收带边, 计算它的禁带宽度为 1.97 eV, 与文献[6]报道的 CdSe 薄膜禁带宽度较为接近。

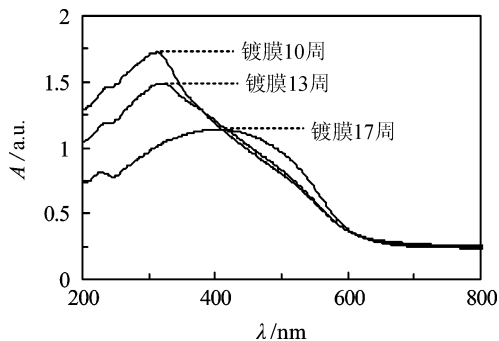


图 4 CdSe 薄膜电极的 DRS 光谱

Fig. 4 DRS of CdSe thin film

2.2 光电催化降解研究

2.2.1 光解、光催化、电催化和光电催化降解水胺硫磷效果的比较

用自制的光电催化降解装置对水胺硫磷进行卤钨灯直接光分解(不加电,也不放催化剂);以 CdSe 薄膜电极进行光催化降解(只放催化剂、不加电);用 CdSe 薄膜电极进行电催化降解(不开光源);外加 0.6 V 阳极偏压电化学辅助光催化(光电催化)降解,降解结果如图 5 所示。

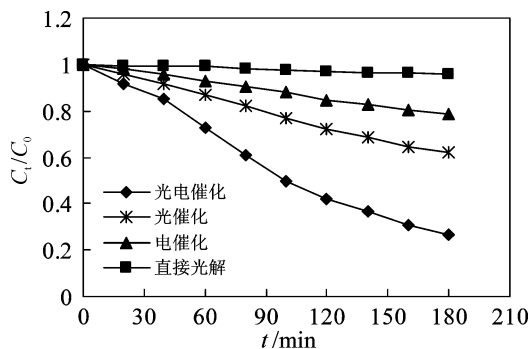


图 5 不同降解方式对水胺硫磷的降解

Fig. 5 Degradation of isocarbophos under different degradation ways

由实验结果可知,直接光解 3 h,降解率很低;电催化 3 h 降解率为 21.5%;光催化 3 h 降解率为 38.2%;在外加 0.6 V 阳极偏压,光电催化 3 h 降解率达到 73.6%。从图中可以看出光电催化的降解效果最好,直接光解降解效果最差。因为直接光解仅仅依靠光的能量使水胺硫磷降解;而光电催化降解是通过输入外加阳极偏压,使电子通过外电路流向阴极,使空穴转移到催化剂表面,这种较好的电荷分离情形大大降低了电子-空穴对的复合几率,极大地提高了对水胺硫磷的降解率^[10]。

2.2.2 水胺硫磷光电催化降解动力学

光电催化的降解动力学可以用 Langmuir-Hinshelwood 模型来描述为: $\ln(C_0/C_t) = kt$ 。其中, k 是表面反应速率常数, C_0 和 C_t 分别是水胺硫磷的质

量浓度和 t 时的质量浓度。以 $\ln(C_0/C_t)$ 对 t 进行拟合。根据实验结果,拟合得到的动力学方程为 $\ln(C_0/C_t) = 0.0078t - 0.0852$,表观反应速率常数 k 是 0.0078 min^{-1} ,线性相关系数为 0.9912 。实验结果显示, $\ln(C_0/C_t)$ 和 t 之间有很好的线性关系,在浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下,水胺硫磷的光电催化降解符合一级动力学模式。

3 结论

通过循环伏安电沉积技术在 ITO 导电玻璃上制备了 CdSe 薄膜电极,并用作水胺硫磷农药的可见光降解。结果表明,CdSe 薄膜电极具有明显的光电催化活性,能够在可见光下有效地光电催化降解水胺硫磷农药,并且降解符合一级动力学方程,降解 3 h 后,水胺硫磷农药的降解率可达 73.6%,说明该薄膜电极用于光电催化降解水胺硫磷是可行的。

参考文献:

[1] Kim S H, Han W K, Lee J H. Electrochemical characterization of CdSe and CdTe thin films using cyclic voltammetry [J]. *Current Applied Physics*, 2010, 10(3): 481-483.

[2] Yadav A A, Barote M A, Masumdar E U. Photoelectrochemical properties of spray deposited n-CdSe thin films [J]. *Solar Energy*, 2010, 84(5): 763-770.

[3] 陈书堂, 徐冀川, 江裕萍, 等. 高温热解法制备硒化镉纳米晶[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(2): 113-116.
Chen Shutang, Xu Jichuan, Jiang Yuping, et al. Synthesis of CdSe nanocrystals by the pyrolysis methods [J]. *Chinese Journal of Physics Chemical*, 2005, 21(2): 113-116.

[4] 张含平, 林原, 周晓文, 等. CdSe 纳晶薄膜电极的制备及其光电性能研究[J]. *化工新型材料*, 2006, 34(11): 17-19.
Zhang Hanping, Lin Yuan, Zhou Xiaowen, et al. Preparation and photoelectrochemical performance of CdSe nanocrystalline film electrode [J]. *New Chemical Materials*, 2006, 34(11): 17-19.

[5] 任元龙, 陈枫. 纳米硒化镉溶胶的制备[J]. *宁波大学学报:理工版*, 2003, 16(2): 153-156.
Ren Yuanlong, Chen Feng. Study on the preparation of nanoparticles CdSe sol [J]. *Journal of Ningbo University (Natural Science and Engineering Edition)*, 2003, 16(2): 153-156.

[6] Pawar S M, Mohokar A V, Rajpure K Y. Electrosynthesis and characterization of CdSe thin film: optimization of preparative parameters by photoelectrochemical technique [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Studies*, 2006, 67(11): 2386-2391.

[7] 王维波, 林瑞峰, 林原, 等. 电化学沉积 CdSe 纳晶薄膜的性能及沉积机理[J]. *感光科学与光化学*, 1998, 16(2): 177-181.
Wang Weibo, Lin Ruifeng, Lin Yuan, et al. The properties of the electrochemical deposited CdSe nanocrystalline thin films and the mechanism of deposition [J]. *Photographic*

Science and Photochemistry, 1998, 16(2): 177-181.

[8] 于子龙, 陈福义, 介万奇, 等. 沉积电位对 CdSe 纳米晶薄膜的结构、形貌和光学性质的影响[J]. *功能材料*, 2008, 39(5): 733-736.
Yu Zilong, Chen Fuyi, Jie Wanqi, et al. Electrodeposition of CdSe nanocrystalline thin films at different deposition potentials [J]. *Journal of Functional Materials*, 2008, 39(5): 733-736.

[9] Pawar S M, Moholkar A V, Rajpure K Y, et al. Electrosynthesis and characterization of Fe doped CdSe thin films from ethylene glycol bath [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(17): 7313-7317.

[10] Wei Shouqiang, Shao Zhongcai, Lu Xudong, et al. Photocatalytic degradation of methyl orange over ITO/CdS/ZnO interface composite films [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(7): 991 - 996.

[11] Liu Baoshun, Wen Liping, Zhao Xiujian. Efficient degradation of aqueous methyl orange over TiO₂ and CdS electrodes using photoelectrocatalysis under UV and visible light irradiation [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 64(2): 120-123.

[12] 王春祥, 张青, 薛敏钊, 等. ITO 和 ZnO 基底对电化学沉积氧化亚铜薄膜的形貌、结构的影响及作用机制[J]. *感光科学与光化学*, 2007, 25(1): 18-23.
Wang Chunxiang, Zhang Qing, Xue Minzhao, et al. Effects and mechanism of ITO and ZnO substrate on surface morphology and structural of electrodeposited [J]. *Photographic Science and Photochemistry*, 2007, 25(1): 18-23.

[13] Habibi M H, Talebian N, Choi J H. Characterization and photocatalytic activity of nanostructured indium tin oxide thin-film electrode for azo-dye degradation [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(4): 1461-1469.

[14] 孙媚华, 陈迁, 宋光泉, 等. TiO₂-ZnO 纳米器件降解上海青中有机磷农药的研究[J]. *食品科技*, 2010, 35(7): 308-312.
Sun Meihua, Chen Qian, Song Guangquan, et al. Study on the degradation of organophosphorus pesticides residues in brassica campestris by nano-TiO₂-ZnO [J]. *Food Science and Technology*, 2010, 35(7): 308-312.

[15] 罗启芳, 陈敏, 汪求真. 固定化微生物对水胺硫磷降解机理的研究 [J]. *环境科学*, 1995, 16(6): 14-16.
Luo Qifang, Chen Min, Wang Qiuzhen. Study on degradation mechanism of organophosphorus pesticide isocarbofos by immobilized microorganism [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 1995, 16(6): 14-16.

[16] Quan Xie, Ruan Xiuli, Zhao Huimin, et al. Photoelectrocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution using a TiO₂ nanotube film electrode [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147(2): 409-414.

[17] 施卫, 李琦. 超声喷雾法制备 SnO₂:F 薄膜及其性能研究[J]. *西安理工大学学报*, 1998, 14(1): 56-60.
Shi Wei, Li Qi. SnO₂: F films prepared by ultrasonic spray deposition method and their properties [J]. *Journal of Xi'an University of Technology*, 1998, 14(1): 56-60.