

PVA 在提高 TiO_2/CdSe 异质结光催化活性与 抗光腐蚀性能方面的应用及机理

王 羿^{1,2} 申倩倩¹ 关荣锋³ 赵 斌^{1,4} 薛晋波^{*,1} 贾虎生^{*,1,2} 许并社¹

(¹ 太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 太原 030024)

(² 太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

(³ 盐城工学院江苏省新型环保重点实验室, 盐城 224051)

(⁴ 浙江大学流体动力与机电系统国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 通过阳极氧化法和电化学沉积制备了 TiO_2/CdSe 异质结膜, 并通过旋涂结合后续热处理的方法, 在 TiO_2/CdSe 异质结膜上制备适量脱水态的聚乙烯醇(PVA)来提高 TiO_2/CdSe 异质结抗光腐蚀性能。采用 XRD, SEM, FTIR, UV-Vis, PL, 电化学测试, 光催化降解罗丹明 B 等方法对样品的晶体结构、微观形貌、光电化学性能、光催化性能等进行了表征, 并通过测定光降解体系中 Cd^{2+} 的浓度, 研究了纳米复合材料的抗光腐蚀性能。结果表明, 与 TiO_2/CdSe 相比, $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{PVA}$ 纳米复合材料不仅具有更好的可见光光催化活性, 还具有良好的可见光光催化稳定性和抗光腐蚀性能。同时, PVA 的存在对光催化反应中的二次污染物 Cd^{2+} 也有抑制作用。

关键词: TiO_2/CdSe 异质结; PVA; 光催化; 光腐蚀

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)07-1221-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.153

Application and Mechanism of PVA in Improving Photocatalytic Activity and Photo-Corrosion Resistance of TiO_2/CdSe Heterojunction

WANG Yi^{1,2} SHEN Qian-Qian¹ GUAN Rong-Feng³

ZHAO Bin^{1,4} XUE Jin-Bo^{*,1} JIA Hu-Sheng^{*,1,2} XU Bing-She¹

(¹Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials,
Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(²College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(³Key Laboratory for Advanced Technology in Environmental Protection of Jiangsu Province,
Yancheng Institute of Technology, Yancheng, Jiangsu 224051, China)

(⁴State Key Laboratory of Fluid Power and Mechatronic Systems, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: TiO_2/CdSe heterojunction was synthesized by anodic oxidation method and electrochemical deposition method. Then dehydrated polyvinyl alcohol films were spin coated on TiO_2/CdSe films with the annealing process. The crystal structure, morphology, photoelectrochemical and photocatalytic properties of the samples were investigated by XRD, SEM, FTIR, UV-Vis, PL, electrochemical and rhodamine B (RhB) degradation test. The photo-corrosion resistance of the nanocomposites were also evaluated by measuring the concentration of Cd^{2+} produced in the RhB degradation process. The results show that $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{PVA}$ nanocomposites possess more excellent photocatalytic activity and good stability and photo-corrosion resistant properties compared to TiO_2/CdSe under visible light irradiation. Meanwhile, PVA can restrain Cd^{2+} the secondary pollutants in photocatalytic reaction.

Keywords: TiO_2/CdSe heterojunction; PVA; photocatalyst; photo-corrosion

收稿日期: 2019-03-02. 收修改稿日期: 2019-04-25.

国家自然科学基金(No.21878257, 51402209, 21276220), 山西省科技攻关计划项目(No.201603D121017), 山西省重点研发国际科技合作项目(No.201803D421079), 山西省自然科学基金(No.201701D221083)和江苏省生态建材与环保装备协同创新中心暨江苏省新型环保重点实验室联合开放基金(No.JH201817)资助。

*通信联系人。E-mail: xuejinbo@tyut.edu.cn, jia_husheng@126.com

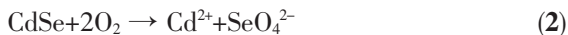
0 引言

随着能源危机和环境问题日益突出,太阳能的开发利用变得越发紧迫。 TiO_2 作为一种稳定无毒的光伏材料,受到了广泛的关注,并应用于光催化、太阳能电池、环境污染治理等领域^[1-3]。然而,由于 TiO_2 的禁带宽度为 3.2 eV,只能被波长较短的紫外光($\lambda < 387 \text{ nm}$)激发,而这部分光尚不到照射至地面太阳光谱的 5%,导致对太阳光的利用率很低^[4]。目前 TiO_2 的改性方法包括金属和非金属掺杂^[5]、染料敏化^[6-7]、半导体耦合^[8-9]等。将 TiO_2 与窄带隙半导体耦合是一种有效的改性方法。一方面,窄带隙半导体可以提高耦合体系对太阳光的利用率;另一方面,复合能级结构更有利于光生电子和空穴的分离和转移。在诸多的窄带隙半导体中, CdSe 因其禁带宽度为 1.7 eV,对太阳光谱的响应范围广,激子寿命长,易于合成等优异的物理化学性能,成为最佳的备选窄带隙半导体之一。

然而, CdSe 的光稳定性差和严重的光腐蚀问题限制了 TiO_2/CdSe 异质结薄膜的实际使用寿命。产生光腐蚀的原因有 2 个^[10]:一是 CdSe 价带上的光生空穴停留在 CdSe 体相和表面导致直接的光腐蚀氧化反应^[11],如反应式(1)所示:



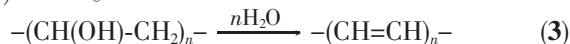
另一个是导带上的光生电子在溶液里有氧参与的情况下与 CdSe 发生化学反应,导致 CdSe 的溶解^[12-13],如反应式(2)所示:



因此,通过构建 Z-型电荷转移系统^[14-15]和复合聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy)、聚 3-己基噻吩(P3HT)等导电聚合物^[16-19]将空穴转移走是有效的解决方案。此外,构建核壳结构和使用防光腐蚀材料作为外壳也同样是一种有效的解决方案^[20-22]。

近年来,Wang 等^[23]曾报道用由聚氯乙烯(PVC)脱 HCl 后衍生的共轭聚合物(CPVC)对 CdS 纳米颗粒进行表面改性。与纯 CdS 相比,CPVC/ CdS 纳米复合材料具有更高的可见光光催化活性和抗光腐蚀性。原因是共轭聚合物能有效促进光生电子和空穴的分离^[24],从而提高半导体的可见光催化活性。这一研究的新颖之处在于从普通聚合物产品中寻找新的共轭聚合物,制备更容易,成本更低廉。同时,我们也注意到,聚乙烯醇(PVA)与 PVC 有类似的结构与性质,在加热条件下会发生脱水反应,形成部分共轭聚

合物^[25],即 dehydrated polyvinyl alcohol (DPVA),反应式(3)如下^[26]。



由此,本文提出利用 PVA 脱水形成 DPVA 共轭聚合物,并将其沉积于 TiO_2/CdSe 表面,以期在提高 TiO_2/CdSe 异质结的光催化活性的同时,可以提高 TiO_2/CdSe 异质结的抗光腐蚀性能。

1 实验部分

1.1 TiO_2 纳米管阵列(TiO_2 NTA)的制备

将裁剪好的 $0.2 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 钛片,用丙酮、乙醇、去离子水各超声清洗 15 min。将洗净的钛片浸入由 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4F 溶液、2 mL 去离子水和 98 mL 乙二醇配置成的电解液中,以钛片为阳极,铂片为阴极,在 50 V 直流电源下氧化 40 min,再用乙醇超声清洗 5 min。将 TiO_2 NTA 放置于管式退火炉中,在空气中 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 2 h,升温速率为 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.2 TiO_2/CdSe 异质结薄膜的制备

以 TiO_2 NTA 薄膜、铂片和饱和甘汞电极(SCE)分别作为工作电极、对电极和参比电极,用循环伏安法将 CdSe 纳米颗粒沉积到 TiO_2 NTA 中。沉积电位设置为 $-0.9 \sim -0.3 \text{ V}$ (vs SCE),循环 6 个周期。电解质溶液由 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CdCl_2 、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酒石酸钠、 $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ SeO_2 和 100 mL 去离子水组成,再加入 HCl 溶液,调节 pH 值至 3 左右。

1.3 $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{PVA}$ 薄膜的制备

首先,配置 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PVA 水溶液;然后,将 PVA 水溶液涂覆于 TiO_2/CdSe 异质结薄膜表面并静置 30 s;将涂覆有 PVA 水溶液的 TiO_2/CdSe 异质结薄膜放置于旋涂仪上以低转速($300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)处理 5 s,再以高转速($2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)处理 50 s。为探讨 PVA 量对 TiO_2/CdSe 的影响,制备了经过不同旋涂次数处理的样品,经旋涂 1 次、2 次、3 次的样品分别记作 $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{PVA}1$ 、 $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{PVA}2$ 和 $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{PVA}3$ 。最后,将制备好的样品在氩气中进行 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理 2 h,升温速率为 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.4 $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{PVA}$ 薄膜的表征

用 Bruker D8 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构,Cu $K\alpha$ 辐射,波长 $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,扫描范围(2θ)为 $20^\circ \sim 80^\circ$;用 JEOL JSM-6700F 场发射扫描电镜观察样品经光催化试验之前和之后的微观形貌,工作电压 10 kV;用

Nicolet (NEXUS 470) 测定样品的红外吸收谱; 用 Shimadzu-2550 紫外-可见光谱系统, 以 BaSO_4 为背景, 在 200~800 nm 范围内对样品进行紫外-可见光漫反射光谱测试; 用日立 F-4600FL 荧光分光光度计检测样品的光致发光光谱, 激发波长为 300 nm; 用 ICP-Perkin Elmer USA AVIO 200 电感耦合等离子体发射光谱仪记录光催化试验后溶液中的 Cd^{2+} 浓度。

1.5 光电化学性能测试

以制备好的薄膜样品、铂片和饱和甘汞电极 (SCE) 为工作电极、对电极和参比电极, 在自行搭建的三电极系统中进行光电化学性能测试, 用上海辰华 CHI660E 型电化学工作站记录实验结果, 其中工作电极的光照面积为 0.2 cm^2 。采用带 420 nm 截止滤光片的北京泊菲莱 PLS-SXE300BF 型氙灯作为光源, 功率密度为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 模拟 AM 1.5 的太阳光。在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}$ 溶液中, 开路电位下测试薄膜样品的电化学阻抗谱 (EIS), 其中振幅设置为 10 mV。在偏压为 0 V (vs SCE) 下, 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 对薄膜样品进行瞬态光电流响应测试。在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中测量极化曲线, 扫描电压范围为 $-0.45 \sim -0.05 \text{ V}$ (vs SCE), 扫描速度为 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1.6 光催化活性试验

在光催化反应容器中倒入 10 mL 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B (RhB) 水溶液, 再将样品浸没在溶液中, 避光搅拌 0.5 h, 使其达到吸附-脱附平衡, 然后再在可见光照射和搅拌条件下进行 3 h 的光催化反应。采用附带 420 nm 截止滤光片的北京泊菲莱 PLS-SXE300BF 型氙灯作为光源, 功率密度为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 模拟 AM 1.5 的太阳光。每 0.5 h 取样品溶

液一次, 采用北京普析 TU-1810DPC 型紫外-可见分光光度计记录 RhB 溶液的最大吸光度 (在 554 nm 波长处), 记为 A_t , 在暗处达到吸附-脱附平衡后的初始吸光度记为 A_0 , 光催化降解率用浓度比表示: $C/C_0 = A_t/A_0$ 。在相同条件下, 取同一样品重复 5 次光催化试验, 以表征光催化剂的抗光腐蚀性能。最后以 EDTA-2Na 为空穴捕获剂^[27], DMSO 作为电子捕获剂^[28], 加入到光催化体系中, 在同样条件下探究样品的光腐蚀机理。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1a 为不同薄膜样品经过光催化试验前后的 XRD 图。由图 1a 可知, 在 25.28° 、 37.8° 和 48.05° 处有 3 个强峰, 分别对应于锐钛矿晶型 TiO_2 的 (101)、(004) 和 (200) 晶面。CdSe 纳米颗粒呈现闪锌矿结构, 仅显示 2 个峰值。其中一个在 25.36° 处, 对应于 CdSe 的 (111) 晶面, 但由于 CdSe (111) 和 TiO_2 (101) 的衍射峰接近, 发生部分重叠, 因而显示为一个宽化的峰。另一个在 42.02° 处, 对应于 CdSe 的 (220) 晶面, 如图 1a 中红色椭圆区域所示, 其放大图如图 1b 所示。由于覆盖于 TiO_2/CdSe 表面的 PVA 量较少, 没有显示出明显的衍射峰值。值得注意的是, 经光催化试验后, TiO_2/CdSe 样品中的 CdSe 衍射峰消失, 表明 TiO_2/CdSe 样品中的 CdSe 量在减少, 这是由于 CdSe 纳米颗粒已经发生光腐蚀溶解于罗丹明 B 溶液中。相比之下, 在 $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{PVA}$ 样品中, CdSe 表现出微弱的衍射峰, 这表明 PVA 膜起到一定的保护作用, CdSe 光腐蚀受到抑制。

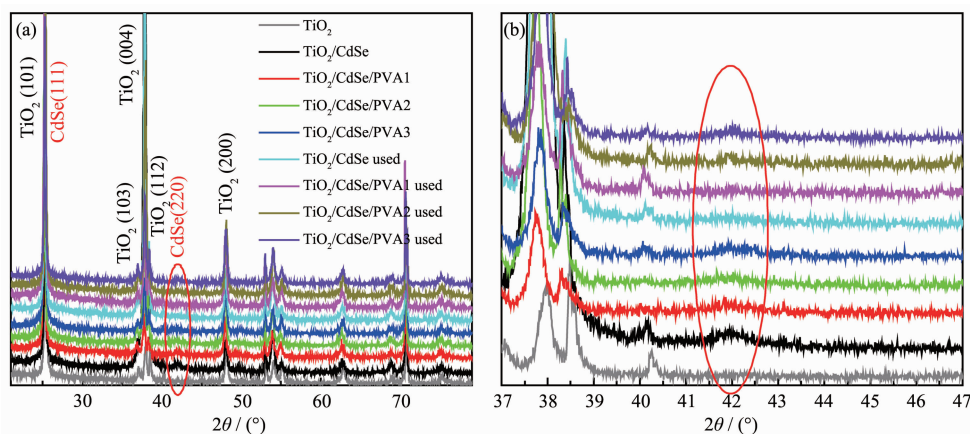


图 1 (a) 光催化试验前后不同薄膜样品的 XRD 图; (b) CdSe (220) 晶面衍射峰放大图

Fig.1 (a) XRD patterns of different film samples before and after photocatalytic test;

(b) Magnification image of CdSe (220) plane diffraction peak

2.2 SEM 分析

图 2 为不同薄膜样品经光催化试验前后的微观形貌图。图 2(a1~d1)为光催化实验之前,不同 PVA 旋涂层数样品的微观形貌。可以看出,未旋涂 PVA 时,在有序的 TiO_2 NTA 上沉积了颗粒尺寸均一的 CdSe 纳米颗粒,如图 2(a1)所示。旋涂不同层数 PVA,并对其进行热处理之后样品的微观形貌图如 2(b1~d1)所示。可以看出,当 TiO_2/CdSe 薄膜表面旋涂 PVA 后,由于 PVA 薄膜经退火之后脱水量较大,PVA 薄膜完整性较差。随着旋涂层数的增加,PVA

薄膜变得更加不均匀。图 2(a2~d2)是旋涂不同 PVA 层数样品经光催化实验之后的微观形貌图。在未旋涂 PVA 的样品表面 CdSe 纳米粒子已经明显变小甚至消失,如图 2(a2)所示,这表明 CdSe 已经发生了严重的光腐蚀。从图 2(b2~d2)可以看出,经过光催化试验后, TiO_2/CdSe 表面仍然覆盖着一定量的 CdSe 纳米颗粒。这表明,PVA 薄膜对 TiO_2/CdSe 样品的光腐蚀有抑制作用,提高了 TiO_2/CdSe 异质结薄膜的抗光腐蚀性能。

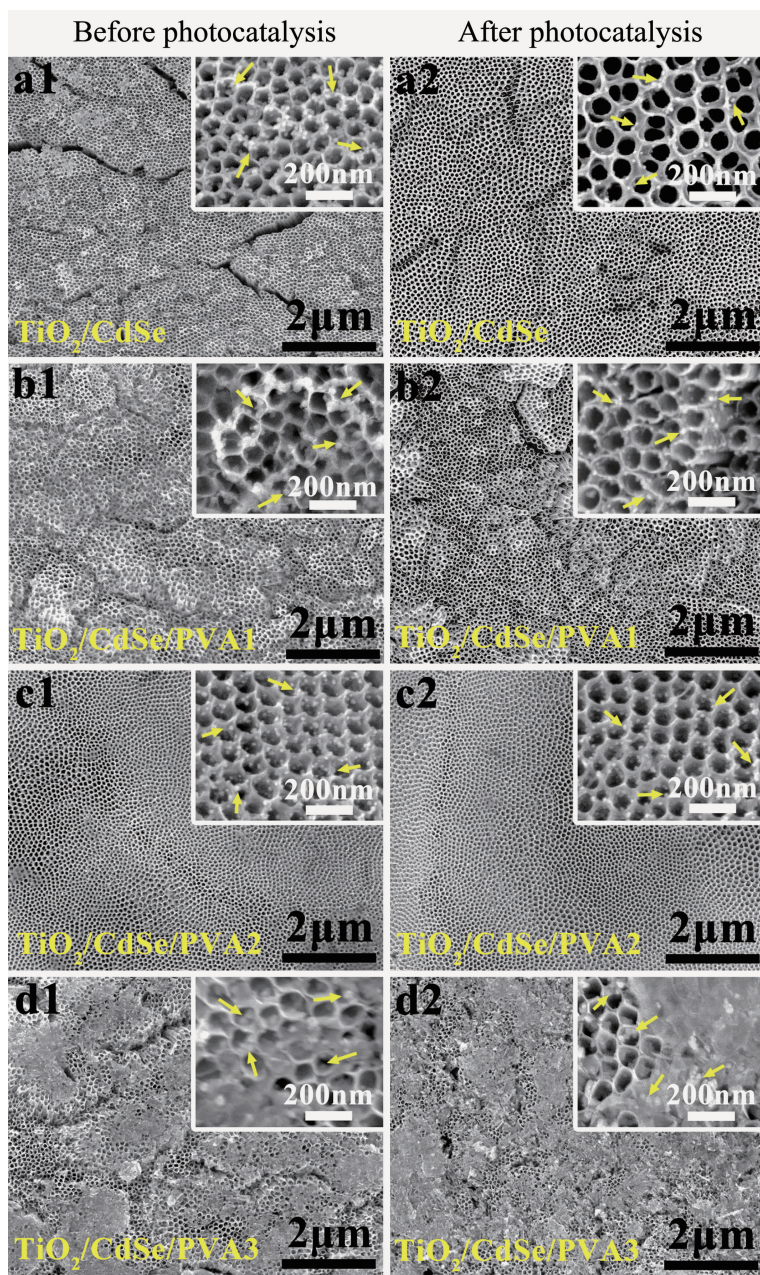


图 2 光催化试验前后不同薄膜样品的扫描电子显微图像

Fig.2 SEM images of different film samples before and after photocatalytic test

2.3 红外光谱分析

为了验证脱水后 PVA 的共轭双键结构,对不同样品进行了红外光谱测试,如图 3 所示。由于 TiO_2 表面具有羟基结构和配位非饱和的 Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 离子,具有吸附 H_2O 的能力,所以所有样品都表现出了明显的羟基结构^[29],包括 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的 H_2O 连续吸收谱带和 $1\,700\sim 580\text{ cm}^{-1}$ 处的结晶 H_2O 变形振动

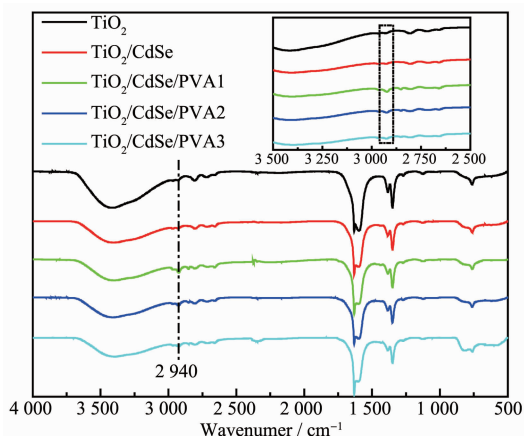


图 3 不同薄膜样品的红外光谱图

Fig.3 FTIR spectrum of different film samples

带。而表面羟基和阳离子对于 CO 和 CO_2 也有一定的吸附作用,形成多种碳酸盐表面物种^[30],对应于图中 $1\,380$ 和 $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 处。烯烃的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩光谱在 $1\,710\sim 1\,630\text{ cm}^{-1}$ 处,与结晶水变形振动带重合,无法显现。 $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{PVA}$ 样品在 $2\,940\text{ cm}^{-1}$ 处出现了微弱的烯烃 CH_2 的对称收缩光谱,可以证实 PVA 的存在。

2.4 紫外-可见吸收光谱分析

为了表征复合薄膜在可见光下的光吸收能力,对不同样品进行了紫外-可见吸收光谱测试,如图 4 所示。从图 4a 可以看出,在 $400\sim 700\text{ nm}$ 的可见光范围内, $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{PVA}$ 复合材料的吸光度高于 TiO_2/CdSe 复合材料。虽然随着 PVA 在复合材料表面的含量增加,材料吸光度略微减少,但依旧高于 TiO_2/CdSe 复合材料。图 4b 是紫外-可见光漫反射光谱的 $(ah\nu)^2-h\nu$ 关系图,可以得到复合薄膜 $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{PVA}$ 的禁带宽度大约为 1.4 eV ,这表明,通过热处理从 PVA 中得到的共轭聚合物能够有效地敏化 TiO_2/CdSe ,有利于提高对可见光的吸收,而过多的 PVA 反而会减弱材料的光吸收能力。

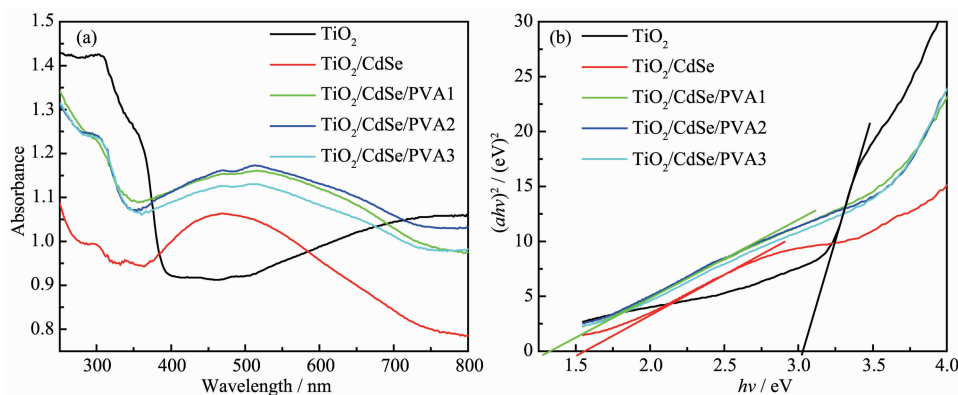


图 4 (a) 不同薄膜样品的紫外-可见吸收光谱图; (b) 不同薄膜样品的 $(ah\nu)^2-h\nu$ 关系图

Fig.4 (a) UV-Vis absorption spectra of different film samples; (b) Plots of $(ah\nu)^2$ vs $h\nu$ for different film samples

2.5 荧光光谱分析

为了解释复合薄膜的光生电子-空穴对的分离效率,对不同样品进行了荧光光谱测试,激发波长为 300 nm ,如图 5 所示。在 445 nm 处为发射主峰,当 TiO_2 与 CdSe 耦合时发射峰强度明显减弱,少量 PVA 的加入可进一步降低复合材料的发射峰强度,随着 PVA 含量的增加反而会增加发射峰强度。这意味着引入适量的 PVA 可以降低光生电子与空穴的复合几率,从而提高光生电子-空穴对的分离效率,但过多的 PVA 反而会成为复合中心,降低电子-空

穴对的分离效率。

2.6 光电化学测试与分析

为了解释 PVA 在光催化反应过程中对界面电荷传输效率的影响规律,对不同样品进行了电化学阻抗谱(EIS)测试,如图 6 所示。一般来说, Nyquist 图的半圆直径越小,电荷转移电阻越小,越有利于界面电荷转移。从图 6 中可以看出,在光照条件下所有样品阻抗值明显小于暗环境下样品的阻抗值,表明样品在光照下具有较高的电子-空穴分离效率和较快的电荷转移速率。与 TiO_2/CdSe 样品相比, $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/$

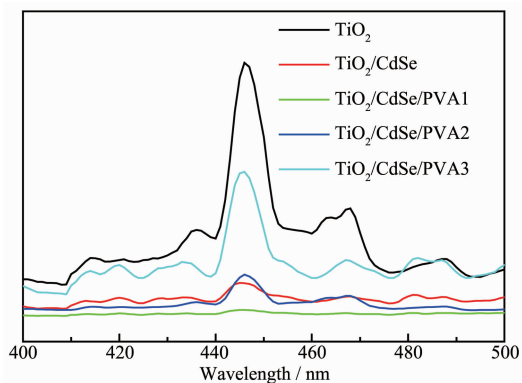


图 5 不同薄膜样品的荧光光谱图

Fig.5 PL spectra of different film samples

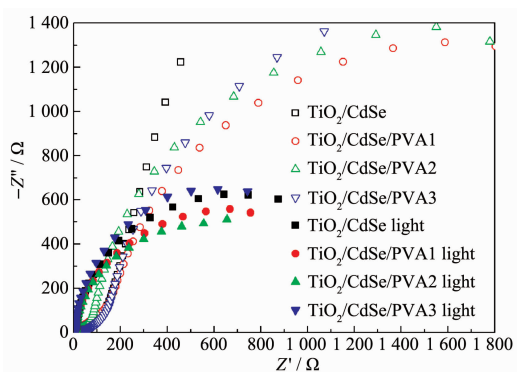


图 6 不同薄膜电极在暗环境和可见光照射下的电化学阻抗谱

Fig.6 Electrochemical impedance spectra of different film electrodes in the dark and under visible light irradiation

PVA样品无论是在暗环境还是在光照条件下均表现出较小的阻抗值,这表明PVA可以提高 TiO_2/CdSe 与电解液界面的电荷转移速率, $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{PVA2}$ 表现出最为优异的电荷传输性能。然而,在光照条件下, $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{PVA3}$ 表现出较大的阻抗值,表明过多的PVA降低了 TiO_2/CdSe 与电解液界面的电荷转移速率,这可能是由于过多的PVA会增加电荷转移路径,从而降低电荷转移速率。由此可见,PVA的量对 $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{PVA}$ 样品的电荷转移速率起到至关重要的作用。

为了表征不同薄膜样品在光照条件下的响应程度及其稳定性,对样品进行了光电流响应测试,如图7所示。在可见光条件下, TiO_2/CdSe 的初始光电流最大,但由于光腐蚀作用,光电流明显衰减。与 TiO_2/CdSe 样品相比, $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{PVA}$ 样品的衰减速度较慢,这表明PVA可以提高 TiO_2/CdSe 异质结的抗光腐蚀性能。随着PVA薄膜厚度的增加,光电流衰减

率进一步降低,虽然样品的抗光腐蚀性能得到改善,但同时,光电流的初始值也在下降。这是由于太厚的PVA抑制了CdSe对光的吸收,同时也阻碍了光生电荷转移,从而导致光电流值降低,这一点也与阻抗测试结果一致。由图7可以看出,增加PVA的量以提高抗光腐蚀性能的方法是以牺牲部分光电化学性能为代价的;但PVA的用量过少,抗光腐蚀能力又太弱。综合来看,适当的PVA量可以兼顾光催化活性和抗光腐蚀性能,因此 $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{PVA2}$ 是更好的选择。

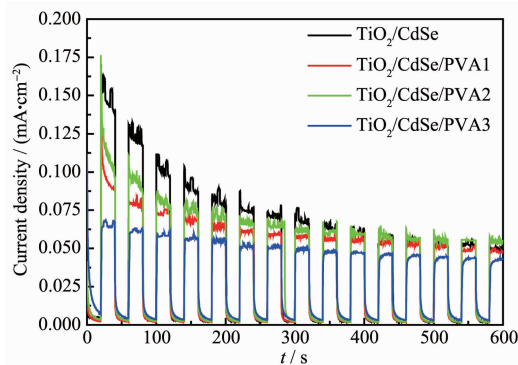


图 7 不同薄膜电极在可见光照射下的光电流响应图谱

Fig.7 Photocurrent response of different film electrodes under visible light irradiation

为了定量地表征薄膜样品的抗光腐蚀性能,对样品进行了塔菲尔极化曲线测试,结果如图8和表1所示。在表1中的 E_{corr} 、 R_p 和 I_{corr} 可以用来定量地表征样品光腐蚀行为。一般认为,较高的 E_{corr} 、较大的 R_p 和较小的 I_{corr} 具有较好的抗光腐蚀性能。 R_p 值由Tafel图和Stern Geary方程(4)^[31]中的数据确定:

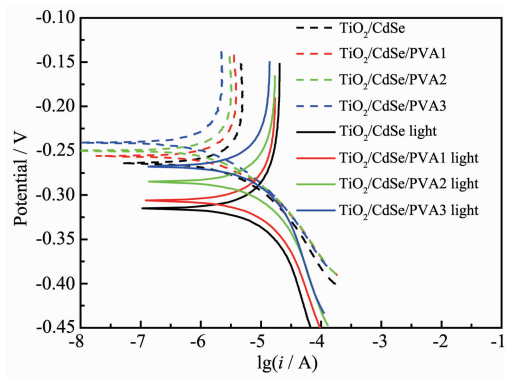


图 8 不同薄膜电极在暗环境和可见光照射下的塔菲尔图

Fig.8 Tafel plots of different film electrodes in the dark and under visible light irradiation

表 1 不同薄膜电极的 Tafel 测量结果

Table 1 Tafel measurement results of different film electrodes

	Dark				Light			
	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$R_p / \text{k}\Omega$	$I_{\text{corr}} / \mu\text{A}$	$P_{\text{ef}} / \%$	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$R_p / \text{k}\Omega$	$I_{\text{corr}} / \mu\text{A}$	$P_{\text{ef}} / \%$
TiO ₂ /CdSe	-0.264	5.110 9	7.778		-0.315	2.430 9	22.01	
TiO ₂ /CdSe/PVA1	-0.256	6.1893	5.795	34.39	-0.306	2.449 1	20.3	8.42
TiO ₂ /CdSe/PVA2	-0.25	7.340 6	4.673	66.45	-0.285	2.519	18.58	18.46
TiO ₂ /CdSe/PVA3	-0.241	10.567 1	3.909	98.98	-0.268	2.865 5	18.05	21.94

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)I_{\text{corr}}} \quad (4)$$

其中 I_{corr} 通过阴极区和阳极区直线段延长线的交点获得, b_a 和 b_c 为阳极和阴极斜率($\Delta E/\Delta \lg i$)。防护效率 P_{ef} 由以下方程式(5)^[32]得出:

$$P_{\text{ef}} = \frac{I_{\text{corr}}(\text{uncoated}) - I_{\text{corr}}(\text{coated})}{I_{\text{corr}}(\text{coated})} \times 100\% \quad (5)$$

由表 1 可见, TiO₂/CdSe/PVA 样品比 TiO₂/CdSe 样品具有更高的 E_{corr} 和更小的 I_{corr} , 这表明 PVA 可以增强 TiO₂/CdSe 异质结的抗光腐蚀性能。

2.7 光催化活性评价

图 9 为不同样品的光催化活性评价试验。光照条件下没有任何光催化剂时, RhB 几乎不发生自降解。由图 9 可知, 所有样品都可以有效地降解 RhB, 表现出一定的光催化活性。与 TiO₂/CdSe 相比, TiO₂/CdSe/PVA 对 RhB 降解效率更高, 显示出更高的光催化活性。表明 PVA 可以提高 TiO₂/CdSe 的光催化效率, 这可能是由于 PVA 可作为光生电子受体, 进一步促进了 CdSe 中光生电子和空穴的分离, 产生更多的活性自由基。随着 TiO₂/CdSe/PVA 样品中表面 PVA 含量的增加, TiO₂/CdSe/PVA 的光催化活性先升高后降低, TiO₂/CdSe/PVA2 样品的光催化活性

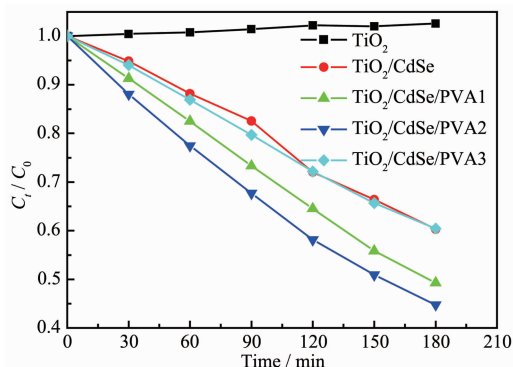


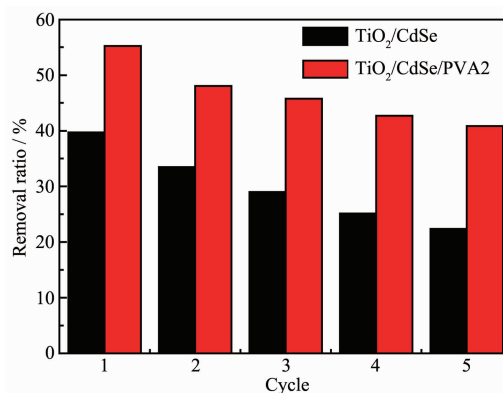
图 9 可见光照射下不同薄膜样品对 RhB 的光催化降解率曲线

Fig.9 Photocatalytic degradation of RhB for different film samples under visible light irradiation

最高。过少的 PVA 对 TiO₂/CdSe 的光催化活性提升效果有限, 而过多的 PVA 反而会使 TiO₂/CdSe 光催化效率降低, 这可能是由于过多的 PVA 会降低 CdSe 的光吸收, 同时增加电荷传递阻力, 抑制光催化反应。

在实际应用中, 光催化剂的稳定性和可重复使用性至关重要。图 10 为不同样品的光催化循环试验。结果表明, 经 5 次循环之后, TiO₂/CdSe 异质结的光催化降解 RhB 效率下降明显, 而 TiO₂/CdSe/PVA 样品的光催化 RhB 效率下降较慢, 光稳定性优于 TiO₂/CdSe, 表明 PVA 可以提高 TiO₂/CdSe 异质结的抗光腐蚀抗性。这是由于 PVA 在一定程度上避免了 CdSe 和溶液的直接接触, 抑制了其氧化溶解的过程, 同时还能产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基和 $\cdot\text{O}^2$ 自由基参与光催化反应, 这样既可以提高 TiO₂/CdSe 的光催化活性又可以提高其抗光腐蚀性能。

光催化剂的二次污染也是影响其应用的另一个关键因素。图 11 为光催化试验后溶液中的 Cd²⁺ 残余量图。可以看到, 在光催化过程中, TiO₂/CdSe 样品释放了大量的 Cd²⁺。然而, TiO₂/CdSe/PVA 样品的 Cd²⁺



Removal rate = $(A_0 - A_{180})/A_0 \times 100\%$, where A_0 is the initial absorbance of RhB after reaching the adsorption-desorption equilibrium in the dark, A_{180} is the absorbance of RhB after the photodegradation reaction for 180 min

图 10 不同薄膜样品的光催化稳定性

Fig.10 Photocatalytic stability of different film samples

泄漏量显著降低。随着 PVA 膜厚度的增加, Cd^{2+} 的泄漏量减小, 这也表明了 PVA 薄膜可以提高 TiO_2/CdSe 的抗光腐蚀性能。

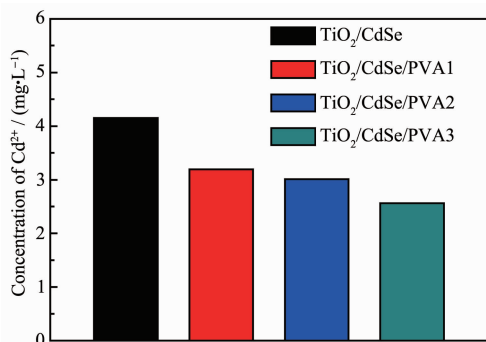


图 11 光催化试验后反应溶液中 Cd^{2+} 的残留浓度

Fig.11 Residue concentration of Cd^{2+} in the reaction solution after photocatalytic test

为了进一步探究该体系的光腐蚀机理, 在同样的光催化条件下加入 EDTA-2Na 作为空穴捕获剂^[25], DMSO 作为电子捕获剂^[26], 结果如图 12 所示。可以看出, EDTA-2Na 和 DMSO 都能明显降低 RhB 的光催化降解速率, 表明光生空穴和电子都是 RhB 降解的重要活性物质。样品的光腐蚀过程与空穴和氧气引起的光腐蚀过程都有关系。此外根据图 4 可得到复合薄膜 $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{PVA}$ 的禁带宽度大约为 1.4 eV, 与文献中得到的结果 1.48 eV 很接近^[21]。由此推测脱水态的 PVA 有着与其他共轭聚合物相近的能级结构, 使得 PVA 的 HOMO 能级位置比 CdSe 价带位置更负, 空穴便可以转移到 PVA 上, 进一步改善光吸收能力, 提高电子-空穴分离效率, 减少 CdSe 的空穴光腐蚀。由于脱水态的 PVA 无法形成

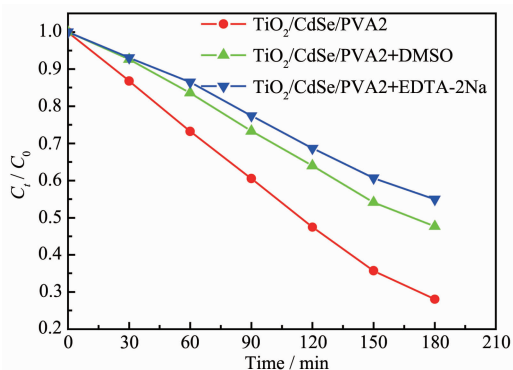


图 12 加入不同捕获剂后 $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{PVA2}$ 的光催化测试

Fig.12 Photocatalytic test of $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{PVA2}$ with different scavengers under visible light irradiation

大面积连续的防护层, 不能阻挡 O_2 , O_2 参与的光腐蚀过程无法解决, 所以 PVA 的加入使得 CdSe 的光腐蚀现象在一定程度上得以抑制, 但无法完全克服。

3 结论

通过旋涂并结合后续热处理的方法成功地在 TiO_2/CdSe 异质结膜上制备出适量脱水态的聚乙烯醇(PVA), 提出了一种简单有效地提高其光催化活性和抗光腐蚀性能的方法。在本研究中, PVA 的厚度对光电化学性能、光催化活性和抗光腐蚀性能起着至关重要的作用。适当厚度的 PVA 膜可进一步提高 TiO_2/CdSe 异质结光催化活性, 同时增强其抗光腐蚀性能。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**, **238**:37-38
- [2] Chen X B, Mao S S. *Chem. Rev.*, **2007**, **7**:2891-2959
- [3] Diebold U. *Surf. Sci. Rep.*, **2003**, **48**:53-229
- [4] Qin W P, Zhang D S, Zhao D, et al. *Chem. Commun.*, **2010**, **46**:2304-2306
- [5] LI Yue-Jun(李跃军), CAO Tie-Ping(曹铁平), MEI Ze-Min(梅泽民), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2019**, **35**(1):82-88
- [6] O Regan B, Gratzel M. *Nature*, **1991**, **353**:737-740
- [7] Macák J M, Tsuchiya H, Ghicov A, et al. *Electrochem. Commun.*, **2005**, **7**:1133-1137
- [8] LIU Bing(刘冰), FU Rong-Rong(付荣荣), GAO Shan-Min(高善民), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2016**, **32**(2):223-232
- [9] GUO Lei(郭磊), CAI Xiao-Jing(蔡晓晶), CHEN Li(陈莉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2007**, **23**(9):1577-1581
- [10] CUI En-Tian(崔恩田), LÜ Gong-Xuan(吕功煊). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2010**, **26**(12):2143-2149
- [11] Meissner D, Memming R, Kastening B. *J. Phys. Chem.*, **1988**, **92**:3476-3483
- [12] Van Dijken A, Janssen A H, Smitsmans M H P, et al. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**:3513-3522
- [13] Boonserm A, Kruehong C, Seithanabutara V, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, **419**:933-941
- [14] Xian J J, Li D Z, Chen J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, **6**:13157-13166
- [15] Yan T J, Tian J, Guan W F, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**, **202**:84-94
- [16] Zhen W L, Ning X F, Yang B J, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**,

- 221:243-257
- [17]Zhang H, Zhu Y F. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**:5822-5826
- [18]Liu L, Ding L, Liu Y G. *Appl. Catal. B*, **2017**,**201**:92-104
- [19]Wang C, Hu Z Y, Zhao H, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2018**,**521**:1-10
- [20]Ning X F, Zhen W L , Wu Y Q, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**, **226**:373-383
- [21]Ning X F, Li J, Yang B J, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**,**212**: 129-139
- [22]Zhen W L, Ning X F, Yang B J, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**, **221**:243-257
- [23]Wang D S, Bao C, Luo Q Z, et al. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2015**,**3**:1578-1585
- [24]Muktha B, Madras G, Guru Row T N, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2007**,**111**:7994-7998
- [25]Wang D S, Sun H T, Luo Q Z, et al. *J. Mater. Sci.*, **2012**,**47**: 2136-2145
- [26]Prosanov I Y. *Phys. Solid State*, **2011**,**53**:883-886
- [27]Serpone N, Texier I, Emeline A V, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2000**,**136**(3):145-155
- [28]Zhao Y, Eley C, Hu J P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, **51**:3846-3849
- [29]Bezrodna T, Puchkovska G, Shymanovska V, et al. *J. Mol. Struct.*, **2004**,**700**:175-181
- [30]Su W G, Zhang J, Feng Z C, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:7710-7716
- [31]Stern M, Geary A L. *J. Electrochem. Soc.*, **1957**,**104**:56-63
- [32]Chang C H, Huang T C, Peng C W. *Carbon*, **2012**,**50**:5044-5051