

RESEARCH OUTPUTS / RÉSULTATS DE RECHERCHE

Cadmium sulfide inverse opal for photocatalytic hydrogen production

Zhang, Ruolan; Wang, Chao; Chen, Hao; Zhao, Heng; Liu, Jing; Li, Yu; Su, Bao Lian

Published in:

Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Physico - Chimica Sinica

DOI:

[10.3866/pku.whxb201803014](https://doi.org/10.3866/pku.whxb201803014)

Publication date:

2020

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link to publication](#)

Citation for published version (HARVARD):

Zhang, R, Wang, C, Chen, H, Zhao, H, Liu, J, Li, Y & Su, BL 2020, 'Cadmium sulfide inverse opal for photocatalytic hydrogen production', *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Physico - Chimica Sinica*, vol. 36, no. 3, 1803014. <https://doi.org/10.3866/pku.whxb201803014>

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Cadmium Sulfide Inverse Opal for Photocatalytic Hydrogen Production

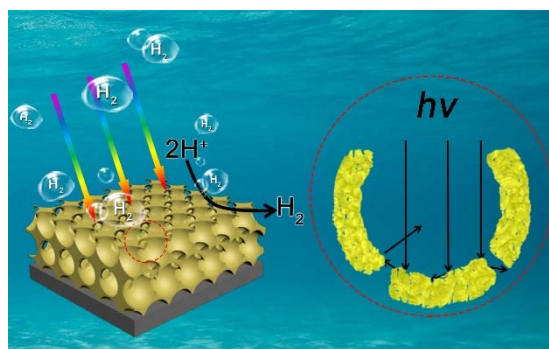
Ruolan Zhang¹, Chao Wang¹, Hao Chen¹, Heng Zhao¹, Jing Liu¹, Yu Li^{1,2,*}, Baolian Su^{1,3}

¹ State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China.

² Nanostructure Research Centre (NRC), Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China.

³ Laboratory of Inorganic Materials Chemistry (CMI), University of Namur, 61 rue de Bruxelles, B-5000 Namur, Belgium.

Abstract: Photocatalysis based on visible light is an efficient and promising strategy to convert solar energy into chemical energy and solve the global issues of environmental pollution and energy shortages. CdS, as a visible light responsive semiconductor material, is widely used in photocatalysis and photoluminescence because of its simple synthesis, abundant raw materials, and appropriate bandgap structure. The inverse opal (IO) structure belonging to photonic crystal structure with unique three-dimensionally ordered macro-mesopore, which can tune the propagation direction of incident light and improve photocatalytic performance. Therefore, IO has attracted extensive attention for photocatalysis applications. Herein, CdS IO photonic crystal films were prepared by co-assembly using CdS nanocrystals and poly(styrene-methyl methacrylate-3-sulfopropyl methacrylate, potassium salt) (P(St-MMA-SPMAP)) emulsion. This method is widely used because it is simple and can rapidly prepare large photonic crystal films. The pore size of the IO structure was regulated by changing the diameter of the polymer. The IO structure was characterized using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis), and reflectance spectroscopy. The photocatalysis performance of three samples was evaluated *via* photocatalytic water splitting under visible light irradiation ($\lambda \geq 420$ nm). The photocatalytic hydrogen production rate of the CdS IO film fabricated using a 310 nm P(St-MMA-SPMAP) template (CdS-310) was twice that of CdS nanoparticles (CdS-NPs) under visible light irradiation. This photocatalytic performance enhancement was ascribed to the hierarchically porous structure of the IO photonic crystal. On the one hand, the IO structure increased the propagation of photons in the photocatalytic material and improved sunlight utilization. On the other hand, the structure is conducive to transport and adsorption of molecules. In addition, the IO structure was composed of nanoparticles, providing more active sites for the photocatalytic reaction.



Herein, CdS IO photonic crystal films were prepared by co-assembly using CdS nanocrystals and poly(styrene-methyl methacrylate-3-sulfopropyl methacrylate, potassium salt) (P(St-MMA-SPMAP)) emulsion. This method is widely used because it is simple and can rapidly prepare large photonic crystal films. The pore size of the IO structure was regulated by changing the diameter of the polymer. The IO structure was characterized using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis), and reflectance spectroscopy. The photocatalysis performance of three samples was evaluated *via* photocatalytic water splitting under visible light irradiation ($\lambda \geq 420$ nm). The photocatalytic hydrogen production rate of the CdS IO film fabricated using a 310 nm P(St-MMA-SPMAP) template (CdS-310) was twice that of CdS nanoparticles (CdS-NPs) under visible light irradiation. This photocatalytic performance enhancement was ascribed to the hierarchically porous structure of the IO photonic crystal. On the one hand, the IO structure increased the propagation of photons in the photocatalytic material and improved sunlight utilization. On the other hand, the structure is conducive to transport and adsorption of molecules. In addition, the IO structure was composed of nanoparticles, providing more active sites for the photocatalytic reaction.

Key Words: CdS; Photonic crystal; Inverse opal; Nanomaterials; Photocatalytic hydrogen production

Received: March 5, 2019; Revised: March 26, 2019; Accepted: April 9, 2019; Published online: April 12, 2019.

*Corresponding author. Email: yu.li@whut.edu.cn; Tel.: +86-27-87884448.

This work is supported by National Key R&D Program of China (2016YFA0202602), National Natural Science Foundation of China (U1663225, 21671155, 21805220), Natural Science Foundation of Hubei Province, China (2018CFB242, 2018CFA054), Major Programs of Technical Innovation in Hubei, China (2018AAA012), Program for Changjiang Scholars Innovative Research Team in University, China (IRT_15R52).

国家重点研发计划(2016YFA0202602), 国家自然科学基金(U1663225, 21671155, 21805220), 湖北省自然科学基金(2018CFB242, 2018CFA054), 湖北省技术创新专项重大项目(2018AAA012)和教育部长江创新团队(IRT_15R52)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

硫化镉反蛋白石光子晶体制备及光解水制氢

张若兰¹, 王超¹, 陈浩¹, 赵恒¹, 刘婧¹, 李昱^{1,2,*}, 苏宝连^{1,3}

¹ 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070

² 武汉理工大学纳微结构研究中心, 武汉 430070

³ 那慕尔大学无机材料化学实验室, 布鲁塞尔街 61 号, 比利时那慕尔 B-5000

摘要: 对硫化镉反蛋白石结构光子晶体薄膜进行了可控合成, 用巯基乙酸修饰的纳米晶和P(St-MMA-SPMAP)高分子小球共组装, 成功地构筑了反蛋白石结构并用于可见光光解水产氢。结果表明, 在可见光($\lambda \geq 420$ nm)照射下, CdS-310反蛋白石结构薄膜的光解水产氢性能比硫化镉纳米颗粒提高了一倍。这主要是因为等级孔结构反蛋白石光子晶体特性对催化剂的光催化性能的提升: 首先, 反蛋白石的周期性结构增加了光子在材料中的传播, 提高了催化剂对太阳光的利用率; 同时, 大孔孔壁是由纳米颗粒堆积而成的, 在反应中提供了更多的反应活性位点; 此外, 孔结构有利于物质的传输和分子的吸附。

关键词: 硫化镉; 光子晶体; 反蛋白石结构; 纳米材料; 光解水产氢

中图分类号: O648

1 引言

二氧化钛等过渡金属氧化物半导体光催化材料由于其高的稳定性和催化活性已得到广泛研究^{1,2}。但是二氧化钛属于宽禁带半导体, 只对紫外波段光有响应。而太阳光中紫外波段占比不到5%, 因此二氧化钛光催化剂对太阳光的利用率很低^{3,4}。为了提高太阳光的量子转换效率、拓宽材料的吸收波段, 研究人员倾向于将材料的吸收光谱延伸至可见光区域⁵⁻⁷。因而提高太阳光的利用率、开发和拓展可见光响应的光催化材料是我们首要的研究重点和挑战。

硫化镉作为一种可见光响应的半导体材料, 具有合适的禁带宽度(2.4 eV)、导带和价带位置、直接带隙等优点。而且, 硫化镉原材料储备丰富、合成方法简单, 因此受到了研究人员的关注。Yan等人⁸将0.30% (w, 质量分数, 下同) Pt和0.13% (w) PdS作为共催化剂负载到CdS表面, 可以得到量子产率高达93%的光催化剂。刘国亮和洪昕林等人⁹报道了形貌可控的具有表面缺陷的CdS纳米晶, 并且利用缺陷固定钨颗粒形成异质结结构来提高光催化产氢性能。Tongying等人¹⁰报道了一维CdSe/CdS异质结结构光解水制氢, 发现该异质结结构纳米线催化活性是纯CdSe纳米线的30倍。Acharya等人¹¹通过构筑CdSe/CdS核壳结构纳米晶钝化表面来实现其比水还原电位还低的深陷阱态, 从而隔离了高能量电子, 提升了CdSe/CdS核壳结构纳米晶的光解水产氢性能。

反蛋白石结构光子晶体是由一种介质材料填充蛋白石结构并除去模板后得到的三维结构¹²。理

论计算表明, 反蛋白石光子晶体具有完全光子带隙, 可以改变光子的运动状态¹³。反蛋白石光子晶体的周期性结构不仅可以增加材料对太阳光的利用率, 还具有大孔孔道的优势, 有利于物质的传输以及提高材料的光催化性能, 因此在光催化领域被研究者应用最多¹⁴⁻¹⁷。Ozin课题组¹⁸成功制备了高质量TiO₂反蛋白石结构并研究了光降解染料的机理, 开启了反蛋白石结构在光催化领域的应用。王景声等人¹⁹制备了三维有序的In掺杂TiO₂薄膜, 通过实验证明三维有序结构增加了比表面积, 提高了光的利用率, 并且In掺杂增强了可见光的吸收提高了光降解甲醛的活性。我们实验室刘婧等人²⁰成功构筑了ZnO反蛋白石光子晶体催化剂, 在紫外-可见光下对RhB进行降解, 发现反蛋白石结构较普通ZnO纳米颗粒展示出更好的光催化降解能力。

常见的反蛋白石结构制备方法有机械制备法²¹、光刻法²²、化学刻蚀法²³和反复制法^{12,24}。其中反复制法因操作简便、可快速在亲水石英片表面生长制备成大面积的反蛋白石光子晶体薄膜而普遍使用。因此, 本工作基于反复制方法, 利用沉淀共组装方法对硫化镉反蛋白石结构进行了制备, 研究了其光解水制氢性能。

2 实验部分

2.1 实验试剂

硝酸镉(Cd(NO₃)₂·4H₂O), 巯基乙酸(C₂H₄O₂S), 硫化铵((NH₄)₂S, APS), 氢氧化钠(NaOH), 苯乙烯(C₈H₈, St), 甲基丙烯酸甲酯

($C_5H_8O_2$, MMA), 3-磺酸基丙基甲基丙烯酸钾($C_7H_{11}KO_5S$, SPM), 过硫酸铵($(NH_4)_2S_2O_8$), 碳酸氢铵(NH_4HCO_3), 上述试剂纯度均为AR级, 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 实验所用去离子水为实验室自制。

石英片的亲水处理: 将1份过氧化氢溶液缓慢加入到3份浓硫酸中, 同时用玻璃棒缓慢搅拌以防溶液沸腾。然后将石英片放入冷却至室温的混合溶液, 超声清洗1 h, 最后用无水乙醇超声清洗3次, 备用。

2.2 巯基乙酸-硫化镉(TGA-CdS)纳米晶制备

实验采用水热法²⁵合成TGA-CdS纳米晶, 步骤如下: 配置 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液, 记为A溶液; 将 $100\ \mu\text{L}$ 巯基乙酸溶液逐滴滴加到 $Cd(NO_3)_2\cdot 4H_2O$ 水溶液中($5\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 此时溶液变成白色浑浊液; 然后吸取A溶液逐滴加入白色浑浊液中, 直到溶液变澄清, 保持溶液 $pH=9-10$; 最后, 取一定体积 $(NH_4)_2S$ 水溶液逐滴加入到上述溶液中, 搅拌均匀得到淡黄色悬浊液并转移至水热反应釜 $160\ ^\circ\text{C}$ 下水热90 min, 得到巯基乙酸修饰的硫化镉纳米晶(TGA-CdS)。

2.3 单分散高分子模板小球制备

实验中使用 310 nm 和 380 nm 两种尺寸的单分散聚苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸(P(St-MMA-SPMAP))乳胶粒子, 采用无皂乳液聚合法²⁶制备, 方法如下: 首先将 0.4 g APS, 0.8 g 碳酸氢铵和一定量SPM溶解在 10 mL 的去离子水中, 标记为溶液A, 备用; 分别量取 22.5 mL St、 1.25 mL MMA、 110 mL 去离子水置于 250 mL 的三口烧瓶中混合均匀; 在惰性气氛保护下, 升温至 $70\ ^\circ\text{C}$, 保持 5 min , 将溶液A快速加入烧瓶中继续反应 10 h , 得到单分散模板小球。

2.4 硫化镉反蛋白石结构光子晶体制备

本实验采用垂直沉积法利用模板和纳米晶共同组装然后高温煅烧除去模板, 获得硫化镉反蛋白石结构光子晶体。首先, 将上述制备的单分散模板小球配置成浓度为 10% (w)的乳液; 随后取适量

的乳液($40-80\ \mu\text{L}$)加入到 10 mL TGA-CdS纳米晶溶液中搅拌均匀; 将事先亲水处理的石英片垂直放入烧杯, 置于 $60\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中待水分完全蒸发自组装; 最后将石英片于马弗炉中 $400\ ^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h , 升温速度为 $2\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2.5 实验表征

采用日本日立场发射扫描电镜(FE-SEM, Hitachi S-4800)和日本电子透射电镜(JEM-2100F)观察样品形貌结构; 利用德国布鲁克D8 Advance X射线衍射仪对样品晶型进行表征; 使用日本岛津UV-2550型号的紫外-可见分光光度仪和美国OCEAN OPTICS公司的USB2000-FLG进行光谱分析。

2.6 光催化产氢

将四片制备的硫化镉光子晶体薄膜(质量约 60 mg)或 60 mg 硫化镉纳米颗粒(CdS-NPs, $400\ ^\circ\text{C}$ 空气中焙烧 4 h)放入密封的光解水装置(Labsor II, 北京泊菲莱公司), 加入含有 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{S}$ 和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_3$ 的 50 mL 去离子水, 其中氙灯光源为PLS-SXF 300C, 紫外滤波片(光照波长 $\lambda\geq 420\text{ nm}$)。隔一小时取样, 连续反应 $5-6\text{ h}$, 实验中氢气产量用Agilent GC7890A进行在线测试。

3 结果与讨论

3.1 硫化镉反蛋白石结构光子晶体

图1是硫化镉反蛋白石光子晶体合成示意图。制备方法为高分子模板和硫化镉纳米晶通过自组装沉积在石英片上得到复合物光子晶体膜, 经过高温焙烧除去模板得到反蛋白石结构的光子晶体膜。图2a是水热后巯基乙酸修饰的硫化镉纳米晶的低倍TEM图。颗粒之间由于巯基乙酸的相互作用, 相互粘连形成一种类似纳米线团簇的结构。而且硫化镉纳米晶表面原子数量多, 大多数原子裸露在表面, 因此比较容易和 Cd^{2+} 发生相互作用²⁷。图2b为纳米晶的高分辨TEM图, 表明硫化镉纳米晶尺寸均匀。清晰的晶格线说明硫化镉纳米晶结晶性良好。图2c为TGA-CdS示意图, 其中, 巯基乙

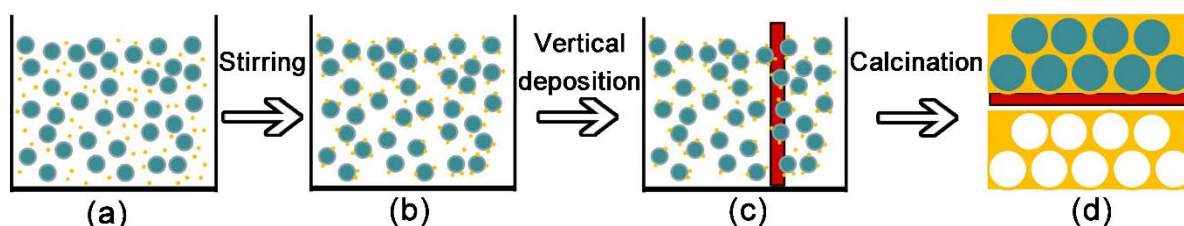


图1 硫化镉反蛋白石光子晶体制备流程图

Fig. 1 Schematic diagram of the synthesis process of CdS inverse opal photonic crystal.

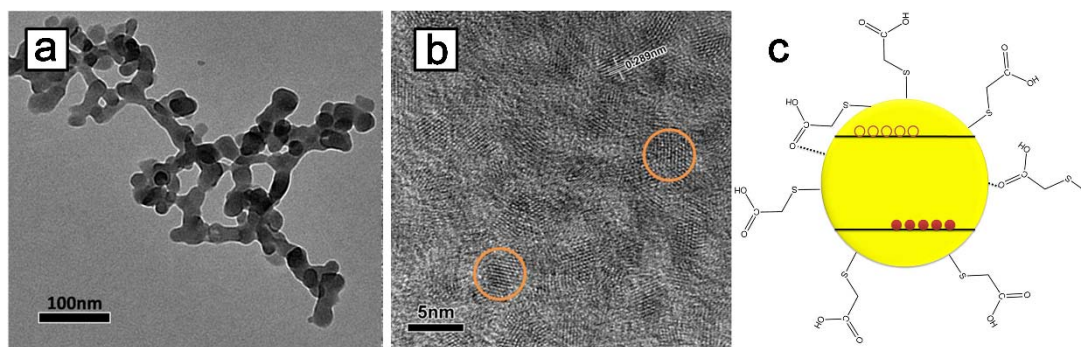


图2 (a, b) TGA-CdS纳米晶的TEM图和(c)结构示意图

Fig. 2 (a, b) TEM images and (c) structure diagram of TGA-CdS nanocrystalline.

(a) 80 K; (b) 300 K.

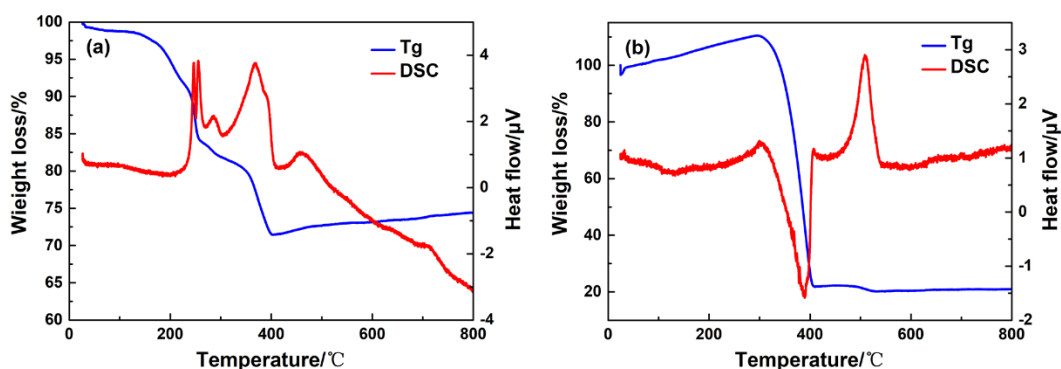


图3 (a) TGA-CdS纳米晶和(b) P(St-MMA-SPMAP)小球的TG和DSC曲线

Fig. 3 TG and DSC curves of CdS nanocrystals and P(St-MMA-SPMAP) emulsion particles.

酸中羧基和巯基分别与铬离子络合成单基配位体，少数存在羧基和巯基同时与 Cd^{2+} 结合。

对硫化镉纳米晶和P(St-MMA-SPMAP)小球进行了同步热分析仪(TG/DSC)测试以确定实验焙烧温度。硫化镉纳米晶在升温过程中经历四个失重阶段(图3a): 纳米晶表面有机层热解、纳米晶粒尺寸增大、晶型转变(闪锌矿结构到纤锌矿结构)和碳元素燃烧。图3b中显示高分子小球的软化温度和玻璃化转化温度均高于硫化镉颗粒的固化结晶温度, 说明在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下焙烧可望得到规整有序的反蛋白石结构光子晶体²⁸。

3.2 制备条件优化

图4是TGA-CdS纳米晶和P(St-MMA-SPMAP)模板共组装后得到的密堆积结构。图中凸起部分是高分子模板, 模板周围由硫化镉纳米晶填充。由图中可以看出, 当高分子模板加入量不足时, 模板小球很难形成规整的密堆积结构。随着高分子模板体积的增加, 规则有序的密堆积结构面积越大, 当高分子模板加入量为 $80\text{ }\mu\text{L}$ 时, 可以清楚的观察到大面积的六方密堆积排列。

图5是通过高温焙烧除去模板后得到的反蛋白石结构SEM图。图5a-e中高分子模板用量分别

为 $40\text{ }\mu\text{L}$ 、 $50\text{ }\mu\text{L}$ 、 $60\text{ }\mu\text{L}$ 、 $70\text{ }\mu\text{L}$ 和 $80\text{ }\mu\text{L}$ 。图5a中由于高分子小球模板量过少, 只观察到单层的硫化镉反蛋白石结构; 当模板体积增加到 $50\text{ }\mu\text{L}$ 时, 形成了面积达到 $5000\text{ }\mu\text{m}^2$ 的多层光子晶体结构, 从插图的高倍SEM图中可以清晰地看到(100)面排列。随着模板体积的增大, 得到的光子晶体结构的面积也在不断增加, 图5e可以明显观察到大范围规则有序的三维反蛋白石结构, 插图的高倍SEM图是典型的反蛋白石结构排列。图5f是图5e的X射线能谱分析, 定量分析表明样品中硫元素和镉元素的含量分别是 21.75% (w)和 75.28% (w), 对应的原子比例接近化学计量比 $1:1$ 。

实验中利用 310 nm 的P(St-MMA-SPMAP)为模板得到的大孔平均孔径为 270 nm , 收缩率约为 12.9% , 同样, 对尺寸为 380 nm 的模板也进行了研究, 得到有序硫化镉反蛋白石结构的最佳配料比是 $50\text{ }\mu\text{L}$ 10% (w)的P(St-MMA-SPMAP)小球和 10 mL $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的TGA-CdS纳米晶, 其收缩率为 17.1% , 平均孔径为 315 nm 。图6是两种模板尺寸的硫化镉光子晶体的X射线衍射图。所有的衍射峰与六方相硫化镉(JCPDS 01-089-2944, 晶格常数 $a = 0.4140\text{ nm}$, $b = 0.4140\text{ nm}$, $c = 0.6715\text{ nm}$)匹配,

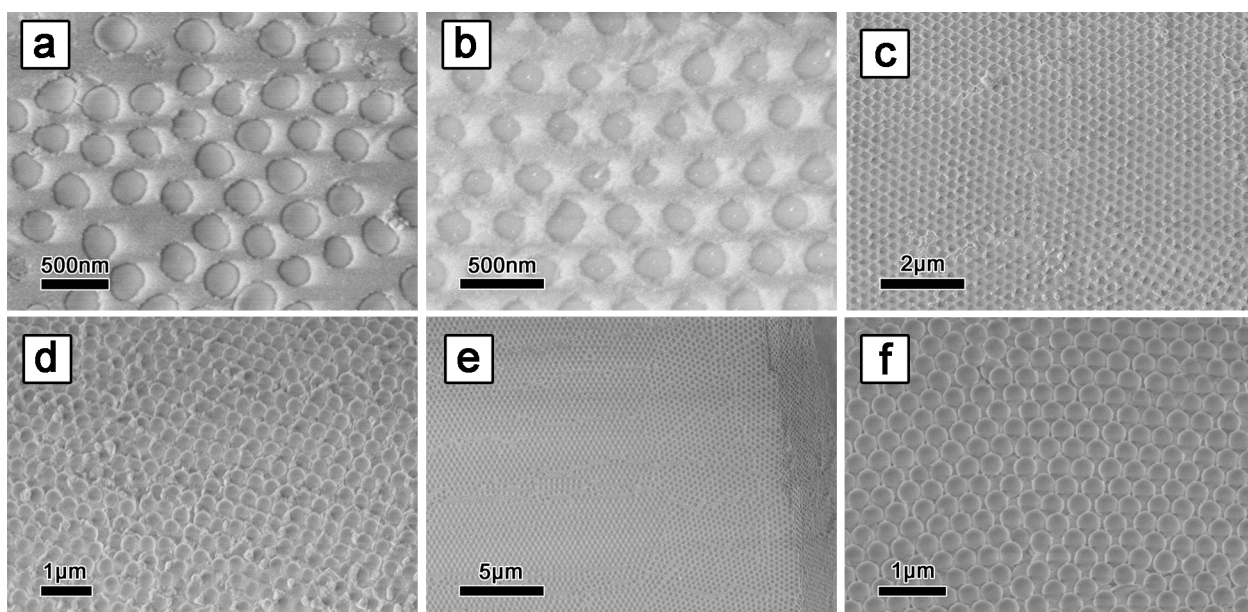


图4 硫化镉反蛋白石结构焙烧前的SEM图

Fig. 4 SEM images of CdS inverse opal structure before calcining.

The concentration of P(St-MMA-SPMAP)-310 nm was 10% (w, mass fraction) and the volume were (a) 40 μL , (b) 50 μL , (c) 60 μL , (d) 70 μL , (e, f) 80 μL . The concentration is 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ and the volume is 10 mL.

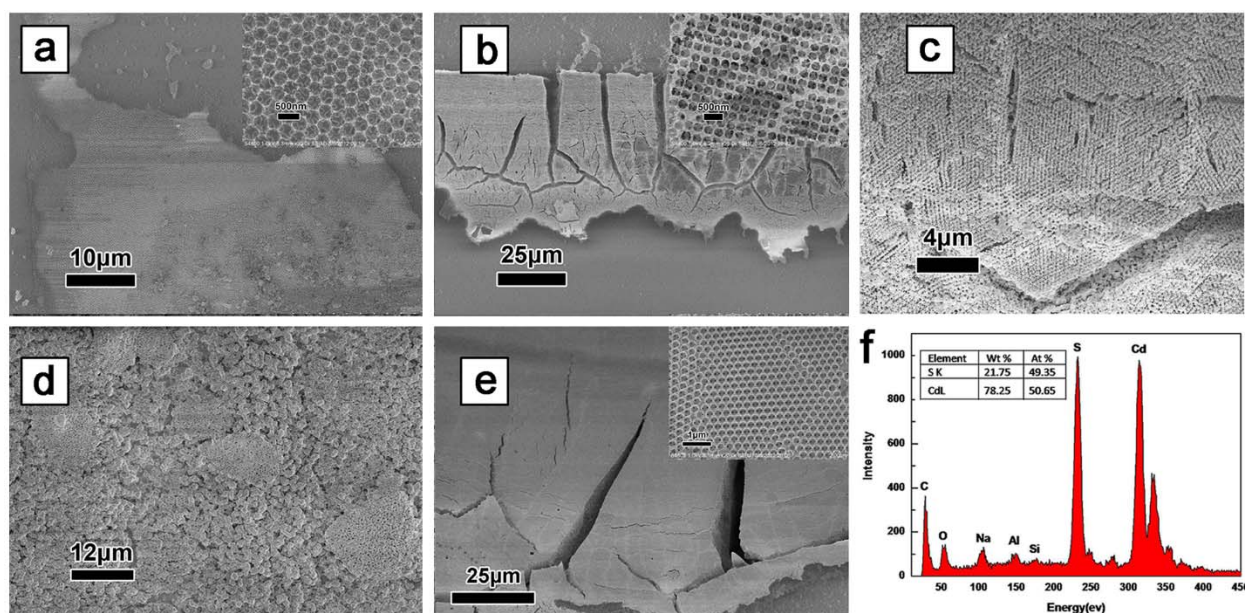


图5 硫化镉反蛋白石结构光子晶体的SEM图

Fig. 5 SEM images of CdS inverse opal structure after calcining.

The concentration of P(St-MMA-SPMAP)-310 nm was 10% (w) and the volume were (a) 40 μL , (b) 50 μL , (c) 60 μL , (d) 70 μL , (e) 80 μL . The concentration is 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ and the volume is 10 mL.

其中三个特征衍射峰的位置分别对应硫化镉的(100)、(101)和(002)晶面。

3.3 光解水产氢性能及反应机理

图7是制备的硫化镉反蛋白石样品光解水产氢性能。两个硫化镉反蛋白石结构样品产氢性能均高于硫化镉纳米颗粒。310 nm高分子模板制备

的硫化镉反蛋白石结构光子晶体具有最好的光解水性能，5 h的产氢量为115 μmol ，其产氢速率为393 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。表明反蛋白石结构确实对材料的光解水性能有显著提升。这是因为反蛋白石光子晶体具有特殊的周期性结构，对入射光有选择性，不同的孔径会反射不同波长的光，能够进入结

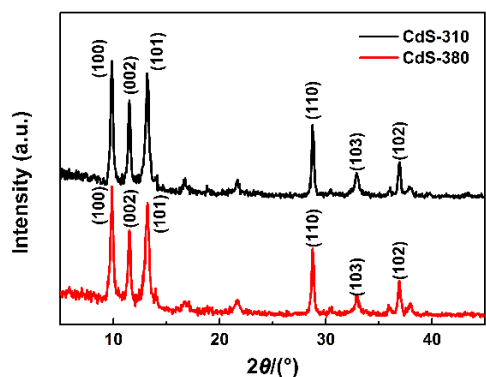


图6 硫化镉反蛋白石结构光子晶体的X射线衍射图
Fig. 6 XRD patterns of CdS inverse opal photonic crystal film.

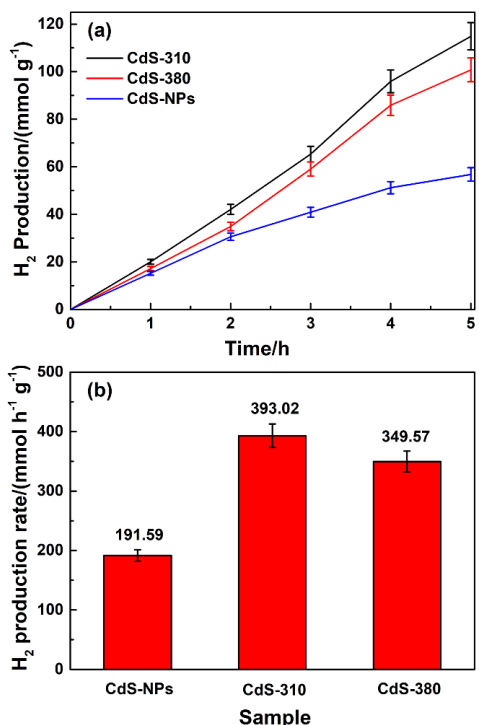


图7 硫化镉反蛋白石结构光子晶体和硫化镉纳米颗粒的产氢量(a)和产氢速率(b)
Fig. 7 (a) Hydrogen production and (b) hydrogen production rate of the samples.

构的光子会被“禁锢”，即光在结构中被不断地反射，因此其传播方向也在不断的发生变化。在这一过程中，光子不断地被吸收利用，从而提高了材料对入射光的利用率。

另一方面，等级孔结构反蛋白石增加了反应活性位点，材料受光照后迁移至表面的电子数增多，从而光催化性能增强。而CdS-NPs固体颗粒容易团聚，相对于光子晶体来说只有有限的光吸收和反应活性位点。颗粒样品在反应过程中也不利于牺牲剂的扩散，不能有效抑制CdS光腐蚀，因此

CdS-NPs的5 h的产氢量明显低于CdS光子晶体。两个光子晶体结构样品中，CdS-310样品的产氢性能要稍高于CdS-380，这可能与样品表面裂纹有关。如在图8中可以看到CdS-310相比CdS-380有更多的裂纹开口，这增大了光催化反应面积，使得CdS-310表现出更好的性能。

我们对硫化镉反蛋白石结构进行了紫外可见吸收光谱和光反射谱测试，如图9所示。样品CdS-310、CdS-380和CdS-NPs的禁带宽度值分别为2.23 eV、2.24 eV和2.25 eV。说明三个样品的禁带宽度基本相同，均可吸收波长小于556 nm的可见光。图9c是三种样品对可见光的反射率。我们可以明显观察到CdS-380的反射峰，主要是因为CdS-310和CdS-380初始模板大小不同，模板尺寸小的难以组装成大面积的有序结构，因此焙烧后CdS-310光子晶体表面存在比较多的结构缺陷，如CdS-310的SEM图中可以观察到裂缝，而CdS-380的SEM基本没有裂缝(图8)。因此，结构完整的CdS-380中基底的荧光作用基本不影响反射峰，而对存在结构缺陷的CdS-310反射峰具有明显影响。CdS-NPs是粉末样品，因此没有反射峰。样品中硫化镉材料的填充率可通过如下修正的布拉格方程可以计算：

$$\lambda = 2d_{hkl}(n_{\text{eff}}^2 - \sin^2\theta)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$d_{hkl} = 0.816D \quad (2)$$

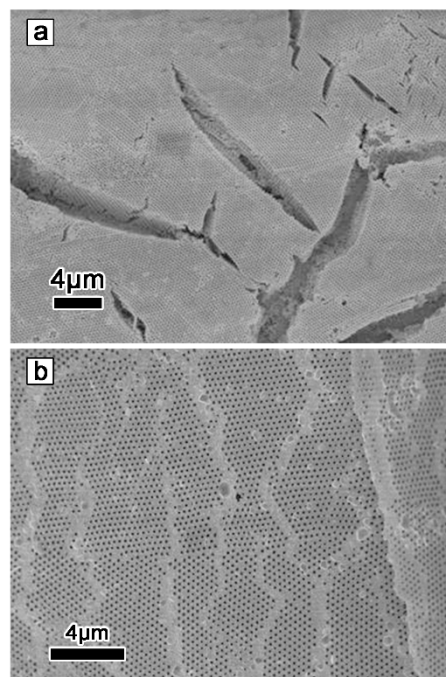


图8 硫化镉反蛋白石结构焙烧后的SEM图
Fig. 8 SEM images of CdS inverse opal structure after calcining.
(a) CdS-310, (b) CdS-380.

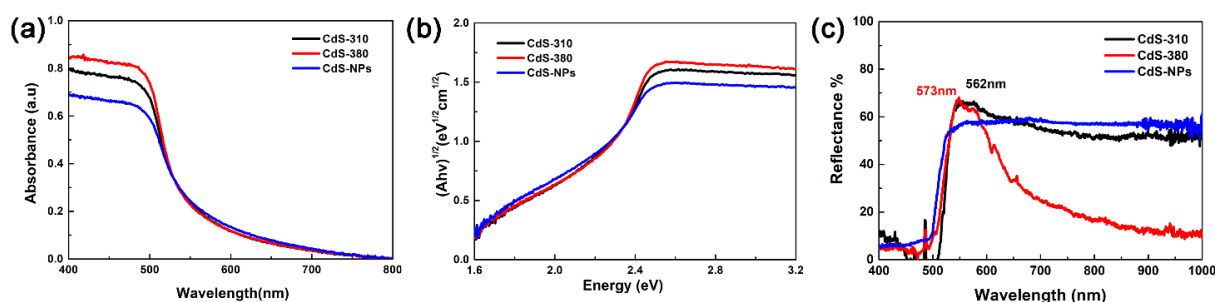


图9 硫化镉反蛋白石结构光子晶体和硫化镉纳米颗粒的(a)紫外可见吸收光谱, (b)禁带宽度图, (c)硫化镉反蛋白石结构光子晶体的反射谱

Fig. 9 (a) UV-Vis absorption spectra, (b) the plots of $(ah\nu)^{1/2}$ versus the energy $(h\nu)$ of the samples, (c) reflectance spectra of CdS inverse opal photonic crystal film and CdS nanoparticles.

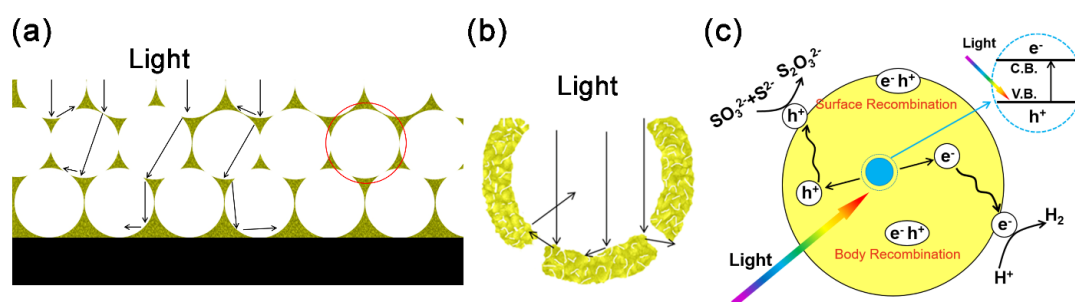


图10 (a, b)硫化镉反蛋白石结构光子晶体对光漫反射示意图; (c)光解水产氢机理图

Fig. 10 (a, b) Schematic illustration of light diffuse reflection of CdS inverse opal photonic crystal film; (c) photocatalytic water splitting mechanism diagram.

Yellow particles indicate cadmium sulfide material, and black arrows indicate the direction of light.

表1 样品的反射峰位置、孔径和填充率

Table 1 The reflectance spectra, pore diameter and volume fraction of the samples.

	λ/nm	D/nm	$\theta/(\text{^\circ})$	$f/\%$
CdS-310	562	270	90	24.8
CdS-380	573	315	90	14.3

$$n_{\text{eff}} = n_{\text{solid}}f + n_{\text{void}}(1 - f) \quad (3)$$

其中, λ 是反射峰位置, n_{solid} 是材料的折射率($n_{\text{CdS}} = 2.5$), n_{void} 是大孔填充物的折射率($n_{\text{H}_2\text{O}} = 1.33$), f 是体积分, θ 是入射光角度, d_{hkl} 是晶格间距, D 是孔径。

根据公式(1-3)和实验数据, 硫化镉纳米晶的填充率如表1所示, 说明反蛋白石结构的孔径越小硫化镉纳米晶的填充率越高。从上述分析可以知道反蛋白石结构对特定波长的光有强反射, 但反蛋白石结构产氢性能却高于纳米颗粒。这主要是反蛋白石结构对光的可控性和结构的多孔性造成。一方面, 反蛋白石结构光子晶体只对特定波长的光具有反射作用, 而其他可吸收波段的光在进入结构后会发生漫反射, 经过多次反射光子最终被硫化镉纳米材料吸收, 如图10a, b所示的光子晶

体对光漫反射示意图。另一方面, 被反射的光子能量与硫化镉材料的电子禁带能量不匹配, 入射光子不能被硫化镉材料吸收, 即使光被反射也不会影响材料光子利用效率。

图10c是CdS反蛋白石结构光子晶体光解水产氢机理图。当入射光的能量匹配或超过硫化镉的禁带宽度时, 硫化镉半导体价带的电子受光激发跃迁至导带, 价带就会产生相应的空穴, 激发的光生电子和空穴在催化剂表面和体内进行转移和分离。在光生电子-空穴对的分离过程中, 也会发生快速的体相复合和表面复合而减弱光催化剂的催化效率, 因此在牺牲剂(硫化钠和亚硫酸钠)的作用下不仅可阻止硫化镉的光腐蚀还促进了光生电子-空穴对的有效分离。光生电子进一步转移至CdS表面还原水产生氢气而空穴被 SO_3^{2-} 和 S_2^{2-} 消耗掉。

4 结论

综上所述, 我们利用巯基乙酸修饰的硫化镉纳米晶和P(St-MMA-SPMAP)高分子模板共组装成功的制备了硫化镉反蛋白石结构。该反蛋白石结构通过对入射光不断的反射和折射提高了硫化

镉材料对太阳光的利用率。此外,反蛋白石的大孔结构有利于物质的传输和分子的吸附,其孔壁是由小尺寸纳米颗粒堆积而成的,具有许多反应活性位点,更增加了硫化镉与水的接触面积,从而表现出比硫化镉纳米颗粒更高的光解水产氢性能。

References

- (1) Kudo, A.; Miseki, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253. doi: 10.1039/b800489g
- (2) Cui, H. Q.; Jing, L. Q.; Xie, M. Z.; Li, Z. J. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2014**, *30*, 1903. [崔海琴, 井立强, 谢明政, 李志君. 物理化学学报, **2014**, *30*, 1903.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201407173
- (3) Bahnmann, D.; Henglein, A.; Lilie, J.; Spanhel, L. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 709. doi: 10.1021/j150648a018
- (4) Tong, H.; Ouyang, S. X.; Bi, Y.; Umezawa, N.; Oshikiri, M.; Ye, J. H. *Adv. Mater.* **2012**, *43*, 229. doi: 10.1002/adma.201102752
- (5) Chen, X. B.; Mao, S. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891. doi: 10.1021/cr0500535
- (6) Yang, Y. X.; Guo, Y. N.; Liu, F. Y.; Yuan, X.; Guo, Y. H.; Zhang, S. Q.; Guo, W.; Huo, M. X. *Appl. Catal. B-Environ.* **2013**, *142*, 828. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.06.026
- (7) Du, X. H.; Li, Y.; Yin, H.; Xiang, Q. J. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2018**, *34*, 414. [杜新华, 李阳, 殷辉, 向全军. 物理化学学报, **2018**, *34*, 414.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201708283
- (8) Yan, H. J.; Yang, J. H.; Ma, G. J.; Wu, G. P.; Zong, X.; Lei, Z. B.; Shi, J. Y.; Li, C. J. *Catal.* **2009**, *266*, 165. doi: 10.1016/j.jcat.2009.06.024
- (9) Liu, Z. M.; Liu, G. L.; Hong, X. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2018**, *35*, 215. [刘志明, 刘国亮, 洪昕林. 物理化学学报, **2018**, *35*, 215.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201803061
- (10) Tongying, P.; Plashnitsa, V. V.; Petchsang, N.; Vietmeyer, F.; Ferraudi, G. J.; Kryloya, G.; Kuno, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3234. doi: 10.1021/jz301628b
- (11) Acharya, K. P.; Khnayer, R. S.; O'Connor, T.; Diederich, G.; Kirsanova, M.; Klinkova, A.; Roth, D.; Kinder, E.; Imboden, M.; Zamkov, M. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2919. doi: 10.1021/nl201388c
- (12) Zakhidov, A. A.; Baughman, R. H.; Iqbal, Z.; Cui, C.; Khayrullin, I.; Dantas, S. O.; Marti, J.; Ralchenko, V. G. *Science* **1998**, *282*, 897. doi: 10.1126/science.282.5390.897
- (13) John, S. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2486. doi: 10.1103/PhysRevLett.58.2486
- (14) Braun, P. V.; Wiltzius, P. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 482. doi: 10.1002/1521-4095(200104)13:7<482::Aid-Adma482>3.0.Co;2-4
- (15) Raccis, R.; Nikoubashman, A.; Retsch, M.; Jonas, U.; Koynov, K.; Butt, H. -J.; Likos, C. N.; Fytas, G. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4607. doi: 10.1021/nn200767x
- (16) Meng, S.; Li, D.; Zheng, X.; Wang, J.; Chen, J.; Fang, J.; Shao, Y.; Fu, X. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2744. doi: 10.1039/c2ta01327d
- (17) Zhao, H.; Wu, M.; Liu, J.; Deng, Z.; Li, Y.; Su, B. L. *Appl. Catal. B-Environ.* **2016**, *184*, 182. doi: 10.1016/j.apcatb.2015.11.018
- (18) Chen, J. I. L.; Von Freymann, G.; Choi, S. Y.; Kitaev, V.; Ozin, G. A. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1915. doi: 10.1002/adma.200600588
- (19) Wang, J. S.; Wang, E. J.; Yu, Y. L.; Guo, L. M.; Cao, Y. A. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2014**, *30*, 513. [王景声, 王恩君, 于彦龙, 郭丽梅, 曹亚安. 物理化学学报, **2014**, *30*, 513.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201401073
- (20) Liu, J.; Jin, J.; Li, Y.; Huang, H. -W.; Wang, C.; Wu, M.; Chen, L. -H.; Su, B. -L. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5051. doi: 10.1039/c3ta15044e
- (21) Özbay, E.; Tuttle, G.; Sigalas, M.; Soukoulis, C. M.; Ho, K. M. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 13961. doi: 10.1103/PhysRevB.51.13961
- (22) Xu, Y.; Sun, H. B.; Ye, J. Y.; Matsuo, S.; Misawa, H. *J. Opt. Soc. Am. B* **2001**, *18*, 1084. doi: 10.1364/JOSAB.18.001084
- (23) Baba, T.; Kamizawa, N.; Ikeda, M. *Physica B* **1996**, *227*, 415. doi: 10.1016/0921-4526(96)00457-7
- (24) Wang, M. Q.; Wang, X. G. *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **2008**, *92*, 357. doi: 10.1016/j.solmat.2007.10.001
- (25) Yang, L. L.; Yang, Z. H.; Cao, W. X.; Chen, L.; Xu, J.; Zhang, H. Z. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11501. [杨凌霄, 丛海林, 曹维孝. 高分子学报, **2005**, *109*, 11501.] doi: 10.1021/jp050242r
- (26) Yang, L. -L.; Cong, H. -L.; Cao, W. -X. *Acta Polym. Sin.* **2005**, *1*, 223. doi: 10.3321/j.issn:1000-3304.2005.02.013
- (27) Zhang, H.; Zhou, Z.; Yang, B.; Gao, M. Y. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8. doi: 10.1021/jp025910c
- (28) Sadakane, M.; Sasaki, K.; Nakamura, H.; Yamamoto, T.; Ninomiya, W.; Ueda, W. *Langmuir* **2012**, *28*, 17766. doi: 10.1021/la303921u