

中空 CdS/PANI 复合微球的制备及其光催化产氢研究

袁伟, 崔晓玲, 张震, 邵晨, 宋元瑞, 刘华蓉

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 安徽合肥 230026)

摘要: 通过硬模板法制备中空 CdS 微球, 并利用苯胺在微球表面聚合制备了形貌良好的中空 CdS/PANI 复合微球光催化剂. 通过调控 CdS 和苯胺的配比, 得到不同形貌的复合结构, 利用透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)、光致发光光谱(PL)、紫外光电子能谱(UPS)和电流-电压曲线(CV)等手段对催化剂进行了表征, 并在可见光照射下进行光催化产氢, 评估其光催化活性. 结果显示, 与中空 CdS 微球相比, 中空 CdS/PANI 复合微球光催化剂表现出更好的光催化活性和循环稳定性, 产氢速率最高可达 $328 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 比单一的 CdS 光催化剂提升了 2.1 倍($157 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). 经过 5 次循环实验, 中空 CdS/PANI 复合微球的光催化活性几乎没有下降. 这可能是因为 PANI 的引入, 使得光生空穴转移到了 PANI 上, 而光生电子留在 CdS 表面催化产氢. 这一方面抑制了 CdS 在光催化过程中的光腐蚀效应, 另一方面也使光生电子-空穴对得到有效分离, 进而提升了其光催化活性和循环稳定性.

关键词: 中空 CdS 微球; 聚苯胺; 复合光催化剂; 光催化活性; 循环稳定性

中图分类号: O631.3 **文献标识码:** A doi: 10.3969/j.issn.0253-2778.2019.04.007

引用格式: 袁伟, 崔晓玲, 张震, 等. 中空 CdS/PANI 复合微球的制备及其光催化产氢研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2019, 49(4):302-310.

YUAN Wei, CUI Xiaoling, ZHANG Zhen, et al. Preparation of hollow CdS/PANI nanocomposite microspheres for photocatalytic hydrogen evolution [J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2019, 49(4):302-310.

Preparation of hollow CdS/PANI nanocomposite microspheres for photocatalytic hydrogen evolution

YUAN Wei, CUI Xiaoling, ZHANG Zhen, TAI Chen, SONG Yuanrui, LIU Huarong

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Hollow CdS/PANI nanocomposite microspheres were successfully synthesized by the polymerization of aniline in the presence of hollow CdS microspheres, which were prepared via “hard core template” approach. The morphology and structures of nanocomposites could be controlled by adjusting the amount of aniline. The as-prepared photocatalysts were characterized by transmission electronic microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible diffraction reflection spectrum (UV-Vis DRS), photoluminescence spectroscopy (PL), ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS), and current-voltage (CV) measurements. The results

收稿日期: 2018-04-25; 修回日期: 2018-07-27

基金项目: 国家自然科学基金(51373160)资助.

作者简介: 袁伟, 男, 1991 年生, 硕士生. 研究方向: 多孔材料的制备与应用. E-mail: yfhh@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 刘华蓉, 博士/副教授. E-mail: hrliu@ustc.edu.cn

demonstrate that the hollow CdS/PANI nanocomposite microspheres exhibit superior photocatalytic activity under visible light illumination, and the highest photocatalytic hydrogen generation rate reaches $328 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 2.1 times higher than the hollow CdS microspheres ($157 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). At the same time, the photocatalytic activity of the hollow CdS/PANI nanocomposite microspheres shows almost no decrease after five recycling tests, exhibiting high recycling stability. These may be attributed to the fact that the photogenerated holes transfer from the valence band (VB) of CdS to that of PANI, while the photogenerated electrons stay in the conduction band (CB) of CdS. On the one hand, it can restrain the photocorrosion effect of CdS through quenching the photogenerated holes by sacrificial agent on the PANI; on the other hand, it separates the photogenerated electrons and holes spatially, resulting in the improvement of photocatalytic activity and recycling stability.

Key words: hollow CdS microspheres; polyaniline (PANI); nanocomposite photocatalyst; photocatalytic activity; recycling stability

0 引言

能源是人类赖以生存的基本物质需求,而随着传统化石能源的不断消耗,寻找新的能源已经迫在眉睫.氢能是一种可再生能源,并且对环境无污染,因而近些年来越来越受到关注.自然界中太阳能更是取之不尽用之不竭,如何将太阳能有效地转换成氢能源加以利用已经成为众多学者研究的一个课题^[1-4].自1972年日本科学家 Fujishima^[5]成功报道了 TiO₂ 作为电极材料光电催化产氢后,半导体材料就被广泛应用于光催化产氢.目前, TiO₂ 虽然是被研究得最多的光催化剂,但是由于它的带隙宽 (3.2 eV),只能在紫外光区被激发;而太阳光的能谱中紫外光仅仅占了 5% 左右,这在很大程度上限制了 TiO₂ 充分利用太阳能光解水的应用^[6-8].为此,其他的半导体材料诸如氧化物^[9-11]、氮氧化物^[12]、硫化物^[13-15]等也被开发利用.研究表明,能带在 2.0~2.2 eV 左右的半导体材料是光催化产氢的最佳选择^[16]. CdS 作为一种窄带隙 ($E_g = 2.4 \text{ eV}$) 的本征半导体,能在可见光范围内被激发,并且其导带 (CB) 比 H₂O/H₂ 的电极电势要负,因此可以用来光解水产氢^[17].但是,在光催化的过程中 CdS 存在很严重的光腐蚀效应,即 S²⁻ 容易被光生空穴氧化形成 S 沉积,使其催化性能下降.为了抑制这种光腐蚀效应,可以将 CdS 与其他半导体进行复合^[18-19],或者将 CdS 纳米粒子负载在介孔基底上^[20-22],又或者与高分子结合形成复合结构^[23-24].

近些年来,导电高分子以其独特的电学、磁学以及光学性能受到越来越广泛的关注.作为一种传统的导电高分子,聚苯胺 (PANI) 具有很好的稳定性和光电性能,并且它比其他导电高分子都廉价易

得^[25-27].考虑到 PANI 的这些优点,可以将其作为一种光敏剂去改善半导体材料的光催化活性.有文献报道 PANI 与无机半导体复合,形成如 PANI/TiO₂^[28]、PANI/BiVO₄^[29]、PANI/SnO₂^[30] 以及 PANI/MoO₃^[31] 等各种结构.朱永法等^[32]制备了单层 PANI 修饰的 CdS 复合结构,结果表明其光催化性能有较大提升,并且能有效抑制 CdS 的光腐蚀效应.此外,对于大多数光催化反应来说,其反应物都是吸附在光催化剂表面进行反应的,因此光催化剂的结构和表面性质在很大程度上影响其光催化活性.为了提高光催化剂的比表面积和光催化活性,许多文献也报道了形貌和尺寸可控的纳米结构,如单分散的纳米颗粒、多层次微球、中空微球、纳米棒和纳米管以及多孔网络结构等.在这些众多的纳米结构中,中空结构以其低密度、高比表面积和表面渗透能力等诸多优点而备受青睐^[33-34].高比表面有助于对光的吸收,薄壳有利于内外物质的交换与传输.另外,中空结构还能使光在内腔中进行多次折射和反射,延长了光的停留时间,进而能有效提升光能利用率,这对光催化是很有利的.

目前,尚没有文献报道中空 CdS 微球与 PANI 复合结构的光催化剂.受到以上工作的启发,我们首先利用模板法制备了中空结构的 CdS 微球;然后通过调控苯胺的用量,在中空 CdS 微球存在下进行聚合,制备了不同的 CdS/PANI 中空复合微球催化剂.将该催化剂应用于光催化产氢,结果发现,与中空 CdS 微球相比,中空 CdS/PANI 微球的产氢性能得到了较大提升,这得益于 PANI 对 CdS 光腐蚀效应的抑制作用,并且有助于光生电子-空穴对的分离,进而提升了光催化活性.

1 实验部分

1.1 实验原料

苯乙烯(St, 99%, 国药)经过碱性 Al_2O_3 的柱子纯化后使用;丙烯酸(AA, 98%, 国药)经过减压蒸馏后使用;过硫酸钾(KPS, 99.5%, 国药)和过硫酸铵(APS, 99.5%, 国药)都经过重结晶后使用. 二乙烯基苯(DVB, 80%, 阿拉丁)、八水合硫酸镉($\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 99%, 安耐吉化学)、硫代乙酰胺(TAA, 99%, 安耐吉化学)、甲基丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯(DMEMA, 99.5%, 安耐吉化学)、苯胺(AN, 99%, 安耐吉化学)、二水合草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%, 国药)、四丁基六氟磷酸铵($\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{PF}_6^-$, 99%, 阿拉丁)、乙腈(Acetonitrile, 99%, 国药)都未经过任何处理,直接使用. 所有的实验过程均使用去离子水.

1.2 中空 CdS 微球的制备

本实验采用“模板法”制备中空 CdS 微球. 参照之前文献报道的方法^[35],首先通过无皂乳液聚合制备了聚苯乙烯(PS)种子作为模板. 将 0.5 g PS 种子微球分散在 60 mL 水中,然后加入 1 mL DMEMA 和 3 g $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,超声分散 15 min 后,搅拌 1 h,使 Cd^{2+} 充分吸附在 PS 表面. 再加入 1.7 g TAA 后搅拌均匀,转移到 55°C 的水浴锅中反应 3 h. 将黄色的产物进行离心分离,并多次用乙醇和水进行交替洗涤,最后置于 50°C 真空干燥箱真空干燥 12 h,得到 PS@CdS 核壳结构微球. 将所得的微球置于管式炉中,在 550°C 高纯 N_2 氛围中煅烧 3 h,然后再在 400°C 空气下煅烧 3 h,以去除 PS 模板,得到中空 CdS 微球.

1.3 中空 CdS/PANI 复合微球光催化剂的制备

取 0.1 g 的中空 CdS 微球超声分散在 20 mL 浓度为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸水溶液中,紧接着分别向溶液中加入不同量的苯胺(10 μL 、20 μL 、40 μL 和 80 μL),再搅拌 1 h 后,向混合液中加入 APS(苯胺和引发剂 APS 的摩尔比为 1 : 1.5),引发氧化聚合,在冰水浴的条件下反应 6 h. 将所得产品进行抽滤,并用丙酮和水交替洗涤数次后,置于真空干燥箱中室温烘干. 将所得产品命名为 CdS/PANI- n ($n = 10, 20, 40, 80$). 同时,利用上述聚合方法单独合成了 PANI 作为对照.

1.4 催化剂的表征方法

采用日立公司(Hitachi)的透射电子显微镜(TEM,型号为 H-7650)表征产物的形貌和尺寸. 粉末 X 射线衍射(XRD)用来表征样品的晶相结构,所用的仪器型号为日本理学株式会社 D/max 2500,

Cu 靶. 样品表面的元素以及化学价态通过 X 射线光电子能谱仪(Thermo ESCALAB 250)测试得到. 傅里叶变换红外光谱分析在室温下使用型号 Bruker Vector-22 红外光谱仪,通过溴化钾压片法进行测试. 紫外可见漫反射光谱(DRS)用来表征样品的光学性能,所采用的仪器为日本岛津公司的 SOLID-3700 紫外可见近红外光谱仪. 材料的发光性能用荧光光谱(JY Fluorolog-3-Tou)表征.

1.5 光电流测试

我们用 PGSTAT302N 电化学工作站进行光电化学测试, Pt 作为对电极, Ag/AgCl 作为参比电极,偏压为 0.23 V. 利用 300 W Xe 灯作为光源,并装上 UV 滤光片($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)确保可见光照射,光照间歇频率为 20 s. 配制质量分数为 5% 的催化剂悬浮液,所用的溶剂为 Nafion 醇溶液;然后用滴管将其涂抹在导电玻璃上,室温下晾干,即得到所需的工作电极. 该反应所用的电解质为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液.

1.6 电化学测试

利用电化学测试可以获得样品的最高已占轨道(HOMO)和最低未占轨道(LUMO). 所用的电化学工作站以及电极的制备方法与节 1.5 中类似. Pt 作为对电极, Ag/AgCl 作为参比电极,配制 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{PF}_6^-$ /乙腈的混合溶液作为电解质溶液,利用二茂铁标定参比电极,扫描速率为 10 mV/s .

1.7 紫外光电子能谱(UPS)

利用 UPS 可以获得 PANI 的价带(VB)位置. 利用国家同步辐射实验室(合肥)光电子能谱基站进行测试,采用能量为 168.9 eV 的同步辐射 X 射线作为激发光源,所加的偏压为 -10 V,以金箔的费米能级为参比.

1.8 光解水产氢实验

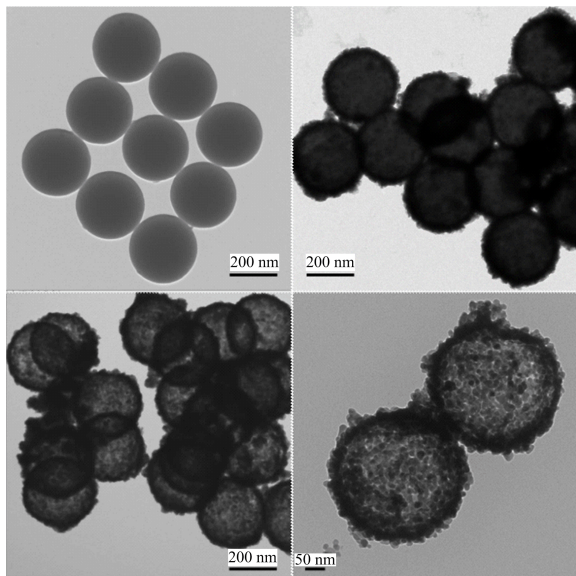
取 20 mg 上述制备的光催化剂超声分散在 40 mL 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_3 的溶液中,通入氩气排氧 30 min 后将其密封,最后置于 300 W 的氙灯($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, Perfect Light PLS-SXE 300)光源下照射. 该光源装上紫外滤光片($\lambda \geq 420 \text{ nm}$),以保证反应在可见光下进行. 反应不同的时间,利用 Agilent SHIMADZUGC-2014 气相色谱仪来分析产生氢气的含量.

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

通过透射电子显微镜观察不同样品的形貌和尺寸,所得的 TEM 照片见图 1. 通过无皂乳液聚合的方法获得了表面富含-COOH 的 PS 种子球作为硬

模板,图 1(a)中 PS 种子球尺寸大约为 285 nm,且表面很光滑;通过羧基吸附 Cd^{2+} 离子,然后加入硫源,可以将生成的 CdS 纳米粒子负载到 PS 种子球的表面.包裹 CdS 纳米颗粒以后,微球表面变得粗糙,如图 1(b)所示,并且尺寸有明显增大.通过煅烧去除 PS 模板,获得了形貌很好的中空 CdS 微球(图 1(c)),其尺寸大约为 315 nm,壳层厚度为 15 nm 左右.通过高倍数的 TEM 照片(图 1(d))可以很清楚地发现中空 CdS 微球是由很多 CdS 纳米颗粒堆积而成.



(a) PS 微球; (b) PS@CdS 微球; (c, d) 不同放大倍数下中空 CdS 微球

图 1 中空 CdS 微球制备 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of preparation of hollow CdS

从图 2 的 XPS 结果可以发现,在 161.2 eV 出现 S 2p 的特征峰,说明硫元素主要以 S^{2-} 形式存在,来源于中空 CdS 微球;Cd 3d 在 405.0 eV 和 411.8 eV 有两个很强的特征峰,说明 Cd^{2+} 的存在,同样来源于 CdS 中空球.而在 284eV 出现了很微弱的 C 1s 特征峰,可能是样品吸附空气中二氧化碳和中空 CdS 微球中残留的极少量碳造成的.不过,相对于 CdS 的含量,残碳几乎可以忽略,这很大程度上得益于在空气条件下的二次煅烧过程.从图 2 中插图照片也可以看出,氮气氛围煅烧 PS@CdS 以后,剩余物为墨绿色,说明其中存留大量的碳;而再经过空气煅烧后,产品呈现出 CdS 的黄色,这也说明其中残留的碳已经基本去除.

图 3 给出了不同含量苯胺在同量的 CdS 中空微球存在下聚合所得到的产物的 TEM 照片.可以发现,随着苯胺含量的变化,其形貌也有所变化.当苯胺加入的量为 10 μL 时,所得产物的形貌与中空 CdS 几乎一样,说明包覆的 PANI 的量很少;当苯胺

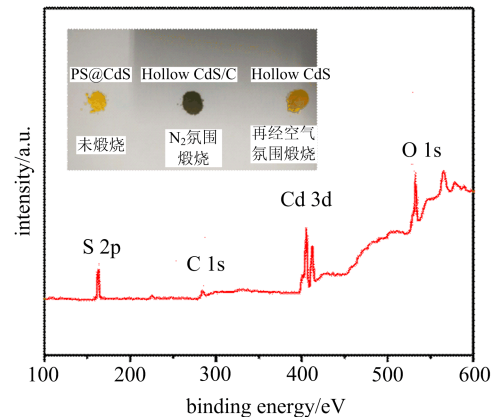
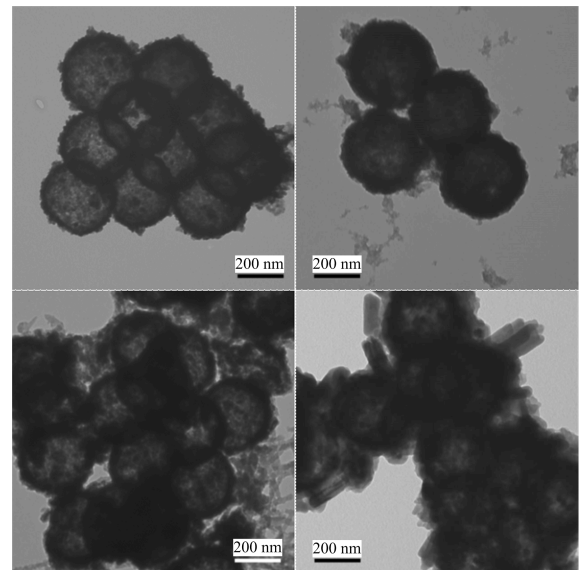


图 2 经空气煅烧后中空 CdS 微球的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS survey scan of hollow CdS microspheres after calcination in air atmosphere



(a) CdS/PANI-10; (b) CdS/PANI-20; (c) CdS/PANI-40; (d) CdS/PANI-80

图 3 加入不同含量苯胺聚合得到的 CdS/PANI 中空微球的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of various hollow CdS/PANI-*n* microspheres

的量增加到 20 μL 时,微球表面有较厚的包覆物,说明 PANI 包裹到 CdS 微球的表面;随着苯胺进一步增加到 40 μL ,可以很明显地发现在微球外散落一些粒子,而 CdS 中空微球表面包覆的 PANI 还如图 3(b)的厚,说明苯胺聚合大多在溶液中;当苯胺量增加到 80 μL 时,微球周边有一些纳米棒生成,且微球相互粘连,难以分散开来,说明过多的 PANI 将微球粘在了一起.从 TEM 照片来看,我们可以初步断定得到了中空 CdS/PANI 复合微球光催化剂.

图 4 是中空 CdS 微球和 中空 CdS/PANI 复合微球的红外光谱图,其中 3430 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 处的吸收峰为水峰. CdS 样品在 616 cm^{-1} 处出现了

C=S 振动峰,与未配位 C=S 的 730 cm^{-1} 相比向低波数移动,这是形成 Cd—S 配位所导致的^[36];而 1124 cm^{-1} 处的强吸收峰为 C—H 的面内弯曲振动,所有 CdS/PANI 样品都在 1311 cm^{-1} 和 794 cm^{-1} 处出现新的吸收峰,分别为 C—N 的伸缩振动和苯环 N—H 的面外变形振动^[37],并且 CdS/PANI-80 在 1590 cm^{-1} 和 1485 cm^{-1} 处明显出现了苯环和醌式环的特征振动峰,说明确实有 PANI 生成。

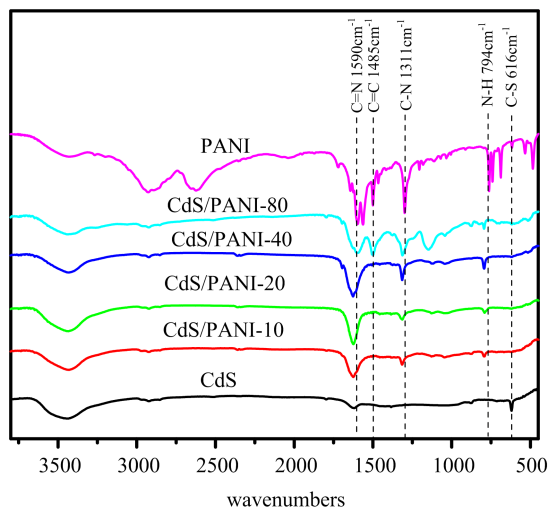


图 4 中空 CdS 和 CdS/PANI-*n* 微球的红外光谱图
Fig. 4 FTIR spectra of hollow CdS microspheres and various hollow CdS/PANI microspheres

通过 XRD 测试,我们可以知道 CdS、PANI 以及 CdS/PANI 复合催化剂的晶相结构。从 X 射线衍射花样(图 5)可以看出,所有的 CdS/PANI 复合结构的衍射峰都与 CdS 的一致, $2\theta = 26.5^\circ$ 、 30.8° 、 43.9° 和 52.1° 处的衍射峰分别对应(111)、(200)、(220)以及(311)晶面,为立方晶系的硫镉矿(与 JCPDS 卡片号 10-0454 一致),其良好的结晶性得益于去除模板的煅烧过程。PANI 在 $18^\circ \sim 25^\circ$ 范围呈现出明显的宽峰,为聚合物特有的无定形馒头峰,比结晶 CdS 的衍射峰弱很多,所以在 CdS/PANI 复合体系中没有出现。XRD 结果表明,苯胺聚合对 CdS 的晶型没有影响,CdS/PANI 复合微球依旧保持 CdS 的良好结晶性。

作为光催化剂,光的吸收效率在很大程度上影响了光催化活性。为此,我们利用紫外可见漫反射光谱对样品的光学性能进行了研究。从图 6(a)可以看出,中空 CdS 和 CdS/PANI 复合微球在可见光区有吸收,且吸收边缘都在 600 nm 以下。随着 PANI 量的增加,CdS/PANI 的颜色也逐渐变深(见图 6(b)中插图照片),并且在可见光区的吸收也越来越强。根据方程 $\alpha^2(h\nu)^2 = K(h\nu - E_g)$,可以获得禁带宽度 E_g ,其中 α 为吸光系数, K 为常数, $h\nu$ 为光子能

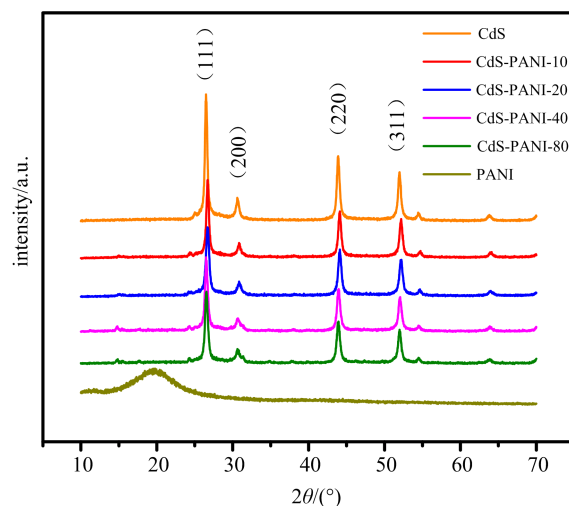


图 5 CdS、PANI 以及 CdS/PANI 复合结构的 X 射线衍射图谱
Fig. 5 XRD patterns of CdS, PANI and CdS/PANI composites

量。图 6(b)中斜率的切线与横轴交点即为 E_g 。当加入的苯胺量较低($10\text{ }\mu\text{L}$ 和 $20\text{ }\mu\text{L}$)时,复合催化剂的带宽 E_g 与 CdS 的相差不大,几乎都为 2.26 eV ;CdS/PANI-40 和 CdS/PANI-80 的能带宽度分别为 2.23 eV 和 2.13 eV ,这说明 CdS/PANI 复合结构能在可见光的范围内光解水产氢。

光生电子和空穴的分离效率是决定半导体光催化性能的另外一个重要因素。利用荧光光谱(PL)和光电流测试,可以研究光生载流子的复合速率,从而推断光催化性能。图 7(a)为 CdS 和 CdS/PANI-40 在 410 nm 激发光下的荧光发射光谱,可以发现 CdS/PANI-40 的荧光强度比 CdS 的降低很多,说明在复合光催化剂中载流子的复合得到了有效抑制。从图 7(b)的光电流结果看,CdS 和 CdS/PANI-40 中空微球在可见光的照射下都有电流产生,而且 CdS/PANI-40 产生的光电流要比单一 CdS 高出一倍,同样说明中空 CdS 微球复合 PANI 以后光生载流子得到有效分离,这和荧光光谱分析的结果一致。

2.2 材料的光催化性能

以 Na_2SO_3 和 Na_2S 为牺牲剂,以中空 CdS 微球和中空 CdS/PANI 复合微球为光催化剂,在可见光($\lambda \geq 420\text{ nm}$)的照射下进行光解水产氢,以评估它们的光催化性能。从图 8(a)中可以看出,作为对照的 PANI 在可见光照射下几乎不产生氢气;而中空 CdS 微球能够光催化水解产氢,这说明主要是 CdS 在可见光下起到光催化产氢的作用。相比中空 CdS 微球,CdS/PANI 复合结构催化下的氢气产量有一定的提升,这很可能是由于 PANI 对 CdS 的光腐蚀效应有一定的抑制作用,并且能使光生电子-空穴对复合速率下降。从图 8(b)中可以看出,中空 CdS 微球的产氢速率为 $157\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,而中

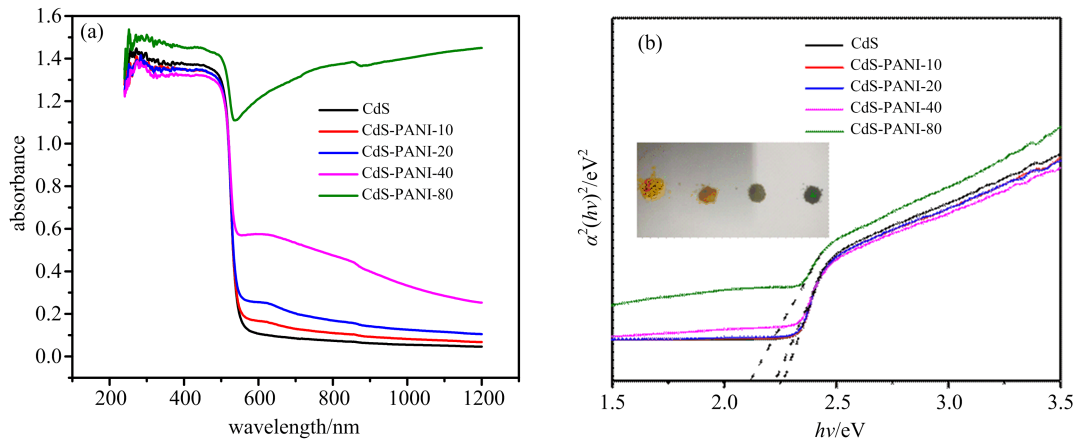


图 6 (a)不同样品的紫外可见漫反射光谱图, (b) $\alpha^2(h\nu)^2$ vs. $h\nu$ 所对应的曲线

Fig. 6 (a) UV-vis diffuser reflectance spectra of different samples, and (b) the corresponding plots of $\alpha^2(h\nu)^2$ vs. $h\nu$

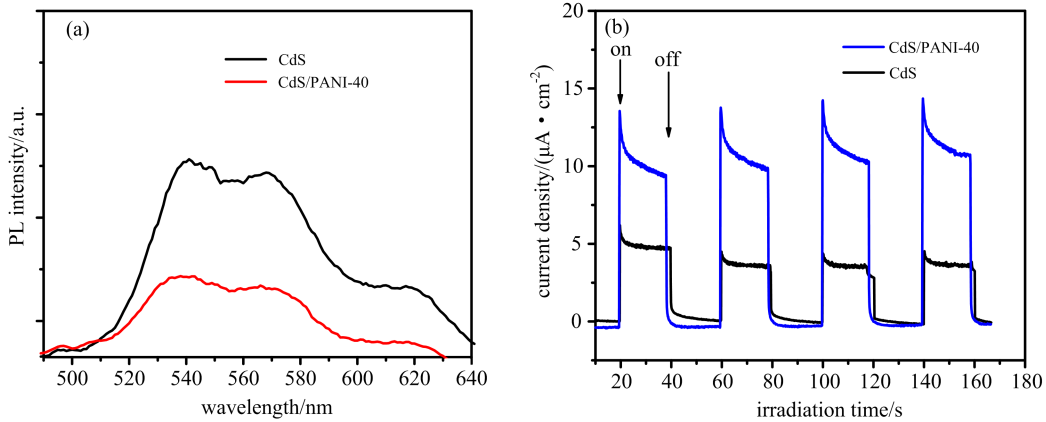


图 7 (a)CdS 和 CdS/PANI-40 的荧光光谱(激发光波长为 410 nm), (b)CdS 和 CdS/PANI-40 样品的光电流响应曲线

Fig. 7 (a) Photoluminescence (PL) spectra of CdS and CdS/PANI-40 using the excitation wave length of 410 nm, and (b) transient photocurrent responses of CdS and CdS/PANI-40

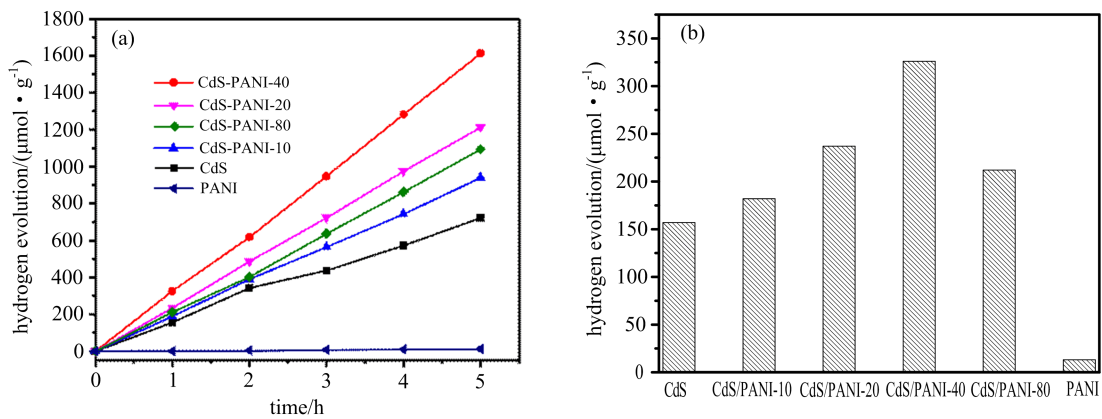


图 8 (a)不同样品在 5h 内的产氢速率曲线, (b)不同样品的氢气产量柱状图

Fig. 8 The photocatalytic hydrogen production rates of different samples: (a) rate curves and (b) volume histogram

空 CdS/PANI-40 复合微球的氢气产量最高, 达到了 $328 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 比中空 CdS 微球提高了 2.1 倍, 并且与文献报道的实心 CdS@PANI 复合光催化剂^[24]的产氢速率($314.3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

对比, 中空 CdS/PANI 复合光催化剂的产氢速率有所提升, 说明中空结构比一般实心结构的催化活性更好. 这可能得益于中空结构更大的比表面积以及更快的物质交换能力, 使得光生载流子的数量更多、

分离效率更高. 值得注意的是,并不是 PANI 加入的量越大,产氢性能越高,如 CdS/PANI-80 的氢气产率为 $218 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,比 CdS/PANI-40 的低. 这可能是因为加入的 PANI 过多之后,中空 CdS 微球被包裹得过于厚实,使其光生电子-空穴对效率降低,反而导致其光催化性能的降低.

催化剂的稳定性也是衡量其性能的一个重要指标,为此,我们也进行了循环稳定性试验. 从图 9 的结果来看,中空 CdS/PANI-40 复合微球光催化剂经过 5 次循环之后,其产氢速率几乎没有降低;而中空 CdS 微球的产氢速率下降了很多,从最初的 $157 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 下降到 $71 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. 这说明 PANI 包覆中空 CdS 微球之后,其光催化活性和稳定性都有了很大的提升.

2.3 机理研究

为了进一步探究光催化产氢的机理,我们利用紫外光电子能谱(UPS)分析 CdS 和 CdS/PANI-40 的表面电子结构,以确定其价带和导带的位置. 图 10 分别给出了中空 CdS 微球和 CdS/PANI-40 复合微球在价带区和二次电子截止区的 UPS 谱图. 从图 10(a)切线与坐标轴的截距可以获得 CdS 和 CdS/PANI-40 的价层束缚电子的结合能(E_{VBM}),分别为 2.32 eV 和 2.18 eV. 根据二次电子截止边(E_{cutoff}),利用公式 $\varphi = h\nu - E_{\text{cutoff}}$,可以获得材料的

逸出功^[38]. 本实验中采用同步辐射线站的紫外光源能量为 168.9 eV,因此,根据公式计算,可知 CdS 和 CdS/PANI-40 的逸出功分别为 3.67 eV 和 3.08 eV. 而真空中 $E_{\text{VBM}(\text{vacuum})} = -(\varphi + E_{\text{VBM}})$,通过计算, CdS 和 CdS/PANI-40 的 $E_{\text{VBM}(\text{vacuum})}$ 分别为 -5.99 eV 和 -5.26 eV. 然后,根据紫外漫反射计算得到的 E_{g} ,可以获得 CdS 和 CdS/PANI-40 导带 $E_{\text{CB}(\text{vacuum})}$ 分别为 -3.73 eV 和 -3.03 eV. 从热力学角度来看,导带能级位置越高,越有利于电子传输,从而促进产氢反应的进行.

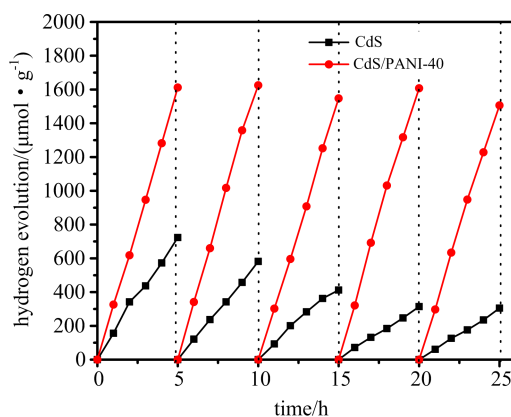


图 9 中空 CdS 微球和 CdS/PANI-40 复合微球催化的产氢循环稳定性测试

Fig. 9 Recycling tests of photocatalytic H₂ evolution of hollow CdS and CdS/PANI-40 microspheres

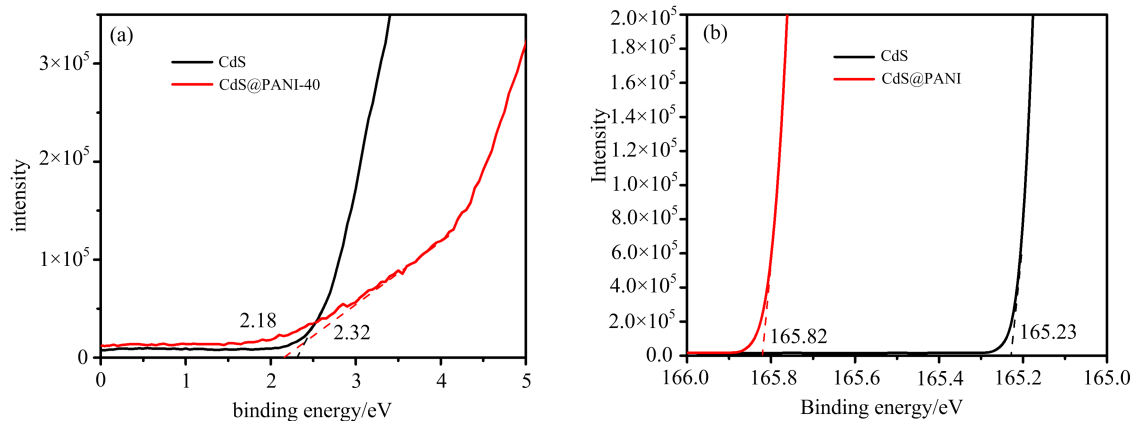


图 10 中空 CdS 微球和 CdS/PANI-40 复合微球在 (a)价带区和 (b)二次电子截止区的紫外光电子能谱(UPS)

Fig. 10 Ultraviolet photoelectron spectroscopy(UPS) spectra of CdS and CdS/PANI-40 in (a)valence region and (b)secondary electron cutoff region

通过电流-电压(CV)曲线(图 11)可以计算出 PANI 在真空下的 HOMO 和 LUMO,计算公式^[39]如下:

$$E_{\text{HOMO}} = -(E_{[\text{onset, ox}]} + 4.8 - 0.6) \text{ (eV)},$$

$$E_{\text{LUMO}} = -(E_{[\text{onset, red}]} + 4.8 - 0.6) \text{ (eV)}.$$

可以得出 $E_{\text{HOMO}} = -4.71 \text{ eV}$, $E_{\text{LUMO}} = -3.48 \text{ eV}$. 从热力学平衡来看, PANI 的分子轨道会向 CdS 与

PANI 接触的表面弯曲(如图 12 所示),导致光生空穴向 PANI 的 HOMO 转移,最后被牺牲剂淬灭.

综上所述,在可见光的照射下, CdS 表面产生电子和空穴. 一方面,光生空穴从 CdS 的价带传输到 PANI 上,并被牺牲剂捕获而淬灭,这样防止了空穴在 CdS 上长时间停留,因而抑制了 CdS 的光腐蚀效应;另一方面,光生电子仍留在 CdS 的导带上,并催

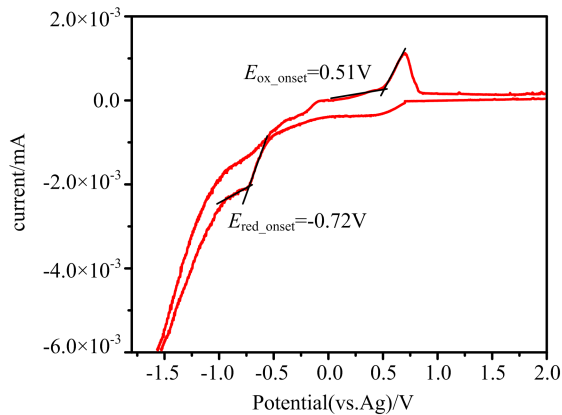


图 11 PANI 的电化学 CV 曲线

Fig. 11 Electrochemistry CV curves of PANI

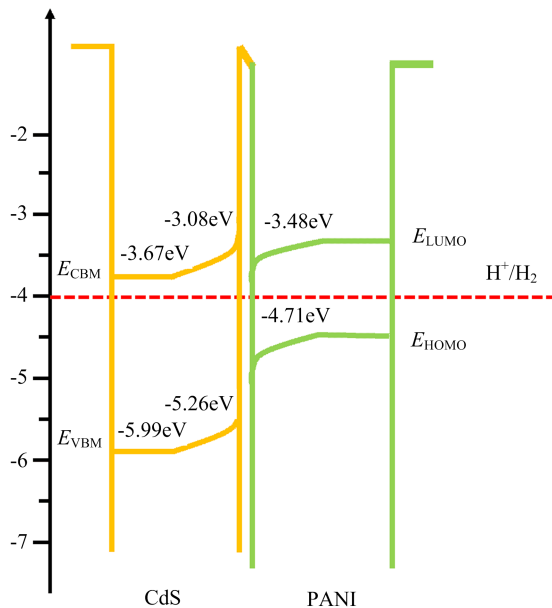


图 12 CdS/PANI 复合材料的能带原理图

Fig. 12 Energy band scheme of CdS/PANI

化水解产氢反应. 这样在空间上使得电子和空穴有效分离, 从而很大程度上提升了光催化性能与稳定性.

3 结论

通过硬模板法制备了中空 CdS 微球, 并利用苯胺聚合得到形貌良好的中空 CdS/PANI 复合微球光催化剂. 将该催化剂应用于可见光条件下的光催化产氢, 结果表明, 相比中空 CdS 微球, 其表现出更好的光催化活性和循环稳定性. 这归结于光生空穴向 PANI 转移, 在抑制 CdS 光腐蚀效应的同时, 又有效地使光生电子-空穴对分离, 从而提升了光催化活性和稳定性. 该复合结构的光催化剂在能源领域具有潜在的应用价值.

参考文献 (References)

- [1] MURADOV N Z, VEZIRO LU T N. "Green" path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(23): 6804-6839.
- [2] JOHNSTON B, MAYO M C, KHARE A. Hydrogen: The energy source for the 21st century [J]. Technovation, 2005, 25(6): 569-585.
- [3] CHEN X, LIU L, PETER Y Y, et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals [J]. Science, 2011, 331(6018): 746-750.
- [4] LI Y, FU Z Y, SU B L. Hierarchically structured porous materials for energy conversion and storage [J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(22): 4634-4667.
- [5] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238: 37-38.
- [6] BATZILL M. Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(9): 3275-3286.
- [7] NI M, LEUNG M K H, LEUNG D Y C, et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, 11(3): 401-425.
- [8] MA Y, WANG X, JIA Y, et al. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(19): 9987-10043.
- [9] BUTCHER JR D P, GEWIRTH A A. Photoelectrochemical response of TiVO₄ and InVO₄: TiVO₄ composites [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(8): 2555-2562.
- [10] IWASE A, KATO H, KUDO A. A simple preparation method of visible-light-driven BiVO₄ photocatalysts from oxide starting materials (Bi₂O₃ and V₂O₅) and their photocatalytic activities [J]. Journal of Solar Energy Engineering, 2010, 132(2): 1-5.
- [11] HAN C, YANG M Q, WENG B, et al. Improving the photocatalytic activity and anti-photocorrosion of semiconductor ZnO by coupling with versatile carbon [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(32): 16891-16903.
- [12] KASAHARA A, NUKUMIZU K, TAKATA T, et al. LaTiO₂N as a visible-light (≤ 600 nm)-driven photocatalyst (2) [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(3): 791-797.
- [13] LUO M, LIU Y, HU J, et al. One-pot synthesis of CdS and Ni-doped CdS hollow spheres with enhanced photocatalytic activity and durability [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(3): 1813-1821.
- [14] LEE G J, ANANDAN S, MASTEN S J, et al. Photocatalytic hydrogen evolution from water splitting using Cu doped ZnS microspheres under visible light irradiation [J]. Renewable Energy, 2016, 89: 18-26.

- [15] SARANYA M, RAMACHANDRAN R, SAMUEL E J, et al. Enhanced visible light photocatalytic reduction of organic pollutant and electrochemical properties of CuS catalyst [J]. *Powder Technology*, 2015, 279: 209-220.
- [16] MARUSKA H P, GHOSH A K. Photocatalytic decomposition of water at semiconductor electrodes [J]. *Solar Energy*, 1978, 20(6): 443-458.
- [17] MATSUMURA M, FURUKAWA S, SAHO Y, et al. Cadmium sulfide photocatalyzed hydrogen production from aqueous solutions of sulfite: Effect of crystal structure and preparation method of the catalyst [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1985, 89(8): 1327-1329.
- [18] LIU S, ZHANG N, TANG Z R, et al. Synthesis of one-dimensional CdS @ TiO₂ core-shell nanocomposites photocatalyst for selective redox: The dual role of TiO₂ shell [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(11): 6378-6385.
- [19] MENG A, ZHU B, ZHONG B, et al. Direct Z-scheme TiO₂/CdS hierarchical photocatalyst for enhanced photocatalytic H₂-production activity [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 422: 518-527.
- [20] LI G S, ZHANG D Q, YU J C. A new visible-light photocatalyst: CdS quantum dots embedded mesoporous TiO₂ [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(18): 7079-7085.
- [21] XIE Y, ALI G, YOO S H, et al. Sonication-assisted synthesis of CdS quantum-dot-sensitized TiO₂ nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical and photocatalytic activity [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(10): 2910-2914.
- [22] XIAO F X, MIAO J, WANG H Y, et al. Self-assembly of hierarchically ordered CdS quantum dots-TiO₂ nanotube array heterostructures as efficient visible light photocatalysts for photoredox applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(39): 12229-12238.
- [23] ZHANG S, CHEN Q, JING D, et al. Visible photoactivity and antiphotocorrosion performance of PdS-CdS photocatalysts modified by polyaniline [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(1): 791-796.
- [24] WANG C, WANG L, JIN J, et al. Probing effective photocorrosion inhibition and highly improved photocatalytic hydrogen production on monodisperse PANI @ CdS core-shell nanospheres [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 188: 351-359.
- [25] TRAN H D, LI D, KANER R B. One-dimensional conducting polymer nanostructures: Bulk synthesis and applications [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(14/15): 1487-1499.
- [26] LI X, WANG D, CHENG G, et al. Preparation of polyaniline-modified TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light illumination [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 81(3/4): 267-273.
- [27] LU X, ZHANG W, WANG C, et al. One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(5): 671-712.
- [28] LIAO G, CHEN S, QUAN X, et al. Remarkable improvement of visible light photocatalysis with PANI modified core-shell mesoporous TiO₂ microspheres [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 102(1/2): 126-131.
- [29] SHANG M, WANG W, SUN S, et al. Efficient visible light-induced photocatalytic degradation of contaminant by spindle-like PANI/BiVO₄ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(47): 20228-20233.
- [30] HU Z A, XIE Y L, WANG Y X, et al. Polyaniline/SnO₂ nanocomposite for supercapacitor applications [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 114(2/3): 990-995.
- [31] BALLAV N, BISWAS M. Conductive composites of polyaniline and polypyrrole with MoO₃ [J]. *Materials Letters*, 2006, 60(4): 514-517.
- [32] ZHANG H, ZHU Y. Significant visible photoactivity and antiphotocorrosion performance of CdS photocatalysts after monolayer polyaniline hybridization [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(13): 5822-5826.
- [33] ZHANG Q, LEE I, JOO J B, et al. Core-shell nanostructured catalysts [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2012, 46(8): 1816-1824.
- [34] NGUYEN C C, VU N N, DO T O. Recent advances in the development of sunlight-driven hollow structure photocatalysts and their applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(36): 18345-18359.
- [35] WANG F W, LIU H R, ZHANG Y, et al. Synthesis of snowman-like polymer-silica asymmetric particles by combination of hydrolytic condensation process with γ -ray radiation initiated seeded emulsion polymerization [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2014, 52(3): 339-348.
- [36] 张宇, 张俊祥, 付德刚, 等. 用硫脲分子表面修饰的 CdS 纳米粒子的合成和表征 [J]. *无机化学学报*, 1999, 15(5): 595-600.
ZHANG Yu, ZHANG Junxiang, FU Degang, et al. Synthesis and characterization of the CdS nanoparticles surface-capped with thiourea [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 1999, 15(5): 595-600.
- [37] HE K, LI M, GUO L. Preparation and photocatalytic activity of PANI-CdS composites for hydrogen evolution [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(1): 755-759.
- [38] KAUFMANEN. *Characterization of Materials* [M]. New York: Wiley-Interscience, 2003: 2.
- [39] WANG L, WAN Y, DING Y, et al. Conjugated microporous polymer nanosheets for overall water splitting using visible light [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(38): 1702428.