Vol.35, No.1 Feb. 2021

文章编号: 1001-3555(2021)01-0065-11

反蛋白石结构光催化剂的制备与应用进展

李会鹏,孙新宇,赵 华,蔡天凤,刘泽田,刘 源 (辽宁石油化工大学石油化工学院,辽宁抚顺113001)

摘要:光子晶体是一种具有光子禁带的周期性结构,在一定的波长范围内,光在晶体的某些方向上是不允许传播 的;反蛋白石结构作为一种典型的光子晶体结构,具有慢光效应、多次散射效应和放大光子吸收、发射等特性, 可以提高催化剂的传质效率、活性中心的曝光率和其集光性能,因此其在光催化领域受到越来越多的关注.我们 综述了反蛋白石结构的光学性质;将反蛋白石结构光催化剂的制备方法归结为三步法和两步法两大类,列举了所 包含的具体方法,总结了各自的优缺点;同时阐述了反蛋白石结构光催化剂的应用领域,最后对其在光催化领域 的研究和发展趋势做出了展望.

关键词:反蛋白石;催化剂;光催化;应用

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.01.008

在21世纪的今天,社会的持续发展导致了化 石燃料的大量应用,随之而来的是能源的短缺与环 境的恶化. 在众多的处理方法中, 利用太阳能来解 决全球的能源和环境问题越来越受到人们的重视. 自从 1972 年 Fujishima 和 Honda^[1]在 Nature 杂志上 报导了使用 TiO,在紫外光的照射下,分解水制备了 H,以来,光催化便进入了能源开发的领域;后来, Carey 等^[2]利用 TiO₂在紫外光下,进行了联苯分解 的实验,将光催化引入了有机物分解的领域:随后 Inoue 等^[3]使用 TiO₂、ZnO、WO₃在氙气灯下还原了 CO₂,得到了甲烷、甲酸、甲醇等有机物,使得光催 化迈向了有机合成领域. 2009年, 王心晨课题组^[4] 首次发现了有机聚合物 g-C₃N₄具有半导体性质,并 且具有合适的带隙结构,对于可见光具有良好的反 应,这一重大发现使得光催化的研究范围得到了进 一步地扩大.

光子 晶体 (PCs)的 概念 最早 是由 Yablonovitch^[5]和 John^[6]几乎同时提出的, 指具有光子禁带 的周期性结构, 是一种有效的提高光催化性能的纳 米结构设计方法^[7].在一定的波长范围内, 光在一 定的晶体方向上是不允许传播的^[8], Halaoui 等^[9] 还指出, 当光进入具有周期性结构的光子晶体时, 近红外光的吸收将会增强.光子晶体的慢光效 应^[10]、多次散射效应^[11]和放大光子吸收、发射等 特性可以显著提高光催化活性.

反蛋白石结构光子晶体就是在蛋白石结构光子 晶体的空隙中填充高折射率的材料,然后通过去除 蛋白石结构中的原材料所形成的结构[12].因为可以 通过改变蛋白石结构的球型模板剂的直径,从而有 效控制反蛋白石结构中的孔径,所以可以对吸收光 的波长进行有效的控制. Schoroden 等^[13]制备了反 蛋白石结构的 SiO₂、TiO₂、ZrO₂光子晶体, 通过改 变球型模板剂的直径,发现光的吸收波长与孔径呈 正比,可以实现抑制频带从紫外区到红外区的调 控. 大而均匀的孔结构和连通性同样提高了传质性 能[14],由于扩散路径缩短,这种连接结构可以使反 应物扩散到催化剂内部,极大促进了传质过程.Li 等^[15]比较了不同孔径的 Mo_xC 材料的催化活性,发 现孔径为 100 和 380 nm 的电催化活性远大于孔径 为22 nm 的样品,结果表明,大孔可以提供更加方 便的传质通道,从而促进了反应的进行,反蛋白石 结构在提高光催化剂传质效率、活性中心的曝光率 和提高其集光性能的同时,并不会改变催化材料的 本征性质,因此在光催化领域引起了广泛的关注.

收稿日期: 2020-09-19; 修回日期: 2020-10-19.

基金项目: 辽宁省自然基金指导计划(2019-ZD-0057)(Project supported by Liaoning Provincial Natural Science Foundation of China(2019-ZD-0057)).

作者简介: 李会鹏(1973-), 男, 辽宁省抚顺人,博士,教授,硕士研究生导师(Li Hui-peng(1973-), male, from Fushun, Liaoning Province, doctor's degree, professor, tutor for postgraduates).

^{*} 通讯联系人, Tel: 024-56863630, E-mail: fslhp@ sina.com.

在此,我们简要介绍了反蛋白石结构的光学性质,将反蛋白石结构光催化剂的制备方法总结为三步法与两步法两大类,归纳了这类光催化剂的应用,并对今后的研究进行了展望.

1 反蛋白石结构的性质与分离机制

1.1 光学性质

反蛋白石结构的光催化剂之所以能够表现出良好的光催化活性,很大一部分原因在于反蛋白石结构的光学性质.反蛋白石结构作为一种典型的光子晶体,其折射率具有周期性,衍射光的波长与它的周期性相匹配.尽管只有一小部分光子晶体具有完整的光子带隙^[16-17],即在一定范围内光子无法沿任何晶体方向上传播,但是所有光子晶体都具有禁带,禁止在某些晶体方向上传播.在光子带隙内,可以显著抑制光的发射^[18-19].

反蛋白石结构的周期性有序多孔结构,使得它 对于光的入射具有选择性.特定的孔径只能够对于 特定波长的光进行反射,而其他波长的光将会发生 漫反射,进入其中的光子像是被"禁锢"了一样,会 在反蛋白石结构中被不停地反射,直到被催化剂材 料所吸收;对于那些其他波长的光子,因为与催化 剂的电子禁带能量并不匹配,所以并不能被催化剂 所吸收,并不会影响催化剂的光子效率.

反蛋白石结构还可以产生结构色散,形成慢光 效应.当光在介电常数周期性变化的介质中传播 时,光波受调制作用会产生带隙,在反蛋白石结构 中产生了缺陷,这种带隙中的缺陷态会使光的群速 度大幅降低,产生慢光效应.Curti等^[20]通过TiO₂反 蛋白石对硬脂酸的光催化降解研究了慢光效应,在 40°的照射角下,相对于参考样品降解效果改善了 1.8±0.6倍.

1.2 电荷分离机制

光生电荷-空穴的分离与迁移过程对于光催化 反应来说至关重要,高的光生电荷-空穴分离效率 可以显著提高光催化活性,相对较短的迁移过程可 以使光生电荷尽快转移到催化剂表面参与反应,减 小了光生电荷复合的概率.反蛋白石结构的有序多 孔结构所提供的大的表面积, 使得催化剂表面的活 性位点更容易暴露,光生电子可以通过最短的迁移 路径到达活性位点,从而增强了光生电荷的转移, 减少了光生电子的复合.光生电子-空穴的分离效率 可以通过光致发光(PL)和电化学阻抗谱来进行衡 量, PL 的峰值越低, 代表光生电子的复合程度越 低, EIS 的半圆半径越小, 代表界面阻抗越低, 越 有利于光生电子的转移. 图 1 是 Huang 等^[21]制备的 P 掺杂反蛋白石结构 C_3N_4 的 PL 与 EIS 图,可以明 显看出,反蛋白石结构的C₃N₄在PL图中峰的高度 更低,在EIS中半圆半径更小,说明了反蛋白石结 构可以有效地分离光生电荷,减小光生电荷的复合 效率.



图 1 光致发光光谱(左)与电化学阻抗谱(右) Fig.1 Photoluminescence spectra and Electrochemical impedance spectra

2 反蛋白石结构的制备

反蛋白石结构的制备根据步骤的不同,可以大

致分为三步法和两步法.三步法又可以细分为电化 学沉积法、气相沉积法、溶胶-凝胶法和反复制法 等;两步法则可以分为碳化法、双模板法等.

2.1 三步法

三步法的三步可以概括为:第一步球型模板剂 组装成蛋白石模板.常用的球型模板剂有聚苯乙烯 (PS)、二氧化硅、F127(伯洛沙姆)、P123(聚环氧 乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物)等.模 板剂的组装方式根据驱动力的不同可以分为自组装 法^[22]、重力沉降法^[23]、蒸发法^[24]等,在外力的作 用下,模板剂可以规则地排布在玻璃或者硅片上, 形成蛋白石结构,如图2所示,呈现了规则的面心 立方排列.第二步将催化剂主体填充到蛋白石模板 的空隙中.三步法主要是根据填充方式的不同来进



图 2 模板剂的自组装 SEM 图 Fig.2 SEM image of the self-assembly of template

行划分.第三步蛋白石模板的去除.模板的去除多数 采用的是高温,因为大多数的模板剂都是高分子化 合物,在高温下都可以彻底除去,具体的温度还要根 据催化剂主体的种类来进行调整,不能破坏催化剂 主体的活性;少数也需要用酸或者碱刻蚀去除.

2.1.1 电化学沉积法 电化学沉积法是通过将制 备的蛋白石模板作为电池电极,通过外加电场的作 用. 将电解液中的催化剂主体离子通过氧化还原的 方式, 沉积到蛋白石模板的空隙中. 通过控制电化 学过程,可以轻松控制沉积层的厚度、孔径和骨架 所形成的几何形状,这极大影响了催化性能.Xu 等^[25]通过在三维聚合物 SU8 模板中沉积 TiO₂,发 现电化学沉积事实上是分两步进行,最初 TiO,会先 缓慢地沉积在模板底层,形成种子层,一旦覆盖完 全后, 就会以 0.4 μm/min 的速率迅速向顶层生长, 顶部和底部形貌如图 3 所示. 实验证明最初种子层 的形成是电化学沉积法可以实现自下而上紧密沉积 的关键. Ling 等^[26]将 CdS 量子点通过电沉积的方式 沉积在 PS 微球模板的空隙中, 然后通过煅烧过程, 将微小的纳米晶转换成较大的纳米晶,从而大幅度 增加了材料的导电性. 将得到的 CdS 网络作为光化 学太阳电池中的阳极进行测试,在太阳光照下, CdS网络的转换效率可达 2.00%, 在沉积额外的 CdSe 层后,结构的转换效率进一步提高到 2.47%.



图 3 电化学沉积法制备的 TiO₂反蛋白石顶部(a)和底部(b)^[25] Fig.3 Top (a) and bottom (b) of TiO₂ inverse opal prepared by electrochemical deposition^[25]

电化学沉积法的优点是沉积的过程是自下而上 的,催化剂主体的填充更为均匀、紧密;通过控制通 电的时间就可以控制材料的厚度、孔径和骨架结构, 而且设备简单,便于进行较大面积的制备;电化学沉 积法的操作温度通常是在室温或略高于室温的条件 下进行,更适合制备纳米结构.缺点是当制备多组分 的催化剂时,不同组分的沉积速度往往不同,致使所 得产物多为多晶态或非晶态,性能不高. 2.1.2 气相沉积法 气相沉积是通过将气态的催 化剂主体通入反应室,通过控制反应室内的压力和 温度,反复将蛋白石模板暴露于水蒸气和催化剂主 体蒸汽之中,实验证明,填充率与气体沉积量有着 密切联系.由于浸润条件可以控制的十分准确,所 以气相沉积法可以制备出较大面积的反蛋白石结 构. Lee 等^[27]先是采用 Langmuir-Blodgett 薄膜技术 在石英玻璃基底上制备了致密的单分散 PS 微球单

层膜,之后通过喷雾热解 5(NH₄)₂O₁₂WO₃ · 5H₂O-NaCl溶液,在 PS 模板上沉积了Na₂W₄O₁₃薄层,过程如图 4 所示,制备出的样品具有大孔结构,大孔基本上呈半球形,呈高度蜂窝状排列,与胶体晶体模板相吻合,壁面的形貌与退火时间和温度有密切关系,随着温度的升高和退火时间的增加,大孔的形状会逐渐由半球形转变为圆柱形,壁厚也逐渐增加.



图 4 热喷雾沉积法^[27] Fig.4 Spray pyrolysis deposition^[27]

气相沉积法在理论上是简单易行的,而且可以 适用于绝缘材料,对于不适用于电化学沉积法的材 料,理论上都可以使用气相沉积法来构建反蛋白石 结构.但是事实上,在反应室内的反应是相当复杂 的,压力、温度、气体的流速都会对于材料的成型 造成很重要的影响,而且制作需要的仪器复杂度较 高,所以这种方法的推广还需要进一步地优化.

2.1.3 溶胶-凝胶法 溶胶-凝胶法是通过使催化 剂主体盐类先通过水解,在模板的空隙水解中形成 溶胶,然后通过陈化等方式,将溶胶转变为凝胶, 再通过高温或其他方式将模板剂去除. Kim 等^[28]通 过溶胶-凝胶法,制备了具有介孔形态的反蛋白石 结构的 WO₃薄膜,通过调节前驱体中聚乙二醇和 W 的质量比,可以调节其纳米骨架的尺寸,构筑具有 较大比表面积的光催化剂,样品的 SEM 图像如图 5 所示. Wang 等^[29]通过溶胶-凝胶法,制备出了具有 高比表面积的石墨烯与 TiO₂的复合材料,石墨烯与 TiO₂的复合程度是单纯机械混合的两倍,而且独特 的结构提供了更大的附着面积,作为电极在进行充 放电过程后依然保持了良好的完整性.

溶胶-凝胶法最大的优点就是制备过程简单,

不需要复杂昂贵的仪器,反应条件也相对温和,若 是制备多组分催化剂,各组分之间的混合程度往往 很高.但是却存在着填充效果较差的缺点,在通过 煅烧除去模板剂的过程中,催化剂主体的收缩会给 材料表面带来许多的裂缝,使得本来较为规则的周 期性排列被破坏,如图 6 所示,是 Li 等^[30]通过溶 胶-凝胶法制备的 SnO₂反蛋白石,在 500 ℃下煅烧 后,可以明显观察到一些骨架的断裂,这些裂缝带 来的缺陷可能会给光生电子-空穴的复合提供反应 位点.

2.1.4 其他方法 除了上述介绍的 3 种方法外, 三步法还包含了其他一些制备方法. Chen^[20]采用反 复制法制备了闭孔聚酰亚胺反蛋白石光子晶体,在 400℃处理 2 h 后仍能保持其光子带隙,具有较高 的热稳定性和力学性质. Fu 等^[31]采用水热法,以 柠檬酸钠作为助剂,将蛋白石模板在 95℃下,放 置于 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 和六亚甲基四胺的水溶液 中进行反应,制备了高质量的 ZnO 反蛋白石,同时 对比了不同助剂下反蛋白石的结构,如图 7 所示, 与采用电化学沉积法制得的样品相比,晶体质量得 到了 明显的 提高. 作为光阳极进行水的裂解



图 5 WO₃反蛋白石薄膜 SEM 图像^[28] Fig.5 SEM image of WO₃ inverse opal film^[28]



图 6 骨架断裂的 SnO₂反蛋白石薄膜 SEM 图像^[29] Fig.6 SEM image of SnO₂ inverse opal film with broken skeleton^[29]

时,光电流值明显高于电化学沉积法所得的 ZnO 反蛋白石.Hu 等^[32]采用原子层沉积法制备了 Al 掺杂的 ZnO 反蛋白石,以去离子水作为氧化剂,ZnO 按照二乙基锌 0.2 s、N₂ 10 s、去离子水 0.2 s、N₂ 10 s 的顺序进行沉积,Al₂O₃按照三甲基铝 0.3 s、N₂ 8 s、去离子水 0.2 s、N₂ 10 s 的顺序进行 沉积,最终得到的反蛋白石再用 SnS₂进行修饰,在可见光的激发下可以产生大量光生电子,提高 分解水的能力.

2.2 两步法

两步法的第一步也需要构建蛋白石模板,第二 步则实现了催化剂前驱体填充和模板剂去除的同时 进行,与三步法相比更加简便.



图 7 不同助剂制备的 ZnO 反蛋白石 SEM 图像^[30] Fig.7 SEM images of ZnO inverse opal prepared by different additives^[30]

Quan 等^[33]利用互补胶体和嵌段共聚物(BCP) 自组装技术,以三嵌段共聚物 P123 为模板剂和碳

源,制备了具有层状结构的介孔碳-TiO₂反蛋白石纳 米结构,如图8所示.P123直接转化聚合物支架,



图 8 TiO₂和碳掺杂 TiO₂反蛋白石 SEM 图像^[33] Fig.8 SEM images of TiO₂ and carbon doped TiO₂ inverse opal^[33]

实现了碳掺杂, 通过对硝基苯酚的降解实验, 证明 了反蛋白石结构的 TiO₂的光催化活性明显提高. Tian 等^[34]采用有序 SiO₂胶体晶体和 NH₄Cl 复合的 双模板法制备了氮空位修饰的有序层状大孔 g-C₃N₄, SiO₂为大孔模板剂, NH₄Cl 作为介孔模板 剂, 在高温去除模板剂的过程中, NH₄Cl 还在 g-C₃N₄中引入了一个氮空位, 氮空位的引入大幅降 低了光生空穴-电子对的复合, 增加了活性中心数目. Luo 等^[35]将 SnCl₄和 NH₄F 的乙醇水溶液作为前驱体 溶液,通过热聚合法制备了大量氟掺杂的氧化锡反蛋 白石薄膜,大的比表面积为碳量子点的附着提供了 大量位点,增强了该催化剂的可见光吸收效率.

两步法制备反蛋白石结构操作简便,而且制备 出来的样品质量与三步法并无明显差距.但是却受 到催化剂材料种类的限制,对于像 g-C₃N₄、PI 这样 可以通过加热前躯体直接获得的材料,使用两步法 可能会更加简便,其他不能通过直接加热前驱体获 得的材料则只能选择三步法.

3 光催化领域的应用

反蛋白石结构近年来在光催化领域被广泛地关注,主要应用于降解有机污染物、分解水制 H₂、杀菌消毒、还原 CO₂等领域.一方面反蛋白石结构的 有序多孔结构提供了大量的反应位点,另一方面其 优异的光学性质使得对于光的利用率提高,从而提 高了催化剂的催化活性.

3.1 光催化降解污染物

使用光催化剂来降解水中的污染物,实际上是 利用光作为动力,使污染物在催化剂表面发生氧化 还原反应的过程.首先污染物分子吸附在催化剂的反 应位点上,然后与光生电子-空穴发生氧化还原反应.

Lei 等^[36]制备了具有异质结结构的反蛋白石型 TiO₂/g-C₃N₄光催化剂,进行了污染物的光催化降 解, 罗丹明 B(RhB)降解结果表明, 最佳配比的反 蛋白石型 TiO₂/g-C₃N₄的速率常数为 0.184 min⁻¹, 比普通 TiO₂/g-C₃N₄快 2.7 倍. 此外,为了排除潜在 的染料敏化效应,还对无色苯酚和左氧氟沙星 (LVX)溶液进行了光催化降解,其降解速率依旧远 高于其它的光催化剂. 在之后的稳定性实验中, 该 反蛋白石结构的催化剂在5次循环之后,仍然保持 了较高的活性. Xie 等^[37]以高分散银纳米粒子为可 见光驱动等离子体光催化剂,采用脉冲电流沉积法 制备了 TiO,反蛋白石, 室温下对水中甲基蓝(MB) 的脱色,反蛋白石结构的光催化剂表现出比纯 TiO, 更高的降解活性.一方面,反蛋白石结构大的比表 面积为银纳米粒子提供了较多的附着位点:另一方 面,在Ag和TiO,反蛋白石之间形成肖特基势垒, 增强了光生电子和空穴的分离. 伍媛婷等[38]采用溶 胶凝胶法制备了 TiO,反蛋白石,并用不同水浴温度 对样品进行处理,可见光照射下,60、70、80℃水 浴处理后的样品, 20 min 内对于 RhB 的降解率均达 到了 97%以上. 一方面由于反蛋白石结构对于光照 的有效利用,产生了更多氧化基团与 RhB 分子反 应,另一方面有序多孔结构可以阻碍 RhB 分子向反 蛋白石结构内部扩散.具体催化过程如图9所示.

Zheng 等^[39] 通过原位生长的方法,在 ZnO 反蛋 白石上生长了 Au 纳米粒子,通过在 300 W 氙气灯照 射下降解双酚 A(BPA)考察了其光催化活性,在 100 min 内降解率达到了 86%,比非反蛋白石的 Au/ZnO



图 9 反蛋白石结构 TiO₂降解模型^[38]

Fig.9 Degradation model of TiO₂ with inverse opal structure^[38]

组合降解率高出 18%, 光催化效果的提升可以归功 于反蛋白石结构为反映提供了大量的反应位点.为了 更直观了解反蛋白石光催化剂在降解污染物方面的 应用情况,将近几年相关文献整理于表 1.

3.2 光解水制 H₂

H₂作为21世纪最为理想的能源之一,通过电 解水或者裂解化石燃料获取的传统制备方式不够经 济环保,而利用光进行水的分解制备H₂,则充分利 用了廉价的光和水资源,被认为是最理想的制备 H₂的方式之一^[43].目前光解水制氢可以分为光电 解水制 H₂和悬浮体系的光催化解水制 H₂.

Fu 等^[31]采用胶体模板辅 3.2.1 光电解水制 H₂ 助水热法合成了具有大表面积和良好结晶性能的反 蛋白石结构 ZnO 光催化剂,将其作为光阳极进行光 解水试验,表现出最大的光电流值为 0.9 mA・cm⁻², 可与其他 ZnO 基微结构的最佳结果相媲美. Zhou 等^[44]由表面工程制造的反蛋白石结构 Ni/Ni,P 催 化剂,可以在1.52 V的低压下,光电分解水长达 100 h, 其催化活性甚至优于贵金属催化剂的组合. Reddy 等^[45]通过调整反蛋白石结构 SnO,上 BiVO₄ 的量,制备了优化的 IO-SnO₂@ BiVO₄光电阳极,在 可逆氢电极和 0.72 V 电压下实现了接近 1.02% 的 偏置-光子电流效率,而且具有优良的稳定性,可以 在10h内保持稳定的水分解能力,10h内H,产量 可达 540 μmol · cm⁻². Zheng 等^[46]采用了原位生长 法, 在反蛋白石结构 ZnO 骨架上掺杂了 Au 纳米粒 子,在1.6 V的外加电压和模拟太阳光照射下,2 h 内产氢 20 µmol, 大大提高了光电解水效率.

Material	Degradation efficiency	Pollutant/(mg · L^{-1})	Light	References
C ₃ N ₄ /BiOBr	50 min, 100%	Levofloxacin(10)	Visible light	[12]
WO_3	150 min, 84%	RhB(1×10^{-4})	Visible light	[28]
TiO ₂	1 h, 79% 3 h, 66%	Nitrophenol	Ultraviolet light Visible light	[33]
$g-C_3N_4$	20 min, 99%	Norfloxacin	Visible light	[34]
$TiO_2/g-C_3N_4$	10 min, 100%	RhB(10)	300 W Xenon lamp	[36]
$SrTiO_3$	1.5 h>88.3%	RhB(10)	500 W Mercury lamp	[37]
TiO_2	20 min>97%	RhB(10)	Visible light	[38]
Au/ZnO	100 min 86%	Bisphenol A(10)	300 W Xenon lamp	[39]
BiVO ₄ /WO ₃	6h,66.4%	RhB	Visible light	[40]
Mg/TiO_2	3 h>95%	RhB(5)	300 W Xenon lamp	[41]
CdSe/ ${\rm TiO}_2$	1 h,99.7%	RhB(5)	Visible light	[42]

表1光催化降解污染物的应用

Table 1 Application of photocatalytic degradation of pollutants

3.2.2 悬浮体系光催化分解水制 H_2 Tian 等^[33]在 模拟太阳光和可见光的照射下,以体积分数为 10% 的三乙醇胺和 3% (质量分数) Pt 为助催化剂考察了 反蛋白石 g-C₃N₄的产氢活性,在 AM1.5 截止滤光片 和截止滤光片 ($\lambda > 420$ nm)下的产氢速率分别为 12 864和 1019 µmol·g⁻¹·h⁻¹,分别是纯 C₃N₄的 7.2 倍和 7.5 倍.张若兰等^[47]使用310 nm的高分子模板制 备的 CdS 反蛋白石光催化剂,5 h 内产氢量达到了 115 µmol,产氢速率为 393 µmol·g⁻¹·h⁻¹,比 CdS 纳米颗粒产氢量提高了 2 倍.

3.3 光催化还原 CO₂

CO₂排放造成了严重的温室效应,最理想的缓 解方式是效仿植物的光合作用,将 CO₂与 H₂O 还原 成有价值的有机物,如 CO、CH₄、CH₃OH 等^[48-49].

Ye Jin 等^[50]将 Ni 负载到黑色反蛋白石 TiO₂上, 由于反蛋白石结构的慢光子效应,以及提供了足够 的表面用以附着 Ni 原子,表现出了高效的光捕获 能力和催化能力,CO 的收率可达到12.13 μmol・ g⁻¹・h⁻¹,是 P25 的 10.1 倍. 孙翠峰等^[51]使用水浴 加热的方式制备了 ZnO 修饰的 TiO₂反蛋白石,既可 以吸收紫外光又可以吸收可见光,在可见光下催化 还原 CO₂生成的甲醇量是单纯 TiO₂反蛋白石的 1.2 倍.

3.4 其他应用

除了上述提到的应用领域外,反蛋白石结构光 催化剂还可以应用于其他的领域. Zhang 等^[41]采用 溶胶-凝胶法制备了 Mg 掺杂的 TiO₂反蛋白石,以金 黄葡萄球菌为对象在可见光下进行水灭菌消毒实验,在5h内,即可实现100%灭活细菌的水消毒; 该课题组还用Yb³⁺、Er³⁺上转换纳米颗粒(UCNP) 来敏化TiO₂反蛋白石^[52],使得该光催化剂的光吸 收区域拓展到了近红外区,在11h之内就完成了 100%的水中细菌灭活.Lei等^[53]将碳空位引入 g-C₃N₄反蛋白石,在可见光照射下光催化生产 H₂O₂,2h后生成了325.74 μ mol·L⁻¹H₂O₂,产量 是块状g-C₃N₄的2.13倍,一方面反蛋白石结构提 高了可见光的吸收率,并为氧气的吸附提供了大比 表面积,另一方面碳空位的引入也加速了光生电子 的分离.

4 结语与展望

反蛋白石结构自从应用于光催化领域以来,大 大增强了光催化剂的催化效果,可以用来制备反蛋 白石结构的材料也变得越来越丰富,品质的控制也 更加精确.但是仍然有需要继续改进的地方:

(1)球型模板剂的选择.现在制备反蛋白石结构所采用的球型模板剂多数选择 PS 微球,去除时的温度往往要达到 450~550 ℃,在这样的高温下很容易造成反蛋白石结构的坍塌; SiO₂微球需要用 HF 进行去除,也容易对催化剂本体造成一定的侵蚀.所以需要寻求一种在温和情况下就可以除去的 球型模板剂.

(2)反蛋白石结构的再修饰.反蛋白石结构的 有序多孔结构提供了大的比表面积,一方面可以在 这些表面上附着助催化剂的纳米颗粒,提高光催化 反应的催化活性;另一方面,可以在这些有序的孔 中填充其他的催化材料,这样可以很大程度地增大 两者的接触面积.

(3)大面积高质量反蛋白石的制备.目前所能 制备的反蛋白石的面积十分有限,主要是将其附着 在载玻片或者小面积硅片上,附着的面积越大,越 容易产生结构缺陷.

上述问题是今后反蛋白石光催化剂研究的重 点,如果可以得到妥善的解决方法,相信反蛋白石 结构光催化剂的催化效果一定能更进一步.

参考文献:

- Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238 (5358): 37–38.
- [2] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1976, 16 (6): 697-701.
- [3] Inoue T, Fujishima A, Konishi S, et al. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders [J]. Nature, 1979, 277 (5698): 637-638.
- [4] Wang Xin-chen, Maeda K, Thomas A, et al. A metalfree polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light [J]. Nat Mater, 2009, 8(1): 76-80.
- [5] Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solidstate physics and electronics [J]. Phys Rev Lett, 1987, 58(20): 2059-2062.
- [6] John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices [J]. *Phys Rev Lett*, 1987, 58 (23): 2486.
- [7] Lv W, Liu Zhi-hang, Lan Jin-jing, et al. Visible-light-induced reduction of hexavalent chromium utilizing cobalt phosphate (Co-Pi) sensitized inverse opal TiO₂ as a photocatalyst[J]. Catal Sci Tech, 2017, 7(23): 5687 – 5693.
- [8] Karuturi S K, Cheng Chuan-wei, Liu Li-jun, et al. Inverse opals coupled with nanowires as photoelectrochemical anode[J]. Nano Eng, 2012, 1(2): 322-327.
- [9] Halaoui L I, Abrams N M, Mallouk T E. Increasing the conversion efficiency of dye-sensitized TiO₂ photoelectrochemical cells by coupling to photonic crystals[J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(13): 6334–6342.

- [10] Krauss T F, Rue R M D L, Brand S. Two-dimensional photonic-bandgap structures operating at near-infrared wavelengths[J]. *Nature*, 1996, **383**(6602): 699-702.
- [11] Arsenault A C, Clark T J, von Freymann G, et al. From colour fingerprinting to the control of photoluminescence in elastic photonic crystals[J]. Nat Mater, 2006, 5(3): 179-184.
- [12] Chen Bin, Zhou Liang, Tian Yun-hao, et al. Z-scheme inverse opal CN/BiOBr photocatalysts for highly efficient degradation of antibiotics [J]. Phys Chem Chem Phys, 2019, 21(24): 12818-12825.
- [13] Schroden R C, Al-Daous M, Blanford C F, et al. Optical properties of inverse opal photonic crystals [J]. Chem Mater, 2002, 14(8): 3305-3315.
- [14] Shen Kui, Zhang Lei, Chen Xiao-dong, et al. Ordered macro-microporous metal-organic framework single crystals[J]. Science, 2018, 359(6372): 206-210.
- [15] Li F, Zhao X, Mahmood J, et al. Macroporous inverse opal-like Mo_xC with incorporated Mo vacancies for significantly enhanced hydrogen evolution [J]. ACS Nano, 2017, 11(7): 7527-7533.
- [16] Blanco A, Chomski E, Grabtchak S, et al. Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres [J]. Nature, 2000, 405(6785): 437-440.
- [17] Noda S. Full three-dimensional photonic bandgap crystals at near-infrared wavelengths [J]. Science, 2000, 289 (5479): 604-606.
- [18] Baba T. Control of light emission and propagation in photonic crystals [C]. Shonan Village: International Nano-Optoelectronics Workshop, 2008.
- [19] Lodahl P, Floris van Driel A, Nikolaev I S, et al. Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals [J]. Nature, 2004, 430 (7000): 654-657.
- [20] Curti M, Zvitco G, Grela M A, et al. Angle dependence in slow photon photocatalysis using TiO₂ inverse opals
 [J]. Chem Phys, 2018, 502: 33-38.
- [21] Huang Xiao-yue, Gu Wen-yi, Hu Song-chang, et al. Phosphorus-doped inverse opal g-C₃N₄ for efficient and selective CO generation from photocatalytic reduction of CO₂[J]. Catal Sci Tech., 2020, 10(11): 3694–3700.
- [22] Chen Xiao, Wang Li-hua, Wen Yong-qiang, et al. Fabrication of closed-cell polyimide inverse opal photonic crystals with excellent mechanical properties and thermal stability [J]. J Mater Chem, 2008, 18 (19): 2262 – 2267.

- [23] Xia Y, Gates B, Yin Y, et al. Monodispersed colloidal spheres: O ld materials with new applications [J]. Adv Mater, 2000, 12(10): 693-713.
- [24] Phillips K R, Shirman T, Aizenberg M, et al. Silica-titania hybrids for structurally robust inverse opals with controllable refractive index[J]. J Mater Chem C, 2020, 8(1): 109-116.
- [25] Xu Y, Zhu Xue-lian, Dan Ya-ping, et al. Electrodeposition of three-dimensional titania photonic crystals from holographically patterned microporous polymer templates [J]. Chem Mater, 2008, 20(5): 1816–1823.
- [26] Ling Tao, Kulinich S A, Zhu Zi-ling, et al. Highly conductive CdS inverse opals for photochemical solar cells
 [J]. Adv Funct Mater, 2014, 24(5): 707-715.
- [27] Lee S, Teshima K, Fujisawa M, et al. Fabrication of highly ordered, macroporous Na₂ W₄ O₁₃ arrays by spray pyrolysis using polystyrene colloidal crystals as templates
 [J]. Phys Chem Chem Phys, 2009, 11 (19): 3628 3633.
- [28] Kim J K, Moon J H, Lee T W, et al. Inverse opal tungsten trioxide films with mesoporous skeletons: Synthesis and photoelectrochemical responses[J]. Chem Commun, 2012, 48(98): 11939.
- [29] Wang Jin-quan, Wan Yi, Wang Xin, et al. Fabrication and characterization of inverse opal tin dioxide as a novel and high-performance photocatalyst for degradation of Rhodamine B dye [J]. Inorg Nano-Metal Chem, 2021, 51(1): 150-158.
- [30] Li Wei, Wang Fei, Feng Shan-shan, et al. Sol-gel design strategy for ultradispersed TiO₂ nanoparticles on graphene for high-performance lithium ion batteries [J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(49): 18300-18303.
- [31] Fu Ming, Wang Xin, Zhao Hai-yan, et al. Synthesis of ZnO inverse opals with high crystalline quality by a threedimensional colloidal crystal template-assisted hydrothermal method over a seed layer[J]. CrystEngComm, 2016, 18(40): 7780-7786.
- [32] Hu Wei-guang, Quang N D, Majumder S, et al. Efficient photo charge transfer of Al-doped ZnO inverse opal shells in SnS₂ photoanodes prepared by atomic layer deposition
 [J]. J Alloy Compound, 2020, 819: 153349.
- [33] Quan L N, Jang Y H, Stoerzinger K A, et al. Soft-template-carbonization route to highly textured mesoporous carbon-TiO₂ inverse opals for efficient photocatalytic and photoelectrochemical applications [J]. Phys Chem Chem Phys, 2014, 16(19): 9023–9030.
- [34] Tian Y, Zhou L, Zhu Q, et al. Hierarchical macro-meso-

porous $g-C_3N_4$ with an inverse opal structure and vacancies for high-efficiency solar energy conversion and environmental remediation [J]. *Nanoscale*, 2019, **11**(43): 20638–20647.

- [35] Luo Dong-xiang, Chen Qi-zan, Qiu Ying, et al. Carbon dots-decorated Bi₂WO₆ in an inverse opal film as a photoanode for photoelectrochemical solar energy conversion under visible-light irradiation [J]. Materials, 2019, 12 (10): 1713.
- [36] Lei Ju-ying, Chen Bin, Lv W, et al. An inverse opal TiO₂/g-C₃ N₄ composite with a heterojunction for enhanced visible light-driven photocatalytic activity [J]. Dalton Transact, 2019, 48(10): 3486-3495.
- [37] Xie Juan, Lei Kai, Wang Hu, et al. Strontium titanate with inverse opal structure as the photocatalysts [J]. J Mater Sci: Mater Elect, 2020, 31(3): 2691-2698.
- [38] Wu yuan-ting(伍媛婷), Wu Peng-hong(吴鹏宏), Lu Jian(鲁建), et al. Preparation and properties of inverse opal structure TiO₂(反蛋白石结构 TiO₂的制备与性能)
 [J]. J Shanxi Univ Sci Tech(陕西科技大学学报), 2019, 37(5): 118-122.
- [39] Zheng Xiu-zhen, Zhang Zhuo, Meng Su-gang, et al. Regulating charge transfer over 3D Au/ZnO hybrid inverse opal toward efficiently photocatalytic degradation of bisphenol A and photoelectrochemical water splitting[J]. Chem Eng J, 2020, 393: 124676.
- [40] Ouyang Ke, Xie Shan, Wang Ping, et al. A novel visible-light responsive photocatalytic fuel cell with a highly efficient BiVO₄/WO₃ inverse opal photoanode and a MnO₂/graphene oxide nanocomposite modified cathode [J]. Int J Hydrogen Eng, 2019, 44(14): 7288-7299.
- [41] Zhang Yuan-yuan, Wang Li-li, Liu Dan-dan, et al. Morphology effect of honeycomb-like inverse opal for efficient photocatalytic water disinfection and photodegradation of organic pollutant[J]. Mol Catal, 2018, 444: 42-52.
- [42] Song Y , Li N J , Chen D , et al. N-doped and CdSesensitized 3D-ordered TiO₂ inverse opal films for synergistically enhanced photocatalytic performance [J]. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6(3): 4000-4008.
- [43] Lu Q, Yu Y, Ma Q, et al. 2D transition-metal-dichalcogenide-nanosheet-based composites for photocatalytic and electrocatalytic hydrogen evolution reactions [J]. Adv Mater, 2016, 28(10): 1917–1933.
- [44] Zhou Qing-wen, Pu Jun, Sun Xiao-lei, et al. In situ surface engineering of nickel inverse opal for enhanced overall electrocatalytic water splitting [J]. J Mater Chem A, 2017, 5(28): 14873-14880.

- [45] Reddy D A, Reddy K A J, Hong D H, et al. Constructing ordered paths to improve the charge separation and light harvesting capacity towards efficient solar water oxidation performance [J]. Appl Catal B: Environ, 2020, 269: 118761.
- [46] Zheng Xiu-zhen, Zhang Zhuo, Meng Su-gang, et al. Regulating charge transfer over 3D Au/ZnO hybrid inverse opal toward efficiently photocatalytic degradation of bisphenol A and photoelectrochemical water splitting[J]. Chem Eng J, 2020, 393: 124676.
- [47] Zhang ruo-lan(张若兰), Wang chao(王超), Chen hao (陈浩), et al. Cadmium sulfide inverse opal for photocatalytic hydrogen production(硫化镉反蛋白石光子晶 体制备及光解水制氢)[J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2020, 36(3): 107-114.
- [48] Nikokavoura A, Trapalis C. Alternative photocatalysts to TiO₂ for the photocatalytic reduction of CO₂ [J]. Appl Surf Sci, 2017, **391**: 149–174.
- [49] Sohn Y, Huang Wei-xin, Taghipour F. Recent progress and perspectives in the photocatalytic CO₂ reduction of

Ti-oxide-based nanomaterials [J]. *Appl Surf Sci*, 2017, **396**: 1696–1711.

- [50] Ye Jin, He Jia-hui, Wang Shuang, et al. Nickel-loaded black TiO₂ with inverse opal structure for photocatalytic reduction of CO₂ under visible light[J]. Sep Purif Technol, 2019, 220: 8-15.
- [51] Sun Cui-feng(孙翠峰). Photocatalytic Reduction of CO₂ Using Inverse-opal TiO₂ and Its Modified Structures(TiO₂ 反蛋白石及其修饰结构的光催化 CO₂还原研究)[D]. Beijing(北京): Master's thesis, Beijing Jiaotong University (北京交通大学硕士论文), 2017.
- [52] Zhang Yuan-yuan, Wang Li-li, Ma Xiu-mei, et al. Upconversion nanoparticles sensitized inverse opal photonic crystals enable efficient water purification under NIR irradiation[J]. Appl Surf Sci, 2018, 435: 799-808.
- [53] Lei Ju-ying, Chen Bin, Lv W, et al. Robust photocatalytic H₂O₂ production over inverse opal g-C₃N₄ with carbon vacancy under visible light [J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(19): 16467-16473.

Preparation and Application of Inverse Opal Photocatalyst

LI Hui-peng, SUN Xin-yu, ZHAO Hua, CAI Tian-feng, LIU Ze-tian, LIU Yuan

(College of Chemistry, Institute of Petroleum and Chemical Engineering, Liaoning Shihua University,

Fushun 113001, China)

Abstract: The photonic crystal is a periodic structure with a photonic band gap, certain wavelength range of light isnot allowed to propagate in certain directions of the crystal. As a typical photonic crystal, inverse opals have slow light effects, multiple scattering effects, amplified photon absorption and emission characteristics, can improve the mass transfer efficiency of the catalyst, the exposure rate of the active center and its light collection performance, therefore, more and more attention has been paid in the field of photocatalysis. In this review, the optical properties of inverse opal structure are introduced, summarizing the preparation methods of the inverse opal structure photocatalyst into two categories: the three-step method and the two-step method, listing the respective advantages and disadvantages of specific methods, meanwhile, expounding the application field of inverse opal structure photocatalyst. Finally, the future of inverse opal structure photocatalyst in the field of photocatalysis are forecasted.

Key words: inverse opal; catalyst; photocatalysis; application