Co/CdS中Co-S键促进载流子分离增强光还原CO₂性能

郭兰^{1,2}, 曹玥晗^{1,2}, 淡猛^{1,2}, 邹钊², 黄泽皓^{1,2}, 周莹^{1,2*}

1. 西南石油大学, 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 成都 610500;

2. 西南石油大学材料科学与工程学院, 新能源材料及技术研究中心, 成都 610500

* 联系人, E-mail: yzhou@swpu.edu.cn

2019-10-28 收稿, 2019-12-03 修回, 2019-12-25 接受, 2019-12-26 网络版发表

国家自然科学基金-石油化工联合基金(U1862111)、四川省青年科技创新研究团队专项计划(2016TD0011)和成都市国际科技合作项目(2017-GH02-00014-ZH)资助

摘要 利用光催化技术将温室气体(CO₂)转化为C1化合物资源, 是解决能源短缺和环境污染问题的有力手段. 但光催化还原CO₂过程中还存在催化效率低、稳定性差等难题, 因此探索高效而稳定的催化剂以提高光催化还原CO₂性能是目前紧要的任务. 本研究采用化学还原法成功制备了高分散的Co/CdS催化剂, 通过X射线能谱(EDS)、X射线光电子能谱(XPS)和傅立叶变换红外光谱(FT-IR)分析发现, Co高度分散在CdS表面, 并与CdS中S相互作用形成锚定Co²⁺的Co-S键. 进一步通过荧光光谱(PL)、瞬态光电流(*I*-*t*)和电化学阻抗(EIS)等分析表明, CdS表面形成的Co-S键可作为电荷传输通道, 促进CdS中光生载流子的分离和迁移, 有效抑制CdS中光生电子-空穴的复合; 通过第一性原理(DFT)计算发现, Co的引入还可提高CdS对CO₂、CO的吸附能力, 促进产物CH₄的生成. 在全光谱光照下, Co/CdS中CO、CH₄的生成速率分别为3.23和1.86 μmol g⁻¹ h⁻¹, 比CdS分别提升了2.5和7.5倍, 经过5个循环测试, 催化活性依然稳定. 该工作为设计高效稳定的光还原CO₂催化剂提供了思路.

关键词 光催化, CO₂还原, 高分散Co, CdS, Co-S键

化石燃料的过度使用不仅造成大量CO₂排放, 使得全球温室效应加剧, 同时也引发了全球性的能源危机, 极大地阻碍了人类社会的可持续发展^[1,2]. CO₂的减排方式通常包括储存、碳捕获和CO₂转换等. 其中, 利用取之不尽的太阳能将CO₂转化为储能分子-C1化学品被普遍认为是能同时解决能源和环境问题的绿色策略之一^[3-6], 但光催化还原CO₂中还存在催化效率低、稳定性差等棘手问题. 一般而言, 光催化还原CO₂反应, 包括3个连续的步骤: (1) 半导体吸收光产生电子-空穴对; (2) 光生电子-空穴对分离并转移到半导体材料表面; (3) CO₂与H₂O的表面反应. 特别是后两个步骤涉及的动力学过程(电荷分离/转移和表面反应)往往是限制光催化还原CO₂效率的两大关键步骤. 近年的研究发现,

金属催化剂Pt^[7]、Pd^[8]、Au^[9]、Ag^[10]、Ru^[11]等不仅可以促进光生载流子的分离和迁移, 还能有效降低CO₂活化的能垒, 提高催化活性^[12], 但由于贵金属昂贵并稀缺限制了其广泛的应用. 非贵金属Co^[13]、Cu^[14]、Fe^[15]、Mo^[16]、Ni^[17]等也被报道对促进光催化还原CO₂有良好的性能. 其中金属态的Co具有较高的导电性^[18], 氧化态的Co^{x+}可以提高CO₂的吸附能力^[19]. 基于这些特点, Co有望应用于光催化还原CO₂. 虽然最近的一些研究表明它们具有很高的催化潜力, 但目前只有少数研究实现了CO₂的高效还原^[20,21]. 这主要是因为若金属催化剂以纳米颗粒或团簇形式存在, 会导致其出现金属利用率不高、稳定性差等问题, 进而导致催化活性较低. 因此构建一种具有高效电子转移和均匀分散催化位点的金

引用格式: 郭兰, 曹玥晗, 淡猛, 等. Co/CdS中Co-S键促进载流子分离增强光还原CO₂性能. 科学通报, 2020, 65: 522-532

Guo L, Cao Y H, Dan M, et al. Promoting charge carriers transfer of Co-S bonds in Co/CdS for enhanced photocatalytic CO₂ reduction (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 522-532, doi: 10.1360/TB-2019-0670

属催化剂,将有利于CO₂的光还原。

在众多的半导体催化剂中,六方相CdS因具有良好的太阳光响应(约2.4 eV)和合适的带隙而备受研究者青睐^[22,23],通常在六方相CdS的边缘位置会存在缺陷,而缺陷位点将有利于对金属的锚定,因此六方相CdS是一种良好的载体^[24]。基于以上考虑,本研究通过化学还原法在CdS表面锚定Co原子,制备出高分散的Co/CdS催化剂。结合X射线光电子能谱(XPS)、傅立叶变换红外光谱(FT-IR)和第一性原理(DFT)等发现,引入的Co与CdS中的S相互作用形成了稳定锚定Co原子的Co-S键;而这种Co-S键作为电荷传输通道,进一步促进了CdS中载流子的迁移和分离效率。同时Co²⁺的存在增强了催化剂对CO₂和CO的吸附能力,进而提高了光催化还原CO₂的性能,并促进了产物CH₄的生成;经过多个循环测试,催化活性依然稳定。

1 实验

(i) 原料。硼氢化钠(NaBH₄)、六水硝酸钴(Co(NO₃)₂·6H₂O)和五水氯化镉(CdCl₂·5H₂O)购自上海阿拉丁化学试剂有限公司。九水硫化钠(Na₂S₂·9H₂O)和盐酸(HCl)均购自成都科龙化工有限公司。所有化学试剂均为分析级试剂,实验前未做进一步纯化处理。

(ii) CdS及Co/CdS的制备。采用水热法合成CdS催化剂。具体步骤如下: 4 mmol CdCl₂·5H₂O溶解在20 mL (pH 1)去离子水中,作为A液。8 mmol Na₂S₂·9H₂O溶于20 mL去离子水中,作为B液。然后将B液逐滴滴入A液中,搅拌至橙黄色的悬浮液。最后将悬浮液转移至50 mL的聚四氟乙烯高压反应釜中,并在140℃的烘箱中保温18 h。待反应完成,自然冷却至室温,利用乙醇和去离子水多次离心清洗回收得到固体样品,并在真空干燥箱60℃保温24 h得到黄色CdS粉末。

采用化学还原法合成不同摩尔比负载量的Co/CdS催化剂。具体步骤如下: 称取100 mg CdS和摩尔比为1%, 3%, 5%, 7%的Co(NO₃)₂·6H₂O溶于30 mL去离子水中,超声1 h至溶液均一,然后滴加0.1 mol L⁻¹的NaBH₄溶液1.5 mL,室温下搅拌2 h。最后,将悬浮液用乙醇和去离子水清洗得到固体样品,并在真空干燥箱60℃保温24 h得到土黄色Co/CdS催化剂粉末。摩尔比为1%, 3%, 5%, 7%的Co负载量催化剂分别标记为Co/CdS-1, Co/CdS-3, Co/CdS-5, Co/CdS-7。

(iii) 材料表征方法。X射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO MPD, 荷兰)分析晶体物相结构。紫外-可见漫反射

光谱(UV-vis DRS, UV-2600, Shimadzu, 日本)和荧光光谱仪(PL, F-7000, 日本, 360 nm室温激发)分析材料光学性质。透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F30, 荷兰)和X射线能谱(EDS, GENESIS)分析样品微观形貌、尺寸、元素分布。X射线光电子能谱(XPS, Thermo ESCALAB 250, 美国)分析元素化学态(以C 1s峰284.8 eV为标准)。傅立叶变换红外光谱(FT-IR, Nicolet iS50, 美国)分析样品化学键组成。CO₂等温吸附曲线(麦克 ASAP 2020 V3.04 H, 美国)分析样品CO₂吸附量。

(iv) 光催化还原CO₂实验。在常温常压密闭高透光率石英玻璃反应器(体积为276 mL)中进行光催化还原CO₂实验。首先,将30 mg催化剂置于面积为6 cm²的培养皿中,加适量的水,放置在70℃真空干燥箱中烘干。在反应器底部放置1 mL水,并将盛催化剂的培养皿放置在反应器中,然后通氩气反复抽排真空,排除反应器中的残余空气,最后向反应器中注入1 mL 99.99%的CO₂。将其置于搅拌台上边搅拌边光照,以300 W氙灯为光源,模拟太阳光辐照600 mW cm⁻²,辐照窗口约5 cm²,每隔2 h从反应器中取1 mL气体进样。采用GC7900气相色谱(天美, 中国)配备火焰离子化检测器(FID)和热导检测器(TCD)对产物进行定量分析。FID检测CO和CH₄, TCD检测H₂。同位素测试实验采用与上述反应装置相同的设备,以¹³CO₂为碳源,产物采用质谱(OmniStar^{TM}, 德国)进行分析。产物CO、CH₄和H₂选择性计算公式^[25]如下,式中*s*表示选择性, *r*表示反应速率, 2和8表示转移的电子数:

$$s(\text{CO})\% = \frac{2r(\text{CO})}{2r(\text{CO}) + 8r(\text{CH}_4) + 2r(\text{H}_2)} \times 100\%, \quad (1)$$

$$s(\text{CH}_4)\% = \frac{8r(\text{CH}_4)}{2r(\text{CO}) + 8r(\text{CH}_4) + 2r(\text{H}_2)} \times 100\%, \quad (2)$$

$$s(\text{H}_2)\% = \frac{2r(\text{H}_2)}{2r(\text{CO}) + 8r(\text{CH}_4) + 2r(\text{H}_2)} \times 100\%. \quad (3)$$

(v) 光电化学测试实验。采用CHI660E工作站对电化学阻抗谱(EIS)和瞬态光电流(*I*-*t*)进行研究。实验在300 W氙灯(600 mW cm⁻²)下进行。采用传统的三电极系统,以铂丝为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,以涂有Co/CdS的ITO导电玻璃为工作电极,其有效面积为1 cm²,电解液为1.2 mol L⁻¹的Na₂SO₃溶液。Co/CdS膜的制作: 首先,超声清洗ITO玻璃,以除去表面杂质。然后,称量100 mg的Co/CdS粉末,滴加3滴*N,N*-二甲基甲酰胺溶液于研钵中研磨粉末至黏稠浆液,即完成

膜液的制备. 将膜液均匀涂在ITO玻璃上, 用刮刀刮涂厚度为50 μm 的薄膜. 室温下自然干燥1 h, 放入真空干燥箱中120°C保温3 h.

(vi) 第一性原理(DFT)计算. 本研究使用Materials Studio软件中的CASTEP软件包进行计算. 使用广义梯度近似(GGA)中Perdew-Burke-Ernzer(PBE)泛函进行计算. 收敛精度为0.02 eV $\text{\AA}^{-1}$, 优化过程中能量收敛为 1.0×10^{-5} eV atom^{-1} , 截断能设置为400 eV, k 点设置为 $2 \times 2 \times 1$, 真空层厚度设置为15 $\text{\AA}$. 所建构模型的形成能(E_f)由式(4)得到, 吸附能的计算公式定义为式(5):

$$E_f = E_{\text{Tot}} - E_{\text{CdS}} - E_{\text{Co}}, \quad (4)$$

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{surface+molecule}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{molecule}}, \quad (5)$$

其中, E_{Tot} 为Co在CdS表面最终构型的总能量, E_{CdS} 和 E_{Co} 分别是CdS和单个Co原子结构的能量; $E_{\text{surface+molecule}}$ 为 CO_2 、CO气体分子吸附在Co/CdS表面的总能量, E_{surface} 为Co/CdS表面的能量, E_{molecule} 为 CO_2 、CO气体分子的能量.

2 结果与讨论

2.1 光催化还原 CO_2 性能研究

在全光谱下对制备的CdS及不同负载量的Co/CdS进行了光催化还原 CO_2 的性能测试, 结果如图1所示. 从图1(a), (b)中看到, 光照6 h后基底CdS中CO、 CH_4 的生成速率分别为0.92和0.22 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, 当负载不同量的Co后, 产物CO、 CH_4 的产量均呈现先增加后减小的趋势, 但整体产量相对基底CdS都显著提高. 其中负载量为5%时产量最高, 光照6 h后CO、 CH_4 的生成速率分别为3.23和1.86 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, 比CdS产物CO、 CH_4 分别提升了2.5和7.5倍. 通过图1(d)产物选择性分布图可以看出, 基底CdS中CO和 CH_4 的选择性占比分别为27.9%和29.2%, 而 H_2 的选择性却高达42.9%. 当引入Co后, H_2 的选择性被大幅抑制, CH_4 的选择性得到显著提高. 其中Co/CdS-5中 CH_4 的选择性高达64.9%, H_2 的选择性低至6.7%, 说明Co的引入促进了 CO_2 选择性还原为 CH_4 . 该催化剂与以往研究中材料光还原 CO_2 性能相比, 其催化性能较好, 详见表S1. 进一步对催化剂Co/CdS-5做了 CO_2 还原的循环实验, 如图1(e)所示, 经过5个循环测试发现催化活性没有明显降低, 表明该催化剂具有良好的稳定性. 此外, 在其他条件保持不变的情况下, 用 $^{13}\text{CO}_2$ 代替 $^{12}\text{CO}_2$ 做了同位素实验, 产物结果如图1(f)

所示, 图中质荷比为17的信号对应 $^{13}\text{CH}_4$, 质荷比为29的信号对应 ^{13}CO , 说明体系产物CO、 CH_4 中碳源均来自反应物 CO_2 .

2.2 晶体结构分析

图2是CdS及不同负载量的Co/CdS样品的XRD衍射图. 图中CdS的各个衍射峰较为尖锐, 且无杂质峰, 并与标准卡片(PDF#65-3414)一一对应, 说明在水热条件下制备得到了结晶度较好的六方相CdS. 通过化学还原法制备的Co/CdS的各个衍射峰的位置相较CdS没有发生明显变化, 表明Co的引入没有改变CdS的晶体结构. 尽管Co的负载量达到了7%, 依然没有看到Co的任何衍射信号峰, 说明Co可能只是附着在CdS表面, 且Co的粒径非常小或在CdS表面高度分散.

2.3 微观结构分析

为了探究Co的引入对CdS微观结构的影响, 对CdS及活性最好的Co/CdS-5做了进一步的微观形貌结构分析, 结果如图3所示. 从图3(a)的TEM图看到CdS是球状形貌, 并由一个个粒径约40~50 nm的小球堆叠而成. 从高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图(图3(b))中可以看到清晰的晶格条纹, 其中晶格间距为3.36和3.16 $\text{\AA}$, 夹角为62°, 分别对应六方相CdS的(002)和(101)晶面. 从选区电子衍射(SAED)图(图3(c))中看到, 规整的环状衍射花样所对应的各个晶面与XRD分析结果相一致. 图3(d)~(f)分别是Co/CdS-5的TEM、HRTEM和SAED图. TEM图表明Co的引入并没有改变CdS的形貌. 图3(e)表明晶格条纹明暗清晰, 晶面间距相较CdS没有变化, 同时也没有Co的任何衍射信息. 在SAED的衍射环(图3(f))中也未发现Co的信号. Co可能是高度分散在CdS表面, 因此HRTEM中看不到Co的信号, 这与XRD分析结果一致. 进一步采用EDS分析了催化剂Co/CdS-5的元素组成及各元素分布情况, 结果如图4(b)~(d)所示. Co、S、Cd三元素都分布非常均一, 表明Co高度分散在CdS表面, 而CdS与Co之间的这种亲密接触将促进两者发生相互作用.

2.4 化学形态及结构分析

为了进一步确定催化剂CdS及Co/CdS-5的元素化学态, 进行了XPS表征分析. 图5(a)是CdS及Co/CdS-5的全谱图. 图中清晰看到Co的信号峰, 再次印证Co成功负载到CdS上, 其中C峰和O峰是由外来碳和吸附氧引起

图 1 (网络版彩色)CdS及不同负载量Co/CdS样品还原CO₂的产物产量数据图。(a) CO; (b) CH₄; (c) H₂; (d) 产物选择性; (e) Co/CdS-5的循环实验; (f) Co/CdS-5的¹³CO₂同位素实验

Figure 1 (Color online) Production of CO (a), CH₄ (b) and H₂ (c) over CdS and Co/CdS samples; (d) selectivity of CO, CH₄, H₂; (e) recycle reactions; (f) ¹³CO₂ reaction over Co/CdS-5

的。通过与CdS对比, 图5(b)中S 2p精细谱中呈现两个明显的S 2p_{3/2}和S 2p_{1/2}特征峰162.7和161.5 eV^[26]。有趣的是, 当负载Co后S 2p轨道发生0.3 eV的蓝移, 而Cd的3d轨道却没有变化(图5(c))。这说明引入的Co与CdS中的S发生了相互作用, Co将电子传输给S, 使得CdS中S元素的电子密度排布发生变化。同时Co的2p精细结构谱(图5(d))中, 除了两个卫星峰785.6和802.6 eV^[27,28], 两个主峰分别位于781.5和785.6 eV, 是由Co 2p_{3/2}和Co 2p_{1/2}轨道构成, 其结合能间距约15.8 eV, 对应Co²⁺^[29,30], 表明Co的引入可能与CdS表面不饱和S形成了Co-S键。通过

FT-IR进一步分析了CdS和Co/CdS-5的结构(图6), 3436和1627 cm⁻¹处的峰分别对应CdS上吸收的水的-OH拉伸和H-O-H振动^[31]。615 cm⁻¹处的峰对应Cd-S键^[32], 重要的是, Co/CdS-5在1018 cm⁻¹处新出现的峰对应Co-S的伸缩振动^[33]。综上, Co的引入与CdS表面不饱和S发生强相互作用, 形成了Co-S键。而这种Co-S键的存在可以使Co²⁺稳定锚定在CdS中, 使催化剂具有良好的稳定性, 这与循环实验测试结果相吻合。

为了探究Co在CdS中的存在形式, 通过DFT计算构建了Co间隙掺杂CdS模型(图7(b))和Co表面掺杂CdS模

图2 (网络版彩色)CdS及Co/CdS样品的XRD图谱
Figure 2 (Color online) XRD patterns of CdS and Co/CdS samples

型(图7(c)). 最终两者的形成能分别为-2.0和-2.3 eV, 能量值越负表示其结构越稳定, 因此Co更容易稳定在CdS表面. 同时对Co表面掺杂CdS模型进行成键分析, 发现Co与周围3个S的距离分别为2.09, 2.45和2.48 Å, 实际Co-S键长是2.34 Å^[34], 表明理论计算值与实际值相近, 因此Co更容易在CdS表面与S相互作用形成Co-S键, 与实验结果相一致. 进一步计算Co表面掺杂CdS模

型中Co与周围3个S元素的分波态密度(PDOS), 在-1和-3.2 eV处, S 3p和Co 3d轨道峰发生重叠, 表明Co 3d轨道与S 3p轨道发生了杂化, 再次证明Co与S形成了化学键(图S1). 为了进一步探究Co/CdS-5中形成的Co-S键对材料电子性质的影响, 计算了金属Co表面掺杂CdS的差分电荷密度变化, 如图7(d)所示. Co与S原子之间存在电荷转移情况, 并由Co将电子传向S, 该结果与XPS数据结果一致, 证实Co-S键可作为电荷传输通道, 促进CdS中的电子转移. DFT、XPS和FT-IR分析结果表明, Co附着在CdS表面与S结合形成Co-S键, 锚定Co²⁺稳定存在, 使催化剂具有良好的稳定性; 同时Co-S键作为电荷传输通道, 促进电子转移, 使得更多的电子参与反应, 有利于多电子产物CH₄的生成.

2.5 机理分析

为了探究Co的引入对光还原CO₂活性提升的原因, 首先研究了材料对光的吸收能力. 图8(a)是CdS及Co/CdS材料的UV-vis DRS谱图, 表明所有样品具有与纯相CdS相似的吸收边. 值得注意的是, 在590~750 nm波段出现新的拖尾峰, 且随着Co负载量的增加, 吸收峰的强度也随之增强. 但这种增长趋势并不明显, 说明材料

图3 TEM、HRTEM、SAED图谱. (a)~(c) CdS; (d)~(f) Co/CdS-5
Figure 3 TEM, HRTEM, SAED images of CdS (a)~(c) and Co/CdS-5 (d)~(f)

图4 (网络版彩色)Co/CdS-5样品的TEM图(a)和Co(b)、S(c)、Cd(d)元素分布图

Figure 4 (Color online) TEM image (a) and EDS patterns of Co/CdS-5 sample. (b) Co; (c) S; (d) Cd

对光的吸收能力并不是影响光还原 CO_2 性能的主要因素。光生电子-空穴的复合率是影响光催化活性的一个

关键因素，而PL光谱是评价材料载流子复合程度的有力手段^[35~37]。因此采用PL光谱分析了CdS及Co/CdS-5样品载流子的复合情况，由图8(b)可知，Co/CdS-5样品的荧光峰强度相较CdS明显降低，说明CdS中载流子的复合率得到明显抑制。进一步通过半导体材料在光照下的 $I-t$ 和EIS的变化，分析了CdS及Co/CdS-5中光生电子和空穴的转移能力， $I-t$ 的变化与EIS的变化成反比关系^[38,39]。图9(a)显示了Co/CdS-5催化剂的电流强度比CdS得到极大提升，经过7次循环依然非常稳定。再结合EIS图(图9(b))，Co/CdS-5的圆弧半径远小于CdS，而圆弧半径的大小对应的是阻抗值的大小；圆弧半径越小，阻抗值越小；阻抗值越小，对材料中载流子的运动阻碍越小。综上，Co的引入形成的Co-S键作为电荷传输通道，可以有效提高CdS中光生电子和空穴的分离/迁移效率，进而促进CdS光催化还原 CO_2 的性能。

反应物及中间产物与材料表面的相互作用会显著影响光还原 CO_2 的催化效率和产物的选择性。因此分别

图5 (网络版彩色)CdS及Co/CdS-5样品XPS图谱。(a)全谱图；(b) S 2p；(c) Cd 3d；(d) Co 2p

Figure 5 (Color online) XPS spectra of the CdS and Co/CdS-5 samples. (a) Full spectra; (b) S 2p; (c) Cd 3d; (d) Co 2p

图6 CdS及Co/CdS-5的FT-IR图谱
Figure 6 FT-IR spectra of CdS and Co/CdS-5

构建了CO₂、CO在CdS和Co/CdS表面的吸附构型。首先, CO₂在完美晶体CdS表面的吸附能为-0.07 eV, 在Co/CdS表面的吸附能-0.47 eV(图10(a), (b)). 吸附能值越负表明材料对CO₂的吸附作用力越强. 结合图10(c)中CO₂等温吸附数据发现, Co/CdS-5对CO₂的吸附量为85 μmol g⁻¹, 高于CdS(59 μmol g⁻¹). DFT和CO₂等温吸附数据说明, Co²⁺的引入提高了催化剂对CO₂的吸附能力, 进而有利于后续反应的进行. 进一步分析了CO气体分子在CdS和Co/CdS表面的吸附能和电子转移情况, 发现CO离CdS表面的距离为3.51 Å, 吸附能为-0.1 eV, 并从CdS表面获得0.01e电子, 如图10(d)所示. CO离Co/CdS表面的距离为2.53 Å, 吸附能为-1.71 eV, 并从Co/CdS表面获得0.24e电子, 如图10(e)所示. 综上所述, CO可更稳定地吸附在Co/CdS表面并获得更多的电子进行

图7 CdS及Co/CdS结构形成能计算模型. (a) CdS模型; (b) Co间隙掺杂CdS模型; (c) Co表面掺杂CdS模型; (d) Co/CdS差分电荷密度变化, 电子累积和损耗分别用蓝色和红色表示, 等值面设置为0.02 eV Å⁻³
Figure 7 The model structures of CdS and Co/CdS. (a) CdS structure; (b) Co gap doping CdS; (c) Co doping CdS on the surface; (d) charge density difference of Co/CdS, electrons accumulation is in blue and depletion in red, respectively. The isosurfaces are set to 0.02 eV Å⁻³

图8 CdS及不同负载量Co/CdS样品的UV-vis DRS谱图(a)和CdS及Co/CdS-5的PL谱图(b). 0代表CdS; 1, 3, 5, 7代表Co的摩尔负载量
Figure 8 UV-Vis DRS of CdS and Co/CdS samples (a) and PL spectrum of CdS and Co/CdS-5 (b). 0 stands for CdS; 1, 3, 5, 7 represent the mole load of Co

图 9 (网络版彩色)CdS及Co/CdS-5样品在 $1.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ 溶液中的 $I-t$ (a)与光场下的EIS谱图(b)
Figure 9 (Color online) $I-t$ (a) and EIS (b) of CdS and Co/CdS samples in $1.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ solution

图 10 (网络版彩色)CO₂在催化剂表面吸附能. (a) CdS, (b) Co/CdS, (c) CO₂吸附等温曲线. CO在催化剂表面吸附能: (d) CdS, (e) Co/CdS, (f) CO吸附在Co/CdS表面的分波态密度图, 0为费米能级

Figure 10 (Color online) Optimized energy structures for CO₂ adsorption on CdS (a) and Co/CdS (b). (c) CO₂ adsorption isotherms. Optimized energy structures for CO adsorption on CdS (d) and Co/CdS (e). (f) PDOS of CO adsorption on Co/CdS. 0 is the Fermi energy level

后续反应, Co的引入对CO具有更强的捕获能力. 值得注意的是, Co/CdS表面的Co与CO中的C成键, 键长为1.75 Å, 与理论Co–C键长1.68 Å非常接近. 同时, 计算了CO吸附在Co/CdS表面的PDOS(图10(f)), 结果显示在–5.5和–8.3 eV处Co 3d和C 2s轨道发生重叠, Co 3d轨道和CO中C 2s轨道发生了杂化, 表明CO是以化学吸附形式存在于Co/CdS表面, 而Co–C键的存在会促进碳氧键的进一步活化. CO也被普遍认为是后续产物CH₄的中间体, 因此以化学形式吸附的CO将进一步反应转化为更高阶的产物CH₄, 与实验结果契合.

3 结论

本研究利用CdS中的不饱和S锚定Co原子, 成功制

备了高度分散的Co/CdS催化剂. XPS和FT-IR分析表明, Co²⁺与CdS中的不饱和S相互作用形成稳定锚定Co²⁺的Co–S键, 使催化剂具有良好的稳定性. 电化学测试和DFT证实了这种Co–S键作为电荷传输通道, 促进了CdS中光生载流子的分离和迁移; Co²⁺的引入提高了催化剂对CO₂、CO的吸附能力, 并促进产物CH₄的生成. 在CO₂与H₂O的光还原反应中, 催化剂Co/CdS-5中的产物CO、CH₄的生成速率分别为3.23和1.86 μmol g^{–1} h^{–1}, 比纯相CdS的产物CO、CH₄分别提升了2.5和7.5倍, 并且产物CH₄的选择性高达64.9%. 经过5个循环测试, 催化活性依然稳定. 本研究为设计开发具有高效电子转移和均匀分散催化位点的金属催化剂提供了新思路.

参考文献

- Li J R, Ma Y, McCarthy M C, et al. Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Coord Chem Rev*, 2011, 255: 1791–1823
- Chen Z S, Zhang G X, Chen J P, et al. Rational design of novel catalysts with atomic layer deposition for the reduction of carbon dioxide. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1900889
- Qamar S, Lei F, Liang L, et al. Ultrathin TiO₂ flakes optimizing solar light driven CO₂ reduction. *Nano Energy*, 2016, 26: 692–698
- Marxer D, Furler P, Takacs M, et al. Solar thermochemical splitting of CO₂ into separate streams of CO and O₂ with high selectivity, stability, conversion, and efficiency. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 1142–1149
- Tu W, Zhou Y, Zou Z. Photocatalytic conversion of CO₂ into renewable hydrocarbon fuels: State-of-the-art accomplishment, challenges, and prospects. *Adv Mater*, 2014, 26: 4607–4626
- Jiao X, Chen Z, Li X, et al. Defect-mediated electron-hole separation in one-unit-cell ZnIn₂S₄ layers for boosted solar-driven CO₂ reduction. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 7586–7594
- Wei Y, Jiao J, Zhao Z, et al. Fabrication of inverse opal TiO₂-supported Au@CdS core-shell nanoparticles for efficient photocatalytic CO₂ conversion. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 179: 422–432
- Xiong Z, Lei Z, Kuang C C, et al. Selective photocatalytic reduction of CO₂ into CH₄ over Pt-Cu₂O/TiO₂ nanocrystals: The interaction between Pt and Cu₂O cocatalysts. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 202: 695–703
- Zhu Y, Gao C, Bai S, et al. Hydriding Pd cocatalysts: An approach to giant enhancement on photocatalytic CO₂ reduction into CH₄. *Nano Res*, 2017, 10: 3396–3406
- Zhu Z, Qin J, Jiang M, et al. Enhanced selective photocatalytic CO₂ reduction into CO over Ag/CdS nanocomposites under visible light. *Appl Surf Sci*, 2017, 391: 572–579
- Ma Z, Li P, Ye L, et al. Selectivity reversal of photocatalytic CO₂ reduction by Pt loading. *Catal Sci Technol*, 2018, 8: 5129–5132
- Ran J, Jaroniec M, Qiao S Z. Cocatalysts in semiconductor-based photocatalytic CO₂ reduction: Achievements, challenges, and opportunities. *Adv Mater*, 2018, 30: 1704649
- Qiao L, Song M, Geng A, et al. Polyoxometalate-based high-nuclear cobalt-vanadium-oxo cluster as efficient catalyst for visible light-driven CO₂ reduction. *Chin Chem Lett*, 2019, 30: 1273–1276
- Li Y, Wang W N, Zhan Z, et al. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on mesoporous silica supported Cu/TiO₂ catalysts. *Appl Catal B-Environ*, 2010, 100: 386–392
- Dao X Y, Guo J H, Wei Y P, et al. Solvent-free photoreduction of CO₂ to CO catalyzed by Fe-MOFs with superior selectivity. *Inorg Chem*, 2019, 58: 8517–8524
- Zhang R, Li P, Wang F, et al. Atomically dispersed Mo atoms on amorphous g-C₃N₄ promotes visible-light absorption and charge carriers transfer. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 250: 273–279
- Kuehnle M F, Orchard K L, Dalle K E, et al. Selective photocatalytic CO₂ reduction in water through anchoring of a molecular Ni catalyst on CdS nanocrystals. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 7217–7223

- 18 Gao S, Lin Y, Jiao X, et al. Partially oxidized atomic cobalt layers for carbon dioxide electroreduction to liquid fuel. *Nature*, 2016, 529: 68–71
- 19 Yin G, Yuan X, Du X, et al. Efficient reduction of CO₂ to CO using cobalt-cobalt oxide core-shell catalysts. *Chem Eur J*, 2018, 24: 2157–2163
- 20 Wang L, Wan J, Zhao Y, et al. Hollow multi-shelled structures of Co₃O₄ dodecahedron with unique crystal orientation for enhanced photocatalytic CO₂ reduction. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 2238–2241
- 21 Chen W, Han B, Tian C, et al. MOFs-derived ultrathin holey Co₃O₄ nanosheets for enhanced visible light CO₂ reduction. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 244: 996–1003
- 22 Zhang K, Guo L. Metal sulphide semiconductors for photocatalytic hydrogen production. *Catal Sci Technol*, 2013, 3: 1672–1690
- 23 Li H, Yan X, Lin B, et al. Controllable spatial effect acting on photo-induced CdS@CoP@SiO₂ ball-in-ball nano-photoreactor for enhancing hydrogen evolution. *Nano Energy*, 2018, 47: 481–493
- 24 Wu X, Zhang H, Dong J, et al. Surface step decoration of isolated atom as electron pumping: Atomic-level insights into visible-light hydrogen evolution. *Nano Energy*, 2018, 45: 109–117
- 25 Liu Y, Miao C, Yang P, et al. Synergetic promotional effect of oxygen vacancy-rich ultrathin TiO₂ and photochemical induced highly dispersed Pt for photoreduction of CO₂ with H₂O. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 244: 919–930
- 26 Dan M, Zhang Q, Yu S, et al. Noble-metal-free MnS/In₂S₃ composite as highly efficient visible light driven photocatalyst for H₂ production from H₂S. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 217: 530–539
- 27 Choi J Y, Lim C K, Park B, et al. Surface activation of cobalt oxide nanoparticles for photocatalytic carbon dioxide reduction to methane. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 15068–15072
- 28 Wang S, Hou Y, Wang X. Development of a stable MnCo₂O₄ cocatalyst for photocatalytic CO₂ reduction with visible light. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 4327–4335
- 29 Qiu P, Chen H, Jiang F. Cobalt modified mesoporous graphitic carbon nitride with enhanced visible-light photocatalytic activity. *RSC Adv*, 2014, 4: 39969–39977
- 30 Fu C, Li G, Luo D, et al. One-step calcination-free synthesis of multicomponent spinel assembled microspheres for high-performance anodes of Li-ion batteries: A case study of MnCo₂O₄. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 2439–2449
- 31 Fang Z, Lin X, Liu Y, et al. Fabrication of hierarchical CdS microspheres assembled by nanowires: Solid state electro-chemiluminescence in H₂O₂ solution. *J Mater Sci*, 2010, 45: 6805–6811
- 32 Sekhar H, Rao D N. Spectroscopic studies on Zn-doped CdS nanopowders prepared by simple coprecipitation method. *J Mater Sci*, 2012, 47: 1964–1971
- 33 Chakraborty I, Malik P K, Moulik S P. Preparation and characterisation of CoS₂ nanomaterial in aqueous cationic surfactant medium of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). *J Nanopart Res*, 2006, 8: 889–897
- 34 Li N, Ding Y, Wu J, et al. Efficient, full spectrum-driven H₂ evolution Z-scheme Co₂P/CdS photocatalysts with Co–S bonds. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 22297–22306
- 35 Zhou M, Wang S, Yang P, et al. Boron carbon nitride semiconductors decorated with CdS nanoparticles for photocatalytic reduction of CO₂. *ACS Catal*, 2018, 8: 4928–4936
- 36 Chen P, Liu H J, Dong F, et al. Performance and mechanism of visible-light-induced plasmonic photocatalytic purification of NO with Ag/AgX (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2016, 61: 3482–3489 [陈鹏, 刘红婧, 董帆, 等. 可见光诱导Ag/AgX等离子体光催化净化NO的性能与机理. 科学通报, 2016, 61: 3482–3489]
- 37 Huang H, Tu S, Zeng C, et al. Macroscopic polarization enhancement promoting photo- and piezoelectric-induced charge separation and molecular oxygen activation. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 11860–11864
- 38 Xie Y. Photoelectrochemical reactivity of a hybrid electrode composed of polyoxophosphotungstate encapsulated in titania nanotubes. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 1823–1831
- 39 Zhang G, Huang C, Wang X. Dispersing molecular cobalt in graphitic carbon nitride frameworks for photocatalytic water oxidation. *Small*, 2015, 11: 1215–1221

补充材料

图S1 Co/CdS分波态密度图

表S1 不同催化剂光催化还原CO₂性能比较

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “Co/CdS中Co-S键促进载流子分离增强光还原CO₂性能”

Promoting charge carriers transfer of Co-S bonds in Co/CdS for enhanced photocatalytic CO₂ reduction

Lan Guo^{1,2}, Yuehan Cao^{1,2}, Meng Dan^{1,2}, Chao Zou², Zeai Huang^{1,2} & Ying Zhou^{1,2*}¹ State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;² The Center of New Energy Materials and Technology, School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China* Corresponding author, E-mail: yzhou@swpu.edu.cn

Converting greenhouse gas of carbon dioxide (CO₂) into hydrocarbon fuels using solar energy has been generally considered to be possible to solve the ever-growing energy crisis and environmental pollution, simultaneously. As one promising method, photocatalytic CO₂ reduction into useful chemicals is receiving considerable attention around the world. However, the efficiency of photocatalytic CO₂ reduction is far beyond satisfactory due to the low catalytic performance and poor stability. In general, the whole photocatalytic CO₂ reduction process involves three steps to achieve: (1) Generation of electron-hole pairs resulting from light absorption of a semiconductor, (2) separation and transfer of photoexcited electron-hole pairs to the surface of the semiconductor, and (3) surface reactions of CO₂ with H₂O. The kinetic process of charge separation/transfer and surface reactions involved in the second and third steps are believed to be the two key steps to limit the efficiency of photocatalytic CO₂ reduction. As one of the promising photocatalysts for CO₂ reduction, cadmium sulfide (CdS) has attracted extensive attention due to its relatively suitable bandgap (2.4 eV) to utilize visible light and sufficiently negative potential of the conduction band edge to reduce CO₂ to other carbon sources. However, the photocatalytic activity of pure CdS for CO₂ reduction is very low due to the fast charge carrier recombination as well as photocorrosion during the photocatalytic process. Both disadvantages of CdS can be overcome after introducing noble metal cocatalysts onto CdS, which can not only realize the suppressing of charge carrier recombination but also afford reaction active sites for proton-reduction, and finally boost photocatalytic efficiency for CO₂ activation. Nevertheless, the scarcity and high costs of noble metals inspired the researchers to explore earth abundant metals as alternative cocatalysts. The recent investigation showed that cobalt metal (Co) has loosely bonded d-electrons as high electrical conductivity. More importantly, partial oxidation of Co to CoO_x can improve the CO₂ adsorption capacity. Because of these merits, Co is expected to be a suitable cocatalyst for photocatalytic CO₂ reduction. In this work, highly dispersed Co/CdS photocatalyst was synthesized via a two-step method. Firstly, the hexagonal phase CdS was prepared by a hydrothermal method. The Co metal was deposited on the surface of CdS using NaBH₄ as the reductant. The results of energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) suggested that highly dispersed Co²⁺ was anchored on CdS surface to form Co-S bond. Combined with the photoluminescence (PL), transient photocurrent (*I-t*) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis, the Co-S bonds acted as charge transfer channels were revealed to effectively enhance the separation and migration of photogenerated carriers from Co/CdS. Theoretical calculation using DFT demonstrated that the introducing Co onto CdS improved the adsorption ability of CO₂ and CO, and promoted the formation of CH₄, achieving 64.9% selectivity toward CH₄ evolution. As a result, the formation rates of CO (3.23 μmol g⁻¹ h⁻¹) and CH₄ (1.86 μmol g⁻¹ h⁻¹) were 2.5 and 7.5 folds higher than that of bare CdS, respectively. In addition, the photocatalytic activity remained CO (3.07 μmol g⁻¹ h⁻¹) and CH₄ (2.01 μmol g⁻¹ h⁻¹) after 5 recycle tests. Therefore, this work provides an attractive strategy for designing efficient and stable CdS photocatalyst for CO₂ reduction.

photocatalysis, CO₂ reduction, highly dispersed Co, CdS, Co-S bonddoi: [10.1360/TB-2019-0670](https://doi.org/10.1360/TB-2019-0670)