

Co²⁺掺杂Zn_{0.5}Cd_{0.5}S固溶体的制备及其光催化CO₂还原性能研究

李安^{1*}, 臧创奇², 臧琰¹

¹中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙

²桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林

Email: *183112087@csu.edu.cn

收稿日期: 2021年3月18日; 录用日期: 2021年4月12日; 发布日期: 2021年4月19日

摘要

通过水热法制备了Zn_{0.5}Cd_{0.5}S固溶体和掺杂Co²⁺分别为0.5%、1%和2% (摩尔百分比)的Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/Co掺杂型光催化剂。采用了X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见光分光光度计(UV-vis)和光致发光(PL)对材料进行了表征,并测试了可见光下光催化CO₂还原活性。结果表明:Co²⁺掺杂后的催化剂结构与形貌没有发生显著变化,但是能带结构发生了明显调整;其中Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/Co-1%催化剂在K₂SO₃/KHCO₃液相体系,可见光辐射($\lambda > 420$ nm)下CO₂还原活性明显优于初始Zn_{0.5}Cd_{0.5}S材料。为高效光催化剂的构建提供了一种简易的方法。

关键词

光催化剂, CO₂还原反应, Co²⁺掺杂, Zn_{0.5}Cd_{0.5}S固溶体, 可见光

Synthesis and Photocatalytic CO₂ Reduction Performance of Co²⁺ Doped Zn_{0.5}Cd_{0.5}S Solid Solution

An Li^{1*}, Chuangqi Zang², Yan Zang¹

¹School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha Hunan

²School of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin Guangxi

Email: *183112087@csu.edu.cn

Received: Mar. 18th, 2021; accepted: Apr. 12th, 2021; published: Apr. 19th, 2021

*通讯作者。

文章引用: 李安, 臧创奇, 臧琰. Co²⁺掺杂 Zn_{0.5}Cd_{0.5}S 固溶体的制备及其光催化 CO₂ 还原性能研究[J]. 材料科学, 2021, 11(4): 360-366. DOI: 10.12677/ms.2021.114043

Abstract

Zn_{0.5}Cd_{0.5}S solid solution and Co²⁺ doped Zn_{0.5}Cd_{0.5}S photocatalysts were successfully synthesized by hydrothermal method. The concentrations of Co²⁺ are 0.5 mol%, 1 mol% and 2 mol%, respectively. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-vis) and photoluminescence (PL) were used to characterize, and the photocatalytic CO₂ reduction performance was measured under visible light. The results showed that the structure and morphology of Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/Co did not change significantly, but the energy band structure was remarkably adjusted. Under the K₂SO₃/KHCO₃ liquid system and visible light radiation ($\lambda > 420$ nm), the Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/Co-1 sample presented better CO₂ reduction performance than the pristine Zn_{0.5}Cd_{0.5}S. It provides a simple method for the construction of high-efficiency photocatalytic systems.

Keywords

Photocatalyst, CO₂ Reduction Reaction, Co²⁺ Doping, Zn_{0.5}Cd_{0.5}S Solid Solution, Visible Light

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

通过光催化减少二氧化碳的太阳能转换是在未来能源转换组合的节能和可再生模式组件中产生碳质产品的一个备受瞩目的途径[1] [2] [3]。CO₂作为一种比较稳定的气体,通常需要在高温高压等苛刻环境下才会发生转化,光催化技术利用太阳能激发半导体材料产生电子-空穴对,在光催化剂表面诱导发生氧化还原反应,可以有效实现CO₂转化为CO和其他高附加值的碳氢化合物(如CH₄、HCOOH、CH₃OH等)[4] [5]。但是,目前光催化CO₂还原效率仍然处于较低水平,其中关键的要求是可见光响应的新型高效光催化材料的开发。

过渡金属硫化物半导体材料,如ZnS、CdS、Zn_xCd_{1-x}S、CuGaS₂等材料由于其较负的导带位置,满足CO₂还原发生的热力学条件,从而作为CO₂还原光催化剂引起了广泛的研究兴趣[6] [7] [8] [9]。为进一步优化过渡金属硫化物的光催化活性,目前研究的热点方向是通过各种方式对其进行改性,方法包括元素掺杂、表面修饰、引入空位、和其他半导体材料进行复合等等[8]-[13]。在上述的途径中,元素掺杂是一种简易却行之有效的改性方式。本文选取可见光响应的Zn_{0.5}Cd_{0.5}S固溶体材料为研究对象,对其进行Co元素掺杂,以期改善Zn_{0.5}Cd_{0.5}S固溶体的光催化CO₂活性。通过水热法制备了不同掺杂比例的Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/Co,测试了不同掺杂比例对其光催化CO₂还原活性的影响。

2. 实验

2.1. 催化剂制备

采用水热法制备Zn_{0.5}Cd_{0.5}S固溶体催化剂。首先取3.0 mmol氯化锌(ZnCl₂), 3.0 mmol四水合硝酸镉(Cd(NO₃)₂·4H₂O)置于100 mL的聚四氟乙烯反应釜内,加入40 mL去离子水搅拌溶解,随后边搅拌边滴入30 mL 0.23 mol/L的硫化钠(Na₂S)溶液,室温下磁力搅拌30 min后,转移到180℃烘箱中保温12 h,自

然冷却到室温。将收集到的黄色粉末用去离子水离心清洗 6 遍, 8000 rpm/s 离心 5 min, 随后转移到 60°C 烘箱中干燥 12 h, 研磨后即得 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 催化剂粉末, 样品标记为 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 。同理, 分别向第一步得溶液中加入摩尔百分比为 0.5%、1%、2% 的六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 即可制得不同掺杂比例的 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}$ 催化剂, 标记为 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-0.5$ 、 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-1$ 和 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-2$ 。

2.2. 材料表征与性能测试

1) 材料表征: 催化剂材料的物相由日本株式会社理学公司型号 Miniflex 600 型 X 射线衍射仪测试鉴定, 通过对 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 固溶体和 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}$ 掺杂型催化剂进行 X 射线衍射测试, 得衍射峰的出峰位置和出峰强度, 和 XRD 标准 PDF 卡片进行比对, 得到样品的物相鉴定结果。衍射仪参数设置扫描范围 $5^\circ \sim 80^\circ$, 步长 0.02° ; 形貌图片及成分鉴定信息由美国 FE-SEM Quanta 200 场发射扫描电镜采集; 采用日本岛津公司 UV-2600 紫外-可见漫反射仪测定催化剂的紫外-可见光吸收谱; 光致发光谱由日本 JASCO FP-6500 荧光光谱仪采集, 激发波长 350 nm。

2) 光催化 CO_2 还原性能测试: 使用上海博弈科学仪器公司 Online-3 光催化 CO_2 还原评价系统对催化剂材料的 CO_2 还原性能进行评价。首先将 200 mg 催化剂粉末的悬浮液中加入 0.1 M K_2SO_3 和 0.5 M KHCO_3 , 向反应器中加入新鲜去离子水, 将液体体积固定在 200 mL, 随后将反应系统抽真空后, 反复向系统中注入高纯 CO_2 (99.999%) 气体, 直至气压计最终压力接近常压(101~102 KPa)。反应器采用 300 W 氙灯(北京泊菲莱 Microsolar 300)和 420 nm 截止滤波片(L42, HOYA), 在 25°C 恒温条件下进行辐照。反应过程中的产物 CO 、 CH_4 等含碳物质使用日本岛津公司 GC-2014 (装载火焰离子化检测器, N_2 做载气)气相色谱仪收集检测, 产物 H_2 由岛津 GC-2014C (装载热导检测器, Ar 做载气)在线气相色谱仪收集检测。

3. 结果与讨论

3.1. X 射线衍射分析

图 1 为 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 固溶体、 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-0.5$ 、 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-1$ 和 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-2$ 的 XRD 衍射图谱。结果表明: $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 是六方结构 ZnS (JCPDS: PDF-75-1534)和六方结构 CdS (JCPDS: PDF-10-0454)的固溶体。与未掺杂的材料相比, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}$ 的衍射峰并没有发生明显移动, Co^{2+} 掺杂并没有影响 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 固溶体的结构, 也没观察到有 CoO 或 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的峰, 可能是由于 Co^{2+} 掺杂量较小, 在固溶体中分散均匀, 掺杂后未发生明显的结构或相改变。

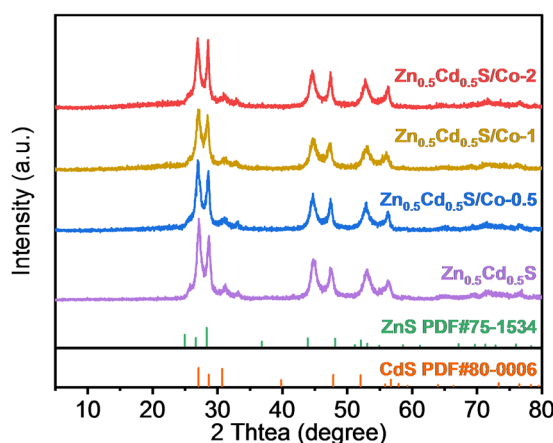


Figure 1. X-ray diffraction patterns of $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-0.5$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-1$ and $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-2$

图 1. $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-0.5$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-1$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-2$ 的 X 射线衍射图谱

3.2. 扫描电镜结果分析

图 2(a)、图 2(b)分别为 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 和 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-1$ 样品的 SEM 图,从(a)图中可以看出水热法合成的 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 为纳米级小颗粒团聚而成,伴随着少量尺寸 100 nm 左右大块状,表面较为光滑。从(b)图可以看出 Co^{2+} 掺杂后的样品基本维持原形貌,表面状态没有显著改变。图 2(c)~(f)为 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-1$ 样品的 EDS 图,可以看出,Co 元素在 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 分布均匀,与 XRD 结果相符。

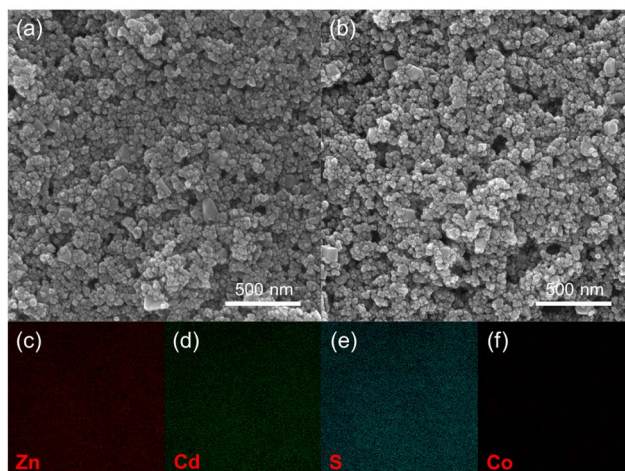


Figure 2. (a) (b) SEM images of $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ and $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-1$; (c)~(f) EDS of $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-1$

图 2. (a) (b) $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 和 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-1$ 的扫描电镜图; (c)~(f) $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-1$ 样品的 EDS 图

3.3. 紫外 - 可见光漫反射吸收谱

图 3 分别为 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 和不同 Co 掺杂比例的 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}$ 样品的 UV-vis 吸收谱图,从图中可以看出,所有样品在可见光区域都有很强的吸收,随着少量 Co^{2+} 掺入后,两个样品 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-0.5$ 和 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-1$ 的吸收波长均发生了明显红移,表明了掺杂后的样品禁带宽度有所降低,对可见光吸收加强。当 Co^{2+} 掺杂比例继续增加时,高掺杂比例样品 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-2$ 吸收边发生了蓝移,表明了其禁带宽度的增加,可见光吸收降低,另外,Co 元素掺杂之后的样品在 730 nm 处产生了一个明显的吸收峰,这是因为 Co 的掺入产生了局域表面等离子共振效应,所产生的一个共振吸收峰。

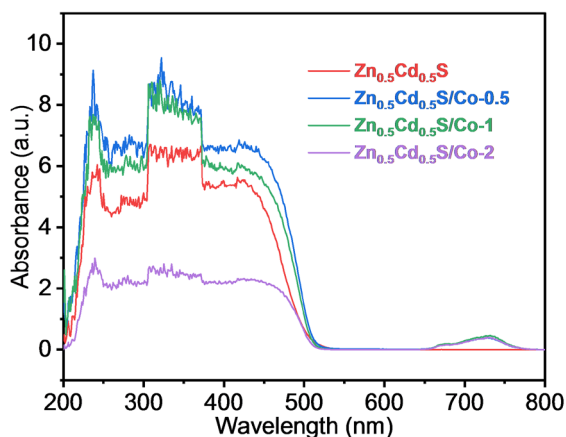


Figure 3. UV-vis diffuse reflectance spectra of $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-0.5$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-1$ and $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-2$

图 3. $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-0.5$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-1$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-2$ 的 UV-vis 漫反射吸收光谱

3.4. 光致发光谱

图 4 分别为 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 和不同 Co 掺杂比例的 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}$ 样品的光致发光谱, 激发波长为 350 nm, 可以明显看出, 在发光波长 430 nm 左右, 掺杂 Co^{2+} 样品的发光强度都低于初始的 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 样品, 并且 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co-1}$ 的强度最低, 意味着其电子空穴对复合效率的降低, 解释了在光催化性能上的差异。

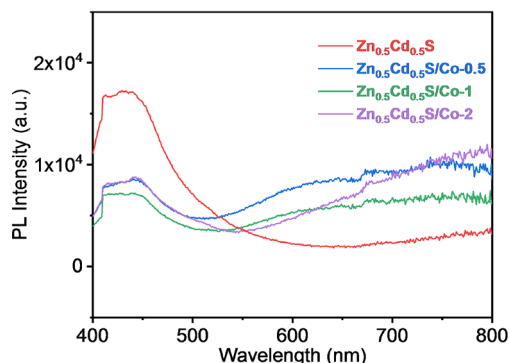


Figure 4. PL spectra of $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co-0.5}$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co-1}$ and $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co-2}$
图 4. $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co-0.5}$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co-1}$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co-2}$ 的光致发光谱

3.5. 光催化 CO_2 还原活性

从图 5(a)、图 5(b) 分别可以看出, 光催化 CO_2 还原性能测试中, 原始 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 的 CO 和 H_2 产量分别为 $3.58 \mu\text{mol}$ 和 1.68 mmol , 由于反应介质为水, 析氢反应成为主要的竞争反应[5], Co^{2+} 的掺杂都导致了 CO 和 H_2 产量的提升, 并且 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co-1}$ 产量提升最为明显, 图 5(c)、图 5(d) 分别展示了各个样品的 CO 和 H_2 的平均生成速率, 与原始样品相比, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co-1}$ 样品的 CO 和 H_2 的生成速率分别提升了 1.63 和 1.83 倍。

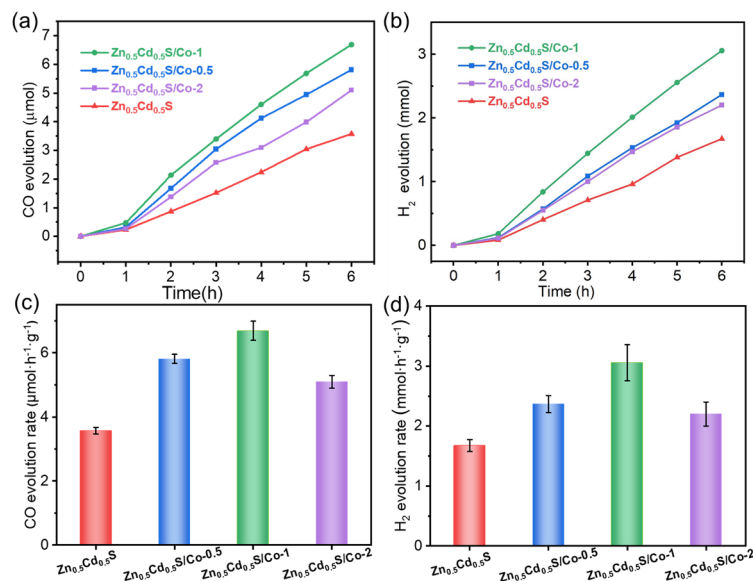


Figure 5. (a) CO evolution vs. irradiation time; (b) H_2 evolution vs. irradiation time; (c) CO evolution rate; (d) H_2 evolution rate over $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ and $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}$ samples under visible light

图 5. $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 和各个 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}$ 样品可见光照射下的(a) CO 生成量和时间关系图, (b) H_2 生成量和时间关系图, (c) CO 生成速率图, (d) H_2 生成速率图

3.6. 机理分析

结合以上结果,如图6所示,我们可以合理推断 Co^{2+} 的掺入在 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 的能级结构中引入一个新的能级,从而使得光生电子转移到 Co 上,降低了半导体的禁带宽度,从而提升了半导体的光响应能力,同时提升了电子和空穴在空间上的分离,从而降低光生电子空穴对的复合效率,进而提高了 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 的光催化 CO_2 还原活性。

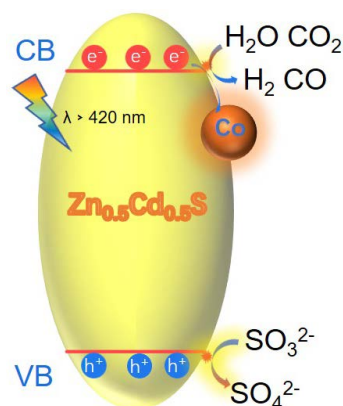


Figure 6. Schematic band diagram of $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}$
图 6. $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}$ 样品的能带示意图

4. 结论

以水热法合成了 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 固溶体和不同 Co^{2+} 掺杂比例的 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}$ 掺杂型光催化剂,通过光催化 CO_2 还原测试对其性能进行了评价,结果表明掺杂后的 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 样品较原始样品性能均有显著提升,在我们的研究范围内, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{Co}-1$ 样品性能提升最为明显,归因于 Co^{2+} 的掺入使得半导体的禁带宽度发生了显著降低,改善了其可见光吸收能力,并在空间上提高了光生电子空穴对的分离效果,降低了其复合率,从而使得其 CO_2 还原性能得到明显提升。

参考文献

- [1] Fujishima, A. and Honda, K. (1972) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, **238**, 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [2] Cortright, R.D., Davda, R.R. and Dumesic, J.A. (2002) Hydrogen from Catalytic Reforming of Biomass-Derived Hydrocarbons in Liquid Water. *Nature*, **418**, 964-967. <https://doi.org/10.1038/nature01009>
- [3] Tong, H., Ouyang, S., Bi, Y., Umezawa, N., Oshikiri, M. and Ye, J. (2012) Nano-Photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges. *Advanced Materials*, **24**, 229-251. <https://doi.org/10.1002/adma.201102752>
- [4] Fujiwara, H., Hosokawa, H., Murakoshi, K., Wada, Y. and Yanagida, S. (1998) Surface Characteristics of ZnS Nanocrystallites Relating to Their Photocatalysis for CO_2 Reduction. *Langmuir*, **21**, 5154-5159. <https://doi.org/10.1021/la9801561>
- [5] Kondratenko, E.V., Mul, G., Baltrusaitis, J., Larrazabal, O.G. and Perez-Ramirez, J. (2013) CO_2 Photo-Reduction: Insights into CO_2 Activation and Reaction on Surfaces of Photocatalysts. *Energy Environment Science*, **6**, 3112-3135. <https://doi.org/10.1039/c3ee41272e>
- [6] Pang, H., Masuda, T. and Ye, J. (2018) Semiconductor-Based Photoelectrochemical Conversion of Carbon Dioxide: Stepping towards Artificial Photosynthesis. *Chemistry Asian Journal*, **13**, 127-142. <https://doi.org/10.1002/asia.201701596>
- [7] Chang, X., Wang, T. and Gong, J. (2016) CO_2 Photo-Reduction: Insights into CO_2 Activation and Reaction on Surfaces of Photocatalysts. *Energy Environment Science*, **9**, 2177-2196. <https://doi.org/10.1039/C6EE00383D>
- [8] Qin, J., Wang, S. and Wang, X. (2017) Visible-Light Reduction CO_2 with Dodecahedral Zeolitic Imidazolate Frame-

-
- work ZIF-67 as an Efficient Co-Catalyst. *Applied Catalysis B: Environment*, **209**, 476-482.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.018>
- [9] Su, Y., Zhang, Z., Liu, H., Wang, Y. (2017) Cd_{0.2}Zn_{0.8}S@UiO-66-NH₂ Nanocomposites as Efficient and Stable Visible-Light-Driven Photocatalyst for H₂ Evolution and CO₂ Reduction. *Applied Catalysis B: Environment*, **200**, 448-457.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.032>
- [10] Xie, S., Zhang, Q., Liu, G. and Wang, Y. (2016) Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂ Using Heterogeneous Catalysts with Controlled Nanostructures. *Chemistry Communication*, **52**, 35-59.
<https://doi.org/10.1039/C5CC07613G>
- [11] Ji, Y. and Luo, Y. (2016) New Mechanism for Photocatalytic Reduction of CO₂ on the Anatase TiO₂(101) Surface: The Essential Role of Oxygen Vacancy. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 15896-15902.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b05695>
- [12] Gao, S., Gu, B., Jiao, X., Sun, Y., Zu, X., Yang, F., Zhu, W., Wang, C., Feng, Z., Ye, B. and Xie, Y. (2017) Highly Efficient and Exceptionally Durable CO₂ Photoreduction to Methanol over Freestanding Defective Single-Unit-Cell Bismuth Vanadate Layers. *Journal of the American Chemistry Society*, **139**, 3438-3445.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b11263>
- [13] 黄亚辉. CdS 复合半导体光催化剂的制备及其光解水制氢性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌大学化学系, 2008.