

铜硫比对 CuS_x 催化剂 CO_2 电催化 还原性能的影响

高宇璇¹, 郭本帅², 罗阳娜¹, 郭亚飞^{1,2*}, 赵传文¹

(1. 南京师范大学 能源与机械工程学院, 江苏 南京 210023; 2. 中石化南京化工研究院有限公司, 江苏 南京 210048)

摘要: 采用水热合成法制备了 CuS_x 催化剂, 通过改变前驱体铜硫比 [$n(\text{Cu}) : n(\text{S})$], 调控催化剂形貌和反应路径。将 CuS_x 催化剂用于温和电势下 CO_2 高效电催化还原制 CO 反应。采用 XRD、FESEM 和 XPS 对 CuS_x 催化剂进行了表征, 探究了铜硫比对 CuS_x 催化剂电催化 CO_2 还原“构效关系”的影响。结果表明, 铜硫比影响 CuS 晶体成核与生长, 进而影响 CuS_x 催化剂的形貌和 S 空位缺陷。当铜硫比在 2 : 1~1 : 4 内变化, CuS_x 催化剂的形貌由荷花状转化为花球状, S 空位含量由 20.66% 提高至 63.37%, CO_2 电催化还原活性和目标产物 CO 选择性明显提升。由铜硫比为 1 : 4 制备的 CuS_x 催化剂 (CuS-1 : 4) 在 0.1 mol/L 的 KHCO_3 电解液中, 在 -0.51 V vs. RHE (可逆氢电极) 的温和电势下, CO 选择性达 72.67%。 CuS-1 : 4 优异的 CO_2 还原性能归因于催化剂花球状形貌、高比表面积和气体扩散通道提供的饱和和活性位点促进了气体扩散, 以及 S 空位缺陷对电子传递和 *COOH 中间体在催化剂表面吸附的强化作用。

关键词: CuS 催化剂; CO_2 电催化还原; 形貌演化; 硫空位缺陷; 催化技术

中图分类号: X701; TB34 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 11-2479-07

Influence of copper-sulfur ratio on the electrochemical performance of CuS_x catalysts for CO_2 reduction

GAO Yuxuan¹, GUO Benshuai², LUO Yangna¹, GUO Yafei^{1,2*}, ZHAO Chuanwen¹

(1. School of Energy and Mechanical Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, Jiangsu, China;
2. Sinopec Nanjing Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Nanjing 210048, Jiangsu, China)

Abstract: CuS_x catalysts were prepared *via* hydrothermal synthesis, with the morphology and reaction pathway modulated by changing copper sulfur ratio of precursor [$n(\text{Cu}) : n(\text{S})$], and characterized by XRD, FESEM, and XPS. The CuS_x catalysts were then used for catalysis on the efficient electrochemical reduction of CO_2 to CO at mild potential, and the effect of copper sulfur ratio on their "structure-reactivity" relationships in CO_2 reduction was analyzed. The results indicated that copper sulfur ratio affected the nucleation and growth of CuS crystals, which in turn exerted impacts on the morphology and sulfur vacancy defects of CuS_x catalysts. As the copper sulfur ratio varied from 2 : 1 to 1 : 4, the morphology of CuS_x changed from the lotus shape to ball-flower structure, and the content of sulfur vacancies increased from 20.66% to 63.37%, which resulted in the significant enhancement of CO_2 reduction activity and CO selectivity. CuS_x catalyst (CuS-1 : 4) prepared by copper sulfur ratio of 1 : 4 showed a CO selectivity of 72.67% in 0.1 mol/L KHCO_3 electrolyte at a mild potential of -0.51 V vs. RHE (reversible hydrogen electrode). The excellent CO_2 reduction performance of CuS-1 : 4 was attributed to the fact that its spherical shape, high specific surface area and the unsaturated active sites provided by the gas diffusion channel promoted gas diffusion, as well as the enhancement of the S vacancy defects on the electron

收稿日期: 2023-12-20; 定用日期: 2024-01-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231101

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51806108, 52276120); 江苏省高等学校自然科学基金项目 (23KJB470028)

作者简介: 高宇璇 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: 2746794697@qq.com. 联系人: 郭亚飞 (1990—), 男, 副教授, E-mail: yfguo@njnu.edu.cn.

transport and *COOH intermediates adsorption on the surface of catalyst.

Key words: CuS catalysts; electrochemical reduction of CO₂; morphological change; sulfur vacancy defects; catalysis technology

以 CO₂ 为主的温室气体排放引起的全球变暖问题正威胁着人类的生存和社会的可持续发展。与此同时, 全球正面临着严峻的能源危机。利用可再生电力驱动 CO₂ 电催化还原制燃料和增值化学品是解决上述问题的有效策略^[1]。当前, CO₂ 电催化还原反应路径复杂, 产物涵盖 CO、CH₄、CH₃OH 等 C₁ 分子和 C₂₊ 碳氢化合物与醇类产品^[2]。其中, CO 作为合成气的重要成分, 在费托合成生产燃料和化学品中起重要作用。因此, CO₂ 电催化还原制 CO 具有较高的技术和经济可行性^[3-4]。

当前, Ag、Au 和 Pd 等贵金属催化剂的 CO₂ 电催化还原反应在中等过电位条件下具有优异的 CO 选择性(约 90%), 但其规模化应用受限于成本和储量^[5-6]。廉价 Cu 金属催化剂具有表面性质和电催化活性可调的特点, 可替代贵金属催化剂用于 CO₂ 电催化还原制 CO。但是, Cu 基催化剂在水系电解液中的 CO₂ 电催化还原过程面临着 CO₂ 溶解度受限、过电位高和产物选择性差等问题^[7-10]。通过催化剂设计得到高效稳定的 Cu 基催化剂有望解决上述问题。向 Cu 基催化剂中引入非金属原子可调控其 CO₂ 还原反应(CO₂RR)性能。因引入的杂原子与 Cu 物相间的相互作用可诱导缺陷结构, 为关键中间体的吸附提供丰富的活性位点。研究表明, S 原子在抑制析氢反应(HER)以及调控催化剂表面对 CO₂RR 关键中间体的吸附和解吸方面起重要作用^[11]。因此, 廉价高活性的 CuS_x 催化剂在 CO₂RR 中备受关注。

已有文献报道 CuS_x 应用于 CO₂RR 的主要产物为甲酸, 而 S 原子在提高甲酸选择性方面起重要作用。DENG 等^[12]基于电沉积法制备了 CuS_x 催化剂, 实现了 CO₂RR 选择性制甲酸(法拉第效率达 75%)。基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算结果表明, S 原子的存在削弱了关键中间产物甲酸酯吸附态(HCOO*)和羧基吸附态(*COOH)的吸附能, 因而, 基于*COOH 中间体的 CO 生成路径被抑制, 而基于 HCOO* 中间体的甲酸生成路径被促进^[12]。LIU 等^[13]研究发现, Cu 基催化剂中的修饰 S 原子在 CO₂RR 过程中处于不稳定状态, 在增强 CO 吸附、调控 CO₂RR 路径和提高甲酸选择性方面起重要作用。SHINAGAWA 等^[14]论证了 S 修饰 Cu 基催化剂在 CO₂RR 中生成甲酸的选择性与催化剂颗粒尺寸呈正相关, 而初始硫脲与硝酸铜物质的量比对催化性能的影响很小。

通过调控催化剂结构, 也可实现 CuS_x 催化剂 CO₂ 电催化还原路径和产物的定向调变。ZHAO 等^[15]在泡沫镍(NF)上原位生长 CuS 纳米片(CuS@NF), 促进了*CO 质子化, 实现了 CO₂ 高选择性地转化为 CH₄。LI 等^[16]研究发现, Cu_xS 催化剂中的 Cu 空位可改变 S 活性位点的电子结构, 抑制甲酸生成路径, 而表面减少的 Cu²⁺、Cu⁺和增加的 S²⁻削弱吸附质与金属间的相互作用, 促使表面对中间体的吸附构型由*OCHO 转变为*COOH, 有利于 CO 生成。QIN 等^[17]证实, CdS-CNTs(碳纳米管)中的 S 空位改变了催化剂表面的电子密度, 降低了*COOH 形成*CO 的能垒, 表明 S 空位的存在使 CO₂RR 生成 CO 在热力学上更有利。本课题组前期基于水热合成法构筑了富 S 空位缺陷的 CuS_x 催化剂, DFT 计算结果表明, S 空位缺陷可强化催化剂表面对*COOH 中间体的吸附, 促进 CO 的生成^[18]。以硫脲为 S 前驱体制备的 CuS-TU(TU 代表硫脲)催化剂在 -0.51 V vs. 可逆氢电极(RHE)电势下的 CO 选择性高达 72.67%。CuS_x 催化剂中 Cu、S 的相对含量会影响其电子和缺陷结构, 进而影响其 CO₂RR 路径与性能。但目前 Cu、S 相对含量对 CuS_x 催化剂的结构和 CO₂RR 性能的影响存在争议, 其具体影响机制尚不明晰。

本文拟采用水热合成法制备 CuS_x 催化剂, 通过改变前驱体铜硫比[$n(\text{Cu}) : n(\text{S})$], 调控催化剂形貌和反应路径, 并将 CuS_x 催化剂用于温和电势下 CO₂ 高效电催化还原制 CO 反应。探究 Cu、S 相对含量对 CuS_x 催化剂 CO₂RR 构效关系的影响机理, 以期高活性 Cu 基催化剂的制备及其 CO₂RR 路径的定向调控提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二水合氯化铜(CuCl₂·2H₂O)、硫脲、KHCO₃, 分析纯, 乙二醇(质量分数为 99.5%)、无水乙醇(质量分数为 99.5%), 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 全氟磺酸基聚合物(Nafion, 质量分数为 5%), 美国 DuPont 公司; 碳纸, Alfa Aesar(中国)化学有限公司。

D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD), 德国 Bruker 公司; GeminiSEM 500 型场发射扫描电子显微镜(FESEM), 德国 Carl Zeiss 公司; EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; CHI660E 型电化学工作站, 上海辰

华仪器有限公司; GC-9860-5CNJ 型气相色谱仪 (GC), 南京皓而普分析设备有限公司。

1.2 方法

1.2.1 CuS_x 催化剂的制备

称取 1.71 g (0.01 mol) 的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 60 mL 乙二醇中, 在 90 °C 下恒温水浴搅拌 30 min, 得到 CuCl_2 的乙二醇溶液; 按照铜硫比分别为 2 : 1、1 : 1、1 : 2 和 1 : 4 称取对应质量的硫脲, 溶于 50 mL 乙二醇中, 在室温下搅拌 30 min, 得到硫脲的乙二醇溶液。搅拌下, 将硫脲的乙二醇溶液逐滴加入至 CuCl_2 的乙二醇溶液中 (滴加时间 3 min), 然后在 90 °C 恒温水浴中搅拌 30 min, 得到乳白色液体混合物。将得到的液体混合物转移到 125 mL 高压反应釜中, 在 170 °C 反应 5 h, 随后经 8000 r/min 高速离心后收集固体产物, 并用去离子水和无水乙醇分别洗涤 2 次。将洗涤后的固体产物置于 50 °C 真空干燥箱中干燥 5 h, 得到 CuS_x 催化剂, 分别标记为 CuS-2 : 1 、 CuS-1 : 1 、 CuS-1 : 2 、 CuS-1 : 4 。

1.2.2 CuS_x 电极的制备

称取 0.02 g 的 CuS_x 催化剂, 与 40 μL 的 Nafion 溶液和 40 μL 去离子水混合并经超声处理 10 min 形成 CuS_x 催化剂浆液。将此浆液均匀地涂覆在 1 cm \times 1 cm 的碳纸两面, 随后在红外灯下 60 °C 干燥 1 h 制备得到 CuS_x 电极。

1.3 结构表征

XRD 表征: X 射线源 $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15406$ nm, 管电压 40 V, 管电流 80 mA, 扫描范围 $2\theta=0^\circ\sim 90^\circ$ 。FESEM 表征: 工作电压 5.00 kV。XPS 表征: X 射线源 $\text{Al K}\alpha$, 通能 50.0 eV, 能量步长 0.100 eV。

1.4 CO_2 电催化还原性能测试

采用基于 H 型电解池的三电极实验系统评价 CuS_x 催化剂的 CO_2 电催化还原制 CO 的性能。 CuS_x 电极为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极, 铂网电极为对电极。电解液为 0.1 mol/L 的 KHCO_3 溶液, 阴极室与阳极室之间用质子交换膜 (PEM) 隔开。实验开始前, 以 20 mL/min 流量向电解液中持续通入高纯 N_2 或 CO_2 气体 30 min, 使 KHCO_3 溶液达到饱和。

在 N_2 和 CO_2 饱和的 0.1 mol/L 的 KHCO_3 电解液中, 在 $-1.4\sim -0.2$ V vs. Ag/AgCl 和 $-1.4\sim -0.6$ V vs. Ag/AgCl 电势下分别开展线性伏安扫描 (LSV) 和循环伏安扫描 (CV) 测试 (扫速为 20 mV/s)。在 LSV 测试过程中, 为避免振荡, 设置 80% 的欧姆电阻对其进行 iR 补偿 (工作电极和参比电极之间欧姆压降的补偿)。根据能斯特方程 $E(\text{vs. RHE}) = E(\text{vs. Ag/AgCl}) + 0.199 + 0.059 \times \text{pH}$, 将测得的参比电极电位 $E(\text{vs. Ag/AgCl})$ 转换为可逆氢电极电位 $E(\text{vs. RHE})$ 。

在 CO_2 饱和的浓度为 0.1 mol/L 的 KHCO_3 电解

液中, 在频率范围 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^6$ Hz、幅值为 5 mV 条件下开展电化学阻抗谱 (EIS) 测试, 在 -0.8 、 -1.0 、 -1.2 和 -1.4 V vs. Ag/AgCl 条件下开展恒电位电解实验, 在稳定电解 60 min 后基于 GC 检测气相和液相产物。根据公式 (1) 和 (2) 分别计算气相和液相产物的法拉第效率 (即选择性)。

$$\text{FE}_G / \% = \frac{N \times F \times C_i \times v \times p}{j \times R \times T} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{FE}_L / \% = \frac{N \times F \times C_i \times V}{Q} \times 100 \quad (2)$$

式中: FE_G 和 FE_L 分别为气相和液相产物的法拉第效率; N 为形成不同产物转移的电子数; F 为法拉第常数, 96485 C/mol; C_i 为产物 i 的浓度, mol/L; v 为气体流速, mL/min; p 为大气压力, 1.01×10^5 Pa; j 为电流密度, mA/cm²; R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度, 273 K; V 为电解液体积, L; Q 为电荷总量, C。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 为不同 CuS_x 催化剂的 XRD 谱图

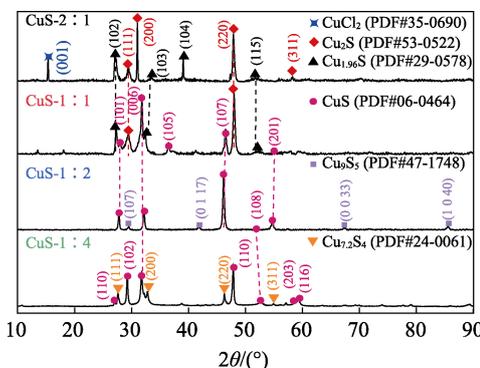


图 1 不同 CuS_x 催化剂的 XRD 谱图

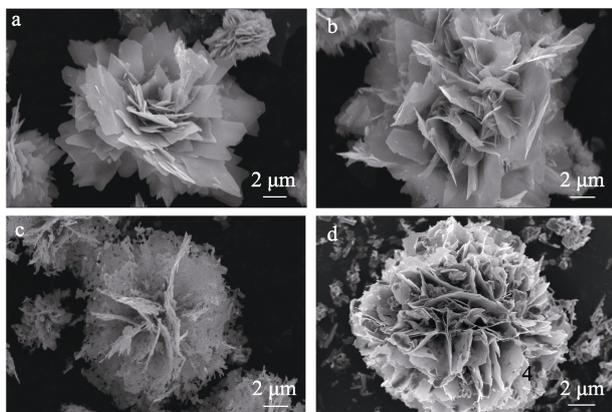
Fig. 1 XRD patterns of different CuS_x catalysts

由图 1 可见, 当 $n(\text{Cu}) : n(\text{S}) = 2 : 1$ 时, CuS-2 : 1 在 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ 内可见 Cu_2S (PDF#53-0522) 和 $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ (PDF#29-0578) 物相的特征衍射峰^[16]。 $2\theta = 31.04^\circ$ 和 47.78° 处出现窄而高的衍射峰分别对应于结晶度较好的 Cu_2S (200) 和 (220) 晶面。此外, 由于 S 前驱体含量较低, 水热合成过程中, $2\theta = 15.36^\circ$ 处特征峰对应于 CuCl_2 (PDF#35-0690) (001) 晶面, 说明催化剂中有未完全反应的 CuCl_2 残留在样品表面; 当 $n(\text{Cu}) : n(\text{S}) = 1 : 1$ 时, CuS-1 : 1 中物相主要以 CuS (PDF#06-0464) 和 $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ (PDF#29-0578) 形态存在^[18-19]。 $2\theta = 31.81^\circ$ 和 47.78° 处衍射峰分别对应于结晶度较好的 CuS 的 (006) 晶面和 Cu_2S (220) 晶

面。随着 $n(\text{Cu}) : n(\text{S})$ 在 1 : 2~1 : 4 之间变化, 部分 CuS_x 物相演化为 Cu_9S_5 (PDF#47-1748) 和 $\text{Cu}_{7.2}\text{S}_4$ (PDF#24-0061)。 CuS-1 : 2 在 $2\theta=29.20^\circ$ 特征峰对应于 CuS 的(107)晶面。基于谢乐公式计算出 CuS-2 : 1 、 CuS-1 : 1 、 CuS-1 : 2 、 CuS-1 : 4 样品中 CuS_x 的平均粒径分别为 22.62、21.56、24.12 和 41.78 nm, 可见 $n(\text{Cu}) : n(\text{S})$ 为 2 : 1~1 : 2 范围内, CuS_x 平均粒径未受影响, 而当 $n(\text{Cu}) : n(\text{S})=1 : 4$ 时, 其平均粒径显著增加。由此可见, 铜硫比影响水热合成过程中 CuS_x 的晶体成核, 并影响其物相组成与平均粒径。

2.1.2 FESEM 分析

图 2 为不同 CuS_x 催化剂的 FESEM 图。



a— CuS-2 : 1 ; b— CuS-1 : 1 ; c— CuS-1 : 2 ; d— CuS-1 : 4

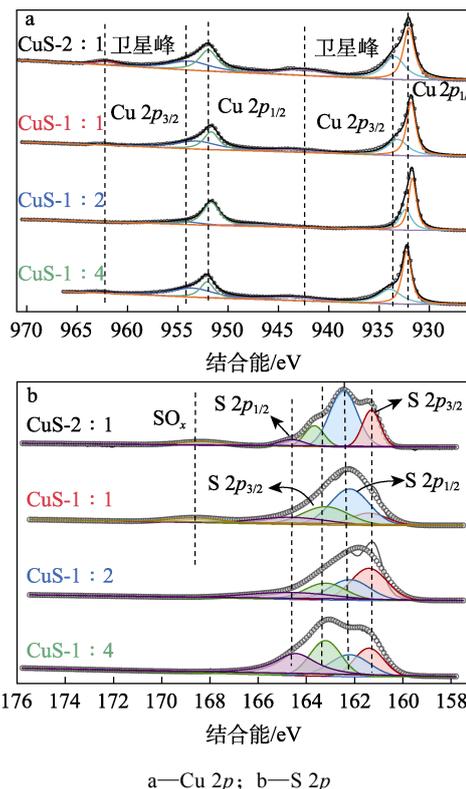
图 2 不同 CuS_x 催化剂的 FESEM 图

Fig. 2 FESEM images of different CuS_x catalysts

由图 2 可见, 随着 $n(\text{Cu}) : n(\text{S})$ 在 2 : 1~1 : 4 范围内变化, CuS_x 催化剂的形貌演化规律为: 荷花状→玫瑰花状→微球状→花球状。这是因为, CuS_x 晶体成核及生长速率与铜硫比和 S^{2-} 释放速率密切相关^[18,20]。在水热合成过程中, Cu^{2+} 易与硫脲前驱体相互作用形成配合物。在相同温度下, CuS_x 催化剂的纳米颗粒尺寸随着前驱体浓度的增加而增加^[21]。当 $n(\text{Cu}) : n(\text{S})$ 为 2 : 1 和 1 : 1 时, 液相中 S 含量较低, S^{2-} 快速释放且与 Cu^{2+} 快速不可控成核, 对应 CuS_x 晶体各向异性生长形成纳米薄片, 且纳米片聚集形成荷花状和玫瑰花状形貌。当 $n(\text{Cu}) : n(\text{S})$ 为 1 : 2 和 1 : 4 时, 液相中的 S 含量增加, 高 S^{2-} 浓度容易形成富 Cu 硫化物 (如 Cu_9S_5 、 $\text{Cu}_{7.2}\text{S}_4$), 这是由于 S^{2-} 浓度较高, Cu^{2+} 更容易部分还原为低价 $\text{Cu}^{[22]}$, 富铜硫化物和 CuS_x 晶体按有序方式迅速成核, 生长为微球形貌, 在长时间的高温反应过程中各向异性生长形成花球状形貌。

2.1.3 XPS 分析

图 3 为不同 CuS_x 催化剂的 XPS 谱图。



a— $\text{Cu } 2p$; b— $\text{S } 2p$

图 3 不同 CuS_x 催化剂的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of different CuS_x catalysts

由图 3a 可见, 不同样品的 $\text{Cu } 2p$ 谱图在结合能为 932.0 和 952.0 eV 处出现 $\text{Cu } 2p_{1/2}$ 特征峰, 而在结合能为 934.0 和 954.0 eV 处出现 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 特征峰。此外, 在结合能为 942.4 和 962.4 eV 处出现卫星峰。表明 Cu(II) 为 Cu 物相的主要价态, 而样品中仍存在少量 Cu(I) 物相。

由图 3b 可见, 不同样品的 $\text{S } 2p$ 谱图在结合能为 161.3 和 162.1 eV 处出现 $\text{S } 2p_{3/2}$ 和 $\text{S } 2p_{1/2}$ 特征峰, 对应于 Cu—S 结构, 而在结合能 163.2 和 164.3 eV 处出现 $\text{S } 2p_{3/2}$ 和 $\text{S } 2p_{1/2}$ 特征峰则对应于 Cu—S—S—Cu 结构。对于 CuS-2 : 1 和 CuS-1 : 1 , 除了具有 $\text{S } 2p_{3/2}$ 和 $\text{S } 2p_{1/2}$ 特征峰外, 在结合能 168.6 eV 处还出现 SO_x 特征峰, 表明催化剂在水热合成中 S 元素被氧化, 导致表面形成 SO_x ^[23-24]。

研究表明^[25], Cu—S—S—Cu 的二硫键结构通常对应于非化学计量比的缺陷铜硫化物, 表明样品中存在 S 空位, 而 S 空位含量为 Cu—S—S—Cu 的 $\text{S } 2p_{3/2}$ 和 $\text{S } 2p_{1/2}$ 峰的积分面积与 $\text{S } 2p$ 的 XPS 峰的总积分面积之比。不同 CuS_x 催化剂的 $\text{S } 2p$ 的结合能和 S 空位含量的计算结果如表 1 所示。

由表 1 可见, 不同 CuS_x 催化剂中, CuS-2 : 1 、 CuS-1 : 1 、 CuS-1 : 2 、 CuS-1 : 4 的 S 空位的含量分别为 20.66%、42.39%、39.95% 和 63.37%。S 空位的形成与水热合成过程中液相 S^{2-} 释放速率有关。当液相中 $n(\text{Cu}) : n(\text{S})$ 为 1 : 4 时, S^{2-} 释放速率减缓, Cu^{2+}

与 S²⁻ 可控成核生成, 形成富 S 缺陷结构。

表 1 不同 CuS_x 催化剂的 S 2p 结合能和 S 空位含量
Table 1 Binding energy and sulfur vacancy content of S 2p for different CuS_x catalysts

CuS _x 催化剂	S 2p 峰积分面积				S 空位含量/%
	Cu—S	Cu—S	Cu—S—	Cu—S—	
	S 2p _{3/2}	S 2p _{1/2}	S—Cu	S—Cu	
	161.3 eV	162.1 eV	163.2 eV	164.3 eV	
CuS-2 : 1	9166.62	21548.17	5611.57	2386.06	20.66
CuS-1 : 1	11498.81	36482.08	22074.67	13224.57	42.39
CuS-1 : 2	51690.81	36854.84	30966.45	27936.93	39.95
CuS-1 : 4	12649.42	24259.09	42983.96	20865.10	63.37

2.2 CuS_x 催化剂 CO₂ 电催化还原性能分析

2.2.1 LSV 和 CV 曲线分析

图 4 为不同 CuS_x 催化剂的 LSV 和 CV 曲线。

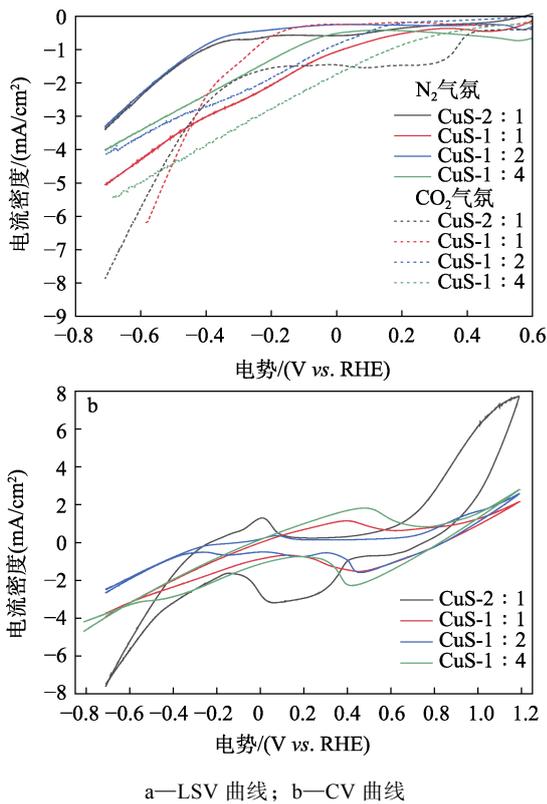


图 4 不同 CuS_x 催化剂的 CO₂ 电化学还原性能

Fig. 4 Electrochemical reduction performance of CO₂ by different CuS_x catalysts

由图 4a 可见, 不同 CuS_x 催化剂在 CO₂ 气氛下的 LSV 曲线的电流密度相较于 N₂ 气氛下更偏负, 表明 CO₂RR 活性明显高于 HER 反应。CuS-2 : 1 的 LSV 曲线呈现 2 个还原台阶, 在 0.3~0.6 V vs. RHE 区间的台阶对应于 Cu₂S 物相的结构重组, 而其 CO₂RR 相对滞后。随着 n(Cu) : n(S) 在 2 : 1~1 : 4 区间变化, CuS_x 催化剂 CO₂RR 的起始

电势分别为 -0.32、-0.28、0.13 和 0.22 V vs. RHE, 表明铜硫比增加有利于提升 CO₂RR 催化活性。

由图 4b 可见, 不同 CuS_x 催化剂的 CV 曲线可见单个还原峰, 对应于 CO₂RR, 表明 HER 被抑制。此外, CuS-1 : 2 和 CuS-1 : 4 样品对应 CO₂RR 电势区间相对较正, 表明其还原活性较佳。

2.2.2 EIS 曲线分析

图 5 为不同 CuS_x 催化剂的 EIS 图。

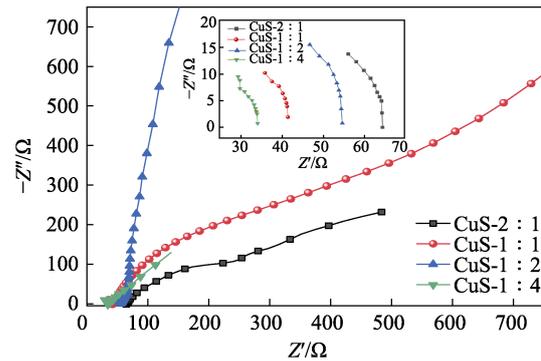


图 5 不同 CuS_x 催化剂的 EIS 图

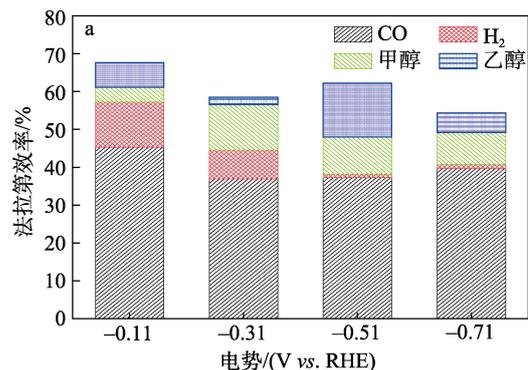
Fig. 5 EIS curves of different CuS_x catalysts

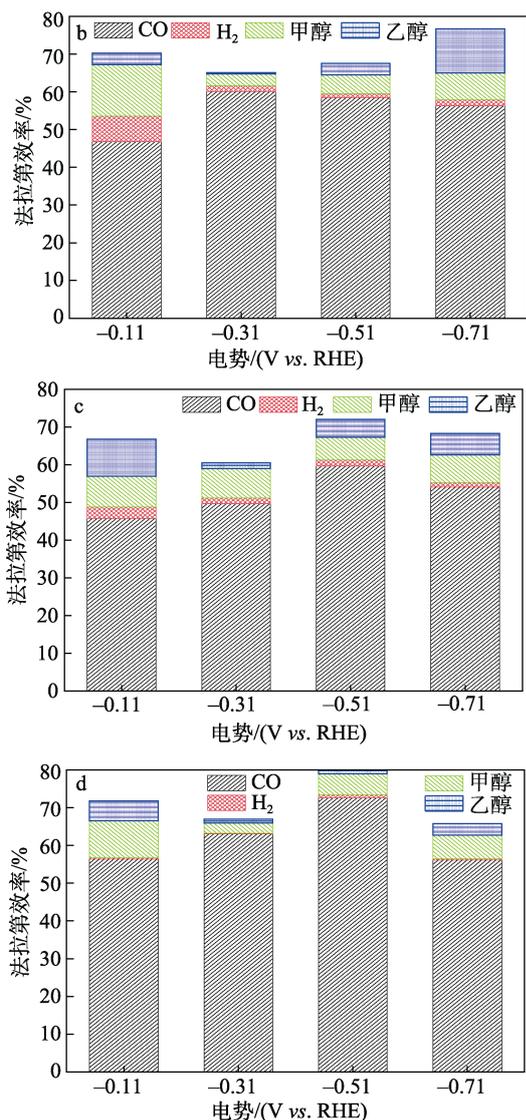
由图 5 可见, 不同 CuS_x 催化剂的 Nyquist 图由 3 部分构成: 高频区的半圆 (电子传递过程)、过渡区的圆弧和低频区的直线 (传质过程)。由此可见, CuS_x 催化剂的 CO₂RR 过程由电子传递和传质共同控制。CuS-1 : 1 和 CuS-1 : 4 的 Nyquist 图在高频区的电子传递动力学控制区间的半圆半径较小, 表明其电子传递阻力相对较小^[26]。由此可见, 低铜硫比诱导产生的高 S 空位缺陷有利于促进电子传递, 提升 CuS_x 催化剂的 CO₂RR 动力学。

2.2.3 CO₂ 电催化还原产物选择性结果

图 6 为不同 CuS_x 催化剂在 -0.11~ -0.71 V vs. RHE 电势区间电解 90 min CO₂ 电催化还原产物选择性结果。

由图 6 可见, 随着 n(Cu) : n(S) 在 2 : 1~1 : 4 范围内变化, CuS_x 催化剂 CO₂ 电催化还原过程中 H₂ 选择性呈现降低的趋势。





a—CuS-2 : 1; b—CuS-1 : 1; c—CuS-1 : 2; d—CuS-1 : 4
 图 6 不同 CuS_x 催化剂 CO₂ 还原产物选择性
 Fig. 6 Products selectivity of different CuS catalysts in electrochemical reduction of CO₂

CuS-1 : 4 样品在各电势下 H₂ 法拉第效率均低于 1%，表明 S 空位的存在有利于抑制 HER 反应。虽然 HER 反应被有效抑制，但质子与 *CO、*CHO 和 *C₂HO₂ 中间体相互作用形成甲醇和乙醇。不同 CuS_x 催化剂在给定电势区间内醇类产物（甲醇、乙醇）选择性为 5%~25%。随着 n(Cu) : n(S) 在 2 : 1~1 : 4 范围内变化，样品的 CO 选择性由 37.22%~45.31% 显著增加至 56.12%~72.67%。其中，CuS-1 : 4 样品在 -0.51 V vs. RHE 电势下的 CO 选择性最高可达 72.67%。CuS-1 : 4 样品优异的 CO₂ 还原活性和 CO 选择性可能与其特殊的表面形貌相关，如 2.1 节所述，在水热合成过程中，液相中的铜硫比影响 CuS_x 晶体成核与生长速率，致使 CuS_x 催化剂形成富 S 缺陷结构的花球状形貌，有利于拓展催化剂比表面积和孔隙空间，为 CO₂ 和中间产物的吸/脱附提供

更多的不饱和活性位点，并促进 CO₂ 和气体产物扩散，进而有利于提升 CO₂ 还原性能。另一方面，CuS-1 : 4 样品优异的 CO₂ 电催化还原性能还得益于其丰富的 S 空位缺陷。S 空位缺陷可改变催化剂表面电子结构，降低电荷传递阻力和关键中间体 *COOH 向 *CO 转化的能垒，有效促进 CO₂RR 生成 CO^[17]。DONG 等^[27]通过 Ag⁺掺杂有效提高了 CdS 纳米棒催化剂的载流子密度，并诱导产生 S 空位缺陷增强 CO₂ 结合能，促进 CO₂ 活化还原为 CO。本团队前期研究也证实了 S 空位缺陷可强化 *COOH 中间体在催化剂表面的吸附，进而有效提升 CO 选择性^[18]。

为了进一步探究 CuS_x 催化剂的长期工作稳定性，将制备的 CuS-1 : 4 催化剂样在 -0.51 V vs. RHE 电势下进行恒电位电解 300 min。CO 选择性和 CO 局部电流密度的变化如图 7 所示。

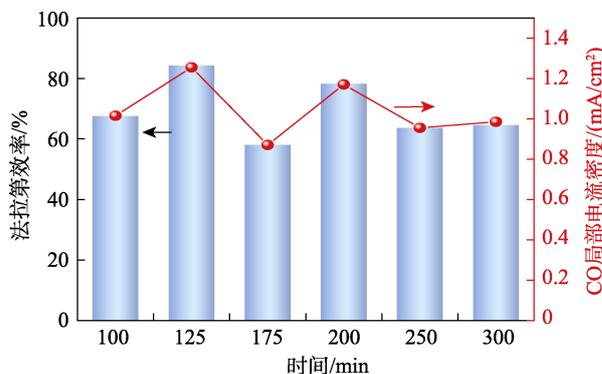


图 7 CuS-1 : 4 催化剂的稳定性
 Fig. 7 Stability of CuS-1 : 4 catalyst

由图 7 可见，CuS-1 : 4 的 CO 选择性先从 67.49% 上升到 84.21%，然后下降，最后稳定在 64.53%。相应地，其 CO 局部电流密度先增大后略有减小，最终在 300 min 后保持在 0.98 mA/cm²。这表明，CuS-1 : 4 表现出良好的电催化稳定性和较高的 CO 选择性。这是因为，在电化学长期稳定性测试中，S 空位含量随着电解时间的延长而增加，可以提高 CO 的选择性^[17]。所以在电解的初始阶段，CuS-1 : 4 催化剂原位生成 S 空位使 CO 选择性和催化活性提高，同时 S 空位含量的增加也有利于保持电催化还原性能稳定。

将 CuS-1 : 4 样品的 CO₂ 电催化还原制 CO 性能与文献报道的催化剂进行对比，结果见表 2。

由表 2 可见，贵金属 Au 和 Ag 在适中的电势 (-0.67 和 -0.60 V vs. RHE) 条件下表现出优异的 CO₂RR 性能，其 CO 选择性 ≥ 90%^[31-32]。金属氧化物 ZnO 在结构重组过程中拓展了比表面积并产生大量活性 Zn 位点，其在 -0.75 V vs. RHE 电势下的 CO 选择性达 90.00%^[30]。

表 2 不同催化剂 CO₂ 电催化还原制 CO 性能对比
Table 2 Performance comparison of different catalysts for electrochemical reduction of CO₂ to CO

催化剂	电势/(V vs. RHE)	CO 选择性/%	参考文献
SNC@Cu _x S	-0.84	51.60	[16]
CdS-CNTs	-1.20	92.00	[17]
Ag-CdS _{1-x}	-1.10	87.10	[27]
Ag-Cu	-1.00	64.60	[28]
Pd-Cu	-0.89	86.00	[29]
ZnO	-0.75	90.00	[30]
Au	-0.67	90.00	[31]
Ag	-0.60	92.00	[32]
CuS-1 : 4	-0.51	72.67	本文

注: SNC@Cu_xS 为 S、C、N 共掺杂的 Cu_xS。

含 Cu 缺陷位的 SNC@Cu_xS 催化剂在 -0.84 V vs. RHE 电势下表现出适中的 CO₂RR 性能, 其 CO 选择性为 51.60%^[16]。贵金属掺杂的双金属催化剂 Ag-Cu 和 Pd-Cu 在 -1.00 和 -0.89 V vs. RHE 电势下的 CO 选择性分别为 64.60% 和 86.00%^[28-29]。富含 S 空位缺陷的 CdS-CNTs 和 Ag-CdS_{1-x} 催化剂的 CO 选择性分别可达 92.00% 和 87.10%, 但其 CO₂RR 电势高达 -1.20 和 -1.10 V vs. RHE^[17,27]。相比而言, 本文制备的 CuS-1 : 4 催化剂在 -0.51 V vs. RHE 较温和的电势下 CO 选择性达 72.67%, 高于 SNC@Cu_xS 和 Ag-Cu 催化剂, 表明其具有较佳的 CO₂ 电催化还原性能。

3 结论

采用水热合成法制备 CuS_x 催化剂, 通过改变前驱体铜硫比, 调控了催化剂形貌和反应路径, 在温和电势下实现了 CO₂ 高效电催化还原制 CO。

(1) 随着 $n(\text{Cu}) : n(\text{S})$ 在 2 : 1~1 : 4 范围内变化, 水热合成过程中 S²⁻ 释放速率减缓, Cu²⁺ 与 S²⁻ 成核和 CuS 晶体生长由不可控各向异性转为可控有序方式, 催化剂形貌由荷花状演化为花球状, 并诱导产生大量 S 空位缺陷。

(2) 随着 $n(\text{Cu}) : n(\text{S})$ 在 2 : 1~1 : 4 范围内变化, CuS_x 催化剂 CO₂ 电催化还原活性增强, HER 反应被抑制, CO 选择性呈现增加的趋势。CuS-1 : 4 在 -0.51 V vs. RHE 温和电势下的 CO 选择性最高达 72.67%。

(3) CuS-1 : 4 的花球形貌可拓展催化剂比表面积, 提供不饱和活性位点, 并促进气体扩散, 提升 CO₂ 还原性能。富 S 空位缺陷有利于促进电子传递, 强化 *COOH 中间体在催化剂表面的吸附, 提升 CO₂RR 动力学和 CO 选择性。CuS-1 : 4 在 CO₂RR 制 CO 方面具有潜在的应用价值。

参考文献:

[1] WOLDU A R, HUANG Z L, ZHAO P X, *et al.* Electrochemical CO₂

- reduction (CO₂RR) to multi-carbon products over copper-based catalysts[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 454: 214340.
- [2] NITOPSI S, BERTHEUSSEN E, SCOTT S B, *et al.* Progress and perspectives of electrochemical CO₂ reduction on copper in aqueous electrolyte[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(12): 7610-7672.
- [3] JIN S, HAO Z M, ZHANG K, *et al.* Advances and challenges for the electrochemical reduction of CO₂ to CO: From fundamentals to industrialization[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 133(38): 20795-20816.
- [4] MAHYOUB S A, QARAAH F A, CHEN C Z, *et al.* An overview on the recent developments of Ag-based electrodes in the electrochemical reduction of CO₂ to CO[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(1): 50-67.
- [5] SUN D L, XU X M, QIN Y L, *et al.* Rational design of Ag-based catalysts for the electrochemical CO₂ reduction to CO: A review[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(1): 39-58.
- [6] ZHENG T T, JIANG K, WANG H T. Recent advances in electrochemical CO₂-to-CO conversion on heterogeneous catalysts [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(48): 1802066.
- [7] POPOVIC S, SMILJANIC M, JOVANOVIC P, *et al.* Stability and degradation mechanisms of copper-based catalysts for electrochemical CO₂ reduction[J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 132(35): 14844-14854.
- [8] ZHANG Q (张芹), LIANG Y P (梁燕萍). Photocatalytic reduction of CO₂ on Cu₂O/polyaniline/stainless steel composite film[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(11): 1239-1243.
- [9] XIE H, WANG T Y, LIANG J S, *et al.* Cu-based nanocatalysts for electrochemical reduction of CO₂[J]. *Nano Today*, 2018, 21: 41-54.
- [10] MENG Y C (孟怡辰), KUANG S Y (况思宇), LIU H (刘海), *et al.* Recent advances in electrochemical CO₂ reduction using copper-based catalysts[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报)*, 2020, 37(5): 2006034.
- [11] CHEN Y K, CHEN K J, FU J W, *et al.* Recent advances in the utilization of copper sulfide compounds for electrochemical CO₂ reduction[J]. *Nano Materials Science*, 2020, 2(3): 235-247.
- [12] DENG Y L, HUANG Y, REN D, *et al.* On the role of sulfur for the selective electrochemical reduction of CO₂ to formate on CuS_x catalysts[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(34): 28572-28581.
- [13] LIU D Y, LIU Y, LI M T. Understanding how atomic sulfur controls the selectivity of the electroreduction of CO₂ to formic acid on metallic Cu surfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(11): 6145-6153.
- [14] SHINAGAWA T, LARRAZABAL G O, MARTIN A J, *et al.* Sulfur-modified copper catalysts for the electrochemical reduction of carbon dioxide to formate[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(2): 837-844.
- [15] ZHAO Z, PENG X, LIU X, *et al.* Efficient and stable electroreduction of CO₂ to CH₄ on CuS nanosheet arrays[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(38): 20239-20243.
- [16] LI S M, DUAN H, YU J, *et al.* Cu vacancy induced product switching from formate to CO for CO₂ reduction on copper sulfide [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(15): 9074-9082.
- [17] QIN B H, LI Y H, WANG H J, *et al.* Efficient electrochemical reduction of CO₂ into CO promoted by sulfur vacancies[J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 43-51.
- [18] GAO Y X, GUO Y F, ZOU Y K, *et al.* Hydrothermal synthesis of CuS catalysts for electrochemical CO₂ reduction: Unraveling the effect of the sulfur precursor[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(3): 1340-1354.
- [19] TANVEER M, CAO C B, ASLAM I, *et al.* Synthesis of CuS flowers exhibiting versatile photo-catalyst response[J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(2): 1459-1468.
- [20] MOUSAVI-KAMAZANI M, SALAVATI-NIASARI M, EMADI H. Synthesis and characterization of CuInS₂ nanostructure by ultrasonic-assisted method and different precursors[J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(12): 3983-3990.