

Cu 掺杂 SnS₂ 纳米花高效电化学还原 CO₂ 合成甲酸盐的研究

丁笑含¹, 赵林飞^{1*}, 袁章福¹, 田越¹, 徐秉声²

(1. 北京科技大学钢铁共性技术协同创新中心, 北京 100083;

2. 中国标准化研究院资源环境研究分院, 北京 100191)

摘要: 为了提高 Sn 基材料表面 CO₂ 电化学还原为甲酸盐的法拉第效率, 利用一步溶剂热法合成了具有丰富硫空位的 Cu 掺杂 SnS₂ 纳米花 (Cu-SnS_{2-x}) 催化剂, 在较宽的电位窗口实现了 CO₂ 电化学还原制备甲酸盐。结果表明, 通过调控催化剂制备过程中 Cu 和 Sn 的摩尔比, 在 -1.1 V vs. RHE 电位条件下得到了 72.64% 的 FE_{formate} , 电流密度 J_{formate} 达到 -14.38 mA/cm²。二维纳米片阵列增加了催化活性位点, Cu 掺杂所产生的硫空位能够协同提高催化活性、促进电子转移, 从而提高甲酸盐的选择性。

关键词: CO₂ 还原; 电化学; 掺杂; 溶剂热; 甲酸

中图分类号: O643.36; X757

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)01-0220-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.01.038

Research on Cu-doped SnS₂ nanoflowers for efficient electrochemical reduction of CO₂ to synthesize formate

DING Xiao-han¹, ZHAO Lin-fei^{1*}, YUAN Zhang-fu¹, TIAN Yue¹, XU Bing-sheng²

(1. Collaborative Innovation Center of Steel Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Resource and Environmental Branch, China National Institute of Standardization, Beijing 100191, China)

Abstract: To enhance the Faraday efficiency of the surface of Sn-based materials for electrochemical reduction of CO₂ to formate, Cu-doped SnS₂ nanoflower (Cu-SnS_{2-x}) catalysts enriched with sulfur vacancies are synthesized via a one-step solvothermal method. The prepared catalysts facilitate the electrochemical reduction of CO₂ to formate over a broad potential window. By adjusting the molar ratio of Cu to Sn during the catalyst preparation process, a formate Faraday efficiency of 72.64% is achieved at a potential of -1.1 V vs. RHE, with a formate current density reaching -14.38 mA·cm⁻². Two-dimensional nanosheet array increases the active sites of the catalysts, and the sulfur vacancies induced by Cu doping synergistically enhances catalytic activity and facilitates electron transfer, thereby improving the selectivity of formate.

Key words: carbon dioxide reduction; electrochemistry; dopant; solvothermal; formic acid

钢铁工业是国民经济的重要支柱性产业, 为我国经济发展提供了巨大动力。然而作为典型的高耗能、高排放行业, 钢铁工业也是减碳压力最大的行业之一, 面临着碳达峰、碳中和的新挑战^[1-3]。目前, 钢铁工业较为主流的减碳手段包括氧气高炉、氢能冶炼和碳捕获、利用与封存技术 (Carbon Capture, Utilization and Storage, CCUS) 等, 还有其他减碳手段如增加废钢比、采取短流程炼钢、增加余热余能回收、降低铁钢比、提高球团比、确定 CO₂ 排放量和低碳技术评价体系等, 但仍有许多技术问题尚未解决^[2,4-5,7]。电化学 CO₂ 还原反应 (CO₂RR) 作为一种 CCUS 技术, 具有转化效率高、反应在常温常压下进行、可有效利用可再生能源和剩余电能等优点, 有

望实现规模化部署, 以钢铁-化工耦合联产的方式变革现有冶金工艺^[6,8-9]。然而, 由于 CO₂ 分子中的 C=O 键合化学稳定, 活化和电催化需要较高的能量势垒。同时, CO₂RR 过程中伴随着析氢反应 (HER), 在大多数催化剂上二者反应电位重叠, 降低了产物选择性和能量效率^[8-11]。开发高选择性、高活性、高过电位的电催化剂是解决这些问题的关键。

近年来, 锡基催化剂因其价格低、丰富、无毒和环境友好、适合大规模应用的优点, 受到越来越多的关注^[10,19-20]。研究发现锡基材料在催化 CO₂RR 生成甲酸盐方面很有前景^[11-12]。原始 Sn 在 CO₂RR 过程中主要生成 HCOOH/HCOO⁻, 这是由于其与

收稿日期: 2024-03-08; 修回日期: 2024-11-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51974022); 国家重点研发计划 (2023YFF0614302)

作者简介: 丁笑含 (1998-), 女, 硕士生, 研究方向为 CO₂ 电催化, hapd2021@163.com; 赵林飞 (1994-), 男, 博士生, 研究方向为 CO₂ 电催化, 通讯联系人, zhaolinfai2021@163.com。

* CO₂的结合较弱,并且在随后的还原过程中优先形成* HCOO中间体。目前主要问题在于选择性不高和耐久性不足的窄电位窗口^[10,21]。二维(2D)纳米材料由于其横向尺寸、厚度以及较大的比表面积,是催化剂十分合适的结构平台^[13-14]。作为二维材料硫化物,SnS₂具有高比表面积和优异的电化学性质,在许多电解质中应用并已被广泛研究^[15-16]。通过理论和实验研究发现,硫作为表面改性剂可以降低催化CO₂RR合成甲酸盐的金属活性中心的自由能^[17,20]。在基体金属中加入第二金属形成金属合金,可以诱导电荷转移,从而调节基体金属的d带中心,有效改善反应的活性和选择性^[18,22]。

笔者结合空位工程和杂原子掺杂,通过调整Cu掺杂含量来调节SnS₂的表面结构,使得自发产生富集的S空位。所开发的具有丰富硫空位的Cu掺杂的SnS₂(Cu-SnS_{2-x})同时具有丰富的活性位点和Cu与硫空位之间的协同作用的特征,从而提升CO₂至甲酸盐的转化效率。CuSnS-3表现出显著增强的CO₂RR活性,在高过电位(-1.1 V vs. RHE)下甲酸盐生成的法拉第效率约为72.64%,电流密度达到-14.38 mA/cm²,控制Cu掺杂量进一步调节了电子分布。

1 实验材料和方法

1.1 材料

五水四氯化锡(SnCl₄·5H₂O, ≥99.9%)、五水氯化铜(CuCl₂·2H₂O, ≥99.9%)、硫代乙酰胺、碳酸氢钾(KHCO₃, ≥99.5%)、乙醇(CH₃CH₂OH, ≥99.8%)、Nafion溶液(5%),阿拉丁试剂公司生产;碳纸,TGP-H-060型,日本东丽公司生产,使用前在丙酮、乙醇和去离子水中超声清洗30 min。所有化学品均从商业供应商处获得,未经进一步纯化。在催化剂的制备和性能测试整个过程中都使用了去离子水。

1.2 合成Cu-SnS_{2-x}纳米花

将适量CuCl₂·2H₂O和SnCl₄·5H₂O(Cn和Sn摩尔比分别为1:1、1:2、1:5和1:11,总摩尔量保持在0.9 mmol)及1.8 mmol硫代乙酰胺依次加入25 mL乙醇中,剧烈搅拌30 min形成均匀溶液。然后,将溶液转移到50 mL内衬特氟龙不锈钢高压反应釜中,适当密封放入烘箱在160℃下保持12 h。待其自然冷却至室温,以转速4 500 r/min离心5 min得到催化剂粉末,用乙醇和去离子水洗涤3次,并在80℃下真空干燥过夜。将得到的催化剂根

据Cn和Sn摩尔比(1:1、1:2、1:5、1:11)的不同分别命名为CuSnS-1、CuSnS-2、CuSnS-3、CuSnS-4。

1.3 合成原始SnS₂纳米花

在不添加CuCl₂·5H₂O的情况下,采用与Cu-SnS_{2-x}相同的合成步骤制备了原始SnS₂纳米花。

1.4 催化剂的表征

利用X射线衍射仪(XRD,理学Miniflex 600,Cu Kα辐照,λ=1.514 84 Å)对催化剂的晶相结构进行表征,2θ为10~80°,扫描速率为10°/min。利用场发射电子显微镜(ZEISS Gemini 500,德国)观察和测量催化剂的形态并进行EDX元素分析。利用具有单色Al-Kα X射线源(hν=1 486.6 eV)的Thermo Scientific K-Alpha X射线光电子能谱仪(XPS)对催化剂进行表征。所有结合能均由284.8 eV处的C 1s峰值校准。

1.5 电极的制备

将10 mg催化剂粉末、5 mg导电炭黑和50 μL 5% Nafion溶液分别加入450 μL异丙醇中,超声分散90 min,形成均匀稳定的催化剂ink。分2次各取25 μL ink滴涂在有效尺寸为1 cm×1 cm的碳纸上,催化剂负载量为1.0 mg/cm²,在室温下空气中干燥过夜后进行电化学测试。

1.6 CO₂电化学测试

电催化CO₂RR测量在CO₂饱和0.1 mol/L KHCO₃电解质(pH=6.8)及Nafion 117膜分离的三电极H型电解池中进行。分别以Ag/AgCl和Pt箔为参比电极和对电极。工作电极和参比电极放置在阴极室中,对电极放置在阳极室中。在电化学工作站(CHI760E,上海辰华仪器有限公司生产)上测量电流电位。所有电位均相对Ag/AgCl参比电极进行测量,并使用 $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.197 + 0.0591 \times \text{pH}$ 和*iR*补偿转换为RHE参考标度。将高纯CO₂以20 mL/min流速通入阴极室30 min,直至达到饱和CO₂,确保电解前电解液完全除去氧气。以20 mV/s的扫描速率测量线性扫描伏安(LSV)曲线。在每个电位处进行计时电流法连续测量1 h以收集产物。用二甲基亚砜(DMSO)作内标,利用核磁共振波谱仪(NMR,Bruker AVANCE III 400 MHz,德国)分析液体产物。

2 结果与分析

2.1 CuSnS-3物相分析

CuSnS-3的SEM图及EDX元素分布图如图1所示。

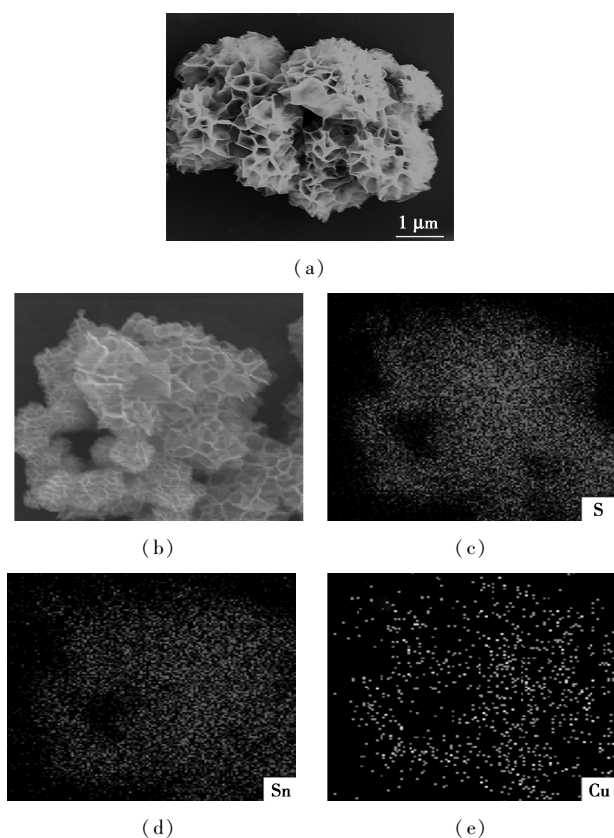


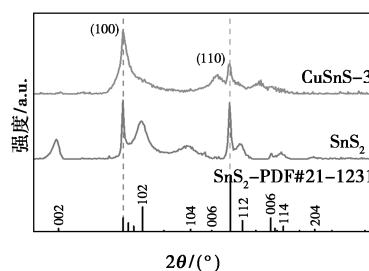
图 1 CuSnS-3 粉末扫描电镜 (SEM) 图及 EDX 元素分布图

从图 1(a) 中可以看出,扫描电子显微镜 (SEM) 图像显示反应生成了由二维 (2D) 纳米片组装而成的纳米花结构,尺寸分布在 1~5 μm 之间,多数为 2 μm。从图 1(b)~图 1(e) 中可以看出,Cu 元素均匀分散在 SnS₂ 纳米花的表面。

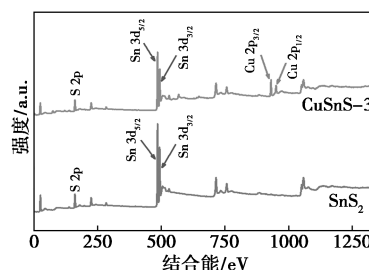
溶剂热法制备了不同比例 Cu 掺杂的 SnS₂ 催化剂。CuSnS-3 粉末 XRD 图谱及 XPS 谱图如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出,样品 CuSnS-3 的峰值与 SnS₂ (100)、(110) 晶面相对应并且强度发生变化,说明通过 12 h 溶剂热反应,Cu 元素成功掺杂在 SnS₂ 纳米花结构内并改变其结晶度。

X 射线光电子能谱 (XPS) 用于评估材料的化学状态。从图 2(b)~图 2(e) 中可以看出,对比原始 SnS₂ 与掺杂后 CuSnS-3,CuSnS-3 总谱中出现了新峰,且 Cu 2p 能谱中出现的双峰 [930.7 eV (Cu 2p_{3/2}) 和 952 eV (Cu 2p_{1/2})] 证实 Cu 元素成功引入 SnS₂ 中并以 Cu⁺ 形式存在。此外,在 946 eV 处观察到弱峰,为 Cu⁺ 的卫星峰。而 Sn 3d 能谱中 484.85 eV (Sn 3d_{5/2}) 和 493.3 eV (Sn 3d_{3/2}) 及 S 2p 能谱中 159.8 eV (S 2p_{3/2}) 和 160.85 eV (S 2p_{1/2}) 与原始 SnS₂ 相比均发生了不同程度的负偏移,表明掺

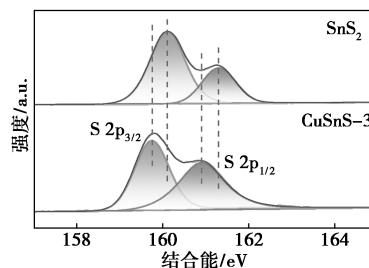
杂使 Cu_xSn_{2-x}S 中出现价态降低,电子增多,进一步证实了 Cu 元素和 S 空位的存在。



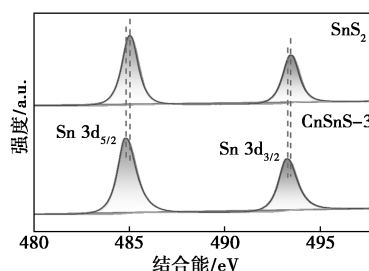
(a) CuSnS-3 粉末 XRD 图谱



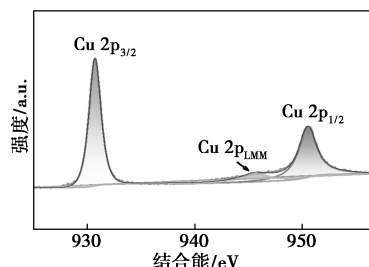
(b) CuSnS-3 粉末 XPS 总谱



(c) CuSnS-3 粉末 S 2p 能谱



(d) CuSnS-3 粉末 Sn 3d 能谱



(e) CuSnS-3 粉末 Cu 2p 能谱

图 2 CuSnS-3 粉末 XRD 图谱及 XPS 谱图

2.2 不同掺杂比 Cu_xSn_{2-x}S 电极的电化学测试

在市售的密封双室 H 电池中评估了不同掺杂比的 Cu_xSn_{2-x}S 电极的 CO₂RR 性能,通过核磁共振

(¹HNMR)对CO₂RR过程中的所有液体产物进行定量分析。不同掺杂比Cu_xSnS_{2-x}电极的电化学测试结果如图3、表1所示。结果表明,在CO₂饱和的0.1 mol/L KHCO₃电解质中,甲酸盐是唯一的液体产物。从表1中可以看出,随着过电位的增大,Cu_xSnS_{2-x}电极的甲酸盐选择性显著增强。特别在低过电位(-0.7 V vs.RHE)下,仅有CuSnS-3反应得到微量甲酸盐,法拉第效率(FE_{formate})低至9.36%;而在高过电位(-1.1 V vs.RHE)下最高可获得72.64% FE_{formate} ,提升将近6.8倍。Cu含量的降低同样影响Cu_xSnS_{2-x}电极的甲酸盐选择性,并呈现火山型趋势,在高过电位下,CuSnS-3电极选择性明显

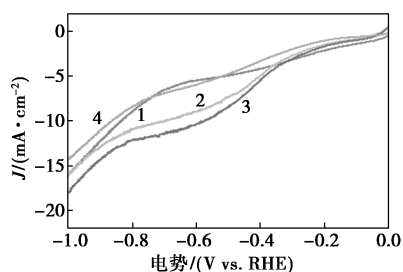
优于其他含量催化剂。

CuSnS-3电极同样在CO₂RR活性上表现出最佳的性能。在饱和CO₂电解质中以20 mV/s扫速测试了不同掺杂比Cu_xSnS_{2-x}电极的线性伏安(LSV)曲线。从图3(a)、图3(b)中可以看出不同掺杂比的Cu_xSnS_{2-x}电极在-0.7~-1.2 V vs.RHE宽电位窗口内的电流密度 J 和部分电流密度 J_{formate} 。显然CuSnS-3电极在相同电位下观察到更大的电流密度,在-1.1 V vs.RHE下 J_{formate} 最高可达-14.38 mA/cm²,有效还原CO₂获得甲酸盐,改善催化活性。

在恒电位-1.1 V vs.RHE下连续4 h测量,每间隔1 h更换饱和电解液,结果如图3(c)所示。从图3(c)中可以看出,CuSnS-3电极仅在前2 h具有稳定的电流密度约-13 mA/cm², FE_{formate} 在45%上下波动。2.5 h后出现异常,电流密度迅速下降, FE_{formate} 不降反增。或许可通过溶剂热后低温退火增强其稳定性,这有待实验进一步验证。

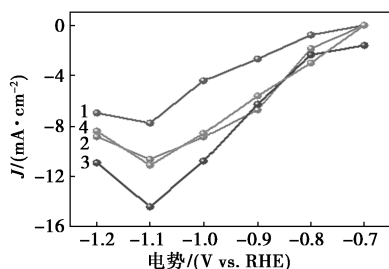
2.3 Cu掺杂对Cu_xSnS_{2-x}电极增强CO₂RR性能的机理分析

为了探究Cu掺杂对Cu_xSnS_{2-x}电极增强CO₂RR性能的潜在机制,采用电化学双电层电容法测量了电化学活性表面积(ECSA),结果如图4(a)所示。从图4(a)中可以看出,CuSnS-3电极的双电层电容(Cdl)值为11.43 mF/cm²,大于CuSnS-1(9.43 mF/cm²)、CuSnS-2(6.74 mF/cm²)和CuSnS-4(6.71 mF/cm²),表明CuSnS-3电极具有相对大量的活性位点,一定量Cu掺杂与S空位协同作用促进CO₂快速转化为甲酸盐。模拟的等效电路图和电化学阻抗谱(EIS)测试结果如图4(b)、图4(c)所示,其中 R_{Ω} 、 R_{ct} 、 Z_w 和 C_{dl} 分别表示欧姆电阻、电荷转移电阻、传质阻抗和双电层电容。与其他Cu含量电极相比,CuSnS-3电极显示出更小的电荷转移电阻,表明反应速率更快。这是因为控制Cu含量可以增强Cu掺杂和S空位的协同作用,降低还



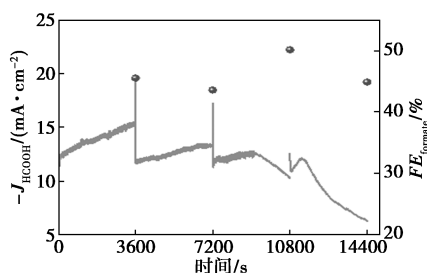
1—CSS/CP-1;2—CSS/CP-2;3—CSS/CP-3;4—CSS/CP-4

(a)线性伏安(LSV)曲线



1—CSS/CP-1;2—CSS/CP-2;3—CSS/CP-3;4—CSS/CP-4

(b)部分电流密度(J_{formate})

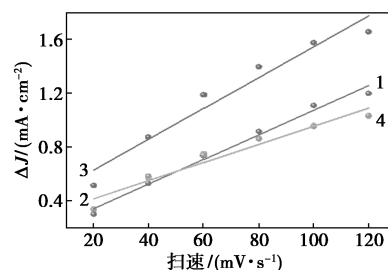


(c)CuSnS-3电极稳定性

图3 不同掺杂比Cu_xSnS_{2-x}电极的电化学测试结果

表1 甲酸盐法拉第效率 %

样品	电势/V					
	-0.7	-0.8	-0.9	-1.0	-1.1	-1.2
CSS/CP-1	0	6.44	13.20	20.28	40.85	42.74
CSS/CP-2	0	10.44	38.88	44.14	53.49	49.64
CSS/CP-3	9.36	14.30	28.01	50.55	72.64	65.13
CSS/CP-4	0	16.20	29.78	48.70	52.93	46.29



1—CSS/CP-1;2—CSS/CP-2;3—CSS/CP-3;4—CSS/CP-4

(a)电化学活性表面积(ECSA)测量

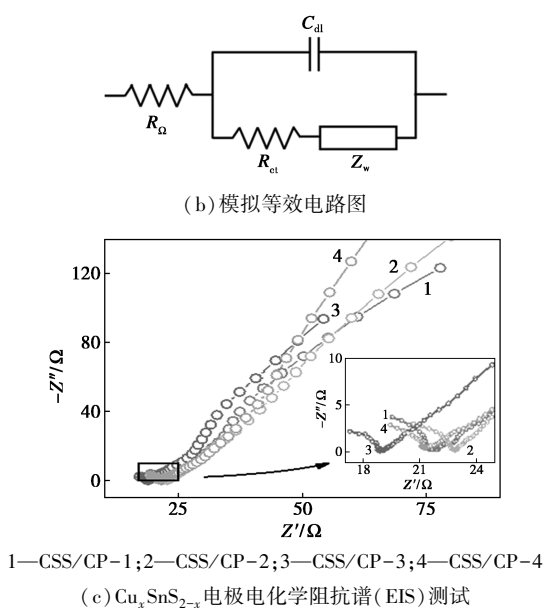


图 4 $\text{Cu}_x\text{SnS}_{2-x}$ 电极的 EIS 谱图、
电活性表面积 (ECSA) 和模拟等效电路图

原反应过电位,特别是在高电位下,实现了更高的 CO_2RR 产物选择性和部分电流密度。

3 结论

采用简单的一步溶剂热法合成了具有丰富硫空位的 Cu 掺杂 SnS_2 纳米花 (Cu-SnS_{2-x}), 在较宽的电位窗口实现了 CO_2 电还原制备甲酸盐。Cu:Sn 掺杂比为 1:5 时, Cu-SnS_{2-x} 催化剂具有更为优异的电化学性能, 在高过电位 (-1.1 V vs. RHE) 下最高可获得 72.64% 法拉第效率, 部分电流密度达到 -14.38 mA/cm^2 。控制 Cu 含量在一定值, 促进 Cu 掺杂和 S 空位的协同作用, 加强 CO_2RR 在催化剂表面发生的电子转移, 特别是在高过电位下, 可改善生成甲酸盐的选择性和活性。

参考文献

[1] Yu X, Tan C. China's pathway to carbon neutrality for the iron and steel industry [J]. *Global Environmental Change: Human and Policy Dimensions*, 2022, 76: 102574.

[2] Zhang J, Shen J, Xu L, et al. The CO_2 emission reduction path towards carbon neutrality in the Chinese steel industry: A review [J]. *Environmental Impact Assessment Review*, 2023, 99: 107017.

[3] 姚同路, 吴伟, 杨勇, 等. “双碳”目标下中国钢铁工业的低碳发展分析 [J]. *钢铁研究学报*, 2022, 34(6): 505-513.

[4] 佟帅, 艾立群, 洪陆阔, 等. 30·60 目标下中国氢冶金发展现状及应用前景 [J]. *材料导报*, 2023, 37(23): 117-124.

[5] 刘清梅, 张福明. 钢铁工业减碳与 CO_2 资源化利用技术的研究进展 [J]. *钢铁*, 2024, 59(2): 13-24.

[6] Tang J, Daiyan R, Ghasemian M B, et al. Advantages of eutectic alloys for creating catalysts in the realm of nanotechnology-enabled

metallurgy [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 4645.

[7] 车梓畅, 孙竞超, 那洪明, 等. 钢铁工业 CCS 技术发展概况及展望 [C] // 中国金属学会能源与热工分会. 第十一届全国能源与热工学术年会论文集, 2021: 5. DOI: 10.26914/c.cnkihy.2021.011721.

[8] Overa S, Ko B H, Zhao Y, et al. Electrochemical approaches for CO_2 conversion to chemicals: A journey toward practical applications [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2022, 55(5): 638-648.

[9] Han G H, Bang J, Park G, et al. Recent advances in electrochemical, photochemical, and photoelectrochemical reduction of CO_2 to C_{2+} products [J]. *Small*, 2023, 19(16): 2370105.

[10] Ren T, Miao Z, Ren L, et al. Nanostructure engineering of Sn-based catalysts for efficient electrochemical CO_2 reduction [J]. *Small*, 2023, 19(2): 2205168.

[11] An X, Li S, Hao X, et al. Common strategies for improving the performances of tin and bismuth-based catalysts in the electrocatalytic reduction of CO_2 to formic acid/formate [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 143: 110952.

[12] Ye K, Cao A, Shao J, et al. Synergy effects on Sn-Cu alloy catalyst for efficient CO_2 electroreduction to formate with high mass activity [J]. *Science Bulletin*, 2020, 65(9): 711-719.

[13] Li F, Tang Q. A di-boron pair doped MoS_2 ($\text{B}_2@ \text{MoS}_2$) single-layer shows superior catalytic performance for electrochemical nitrogen activation and reduction [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(40): 18769-18778.

[14] Lin G, Ju Q, Guo X, et al. Intrinsic electron localization of metastable MoS_2 boosts electrocatalytic nitrogen reduction to ammonia [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(32): 2007509.

[15] Chu K, Wang J, Liu Y P, et al. Mo-doped SnS_2 with rich S-vacancies for highly efficient electrocatalytic N_2 reduction: The critical role of Mo-Sn-Sn trimer [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(15): 7117-7124.

[16] Meng, Wang L, Cao S, et al. Doping-induced amorphization, vacancy, and gradient energy band in SnS_2 nanosheet arrays for improved photoelectrochemical water splitting [J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 58(20): 6761-6765.

[17] Wang J, Lin S, Tian N, et al. Nanostructured metal sulfides: Classification, modification strategy, and solar-driven CO_2 reduction application [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31: 2008008.

[18] Wang J, Zhou J, Hu X, et al. Heterostructured intermetallic CuSn catalysts: High performance towards the electrochemical reduction of CO_2 to formate [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 27514-27521.

[19] Chen G, Ye D, Chen R, et al. Enhanced efficiency for carbon dioxide electroreduction to formate by electrodeposition Sn on Cu nanowires [J]. *Journal of CO_2 Utilization*, 2021, 44(1): 101409.

[20] Wang X, Li F, Yin W, et al. Atomically dispersed Sn modified with trace sulfur species derived from organosulfide complex for electroreduction of CO_2 [J]. *Applied Catalysis, B: Environmental: An International Journal Devoted to Catalytic Science and Its Applications*, 2022, 304: 120936.

[21] Wang Q, Wu Y, Zhu C, et al. Sn nanoparticles deposited onto a gas diffusion layer via impregnation-electroreduction for enhanced CO_2 electroreduction to formate [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 369(1): 137662.

[22] Yan S, Peng C, Yang C, et al. Electron localization and lattice strain induced by surface lithium doping enable ampere-level electrosynthesis of formate from CO_2 [J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 60(49): 25741-25745. ■