

单原子层 FeS 半导体纳米片及其光催化还原二氧化碳应用*

赵赫, 曾令辉, 许小亮[†]

中国科学技术大学, 物理学院量子耦合重点实验室, 合肥 230026

收稿日期: 2020-09-23; 接收日期: 2020-09-25

【摘要】 采用简单的溶剂热法制备了厚度约为 1.16 nm 单层超薄 FeS 纳米片, 其具有涵盖从近紫外至近红外的太阳光谱波段的优异光学吸收性能和干净均一的表面, 显微图像显示其具有超薄的片状结构, 晶面结构清晰, 物相测定证实合成的超薄 FeS 纳米片为单硫铁矿相, 物性测定及理论计算显示超薄 FeS 纳米片具有半导体的电子能带结构, 电子迁移率高, 全光谱光催化 CO₂ 还原到 CO 的产率约为 260 μmol · g⁻¹ · h⁻¹, 且具有很好的光催化稳定性, 该研究为地球储量丰富的铁基材料应用于能源转化领域提供了可行的方向.

关键词: FeS 纳米片, 溶剂热, 光催化, CO₂ 还原

PACS: 28.52.Fa, 77.55.hf, 84.60.Jt, 87.85.Qr

DOI: 10.13380/j.ltpl.2020.03.006

Simple Synthesis of Monoatomic Layer FeS Semiconductor nanosheets and its Application in Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide

ZHAO He, ZENG Linghui, XU Xiaoliang

Key Laboratory of Quantum Coupling of School of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026

Received date: 2020-09-23; accepted date: 2020-09-25

【Abstract】 A simple solvothermal method was used to prepare a single-layer ultra-thin FeS nanosheet with a thickness of about 1.16 nm. It has a clean and uniform surface and excellent optical absorption performance covering the solar spectrum from near ultraviolet to near infrared. The microscopic image shows that it has ultra-thin sheet structure as well as a clear crystal plane structure. Phase measurement confirmed that the synthesized ultra-thin FeS nanosheets are troilite structure. Then physical property measurement and theoretical calculations show that ultra-thin FeS nanosheets have a semiconductor electronic band structure, whose electrons have high mobility. The yield of photocatalytic reduction of CO₂ is about 260 μmol · g⁻¹ · h⁻¹, and it has good photocatalytic stability. This research provides a feasible direction for the application of the earth's abundant iron-based materials in the field of energy conversion.

Keywords: FeS nanosheets, solvothermal, photocatalysis, CO₂ reduction

PACS: 28.52.Fa, 77.55.hf, 84.60.Jt, 87.85.Qr

DOI: 10.13380/j.ltpl.2020.03.006

Reference method: ZHAO He, ZENG Linghui, XU Xiaoliang, *Low. Temp. Phys. Lett.* **41**, 0152 (2020)

* 国家自然科学基金(批准号: 51672003, 51872279)资助的课题.

[†] xlxu@ustc.edu.cn

1 引言

纳米材料是在原子或分子尺度上设计、研发和制造的材料,展现出奇特的电学或力学性质.不同于传统块状材料,新型二维结构材料,如石墨烯等,由于其高的热导率、电导率、材料强度,在能源转化和生物医药等方面均展现出广阔的应用前景.在二维纳米材料的广泛应用中,人工光合作用受到了前所未有的关注.随着国民经济和社会发展的不断加速,二氧化碳排放量的激增已经成为一个严重的社会问题^[1-2].然而在造成温室效应、极端天气等的同时,二氧化碳也是新型能源的潜在来源.受植物光合作用的启发,二氧化碳在光和催化剂作用下与还原剂反应可以生成甲烷、一氧化碳等一系列碳氢化合物,从而能够成为高效、安全、清洁的下一代能源.而新型纳米功能材料为二氧化碳的光催化^[3]及电催化^[4]还原反应提供了新的可能性.近年来,科学界报道了诸多低维材料应用于光催化还原 CO₂ 反应^[5-8],涌现出一大批新颖的光催化剂.然而,目前的光催化体系依然无法达到较高的光催化效率和光催化稳定性,严重限制了光催化 CO₂ 还原技术的广泛应用.因此,探索廉价、高效、实用的光催化剂具有重大的社会意义和工业价值.

有鉴于此,储量丰富的铁基材料由于其独特的电子能带结构和多种可变的配位构型,被认为是一种极具潜力的高效光催化剂.特别地,对于超薄的二维 FeS 半导体纳米片,其超高的比表面积和丰富的表面活性位点为高效光催化反应提供了先决条件.到目前为止,二维 FeS 材料通常被报道用于增强锂离子电池存储性能^[9-11]和光催化产氢反应^[12-13].但是,超薄二维 FeS 半导体用于光催化还原 CO₂ 却鲜有报道.于此,本文提出了一种工艺简单的超薄二维 FeS 纳米片的合成方法,并将其用于光催化 CO₂ 还原反应,获得了较高的 CO 和 CH₄ 产量;同时,其光催化性能在连续 60 小时的测试中未见明显衰减,证实其优异的光催化稳定性.

2 实验方法

2.1 材料与试剂

Fe(acac)₃ (Aldrich, 98%), 油胺 (Aldrich, 70%), 正十二烷基硫醇 (Aldrich, 98%), 己烷 (分析纯); 去离子水 (电阻率 18.25 MΩ·cm) 由去离子水

机制得.

2.2 合成方法

FeS 纳米片采用三颈烧瓶溶剂热合成方法. 0.2 mmol (70 mg) Fe(acac)₃ 在磁力搅拌下溶解到 10 ml 油胺中, 然后通入氩气进行净化. 30 分钟后, 将溶液加热到 120℃ 完全溶解 Fe(acac)₃, 反应物形成类似于红酒样的透明溶液. 在 120℃ 时向其中注入 1 ml 的正十二烷基硫醇形成浅黄色的透明溶液, 维持 120℃ 环境继续搅拌 30 分钟, 最后进一步加热到 220℃, 溶液变成不透明黑色, 220℃ 环境下保持 20 分钟后自然冷却到室温. 将所得产物滴入己烷中进行离心收集沉淀于真空干燥炉中干燥.

2.3 样品表征

采用场发射透射电子显微镜 (FETEM, JEM-2100F) 表征样品表面形貌; 原子力显微镜 (AFM, Dimension Icon) 表征样品厚度; X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB 250) 表征样品元素组成; X 射线衍射仪 (XRD, PHILIPS Corp., X'Pert PRO) 表征样品的晶体结构; 拉曼谱仪 (Raman, HORIBA Jobin Yvon LabRam HR) 表征样品的拉曼特征; 紫外-可见-近红外分光光度计 (UVNS, SOLID3700) 表征样品的光学性能; 半导体特性测试仪 (Semiconductor characterization system, KEITHLEY 4200-SCS) 表征样品的变温电导; Labsolar-6A 高气密性自动在线光催化分析系统表征样品的光催化还原 CO₂ 效率.

3 结果与讨论

如图 1 所示, (a) 为 FeS 纳米片的透射电子显微图, (b) 为高分辨电子显微图, (c) 为原子力显微图. 从透射电子显微图清晰的图像可以看出合成的 FeS 纳米片具有超薄的构型; 原子力显微镜证实 FeS 纳米片厚度非常均匀, 约为 1.16 nm, 与理论的 FeS 单晶胞厚度一致; 高分辨电子显微图显示 (210) 方向上晶格宽度为 0.192 nm, (006) 方向上晶格宽度为 0.193 nm, 二面角为 90°, 样品晶体结构清晰. (d~f) 为 FeS 样品的角分辨暗场 TEM 图像及其相应的元素映射图, 图像显示样品中的 Fe 元素和 S 元素分布均匀. 综上, 溶剂热方法合成的 FeS 是单层结构的超薄纳米片.

为进一步确定 FeS 的相结构, 我们对样品进行了相应的物相表征得到图 2, (a) 图的 XRD 显示样

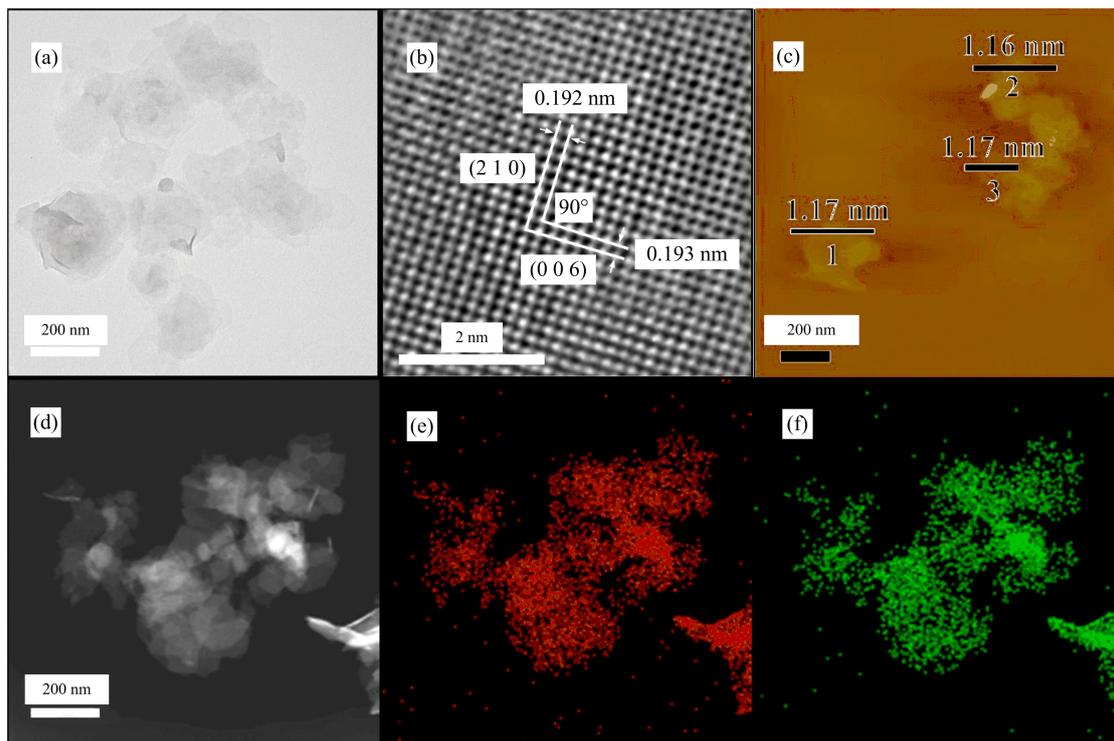


图 1 单原子层 FeS 超薄纳米片的(a) TEM 图像,(b) HRTEM 图像,(c) 原子力显微图像,(d~f)角分辨暗场 TEM 图像及相应的元素映射(其中红色代表 Fe 元素,绿色代表 S 元素)表征

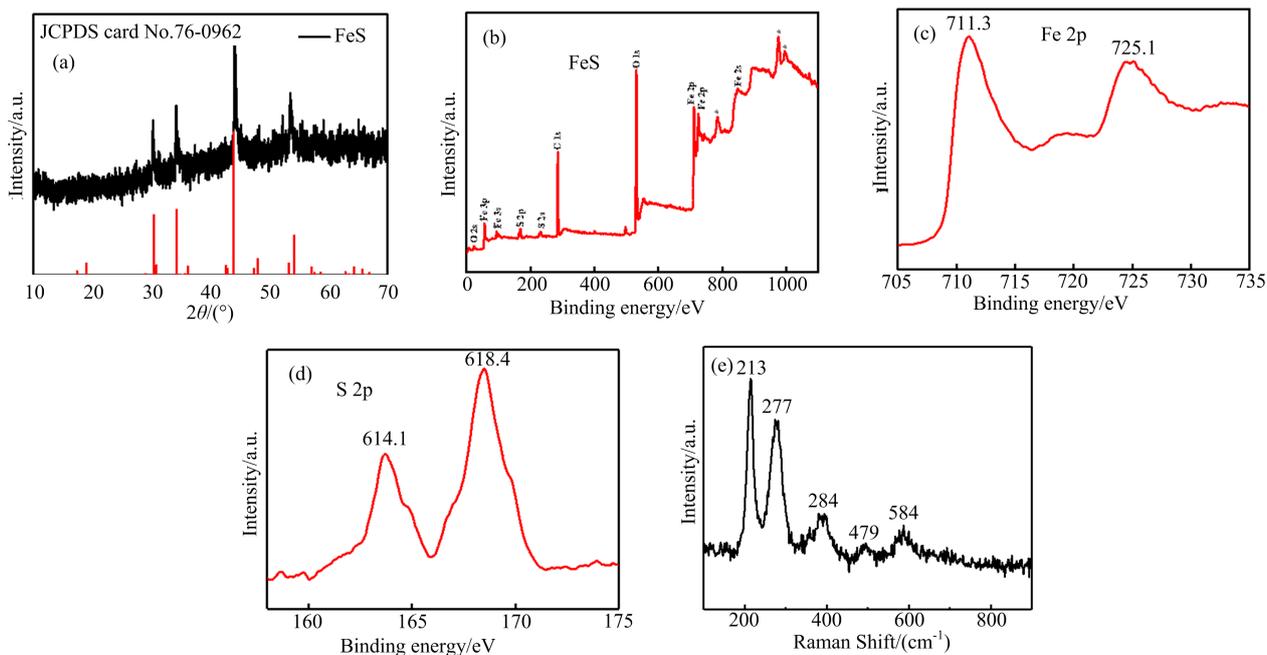


图 2 单原子层 FeS 超薄纳米片物相的(a) XRD 谱图,(b~d) XPS 谱图,及(e)拉曼位移表征

品很好的匹配了单硫铁矿相(JCPDS, No. 76-0962)。X 射线光电子能谱用于分析表面化学组成和 FeS 超薄纳米片的价带电子能级,(b-d)图的 XPS 显示了 Fe²⁺ 和 S²⁻[14] 的存在,图(c)在 711.3 eV 和

725.1 eV 处的峰可被识别为 Fe²⁺,图(d)相应地,614.1 eV 和 618.4 eV 可识别为 S 2P_{3/2} 和 S 2P_{1/2},结果很好地显示了样品的 FeS 相。(e)图 Raman 谱特征峰位于 213 cm⁻¹ 和 277 cm⁻¹,213 cm⁻¹ 激发

遵循 B_{1g} 选择规则, 被识别为铁原子沿 c 轴的异相振动, 277 cm^{-1} 处振动模式, 被识别为硫原子沿 c

轴的同相振动^[13], 随后的三个峰, 也被识别为 FeS 的特征峰^[15].

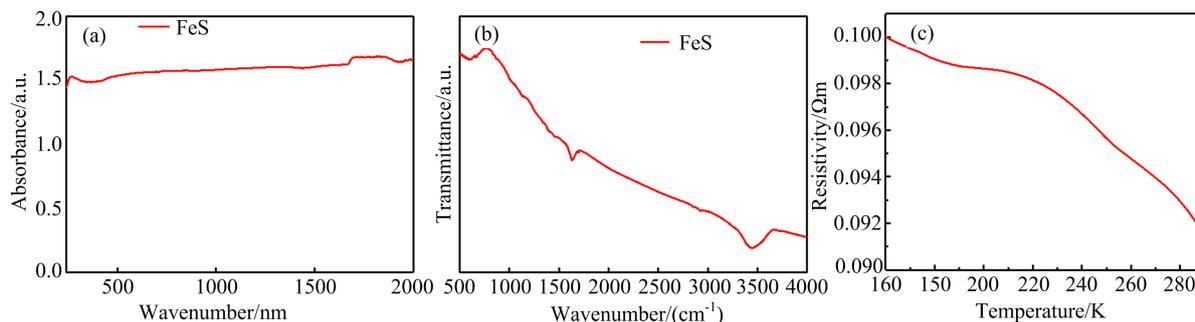


图 3 单原子层 FeS 超薄纳米片的 (a) 紫外-近红外光吸收谱, (b) 傅里叶变换红外光谱, 及 (c) 变温电导

为了证实超薄二维 FeS 纳米片潜在的光催化活性, 我们测试了其光吸收性质. 如图 3(a) 显示, 紫外-可见-近红外光谱测试表明, 超薄二维 FeS 纳米片具有超高的光吸收能力, 并且其在整个光谱范围都具有光化学活性. 傅里叶变换红外光谱显示样品表面没有明显有机物的峰, 证实我们合成的二维 FeS 纳米片表面干净无杂质. 此外, 为了揭示所获得的单原子层 FeS 的半导体性质, 进行了实验表征和理论计算, 如图 3(c) 和图 4 所示. 图 3(c) 显示, 随着温度的升高, 原子层的电阻减小, 这意味着它们具有很强的

半导体特性. 同时, 整个温度范围内的电阻非常小, 表明在 FeS 原子层中电子迁移率很高. 为了进一步揭示 FeS 单层纳米片的半导体性质, 如图 4 DFT 计算显示, 单硫铁矿结构的 FeS 总 DOS (Density of State, 态密度) 几乎在费米能级处降到 0, 形成一个小于 0.5 eV 的小带隙, 证实单硫铁矿结构的 FeS 是半导体^[16]. 相比于 FeS 固体, 片状 FeS 价带顶和导带底的态密度都有增强, 且上下自旋的带隙都变窄, 导电性增强.

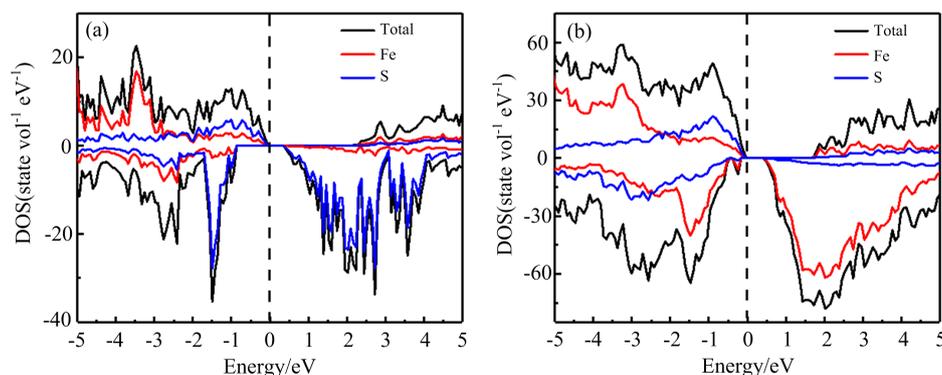


图 4 单硫铁矿 FeS 的 (a) 块状 FeS 态密度, (b) 2 维片状 FeS 态密度

在探究了 FeS 的各种的性质之后, 我们进一步探究了其将 CO_2 光催化还原的性能, 并用 Labsolar-6A 高气密性自动在线光催化分析系统测定样品的光催化还原 CO_2 的效率. 测试结果如图 5 所示, 图 5(a)(b) 在外部加循环水的条件下进行, 其没有排除局部热影响, 全光谱照射的情况下产物主要为 CO , 少量 CH_4 , 可见光照射情况下产物只有 CO , 且产率下降. 将样品浮于冷凝水表面, 排除热影响之后, FeS 样品不会氧化, 对该实验体系进行全光

谱循环稳定性测试, 如图 5(c) 所示, 发现产物只含 CO , 循环反应 60 h, 产量稍微衰减, 平均光催化性能约为 $260 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

为了探究 FeS 在全光谱光源照射之后的稳定性, 在光催化还原反应结束后, 我们对其形貌和物相进行了详细的表征. 在 TEM 下观察反应后 FeS 的形貌如图 6(a) 所示, 可以看出反应后的 FeS 样品依然保持了片状结构, 证实了其结构形貌的稳定性. 此外, 我们对其进行 X 射线衍射表征如图 6(b), 证实

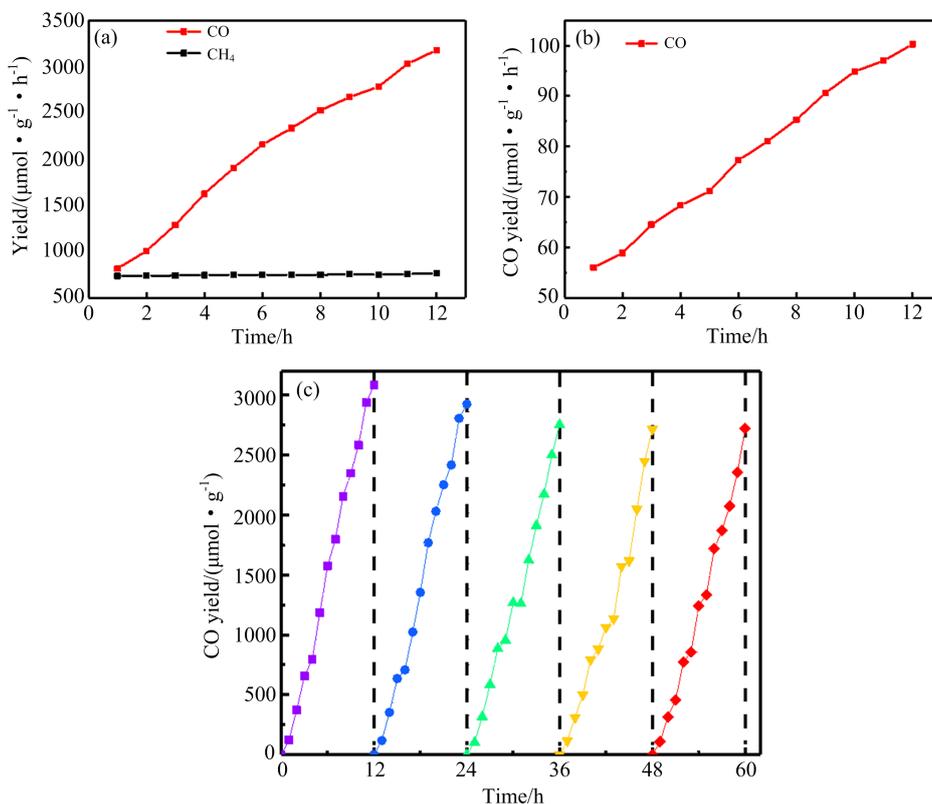


图5 单原子层 FeS 纳米片光催化还原 CO₂ 的性能测试: (a~b)未排除热影响的全光谱和可见光照射下产物产量, (c)排除热影响的全光谱循环稳定性测试

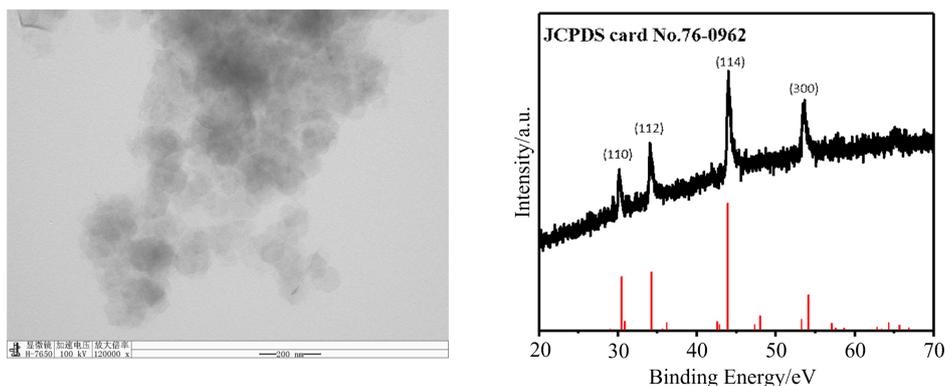


图6 光催化之后 FeS 超薄纳米片的表征 (a)TEM 图像, (b)XRD 谱图

物相依然匹配单硫铁矿相没有变化. 综合可知, 我们合成的单原子层 FeS 超薄纳米片光催化前后结构不变, 具有优异的光化学稳定性.

4 结 论

在本工作中, 我们首先制备了原子级厚度的超薄二维 FeS 纳米片, 并对其形貌、物相、电子能带结构和光学性质进行了详细的表征. TEM 和 AFM 结果证实我们合成的超薄二维 FeS 纳米片具有 1.16

nm 左右的单胞厚度且样品分散均匀. XRD 测试和 Raman 光谱证实合成的 FeS 具有单硫铁矿相, 并且其拉曼振动峰与之前文献报道的保持一致. 紫外可见光谱和红外吸收光谱证实合成的样品具有优异的光吸收性能和均一干净的表面. 变温电导测试和理论计算都表明合成的二维 FeS 纳米片具有半导体特性, 与块体 FeS 样品相比, 二维结构 FeS 纳米片在费米能级附近具有更高的电荷密度, 暗示其优异的光电子跃迁和迁移能力. 随后, 光催化 CO₂ 还原

实验证实,我们合成的二维 FeS 纳米片具有较高的光催化 CO₂ 还原活性,其 CO 的产率约为 260 μmol · g⁻¹ · h⁻¹. 同时,催化稳定测试显示二维 FeS 纳米片在连续 60 小时测试中保持几乎不变的催化活

性,证实其具有优良的光催化稳定性. 总之,我们的工作为光催化 CO₂ 还原催化剂的设计提出了一个新的思路,为高效 CO₂ 转化技术的实际应用打下了基础.

参 考 文 献

- [1] International Energy Agency in World Energy Outlook 2011, <http://www.worldenergyoutlook.org>, 2011
- [2] ADhakshinamoorthy, S Navalon, A Corma, H Garcia. *Energy Environ. Sci*, **5** (2012), 9217
- [3] FFresno, I J Villar-Garcia, L Collado, E Alfonso-Gonzalez, P Renones, M Barawi, V Adelapenaoshea. *JPC Lett*, **9** (2018), 7192
- [4] M RDubois, D L Dubois. *Cheminform*, **42** (2010), **42** (12): 1974-1982.
- [5] Li C W , Kanan M W, *JAM CHEM SOC*, **134** (2012), 7231.
- [6] YFu, D Sun, Y Chen, R Huang, Z Ding, X Fu, Z Li. *Angew Chemi Int Edit*, **51** (2012), 3364
- [7] Chen Y . *JAM CHEM SOC*, **134** (2012), 19969
- [8] XHou, P Xie, S Xue, SL Xue, HG Feng, LW Li, ZY Liu, RJ Zou. *Mat Sci Semicon Proc*, **79** (2018), 92
- [9] XWang, Q Xiang, B Liu, L Wang, T Luo, D Chen, G Shen. *Rep*, **6** (2013), 1
- [10] CXing, D Zhang, K Cao, S Zhao, X Wang, H Qin, J Liu, Y Jiang, L Meng. *J. Mater. Chem. A*, **3** (2015), 8742
- [11] QYan, X Chen, , TT Hui, M Ulaganathan. *Chem Nano Mat*, **3** (2017), 420
- [12] JJia, Q Zhang, Z Li, X Hu, E Liu, J Fan. *J. Mater. Chem. A*, **7** (2019), 3828
- [13] GZhou, Y Shan, L Wang, Y Hu, JH Guo, FR Hu, JC Shen. *Nat Commun*, **10** (2019), 399
- [14] CSugiura. *JCP*, **74** (1981), 215
- [15] Baum A , A. Milosavljevi , N. Lazarevi , MM Radonji , R Hackl. *Phys. Rev. B*, **97** (2018), 054306.1
- [16] PMartin, G D Price , L Vocadlo. . *Mineral Mag*, **65** (2001), 181