

# S 型异质结 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{CeO}_2$ 的制备及其光催化 $\text{CO}_2$ 还原性能

李跃军, 曹铁平, 孙大伟

(白城师范学院 纳米光催化材料研究中心, 白城 137000)

**摘要:** 光催化  $\text{CO}_2$  还原技术的关键是开发高效光催化剂, 而构建具有紧密界面结构的异质结是增强界面电荷转移, 实现高效光催化活性的有效途径。本研究采用静电纺丝技术结合水热法, 将  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  纳米片镶嵌在  $\text{CeO}_2$  纳米纤维表面, 制得  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{CeO}_2$  纤维光催化材料( $\text{B@C-x}$ ,  $x$  对应反应物的加入量)。利用不同方法表征其微观结构、形貌和光电性能。结果表明, 适当  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  含量的  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{CeO}_2$  异质结可以显著提高  $\text{CeO}_2$  纳米纤维的光催化性能。与纯  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  和  $\text{CeO}_2$  相比,  $\text{B@C-2}$  在模拟太阳光下表现出最佳光催化活性, 不使用任何牺牲剂或共催化剂的条件下,  $\text{CO}$  生成速率达到  $8.26 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这归因于  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  和  $\text{CeO}_2$  之间的界面结合紧密以及构建的 S 型异质结, 使得光生载流子可以实现有效的空间分离和转移。本研究为定向合成 Bi 基 S 型异质结复合光催化材料提供了一种简便有效的方法, 为清洁能源转换探索了可行的途径。

**关键词:**  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{CeO}_2$  复合纤维; 异质结; 光催化  $\text{CO}_2$  还原; 水热法

中图分类号: O643 文献标志码: A

## $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{CeO}_2$ Composite with S-scheme Heterojunction: Construction and $\text{CO}_2$ Reduction Performance

LI Yuejun, CAO Tieping, SUN Dawei

(Research Centre of Nano-Photocatalyst, Baicheng Normal University, Baicheng 137000, China)

**Abstract:** One of the basic challenges of  $\text{CO}_2$  photoreduction is to develop efficient photocatalysts. As an effective strategy, constructing heterostructure photocatalysts with intimate interfaces can enhance interfacial charge transfer for realizing high photocatalytic activity. Herein, a novel photocatalytic material,  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{CeO}_2$  composite fiber ( $\text{B@C-x}$ ,  $x$  refers to the amount of reactant), was constructed by embedding  $\text{CeO}_2$  nanofibers on  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  nanosheets *via* an electrospinning combined with hydrothermal method. Its composition, morphology and photoelectric properties were characterized. The results show that  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{CeO}_2$  heterojunction with appropriate  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  content can significantly improve the photocatalytic performance of  $\text{CeO}_2$  nanofibers. Compared with pure  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  and  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{B@C-2}$  exhibited the best photocatalytic activity under simulated sunlight. The  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{CeO}_2$  exhibited improved photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction performance with a  $\text{CO}$  generation rate of  $8.26 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  without using any sacrificial agents or noble co-catalysts. This can be attributed to the tight interfacial bonding between  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  and  $\text{CeO}_2$  and the formation of S-scheme heterojunction, which enables the efficient spatial separation and transfer of photogenerated carriers. This work provides a simple and efficient method for directional

收稿日期: 2023-01-01; 收到修改稿日期: 2023-03-18; 网络出版日期: 2023-04-11

基金项目: 国家自然科学基金(21573003) National Natural Science Foundation of China (21573003)

作者简介: 李跃军(1964–), 男, 教授. E-mail: bc640628@163.com

LI Yuejun (1964–), male, professor. E-mail: bc640628@163.com

通信作者: 曹铁平, 教授. E-mail: bcctp2008@163.com

CAO Tieping, professor. E-mail: bcctp2008@163.com

synthesis of Bi-based photocatalytic composites with S-scheme heterojunction and illustrates an applicable tactic to develop potent photocatalysts for clean energy conversion.

**Key words:** Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> composite fiber; heterojunction; photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction; hydrothermal method

大气中 CO<sub>2</sub> 增加不仅会加剧全球变暖,还会增强海洋表面水体酸性<sup>[1-2]</sup>。将大气中 CO<sub>2</sub> 转化为可用燃料,是实现“碳中和”的路径之一,有利于社会可持续发展。在 CO<sub>2</sub> 转化方法中,太阳光催化可以有效地将 CO<sub>2</sub> 转化为有用的化学中间体和化学原料,具有广泛的应用领域和可观的市场前景<sup>[3-4]</sup>。其中,开发设计高效光催化剂是解决和突破 CO<sub>2</sub> 转化的瓶颈和关键所在。

CeO<sub>2</sub> 是重要的稀土氧化物,具有丰富的氧空位和良好的储放氧能力,与其他半导体复合形成异质结,不仅能增强催化剂的结构稳定性,提高氧化还原能力,而且可以改变光生载流子的迁移路径,降低光生电子-空穴的复合概率,是良好的复合催化剂载体<sup>[5-6]</sup>。例如, Xia 等<sup>[7]</sup>通过湿化学和热处理方法将 CeO<sub>2</sub> 量子点紧密锚定在聚合氮化碳(PCN)表面,形成了 0D/2D CeO<sub>2</sub>-PCN S 型异质结光催化材料。在可见光照射下,对金黄色葡萄球菌的光催化杀菌效率达到 88.1%,分别是纯 CeO<sub>2</sub> 和 PCN 的 2.7 倍和 8.2 倍。Wang 等<sup>[8]</sup>采用浸渍-热解法制备了 Cu<sup>δ+</sup>/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 光催化剂,在模拟太阳光下可以高效地将 CO<sub>2</sub> 转化为 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>。C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的生成速率和选择性分别达到 4.51 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup> 和 47.5%,是 Cu<sup>δ+</sup>/TiO<sub>2</sub> 光催化剂的 2.36 倍和 1.32 倍。Ma 等<sup>[9]</sup>详细介绍了 CeO<sub>2</sub> 在可见光催化领域的研究现状,同时指出, CeO<sub>2</sub> 单体由于光生电子-空穴对易复合,太阳光利用率低等自身结构特征,限制了其在实际环境污染处理中的进一步应用。把 CeO<sub>2</sub> 与另一种光催化半导体耦合构建异质结构材料,是提高半导体光催化性能的有效方法。

选择能带匹配的半导体是构建 CeO<sub>2</sub> 异质结的关键。Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 作为一种非化学计量比卤氧铋化合物,其结构由[Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]层和双层 Br 原子沿着(001)方向交错构成。开放层晶体结构能够提供足够的空间使相关原子和轨道极化,从而产生垂直于[Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]层和双层卤原子的内部静电场,促进光生载流子沿(001)方向运动,近年来引起了光催化研究者的广泛关注<sup>[10-12]</sup>。由于[Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]对可见光的利用率有限,且电子-空穴对复合率较高,限制了 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 在光催化领域的实际应用<sup>[13]</sup>。

低维纳米材料因其特有的厚度尺寸和结构,可以通过量子限域效应和电子结构有效改善材料的光

催化性能<sup>[14-15]</sup>。基于此,本研究利用静电纺丝技术结合辅助固相焙烧工艺制备了 CeO<sub>2</sub> 纳米纤维,然后通过简易的水热法将 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 纳米片镶嵌在 CeO<sub>2</sub> 纳米纤维表面,合成了 1D/2D 异质结 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> 复合材料。模拟太阳光催化 CO<sub>2</sub> 还原来验证复合异质结体系的光催化降解性能,采用多种表征技术分析 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> 光催化剂特性及性能<sup>[16]</sup>,并讨论 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> 异质结可能的光催化机理。

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料

聚丙烯腈(PAN, Mn =250000), N, N-二甲基甲酰胺(DMF)和 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。NaBr, Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, 无水乙醇和 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 购于国药集团化学试剂有限公司,以上药品均为分析纯。

### 1.2 样品表征

采用 X 射线衍射(XRD,  $\chi$ Pert<sup>3</sup> Powder)、场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU8010)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEOL JSM-2010)、X 射线光电子能谱(XPS, PHI-5000VersaProbe)分别检测样品的微观结构、形貌和化学组成。采用紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS, UV2550 紫外可见分光光度计)、荧光光谱(PL, Hitachi F-4500) 研究样品的吸收和光致发光性能。采用全自动比表面积及孔隙度分析仪(Tristar II 3030 型)测量 N<sub>2</sub> 吸附/脱附等温线,通过 BET 法计算比表面积, T-plot 法计算微孔径分布。采用 CHI660B 电化学工作站测试样品的光电流、电化学阻抗(EIS)。

### 1.3 样品制备

**CeO<sub>2</sub> 纳米纤维的制备:** 将 1.5 g PAN 溶解于 15 mL DMF 中。1.5 g Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶解于 10 mL DMF 中。两种溶液混合后,搅拌均匀,得到 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/PAN 纺丝液。用注射器取 10 mL 纺丝液,在 1.0 mL/h 供给速率下通过静电纺丝得到 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/PAN 纤维毡。常温真空干燥 24 h 后,置于 500 °C 管式炉中,恒温 6 h,冷却至室温得到 CeO<sub>2</sub> 纳米纤维,置于干燥器备用。

**$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{CeO}_2$  的制备:** 称取 0.1 g NaBr 溶解于 20 mL 去离子水中, 标记为溶液 A。称取不同质量的  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶于 40 mL 乙醇中, 记为溶液 B。将溶液 A 缓慢加入溶液 B 中, 搅拌 30 min 后, 加入 4 mL  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  调节 pH, 继续搅拌 2 h。转入 100 mL 高压釜后, 加入 0.01 g 新制的  $\text{CeO}_2$  纳米纤维, 在 150 °C 下水热反应 24 h, 冷却至室温。取出样品用乙醇和去离子水洗涤数次, 在 60 °C 烘箱中干燥 12 h, 制得  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{CeO}_2$  样品。根据反应物  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  加入量(1、2 和 4 g)的不同, 分别标记为 B@C-1、B@C-2 和 B@C-4。

**$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  的制备:** 在上述水热反应中, 不加入  $\text{CeO}_2$  纳米纤维, 制得纯  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  纳米粉体。

## 1.4 光催化性能评估

光催化  $\text{CO}_2$  还原实验在 300 W Xe 灯(Perfect-light, PLS-SXE300)照射下进行。将 30 mg 催化剂样品分散在 50 mL 去离子水中, 搅拌 10 min, 转移到密闭的石英反应器中。在反应容器中填充高纯度  $\text{CO}_2$  气体(99.9%), 气体产物采用气相色谱(GC, GC-2014C, Shimadzu Technologies)测试。

## 1.5 光电性能测试

采用 CHI660B 电化学工作站测试样品的瞬态光电流和电化学阻抗谱(EIS)。采用  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  为参比电极, Pt 片为对电极, 涂有样品的 FTO 玻璃片为工作电极, 硫酸钠水溶液( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 7)为电解质, 以 75 W、365 nm LED 灯为光源, 对样品进行光电流测量。在 400 Hz 频率下, 测量了  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  和  $\text{CeO}_2$  的 Mott-Schottky(M-S)图谱。在 1000 kHz~0.01 Hz, 0.8 V 条件下测试样品的 EIS 图谱。

# 2 结果与讨论

## 2.1 晶体结构表征

采用 XRD 表征不同样品的结构。由图 1(a)可见,

样品  $\text{CeO}_2$  在  $2\theta=28.6^\circ$ 、 $33.1^\circ$ 、 $47.5^\circ$ 、 $56.3^\circ$  和  $59.1^\circ$  处观察到明显的衍射峰, 与标准谱图(JCPDS 34-0394)比对, 属面心立方相  $\text{CeO}_2$  特征峰。样品  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  在  $2\theta=31.6^\circ$ 、 $46.2^\circ$ 、 $55.4^\circ$  和  $66.3^\circ$  等处衍射峰, 属单斜晶相  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ (JCPDS 37-0699)。在样品 B@C-1、B@C-2 和 B@C-4 的 XRD 图谱中同时出现  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  和  $\text{CeO}_2$  的衍射峰, 表明这些样品均由  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  和  $\text{CeO}_2$  两物相组成。图 1(b)为局部放大的 XRD 谱图, 随着  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  添加量增大, 样品中  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  的峰逐渐增强, 表明纤维表面  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  的负载量增大。对应衍射峰的位置( $2\theta=28.6^\circ$ 、 $29.6^\circ$ 、 $31.6^\circ$  和  $33.0^\circ$ )没有变化, 表明两相复合对  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  和  $\text{CeO}_2$  晶体结构没有影响。

## 2.2 化学价态分析

图 2 为复合样品 B@C-2 的 XPS 谱图。由全谱(图 2(a))可见, 样品由 Bi、Br、Ce 和 O 四种元素构成。图 2(b)为样品  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  和 B@C-2 的  $\text{Bi}4f$  XPS 光谱图, 159.1 和 164.4 eV 处的两个结合能峰, 分别对应  $\text{Bi}4f_{7/2}$  和  $\text{Bi}4f_{5/2}$ , 表明  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  和 B@C-2 中的 Bi 均以  $\text{Bi}^{3+}$  价态存在<sup>[17]</sup>。由图 2(c)可见,  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  和 B@C-2 样品中  $\text{Br}3d_{5/2}$  和  $\text{Br}3d_{3/2}$  两个不对称结合能峰均在 68.2 和 69.1 eV 处出现, 表明 Br 在两个样品中以  $\text{Br}^-$  价态存在<sup>[18]</sup>。图 2(d)为样品 B@C-2 的  $\text{Ce}3d$  XPS 光谱图。使用符号 U、 $\text{U}^0$ 、 $\text{U}'$ 、 $\text{U}''$ 、 $\text{U}'''$  和 V、 $\text{V}^0$ 、 $\text{V}'$ 、 $\text{V}''$ 、 $\text{V}'''$  标记  $\text{Ce}3d$  的 10 个特征峰<sup>[19]</sup>, 其中, U 和 V 分别对应  $\text{Ce}3d_{3/2}$  和  $\text{Ce}3d_{5/2}$ 。 $\text{U}^0$ 、 $\text{U}'$  和  $\text{V}^0$ 、 $\text{V}'$  对应于  $\text{Ce}^{3+}$  位于 901.3、914.5、878.2 和 885.0 eV 处的结合能峰, 而 U、 $\text{U}''$ 、 $\text{U}'''$  和 V、 $\text{V}''$ 、 $\text{V}'''$  对应于  $\text{Ce}^{4+}$  位于 903.3、923.2、928.4、883.1、889.2 和 899.9 eV 处的结合能峰<sup>[20]</sup>。测试结果表明样品中 Ce 元素以  $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  两种价态存在, 两者相互转换有利于提高样品光催化活性<sup>[21]</sup>。

## 2.3 微观形貌

采用 SEM 和 HRTEM 观察样品的形貌和微观结

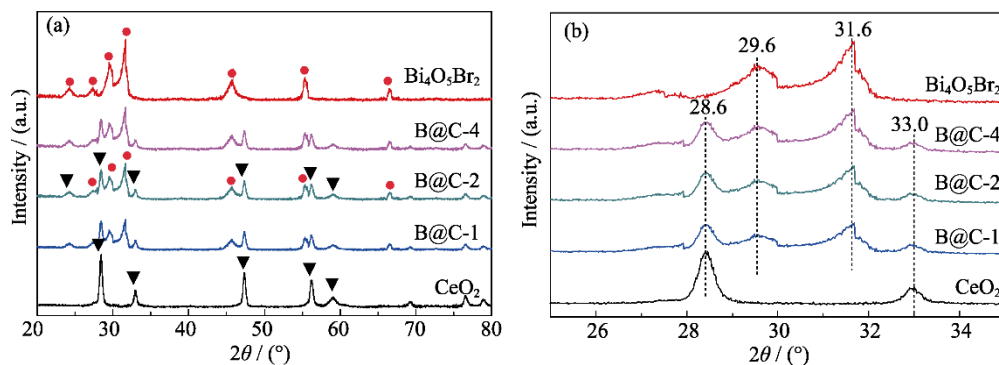


图 1 不同样品的(a)XRD 谱图和(b)局部放大谱图  
Fig. 1 (a) XRD patterns and (b) magnified patterns of different samples



$\text{B@C-2}$  的 HRTEM 照片(图 3(e))中有 0.30 和 0.31 nm 两组晶格条纹, 分别对应  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  的 (113)晶面和  $\text{CeO}_2$  的(111)晶面。结合 XRD 分析确认样品  $\text{B@C-2}$  为  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  和  $\text{CeO}_2$  的复合材料。随着  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  添加量继续增大, 纤维表面纳米片之间开始相互重叠、交联, 如图 3(f)所示,  $\text{B@C-4}$  纤维表面完全被  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  纳米片包裹, 光线无法照射到  $\text{CeO}_2$  纤维上, 严重影响光催化  $\text{CO}_2$  还原活性。

### 2.4 比表面积和 $\text{CO}_2$ 吸附性能

比表面积大和孔径结构良好是光催化材料的重要特性, 由图 4(a)可见。  $\text{B@C-1}$ 、 $\text{B@C-2}$  和  $\text{B@C-4}$  均呈典型的 IV 型曲线特征。当  $p/p_0 < 0.4$  时, 气体吸附量平缓上升, 表明存在少量微孔。在  $p/p_0 = 0.45$  附近, 出现脱附滞后现象, 属 H4 型滞后环。当  $p/p_0 > 0.85$  时, 样品的吸附量陡升, 说明样品中有较大孔。比表面积

由大到小的顺序为:  $\text{B@C-2} > \text{B@C-4} > \text{B@C-1}$ 。图 4(a)插图进一步证明了负载后样品存在介孔。图 4(b)为不同样品对  $\text{CO}_2$  的吸附能力曲线。在低分压条件下,  $\text{CeO}_2$  的吸附能力最弱, 随着  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  负载量增大, 样品对  $\text{CO}_2$  的吸附量呈先增后减的趋势, 与比表面积测试结果相同。样品  $\text{B@C-2}$  的吸附能力最强, 这有利于促进光催化  $\text{CO}_2$  还原反应。

### 2.5 光电性能

为了探究  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  对  $\text{CeO}_2$  光吸收性能的影响, 对催化剂样品进行了 UV-Vis DRS 测试, 结果如图 5(a)所示。单组分  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  和  $\text{CeO}_2$  的光吸收阈值分别为 522.6 和 458.6 nm, 表明两者均属窄带隙半导体。相对于  $\text{CeO}_2$ , 负载后样品  $\text{B@C-1}$ 、 $\text{B@C-2}$  和  $\text{B@C-4}$  的光吸收阈值分别红移至 507.2、493.3 和 502.8 nm 处。这表明负载  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  可以有效拓宽

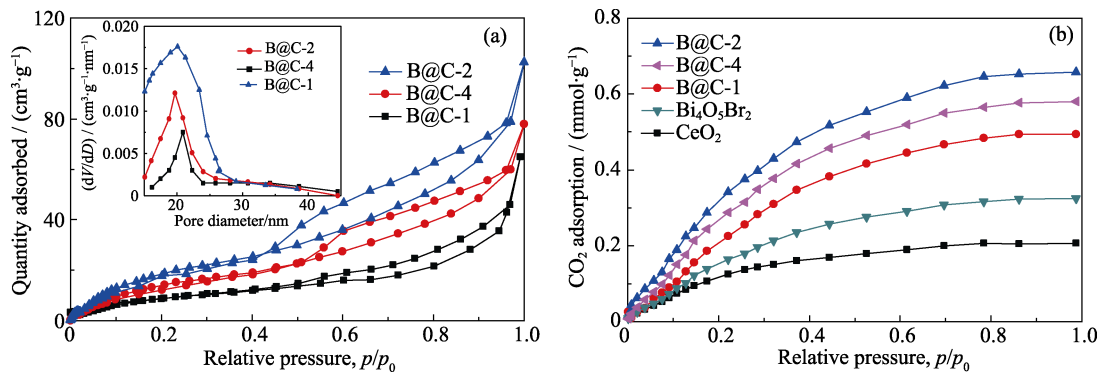


图 4 不同样品的(a) $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线、孔径分布图(插图)和(b)  $\text{CO}_2$  吸附曲线  
Fig. 4 (a)  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms with inset showing pore-size distributions and (b)  $\text{CO}_2$  adsorption of different samples

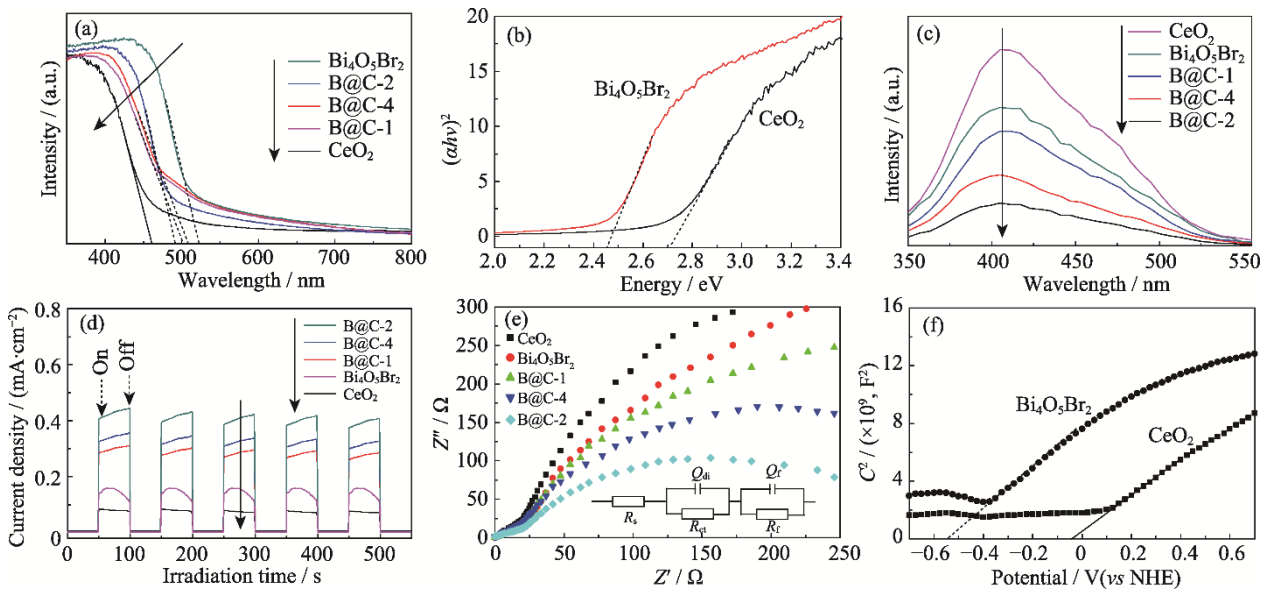


图 5 不同样品的光电性能  
Fig. 5 Photoelectric performance of different samples  
(a) UV-Vis DRS spectra; (b) Tauc plots; (c) PL spectra; (d) Transient photocurrent responses; (e) EIS spectra; (f) M-S plots

CeO<sub>2</sub> 的光谱响应范围, 提高太阳光利用率。通过图 5(b)的 Tauc 曲线确定 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 的禁带宽度分别为 2.45 和 2.71 eV。

光致发光信号来源于光生电子-空穴对的复合过程, 荧光强度高, 说明更多光生电子-空穴对发生复合。图 5(c)为不同样品的光致发光光谱, CeO<sub>2</sub> 的荧光信号强度最大, Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 次之, 光生电子-空穴对复合严重。负载后样品的荧光信号强度明显下降, B@C-2 达到最低, 光生电子-空穴对复合明显缓解。这说明 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 可以抑制 CeO<sub>2</sub> 纳米纤维中光生电子-空穴对复合, 从而提高材料的光催化性能。

图 5(d)为不同样品在模拟太阳光照条件下的瞬态光电流曲线, 在所有样品中, B@C-2 在光照时产生的瞬态光生电流密度最高, 说明 B@C-2 样品向对电极传递的光生电子最多。图 5(e)为不同样品的电化学阻抗谱(EIS)测试结果, 插图 EIS 测试等效电路模型。由图可见, CeO<sub>2</sub> 纳米纤维的阻抗弧最大, 其次为 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 纳米片, 样品 B@C-2 最小, 对应 B@C-2 样品的电荷转移电阻最小, 该结果与瞬态光生电流测试结果一致。这说明 B@C-2 样品中界面载流子的迁移更便捷, 有利于光催化活性。

采用图 Mott-Schottky(M-S)曲线定性分析样品的半导体类型和平带电位, 图 5(f)为样品 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 的 M-S 曲线, 二者曲线的斜率为正, 说明两

者均为 n 型半导体。M-S 曲线直线部分的切线在 x 轴的截距分别为 -0.55 和 -0.04 eV。考虑到 n 型半导体的导带底比平带电位低 0.2 V, 以及 Ag/AgCl 电极比 NHE 电位高 0.2224 V, 通过测定和计算得出 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 的导带位置分别近似为 -0.53 和 -0.02 eV。

## 2.6 光催化性能

采用光催化 CO<sub>2</sub> 还原实验, 研究不同样品的催化性能。由图 6(a, b)可见, 纯 CeO<sub>2</sub> 纳米纤维不具有光催化 CO<sub>2</sub> 还原活性。Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 的光催化活性也较低, CO 生成速率仅为 4.53 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>。负载后材料样品 CO<sub>2</sub> 还原活性明显增强, 随 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 添加量增大, CO 生成速率呈先升后降的变化趋势。B@C-1 的 CO 生成速率为 6.18 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>, 是纯 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 的 1.82 倍。B@C-2 的 CO 生成速率最高, 达到 8.26 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>, B@C-4 降低到 7.15 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>。这主要是因为光催化 CO<sub>2</sub> 还原反应是 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 共同作用的结果。当 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 负载量较小时, 随着 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 添加量增大, 材料与 CO<sub>2</sub> 接触面积增大, 反应活性位点增多, CO 生成速率随之升高。Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 负载过量后, 由于 Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 纳米片完全堆积在 CeO<sub>2</sub> 纳米纤维表面, 使 CeO<sub>2</sub> 无法受光激发产生光生电子和空穴, 异质结之间光生电子和空穴迁移受阻, 光生电子-空穴的分离效率降低, 因此反应活性下降。

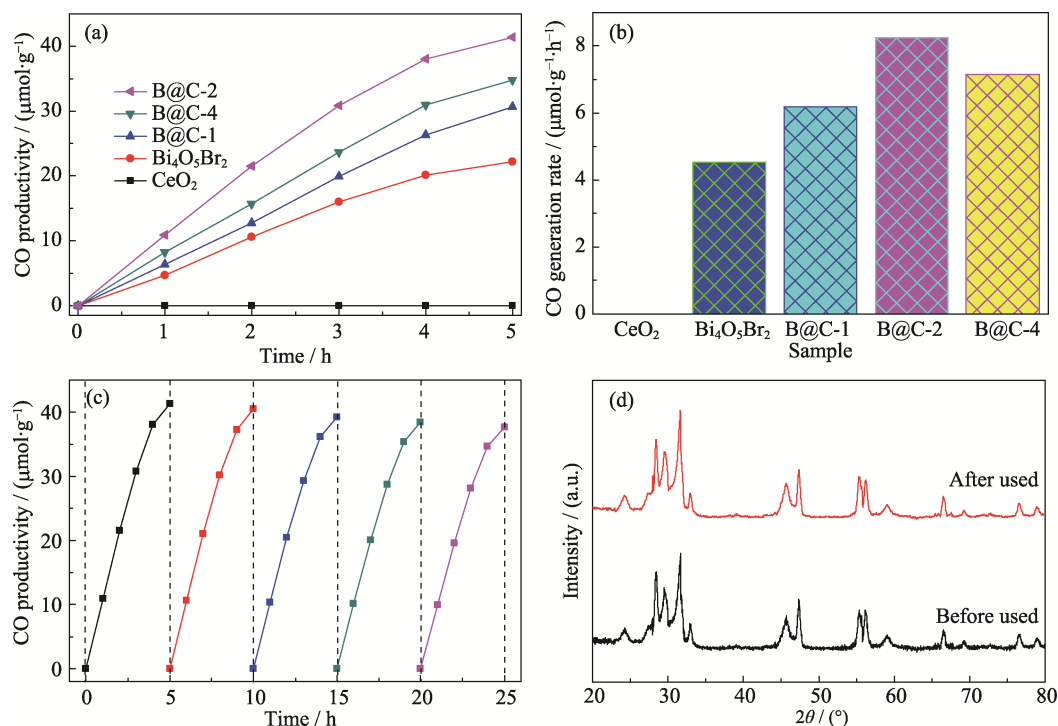


图 6 不同样品的光催化性能

Fig. 6 Photocatalytic performance of different samples  
(a) Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction; (b) CO generation rate; (c) Stability test;  
(d) XRD patterns before and after 5 cycles photocatalyzation

稳定性是影响催化剂实际应用的重要因素之一, 由图 6(c)可见, 样品 B@C-2 经 5 次  $\text{CO}_2$  还原实验, 仍表现出较好的降解活性, 每个循环  $\text{CO}$  的生成速率都保持稳定。图 6(d)为 B@C-2 经 5 次光催化反应前后的 XRD 谱图, 样品的晶体结构没有明显变化, 表明所制备的光催化材料具有良好的稳定性和循环利用特性。

## 2.7 光催化机理

基于上述表征结果和实验数据, 本研究从热力学角度探讨了样品 B@C-2 电荷迁移和光催化  $\text{CO}_2$  还原反应机理。由图 7(a)可见,  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  和  $\text{CeO}_2$  可以构成传统的 II 型异质结, 模拟太阳光照下,  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  和  $\text{CeO}_2$  价带电子同时被激发到导带, 因为  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  导带电位更负, 电子穿过异质结界面迁移到  $\text{CeO}_2$  的导带, 空穴则由  $\text{CeO}_2$  的价带转移到  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  的价带, 使光生电子和空穴得到较好分离。然而  $\text{CeO}_2$  的导带电位仅有  $-0.02 \text{ eV}$ , 还原活性较低, 无法将  $\text{CO}_2$  还原成  $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$  及其他中间体, 说明该机理分析与实验结果不符。受 Fu 等<sup>[16]</sup>最新研究成

果 S 型异质结光催化过程启发, 本研究初步提出了 B@C-2 光催化剂的电荷转移和光催化机理, 见图 7(b)。  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  和  $\text{CeO}_2$  均属 n 型半导体, 它们的费米能级接近导带<sup>[10,22]</sup>。由于  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  有更小的功函数和更高的费米能级, 当  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  与  $\text{CeO}_2$  接触时,  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  中电子会自发向  $\text{CeO}_2$  扩散, 形成电子耗尽层和积累层, 导致  $\text{CeO}_2$  带负电,  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  带正电, 在二者界面处形成内建电场<sup>[23]</sup>。在该电场的作用下,  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  价带空穴就可以穿过内建电场迁移到  $\text{CeO}_2$  上, 中和  $\text{CeO}_2$  纤维表面的电子。将还原能力更强的电子留在  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  的导带上,  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  纳米片具有更大的比表面积和特殊的分层结构, 可以吸附大量的  $\text{CO}_2$  分子。而  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  的导带电位( $-0.53 \text{ eV}$  (vs. NHE))刚好与  $\text{CO}_2$  还原生成  $\text{CO}$  所需电势( $-0.51 \text{ V}$  (vs. NHE))相匹配, 可以将  $\text{CO}_2$  还原成  $\text{CO}$ 。另外, 通过 XPS 表征发现, 纤维中存在部分  $\text{Ce}^{3+}$ , 在光催化反应过程中,  $\text{CeO}_2$  价带( $+2.67 \text{ eV}$ )上的空穴可以被纤维内的  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ,  $1.44 \text{ V}$  (vs. NHE))消耗<sup>[12]</sup>, 所以该反应过程无需加入任何牺牲剂就可以实现。

## 3 结论

本研究采用静电纺丝技术结合简单的水热法, 将  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  纳米片镶嵌到  $\text{CeO}_2$  纳米纤维表面, 制备了系列  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{CeO}_2$  纤维光催化剂。  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  和  $\text{CeO}_2$  表现出良好的能带匹配结构和紧密的界面效应, 形成了一个既能够提高电荷分离效率, 又能够增强  $\text{CO}_2$  还原活性的 S 型异质结。  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{CeO}_2$  纤维在没有任何牺牲剂的模拟太阳光照下, 具有较高的光催化  $\text{CO}_2$  还原活性, 最佳样品 B@C-2 的  $\text{CO}$  生成速率达到  $8.26 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ , 是纯  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  的 1.82 倍。本研究以电纺  $\text{CeO}_2$  纳米纤维为基质, 制备了 S 型异质结光催化材料, 为推动光催化技术在环境修复和碳中和领域的应用提供了重要参考。

## 参考文献:

- [1] HUANG H N, SHI R, LI Z H, *et al.* Triphase photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction over silver-decorated titanium oxide at a gas-water boundary. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, **61**(17): 202200802.
- [2] CHENG L, YUE X Y, FAN J J, *et al.* Site-specific electron-driving observations of  $\text{CO}_2$ -to- $\text{CH}_4$  photoreduction on Co-doped  $\text{CeO}_2$ /crystalline carbon nitride S-scheme heterojunctions. *Advanced Materials*, 2022, **34**(27): 2200929.
- [3] FENG X H, PAN F P, TRAN B Z, *et al.* Photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction on porous  $\text{TiO}_2$  synergistically promoted by atomic layer deposited MgO vercoating and photodeposited silver nanoparticles. *Catalysis Today*, 2020, **339**: 328.

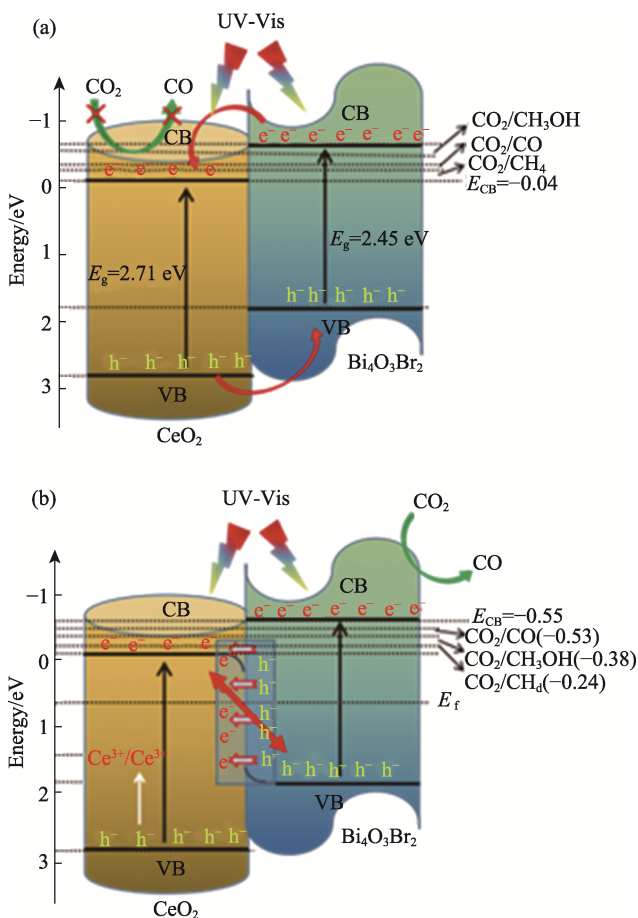


图 7 样品 B@C-2 光催化  $\text{CO}_2$  还原反应机理示意图  
Fig. 7 Schematic mechanism of photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction of B@C-2 sample

(a) Type II heterojunction; (b) S-scheme heterojunction

- [4] LIU Y, LI L L, LI Q L, *et al.* Fluorine doped porous boron nitride for efficient CO<sub>2</sub> capture and separation: a DFT study. *Applied Surface Science*, 2021, **556**: 149775.
- [5] JI S F, QU Y, WANG T, *et al.* Rare-earth single erbium atoms for enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59(26)**: 10651.
- [6] WANG Z Q, ZHU J C, ZU X L, *et al.* Selective CO<sub>2</sub> photoreduction to CH<sub>4</sub> via Pd<sup>δ+</sup>-assisted hydrodeoxygenation over CeO<sub>2</sub> nanosheets. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, **61(30)**: 202203249.
- [7] XIA P F, CAO S W, ZHU B C, *et al.* Designing a 0D/2D S-scheme heterojunction over polymeric carbon nitride for visible-light photocatalytic inactivation of bacteria. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59(13)**: 5218.
- [8] WANG T, CHEN L, CHEN C, *et al.* Engineering catalytic interfaces in Cu<sup>δ+</sup>/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts for synergistically boosting CO<sub>2</sub> reduction to ethylene. *ACS Nano*, 2022, **16(2)**: 2306.
- [9] MA R, ZHANG S, WEN T, *et al.* A critical review on visible-light-response CeO<sub>2</sub>-based photocatalysts with enhanced photo-oxidation of organic pollutants. *Catalysis Today*, 2019, **335**: 20.
- [10] CHANG F, YAN W J, WANG X M, *et al.* Strengthened photocatalytic removal of bisphenol A by robust 3D hierarchical n-p heterojunctions Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub> via boosting oxidative radicals generation. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **428**: 131223.
- [11] XU M W, WANG Y Y, HA E N, *et al.* Reduced graphene oxide/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> nanocomposite with synergetic effects on improving adsorption and photocatalytic activity for the degradation of antibiotics. *Chemosphere*, 2021, **265**: 129013.
- [12] WANG S C, WANG L Z, HUANG W. Bismuth-based photocatalysts for solar energy conversion. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8(46)**: 24307.
- [13] JIN X L, LÜ C D, ZHOU X, *et al.* A bismuth rich hollow Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> photocatalyst enables dramatic CO<sub>2</sub> reduction activity. *Nano Energy*, 2019, **64**: 103955.
- [14] DONG F. Photocatalytic clean energy conversion boosted by vacancy-rich 2D/2D heterostructure. *Acta Physico-Chimica Sinica*. 2021, **37(8)**: 2012010.
- [15] CAO W, JIANG C Y, CHEN C, *et al.* A novel Z-Scheme CdS/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> heterostructure with mechanism analysis: enhanced photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **861**: 158554.
- [16] FU J W, XU Q L, LOW J X, *et al.* Ultrathin 2D/2D WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> step-scheme H<sub>2</sub>-production photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **243**: 556.
- [17] YE L Q, JIN X L, LIU C, *et al.* Thickness-ultrathin and bismuth-rich strategies for BiOBr to enhance photoreduction of CO<sub>2</sub> into solar fuels. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **187**: 281.
- [18] QIU F Z, LI W J, WANG F Z, *et al.* In-situ synthesis of novel Z-scheme SnS<sub>2</sub>/BiOBr photocatalysts with superior photocatalytic efficiency under visible light. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **493**: 1.
- [19] ZHOU Y H, PERKET J M, ZHOU J. Growth of Pt nanoparticles on reducible CeO<sub>2</sub>(111) thin films: effect of nanostructures and redox properties of ceria. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114(27)**: 11853.
- [20] BECHE E, CHARVIN P, PERARNAU D, *et al.* Ce3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide(Ce<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>). *Surface and Interface Analysis*, 2008, **40(3/4)**: 264.
- [21] ZHAO C Y, LIU L J, ZHANG Q Y, *et al.* Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O to fuels by nanostructured Ce-TiO<sub>2</sub>/SBA-15 composites. *Catalysis Science & Technology*, 2012, **2(12)**: 2558.
- [22] DING Y, HUANG L S, ZHANG J B, *et al.* Ru-doped, oxygen-vacancy-containing CeO<sub>2</sub> nanorods toward N<sub>2</sub> electroreduction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**: 7229.
- [23] WANG Z H, BAI Y X, LI Y P, *et al.* Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/red phosphorus S-scheme heterojunction for H<sub>2</sub> evolution and Cr(VI) reduction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, **609**: 320.