

S型异质结 BiOBr/In₂O₃ 光催化 CO₂ 还原为乙醇的性能研究

蔡嘉俊,姚凯利*, 陕绍云

(昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650500)

摘要:采用高温煅烧和水热合成的方法制备了 BiOBr/In₂O₃ 及 BiOBr/In₂O₃ 异质结,用于光催化 CO₂ 还原制备乙醇。结果表明,在只有水和 CO₂ 的条件下,光照 5 h,单独的 In₂O₃ 并无乙醇生成,其绝大部分产物为 CO;单独的 BiOBr 有极少量的乙醇生成,而 BiOBr/In₂O₃ 异质结乙醇的产率达到了 43.2 μmol/(g·h),且选择性达到了 55.99%。通过 XRD、SEM、TEM、XPS、UV-Vis DRS、EIS 等对 BiOBr/In₂O₃ 及 BiOBr/In₂O₃ 异质结的结构和机理进行了分析。结果表明,BiOBr 与 In₂O₃ 之间独特的异质结构,促进了光生电子的传输,极大地提高了乙醇产率和选择性。

关键词: BiOBr/In₂O₃; 光催化; CO₂ 还原; 乙醇; 异质结

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)11-0133-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.11.024

Study on performance of S-type heterojunction BiOBr/In₂O₃ in photocatalytic reduction of CO₂ to ethanol

CAI Jia-jun, YAO Kai-li*, SHAN Shao-yun

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: BiOBr, In₂O₃ and BiOBr/In₂O₃ heterojunction are prepared via high-temperature calcination and hydrothermal synthesis methods, and applied for the photocatalytic reduction of CO₂ to ethanol. Experimental results show that under the conditions of water, CO₂ and 5 h of light exposure, there is no ethanol generated over In₂O₃ alone, and CO is the majority product; there is a very small amount of ethanol generated over BiOBr alone, while the yield of ethanol over BiOBr/In₂O₃ heterojunction reaches 43.2 μmol/(g·h) with a selectivity of 55.99%. The structure and catalytic mechanism of BiOBr, In₂O₃ and BiOBr/In₂O₃ heterojunction are characterized by means of XRD, SEM, TEM, XPS, UV-Vis DRS, and EIS. It is shown that the unique heterostructure between BiOBr and In₂O₃ promotes the transport of photogenerated electrons, which greatly improves the yield and selectivity of ethanol.

Key words: BiOBr/In₂O₃; photocatalytic; CO₂ reduction; ethanol; heterojunction

近些年由于 CO₂ 的过度排放,导致全球气候变暖,将 CO₂ 转化为高附加值的燃料可以有效缓解化石资源枯竭和环境变暖问题^[1-3]。通过光催化将 CO₂ 和 H₂O 还原为高附加的燃料被认为是解决化石资源枯竭和环境变暖问题的一种重要手段^[4-5]。常见的光催化 CO₂ 还原产物有 CO、CH₄、甲醇、乙醇等,其中绝大多数的 C₁ 产物存在着能量密度较低、存储运输不方便的问题,而乙醇作为一种 C₂ 产物,其能量密度很高,且便于运输和存储,有广阔的应用前景^[6-9]。而利用可见光将 CO₂ 和 H₂O 催化为乙醇有一个很大的难点,即乙醇需要参与反应的电子数目多达 12 个,这就需要电子的传输速率足够高^[10]。这个问题制约了乙醇的进一步生成和应用^[11]。

最近的研究表明, Bi³⁺ 金属半导体具有降低 C—C 耦合能垒的能力,被认为是用来制备乙醇的一类催化剂^[12]。近些年来,一些 Bi³⁺ 金属半导体催化剂,如 Bi₁₉S₂₇Cl₃^[13]、Bi₂MoO₆^[14]、BiOCl^[15]、Bi₂S₃^[16] 等已经被用于光催化 CO₂ 和 H₂O 制备乙醇。而 BiOBr 作为其中的一种 Bi³⁺ 材料,其较窄的带隙对于可见光有着良好的响应,被认为是适合用来制备乙醇的催化剂,但由于其电子复合率高,限制了其进一步生成乙醇^[17]。而构造异质结构被认为是解决电子复合率高的一种有效手段, In₂O₃ 作为一种带隙较宽的半导体,其化学性质非常稳定,且电子复合率相对而言比较低,若与 BiOBr 形成异质结可以有效减少电子与空穴的复合,从而进一步提高乙醇的产率,且在

收稿日期: 2025-02-27; 修回日期: 2025-09-15

基金项目: 云南省自然科学基金面上项目(202401CF070148)

作者简介: 蔡嘉俊(1999-),男,硕士生,研究方向为光催化 CO₂ 还原, 1728761940@qq.com; 姚凯利(1991-),女,博士,主要从事工业烟气 CO₂ 捕集和利用、CO₂ 还原催化剂的设计、烷烃小分子活化反应机理等方面的研究, 通讯联系人, yaokaili123_4@tju.edu.cn。

光催化 CO₂ 过程中, In₂O₃ 还易于生成 CO, 有利于提高 C—C 耦合中间体 *CO 的覆盖率^[18]。

本文通过煅烧和水热法合成 BiOBr/In₂O₃ 复合催化剂, 用于光催化 CO₂ 和 H₂O 还原制备乙醇。

1 材料与试剂

1.1 材料和试剂

Bi(NO₃)₃·5H₂O(99%)、溴化钾(KBr, 99%) 购买自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; In(NO₃)₃·xH₂O(99%) 购买自上海泰坦科技股份有限公司; Y(NO₃)₃·6H₂O(99%) 购买自上海麦克林生化科技股份有限公司; 尿素(99%) 购买自西陇科学股份有限公司。所有化学药品不经提纯直接使用。实验过程中使用的去离子水均为实验室自制。

1.2 催化剂的制备

In₂O₃ 的制备: 先将 1.5 g 的 In(NO₃)₃·xH₂O 加入到盛有 80 mL 去离子水的烧杯中, 搅拌 1 h, 然后将搅拌后的溶液转移至 100 mL 不锈钢高压釜内衬于 125℃ 加热反应 4 h; 反应后的沉积物用去离子水洗涤数次, 最后将洗涤后的样品放入 60℃ 真空干燥箱中进行干燥; 将干燥得到的 In(OH)₃ 放入到氧化铝坩埚当中, 以 5℃/min 升温至 350℃, 煅烧 4 h, 得到 In₂O₃。

BiOBr/In₂O₃ 异质结的制备: 先将 1 mmol 的 Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 1 mmol 的 KBr 加入到盛有 60 mL 去离子水的烧杯中, 搅拌 1 h, 然后加入 1 mmol 的 In₂O₃, 再搅拌 1 h, 将搅拌后的溶液转移至 100 mL 不锈钢高压釜内衬于 160℃ 加热反应 24 h; 反应后的沉积物用去离子水洗涤数次, 最后将洗涤后的样品放入 60℃ 真空干燥箱中进行干燥, 得到 BiOBr/In₂O₃ 异质结。

1.3 材料表征

采用 Cu K_α 辐射源(λ=0.154 06 nm)的 X 射线衍射(XRD, Anton Paar XRDynamic500, 奥地利)对催化剂的相组成进行表征; 通过扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Sigma 300, 德国)、具有能量散射系统(EDS)的透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM-F200)对催化剂的形貌、组成和元素分布进行表征; 采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific K-Alpha, 美国)分析催化剂的元素价态; 通过原位 XPS 测试仪器(美国 Thermofisher ESCALAB 250Xi)在 300 W 氙灯的照射下, 进行原位 XPS 测试, 分析在光照条件下, 各个元素结合能的变化; 通过紫外电子能谱(美国 Thermo Fisher Scientific ESCALAB XI+)

分析 In₂O₃ 和 BiOBr 的费米能级。

1.4 光催化 CO₂ 还原实验

先将 10 mg 催化剂加入到含有 8 mL 去离子水的离心管中, 超声 10 min, 使其分散均匀; 然后倒入到高压反应器中, 持续通入 30 min 的 N₂, 并保持压力在 0.1 MPa, 排尽反应器内的空气, 接着持续通入 30 min 的 CO₂, 保持压力也在 0.1 MPa, 置换 N₂, 使反应器内充满 CO₂。然后在 300 W 氙灯(中教金源 CEL-HUVUV300)420 nm 滤光片的照射和无牺牲剂条件下, 持续通入 CO₂, 连续反应 5 h, 将收集到的气液相产物, 通入到配备热导检测器(TCD)和火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪(GC9790 II)中进行分析^[19]。

产物的产率[Y, μmol/(g·h)]计算公式:

$$Y = n / (m \cdot t) \quad (1)$$

其中: n 为生成乙醇、CH₄、甲醇及 CO 的物质的量, mol; m 为催化剂的质量, g; t 为反应时间, h。

产物乙醇的选择性(S, %)计算公式^[20]:

$$S = 12n(\text{乙醇}) / [12n(\text{乙醇}) + 8n(\text{CH}_4) + 6n(\text{甲醇}) + 2n(\text{CO})] \times 100\% \quad (2)$$

1.5 光电化学测试

采用标准的三电极体系连接电化学工作站(CHI-660E)对催化剂进行阻抗、Mott-Schottky(MS)曲线和瞬态光电流的测试。对电极为铂电极, 参比电极为 Ag/AgCl。首先, 将 10 mg 样品放入装有 200 μL Nafion 溶液(质量分数 5.0%)和 1 mL 异丙醇的离心管中, 超声 1 h, 得到均匀的悬浮液。然后在导电玻璃(1 cm×2 cm)上喷涂悬浮液制成工作电极, 自然干燥。最后以 0.5 mol/L Na₂SO₄ 溶液为电解液, 在 300 W 氙灯下检测阻抗、Mott-Schottky(MS)和瞬态光电流^[21]。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

利用 XRD 对合成后的 BiOBr、In₂O₃、BiOBr/In₂O₃ 异质结催化剂进行了物相表征, 结果如图 1 所示。合成的 BiOBr 和 In₂O₃ 的 XRD 物相基本上都能与标准卡片 BiOBr PDF#78-0348 及 In₂O₃ PDF#88-2160 对应。在 BiOBr 和 In₂O₃ 复合形成 BiOBr/In₂O₃ 异质结后, 其 XRD 物相以 BiOBr 为主要成分, 其中 10.907°、31.718°、39.326° 处的峰显示为 BiOBr 的物相, 30.585°、35.462°、51.024° 处的峰显示为 In₂O₃ 的物相。XRD 谱图表明 BiOBr 和 In₂O₃ 成功复合。

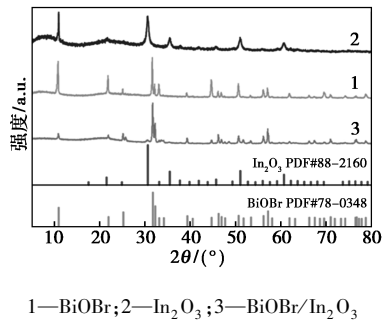


图 1 BiOBr、In₂O₃ 以及 BiOBr/In₂O₃ 异质结的 XRD 图

2.2 材料形貌分析

BiOBr/In₂O₃ 异质结的 SEM 和 HRTEM 形貌图如图 2 所示。BiOBr 以层状的结构形式存在,而 In₂O₃ 以小颗粒状不均匀地分散在层状 BiOBr。BiOBr 主要以 (004) 晶面为主, In₂O₃ 主要以 (222) 晶面为主,其中 BiOBr 的晶面间距为 0.198 nm,而 In₂O₃ 的晶面间距为 0.295 nm。从 BiOBr/In₂O₃ 的 TEM 物相中还发现, BiOBr、In₂O₃ 两者的晶格存在很明显的晶格分界,这说明 BiOBr 和 In₂O₃ 之间确实存在着异质结构。

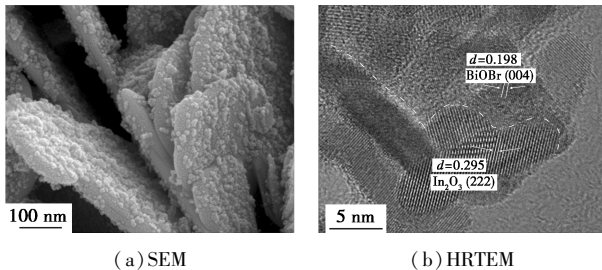
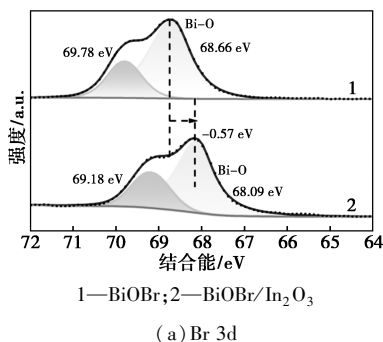


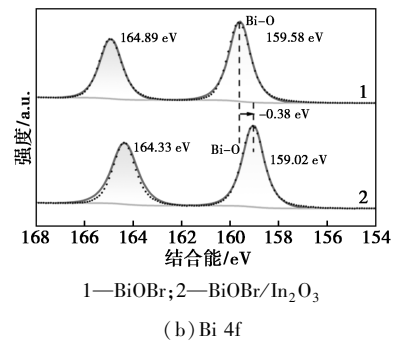
图 2 BiOBr/In₂O₃ 异质结的 SEM 以及 HRTEM 图

2.3 XPS 分析

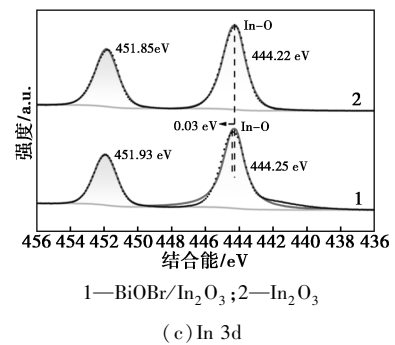
BiOBr、In₂O₃ 以及 BiOBr/In₂O₃ 异质结的 XPS 谱图如图 3 所示。在形成复合材料 BiOBr/In₂O₃ 异质结之后, BiOBr/In₂O₃ 异质结 Bi 4f 峰和 Br 3d 峰相较于单独的 BiOBr 都向低结合能的方向偏移,说明 Bi 元素和 Br 元素在整个过程中都处于得电子的状态。BiOBr/In₂O₃ 异质结 In 3d 峰相较于单独的



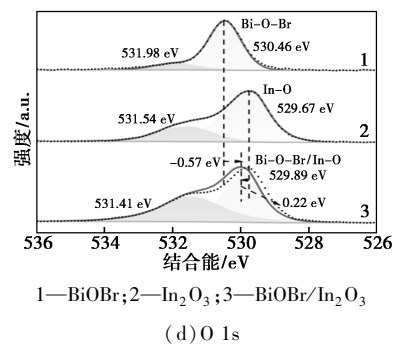
(a) Br 3d



(b) Bi 4f



(c) In 3d



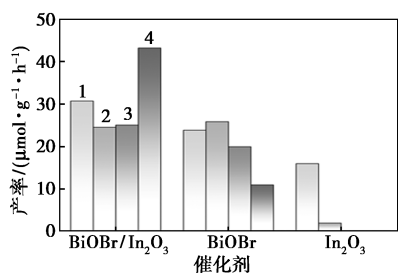
(d) O 1s

图 3 BiOBr、In₂O₃ 及 BiOBr/In₂O₃ 异质结的 XPS 图

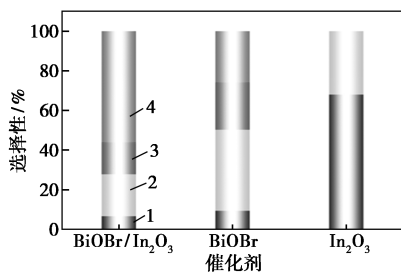
In₂O₃ 向高结合能的方向偏移,说明 In 元素在整个过程中都处于失电子的状态。单独的 BiOBr 以 Bi—O—Br 的形式存在;而单独的 In₂O₃ 以 In—O 的方式存在。在形成异质结之后 BiOBr/In₂O₃ 中 O 1s 峰介于 BiOBr 和 In₂O₃ 之间。这说明 BiOBr/In₂O₃ 异质结之间存在着相互作用。

2.4 性能测试

图 4 是 BiOBr、In₂O₃ 及 BiOBr/In₂O₃ 异质结在只有水、CO₂ 以及光照的条件下,反应 5 h 测试得到的产率和选择性。单独的 In₂O₃ 只有 CO 和 CH₄ 生成,且绝大部分的产物为 CO,这为后续 C—C 偶联提供了充足的 *CO。单独的 BiOBr 仅有少量乙醇生成,产率和选择性极低。将 BiOBr 与 In₂O₃ 复合形成 BiOBr/In₂O₃ 异质结之后,乙醇的产率和选择性得到了极大地提升,这归功于 BiOBr 与 In₂O₃ 之间的相互作用。



(a) 产率



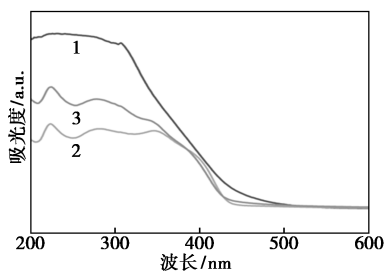
(b) 选择性

1—CO; 2—CH₄; 3—甲醇; 4—乙醇

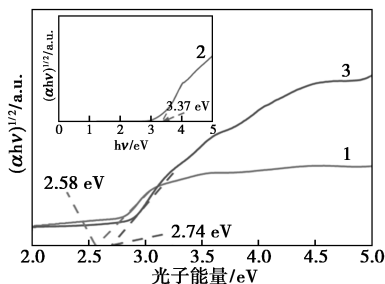
图 4 BiOBr、In₂O₃ 及 BiOBr/In₂O₃ 异质结的性能

2.5 紫外-可见漫反射光谱分析

图 5(a) 是 BiOBr、In₂O₃ 及 BiOBr/In₂O₃ 异质结的固体紫外-可见吸收光谱, 根据半导体类型的不同, 绘制了如图 5(b) 所示的带隙图。In₂O₃ 是直接半导体, 根据固体紫外结果, 求得其带隙为 3.37 eV; 而 BiOBr 及 BiOBr/In₂O₃ 异质结为间接半导体, 根据固体紫外-可见吸收光谱, 求其带隙分别为 2.58、2.74 eV。



(a) 固体紫外-可见吸收光谱



(b) 带隙图

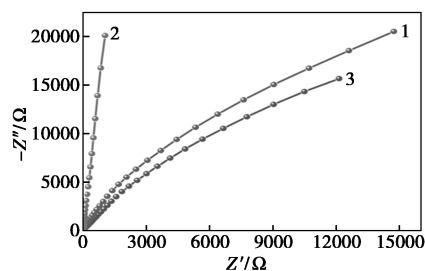
1—BiOBr; 2—In₂O₃; 3—BiOBr/In₂O₃

图 5 BiOBr、In₂O₃ 及 BiOBr/In₂O₃ 异质结的能带结构图

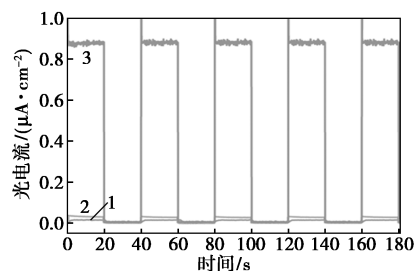
In₂O₃ 的带隙非常大, 说明其对于可见光的吸收较差, 但同时其光生电子复合率较低; 而 BiOBr 的带隙较窄, 说明其对于可见光的吸收较强, 但同时其光生电子复合率较高, 不利于进一步的反应。BiOBr/In₂O₃ 异质结结合了 BiOBr 和 In₂O₃ 的优点, 对于可见光有着较好的吸收, 同时也能在一定程度上减少光生电子的复合率。

2.6 光电化学测试分析

从图 6(a) 可以看出, BiOBr/In₂O₃ 异质结的阻抗最小, In₂O₃ 和 BiOBr 的阻抗都比较大。从图 6(b) 可以看出, BiOBr/In₂O₃ 异质结的光电流最大, 达到约 0.9 A/cm², 而 In₂O₃ 和 BiOBr 的光电流都非常的小, 不到 0.1 A/cm²。这样的结果可以归因于 BiOBr/In₂O₃ 异质结独特的结构, 促进了电子传输和转移, 从而使得更多的光生电子参与到反应当中。



(a) EIS 谱图



(b) 光电流图

1—In₂O₃; 2—BiOBr; 3—BiOBr/In₂O₃

图 6 BiOBr、In₂O₃ 及 BiOBr/In₂O₃ 异质结的光电化学测试图

2.7 机理分析

根据图 7(a) 和图 7(c) 测试结果得到 BiOBr 的导带为 -0.83 eV, In₂O₃ 的导带为 -0.38 eV。如图 7(b) 和图 7(d) 所示, BiOBr 的功函数为 17.05 eV, 计算得到其费米能级为 4.17 eV; In₂O₃ 的功函数为 16.88 eV, 计算得到其费米能级为 4.34 eV。根据费米能级以及能带分布情况, 绘制了图 7(e) 的 BiOBr/In₂O₃ 异质结机理示意图。BiOBr/In₂O₃ 之间确实形成了 S 型异质结。

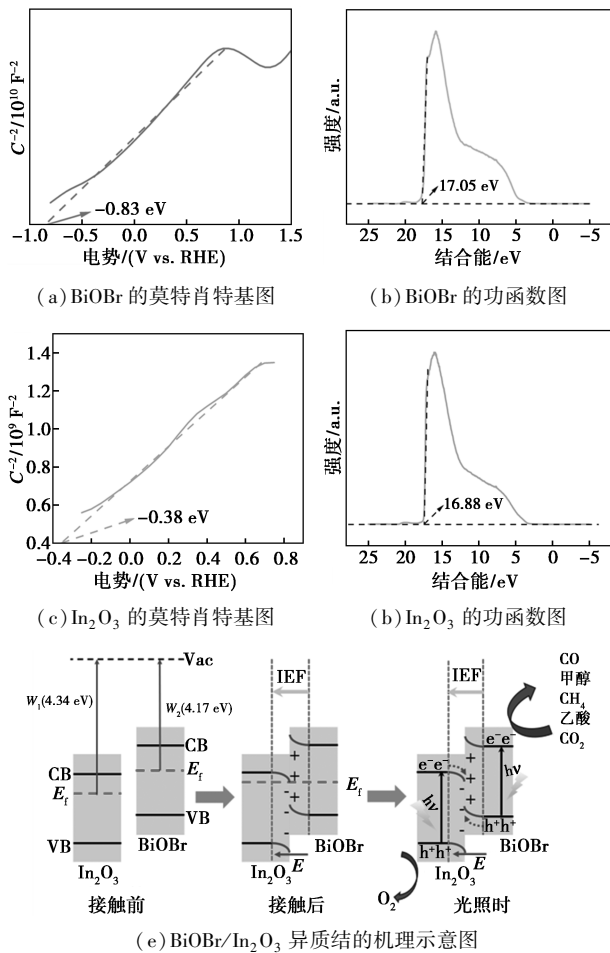


图 7 BiOBr/In₂O₃ 及 BiOBr/In₂O₃ 异质结的机理图

3 结论

本研究构建了一种异质结复合催化剂 BiOBr/In₂O₃。BiOBr/In₂O₃ 催化剂具有优异的 CO₂ 还原性能,其乙醇产率达到了 43.2 μmol/(g·h),且选择性达到了 55.99%。一系列表征证明,BiOBr 与 In₂O₃ 之间确实形成异质结。异质结的形成有效地促进了电子的传输,提高了光催化活性。这项研究为设计光催化 CO₂ 和 H₂O 制备乙醇的复合材料提供了思路。

参考文献

- [1] 江雨婷,徐红,钟毅,等.MCM-41/NH₂-MIL-101(Fe)复合材料的制备及其光催化还原 CO₂ 性能[J].现代化工,2024,44(S2):155-160.
- [2] 曹泽宇,张心爱,张博,等.镍纳米颗粒调控 MOF 基镍-氮碳催化剂高效电催化还原 CO₂ 的研究[J].现代化工,2024,44(1):94-100.
- [3] 蔡静宇,张春妮,肖龙强,等.MOF 衍生 Co-C/FeO_x 复合材料的制备及其催化 CO₂ 还原性能探究[J].现代化工,2024,44(1):153-158.
- [4] Peter S C.Reduction of CO₂ to chemicals and fuels; A Solution to global warming and energy crisis[J].ACS Energy Letters,2018,3(7):1557-1561.
- [5] Fu J,Jiang K,Qiu X, et al.Product selectivity of photocatalytic CO₂ reduction reactions[J].Materials Today,2020,32:222-243.
- [6] Zhang T,Li W,Huang K, et al.Regulation of functional groups on graphene quantum dots directs selective CO₂ to CH₄ conversion[J].Nat Commun,2021,12(1):5265.
- [7] Wang G,He C T,Huang R, et al.Photoinduction of Cu single atoms decorated on UiO-66-NH₂ for enhanced photocatalytic reduction of CO₂ to liquid fuels[J].J Am Chem Soc,2020,142(45):19339-19345.
- [8] Das R,Das K,Ray B, et al.Green transformation of CO₂ to ethanol using water and sunlight by the combined effect of naturally abundant red phosphorus and Bi₂MoO₆[J].Energy & Environmental Science,2022,15(5):1967-1976.
- [9] Yu H,Sun C,Xuan Y, et al.Full solar spectrum driven plasmonic-assisted efficient photocatalytic CO₂ reduction to ethanol[J].Chemical Engineering Journal,2022,430:13420.
- [10] Goud D,Gupta R,Maligal-Ganesh R, et al.Review of catalyst design and mechanistic studies for the production of olefins from anthropogenic CO₂[J].ACS Catalysis,2020,10(23):14258-14282.
- [11] Nikoloudakis E,Lopez-Duarte I,Charalambidis G, et al.Porphyrins and phthalocyanines as biomimetic tools for photocatalytic H₂ production and CO₂ reduction[J].Chem Soc Rev,2022,51(16):6965-7045.
- [12] Wang J,Heil T,Zhu B, et al.A single Cu-center containing enzyme-mimic enabling full photosynthesis under CO₂ reduction[J].ACS Nano,2020,14(7):8584-8593.
- [13] Das K,Das R,Riyaz M, et al.Intrinsic charge polarization in Bi₁₉S₂₇Cl₃ nanorods promotes selective C—C coupling reaction during photoreduction of CO₂ to ethanol[J].Adv Mater,2023,35(5):e2205994.
- [14] Dai W,Xiong W,Yu J, et al.Bi₂MoO₆ quantum dots in situ grown on reduced graphene oxide layers: A novel electron-rich interface for efficient CO₂ reduction[J].ACS Appl Mater Interfaces,2020,12(23):25861-25874.
- [15] Sánchez-Rodríguez D,Jasso-Salcedo A B,Hedin N, et al.Semiconducting nanocrystalline bismuth oxychloride BiOCl for photocatalytic reduction of CO₂[J].Catalysts,2020,10(9):998-1012.
- [16] Dai W,Yu J,Luo S, et al.WS₂ quantum dots seeding in Bi₂S₃ nanotubes: A novel Vis-NIR light sensitive photocatalyst with low-resistance junction interface for CO₂ reduction[J].Chemical Engineering Journal,2020,389:123430.
- [17] Wang P,Yang P,Bai Y, et al.Synthesis of 3D BiOBr microspheres for enhanced photocatalytic CO₂ reduction[J].Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,2016,68:295-300.
- [18] Gong S,Ni B,He X, et al.Electronic modulation of a single-atom-based tandem catalyst boosts CO₂ photoreduction to ethanol[J].Energy & Environmental Science,2023,16(12):5956-5969.
- [19] Zhang M,Mao Y,Bao X, et al.Coupling benzylamine oxidation with CO₂ photoconversion to ethanol over a black phosphorus and bismuth tungstate S-scheme heterojunction[J].Angew Chem Int Ed Engl,2023,62(36):e202302919.
- [20] Li P,Qi Z,Yan D.Rare earth Er-Nd dual single-atomic catalysts for efficient visible-light induced CO₂ reduction to C_nH_{2n+1}OH(n=1,2)[J].Angew Chem Int Ed Engl,2024,63(49):e202411000.
- [21] Shi H,Wang H,Zhou Y, et al.Atomically dispersed indium-copper dual-metal active sites promoting C—C coupling for CO₂ photoreduction to ethanol[J].Angew Chem Int Ed Engl,2022,61(40):e202208904. ■