

引用:何醒丽,李晨,苏通明. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂的制备及其光催化 CO_2 还原性能[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2025, 38(4):565-578.

Citation:HE Xingli, LI Chen, SU Tongming. Preparation of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ composite photocatalyst and its performance for photocatalytic CO_2 reduction[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2025, 38(4):565-578.

文章编号 1672-6634(2025)04-0565-14

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024110005

$\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂的制备及其 光催化 CO_2 还原性能

何醒丽,李晨,苏通明

(广西大学 化学化工学院,广西 南宁 530004)

摘要 通过水浴浸渍法成功制备了 $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ ($x\%$ 为 In_2O_3 占 BiOBr 的质量分数) S 型异质结复合光催化剂,分析了催化剂的形貌、结构、比表面积、光吸收性能、光生载流子的分离和转移效率。结果表明, In_2O_3 和 BiOBr 紧密结合, In_2O_3 均匀分散在 BiOBr 纳米花上。与 In_2O_3 和 BiOBr 相比, $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 复合催化剂对可见光的吸收更强。 In_2O_3 的加入提高了 BiOBr 上光生载流子的分离效率。在可见光照射下进行了光催化 CO_2 还原反应,发现当 In_2O_3 负载质量分数为 5% 时, $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 具有最佳的光催化 CO_2 还原性能,反应 4 h 后, CO 的生成量达到了 $16.12\text{ }\mu\text{mol/g}$, 是 BiOBr 的 1.68 倍。

关键词 光催化;二氧化碳; BiOBr ; In_2O_3

中图分类号 X701;O643.36

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Preparation of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ composite photocatalyst and its performance for photocatalytic CO_2 reduction

HE Xingli, LI Chen, SU Tongming

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 543004, China)

Abstract $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ S-scheme heterojunction ($x\%$ is the mass fraction of In_2O_3 to BiOBr) composite photocatalysts were successfully prepared by a water bath impregnation method. The morphology, structure, specific surface area, light absorption property, the separation and transfer efficiency of photogenerated carriers of catalysts were studied. The results showed that In_2O_3 and BiOBr were tightly bound, and In_2O_3 was uniformly dispersed on BiOBr nanoflowers. The $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ composite photocatalyst exhibited stronger absorption of visible light, and the addition of In_2O_3 improved the separation efficiency of the photogenerated carrier on BiOBr . The photocatalytic CO_2 reduction reaction over $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ was studied under visible light irradiation. When the In_2O_3 loading mass percentage was 5%, $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ exhibited the best performance for photocatalytic CO_2 reduction, and the CO production reached $16.12\text{ }\mu\text{mol/g}$.

收稿日期:2024-11-15

基金项目:国家自然科学基金项目(22208065);广西自然科学基金项目(2022GXNSFBA035483)资助

通信作者:苏通明,男,壮族,博士,副教授,研究方向:光催化界面工程, E-mail: sutm@gxu.edu.cn.

after reaction for 4 h, which was 1.68 times that of BiOBr.

Keywords photocatalysis; carbon dioxide; BiOBr; In_2O_3

0 引言

化石能源的过度消耗导致了能源短缺。同时, CO_2 的过量排放导致了严重的环境问题^[1]。 CO_2 是温室气体的主要成分, 因此, 将 CO_2 转化成高附加值的化学原料是缓解温室效应和能源危机的有效途径^[2-3]。光催化技术以自然界中来源丰富的太阳能为驱动力, 将太阳能转化为化学能, 是一种将 CO_2 绿色转化的理想方案。

光催化剂在 CO_2 还原过程中起着至关重要的作用, 其中, BiOBr 作为一种典型的可见光响应催化剂, 由于价格低廉、带隙较窄等优点, 在可见光驱动的 CO_2 转化和有机合成等方面受到了广泛关注。BiOBr 由一个铋氧层(Bi_2O_2)²⁺ 和两个 Br^- 层交替排列而成, 这种独特的分层结构可以产生内部电场, 从而缩短光生电荷的迁移距离, 这十分有利于光催化反应^[4-6]。然而, BiOBr 上光生电子和空穴容易复合, 限制了 BiOBr 在光催化领域中的应用。调控氧空位、金属掺杂和构筑异质结等改性策略, 已被广泛应用于改善 BiOBr 的光催化 CO_2 还原性能。Guan 等人通过一锅法成功制备了 Zn 掺杂的 BiOBr 光催化剂(BOB-Zn), Zn 掺杂诱导了氧空位(O_V)的产生^[7]。在 BOB-Zn 光催化剂中, O_V 作为电子陷阱中心, 在增强载流子运输过程中起主导作用, 同时 Zn 的掺杂会进一步强化电子捕获效应。在 Zn 掺杂和 O_V 的协同作用下, BOB-Zn 光催化还原 CO_2 生成 CH_4 的产量较 BiOBr 提高了 1.75 倍。

光催化效率主要与光生载流子的转移和分离、氧化还原能力和催化活性位点有关。通过耦合另一种半导体构建异质结, 可以加速电荷转移和提高催化性能。在 S 型异质结中, 氧化型半导体(OP)导带上的电子向还原型半导体(RP)的价带转移, 并与 RP 价带上的空穴复合, 从而使得 OP 上的光生空穴和 RP 上的光生电子得到保留。S 型异质结将光生电子和光生空穴分离在两个不同的半导体催化剂上, 提升了光生载流子的分离效率。此外, 光生电子和空穴都分布在氧化还原能级较高的导带和价带上, 显著提高了光催化剂的氧化还原能力。因此, 通过构建 S 型异质结可以促进 BiOBr 上的光生载流子的转移和分离^[8], 并保留 BiOBr 的氧化还原能力。

In_2O_3 是一种 n 型半导体, 具有无毒性和合成方法简单等优点, 被广泛应用于光催化领域。Liang 等人通过静电自组装的方法制备了 $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ II 型异质结复合光催化剂, 用于光催化 CO_2 还原^[9]。与 In_2O_3 相比, $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ 表现出增强的光催化 CO_2 还原活性, 其 C_2 选择性达到 56.66%。 $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ 光催化性能增强主要是在 $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ 中形成了能带交错的 II 型异质结, 有效地减少了电荷的复合。根据上述讨论可知, In_2O_3 具有合适的能带结构, 可与 BiOBr 形成 S 型异质结, 进而改善 BiOBr 的光催化性能。

本文采用水浴浸渍法将 In_2O_3 负载在 BiOBr 上, 成功制备了 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ S 型异质结复合材料。在可见光下测试 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 复合材料光催化 CO_2 还原的活性和稳定性。根据原位红外光谱和 XPS 价带谱等表征结果, 分析了 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的能带结构和可能的反应机理。该 S 型异质结光催化剂的制备过程简单, 界面处形成的内置电场显著提高了光生电子和空穴的分离效率, 这项作为增强 BiOBr 光催化性能提供了新的思路。

1 实验

1.1 实验试剂

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)购于广东光华科技股份有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)(K-30, $M_r = 44\,000 \sim 54\,000$)购于上海麦克林生化科技有限公司; KBr(分析纯)购于天津市光复科技发展有限公司; NaOH(分析纯)、 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.99%) 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ (99.0%) 购于阿拉丁生化科技股份有限公司; 乙二醇(分析纯)购于四川西陇科学有限公司; CO_2 (99.999%) 购于广东华特气体有限公司。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 BiOBr 的制备。溶液 A: 在 40 mL 去离子水中加入 2.42 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 200 mg PVP, 在室温下搅拌 1 h。溶液 B: 在 40 mL 去离子水中加入 0.59 g KBr , 在室温下搅拌 1 h。随后, 将溶液 B 转移到溶液 A 中, 采用浓度为 2 mol/L 的 NaOH 溶液将混合溶液的 pH 值调到 6。继续在室温下继续搅拌 1 h 后, 将溶液转移到 200 mL 内衬为聚四氟乙烯的高压反应釜中, 在 160 °C 下保持 12 h。待冷却至室温后, 在 8 000 r/min 下用去离子水离心洗涤 5 次, 将离心得到的白色样品置于真空干燥箱中, 在 60 °C 下干燥 12 h。

1.2.2 In_2O_3 的制备。取 2.93 g $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 1.87 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ 溶解于 60 mL 乙二醇和去离子水的混合溶液中(乙二醇和去离子水的体积比为 1:5), 在室温下搅拌 1 h。随后将混合溶液转移到 100 mL 内衬为聚四氟乙烯的高压反应釜中, 在 150 °C 下保持 12 h。待冷却至室温后, 用无水乙醇离心洗涤 4 次, 将离心得到的样品在 80 °C 下干燥 12 h。接着, 将干燥好的样品置于马弗炉中, 以 5 °C/min 升温至 600 °C, 保温 3 h。待样品冷却至室温后, 经研磨得到 In_2O_3 。

1.2.3 $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的制备($x = 1, 3, 5, 7$; $x\%$ 为 In_2O_3 占 BiOBr 的质量分数)。取一定量制备好的 In_2O_3 分散在 40 mL 去离子水中并超声分散 30 min, 然后加入 0.20 g 制备好的 BiOBr , 在 60 °C 水浴下磁力搅拌 8 h。将样品用去离子水抽滤洗涤后, 在 60 °C 下真空干燥 12 h, 得到 $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 复合材料。

1.3 催化剂的特征

为了分析催化剂的晶体结构, 在布鲁克 A24A10 型 X 射线衍射仪(XRD, 德国布鲁克公司)上获得 XRD 谱图, 其中辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$, 扫描速度为 $10(^{\circ})/\text{min}$ 。利用 TENSOR II 型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR, 德国布鲁克公司)获得催化剂的 FT-IR 光谱, 分析催化剂的表面基团。采用 Gemini 300 扫描电子显微镜(SEM, 德国蔡司公司)观察催化剂的形貌。采用 JEM-F200 透射电子显微镜(TEM, 日本电子株式会社)对催化剂的微观形貌、能谱(EDS)和高角环形暗场扫描透射(HAADF-STEM)进行分析。在美国 Thermo Scientific 公司 K-Alpha 仪器上获得 X 射线光电子能谱(XPS), 分析催化剂表面元素的化学态, X 射线源为 $\text{Al K}\alpha$ 射线(1 486.6 eV)。利用 TU-1901 紫外-可见分光光度计(北京谱析通用仪器有限公司)获得紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS), 分析催化剂的光吸收性能。在 Tristar II (美国麦克仪器公司)物理吸附仪上, 采用 N_2 吸附/脱附测试对样品的比表面积和孔结构进行研究, 采用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方程计算样品的比表面积, 采用 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)获得样品的孔结构信息。在 Lumina 荧光光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司)上采集样品的荧光光谱(PL), 分析样品中光生电子和空穴的分离效率。

1.4 光电化学测试

光电化学测试在 CHI 760E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)上进行。采用三电极系统进行测试, 参比电极使用 Ag/AgCl 电极, 对电极使用 Pt 电极, 电解液使用 0.5 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液。工作电极的制备过程为: 将 20 mg 催化剂加入 400 μL 无水乙醇中, 再加入 20 μL Nafion 全氟化树脂溶液, 在 25 °C 下超声分散 2 h。接着移取 20 μL 上述分散均匀的混合溶液, 均匀滴加在面积为 1 cm^2 ($1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$) 的 FTO 导电玻璃上, 静置自然干燥。瞬态光电流响应使用配置了 400 nm 截止滤光片的 300 W 氙灯(CEL-HXF300-T3, 北京中教金源科技有限公司)作为光源进行测试。电化学阻抗(EIS)在振幅为 5 mV, 频率范围为 $0.01 \sim 10^6$ Hz 的条件下进行测试。莫特-肖特基(Mott-Schottky)曲线使用 10 mV 的交流振幅, 分别在 1.0、1.5 和 2.0 kHz 三个频率下进行测试。

1.5 光催化 CO_2 还原的活性和稳定性测试

光催化 CO_2 还原反应在顶照式石英反应器中进行。使用配置了 400 nm 截止滤光片的 300 W 氙灯作为光源, 平均光功率密度为 $170\text{ mW}/\text{cm}^2$ 。将 30 mg 催化剂超声分散于 2 mL 去离子水中, 然后将悬浊液均匀涂覆在磨砂石英片上, 然后在 60 °C 下真空干燥 12 h。将表面负载了催化剂的磨砂石英片置于体积为 168 mL 的光反应器底部, 以 40 mL/min 的流速鼓泡通入 CO_2 和 H_2O 蒸汽, 持续 30 min。光催化反应过程中, 使用循环冷却水(25 °C)控制反应器的温度。每隔 1 h 取 0.5 mL 气体用日本岛津 GC-2030 气相色谱检测分析。光催化 CO_2 还原生成 CO 速率的计算见公式

$$v = \frac{n}{m \times t}, \quad (1)$$

式中 v 为生成 CO 速率, 单位为 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; n 为反应器中 CO 物质的量, 单位为 μmol ; m 为催化剂的质量, 单位为 g ; t 为反应时间, 单位为 h 。

在催化剂稳定性测试中, 将反应后的催化剂在 60°C 真空干燥箱中干燥 12 h , 除去光催化剂表面可能存在的吸附物, 在相同条件下进行光催化 CO_2 还原活性测试。在对比实验中, 保持其他条件一致下每次仅改变一个反应条件, 分别为不加水蒸汽、不通入 CO_2 (使用 Ar 代替 CO_2)、不加催化剂和不进行光照。

1.6 原位 FT-IR 光谱测试

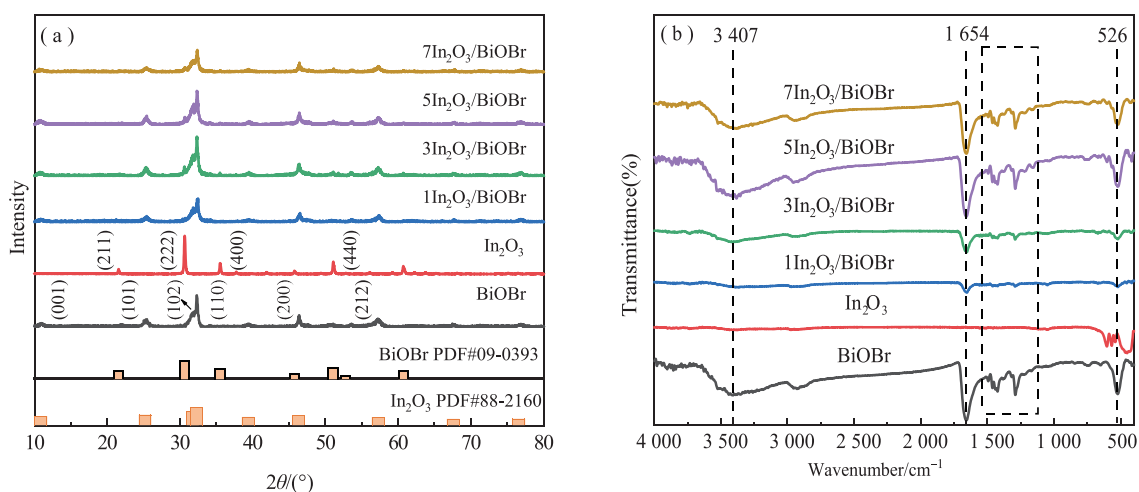
首先将样品装入原位池中, 然后以 30 mL/min 的速率通入高纯 Ar, 连续通 0.5 h , 以便将原位池中的空气排出, 将温度保持在 140°C 以去除样品表面吸附的杂质。等原位池冷却到 25°C 后, 在黑暗条件下将 CO_2 和水蒸气 (CO_2 通入超纯水中鼓泡, 通气速率为 30 mL/min) 通入原位池中, 通过循环冷却水将温度控制在 25°C , 在 30 min 内, 每隔 5 min 采集一次数据。吸附完成后使用配置了 400 nm 截止滤光片的 300 W 氙灯照射原位池中的催化剂, 每隔 5 min 采集一次数据, 从而获得黑暗和光照条件下的原位 FT-IR 光谱。

2 结果与讨论

2.1 物相组成和结构分析

采用 XRD 图谱分析 BiOBr 、 In_2O_3 和 $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的晶相和晶体结构, 见图 1(a)。在 21.49° 、 30.59° 、 35.46° 和 51.02° 的衍射峰分别对应于 In_2O_3 的 (211)、(222)、(400) 和 (440) 晶面, 表明 In_2O_3 为体心立方相 (PDF # 88-2160)^[10]。在 BiOBr 的 XRD 谱图中, 位于 25.1° 、 31.7° 、 32.2° 、 46.2° 和 51.7° 处的衍射峰分别对应 BiOBr 的 (101)、(102)、(110)、(200) 和 (212) 晶面, 表明 BiOBr 为四方相 (PDF # 09-0393)^[11]。在 $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 复合材料的 XRD 图谱中, 可以同时观察到 BiOBr 和 In_2O_3 的衍射峰, 但是 30.59° 处对应于 In_2O_3 的 (222) 面的衍射峰强度较弱, 原因可能是 In_2O_3 的负载量较低导致 In_2O_3 的衍射峰较弱。

如图 1(b) 所示, 利用 FT-IR 光谱研究了样品的组成和表面基团。在 1654 cm^{-1} 和 3407 cm^{-1} 处的特征峰分别为表面吸附水分子的拉伸振动和 OH^- 基团的弯曲振动^[12]。位于 526 cm^{-1} 处的特征峰归因于 $\text{Bi}-\text{O}$ 键的拉伸振动^[13-14], 位于 $1000\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰归因于 $\text{Bi}-\text{Br}$ 键的对称振动和不对称振动^[15-16]。在 In_2O_3 的 FT-IR 光谱中, 450 和 568 cm^{-1} 处的峰值对应于 $\text{In}-\text{O}$ 键的拉伸振动, 603 cm^{-1} 处的峰值归因于 $\text{In}-\text{O}$ 键的弯曲振动^[17]。在 $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的 FT-IR 光谱中, 可以同时观察到 In_2O_3 和 BiOBr 的特征峰, 进一步表明 $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 复合材料的成功制备。



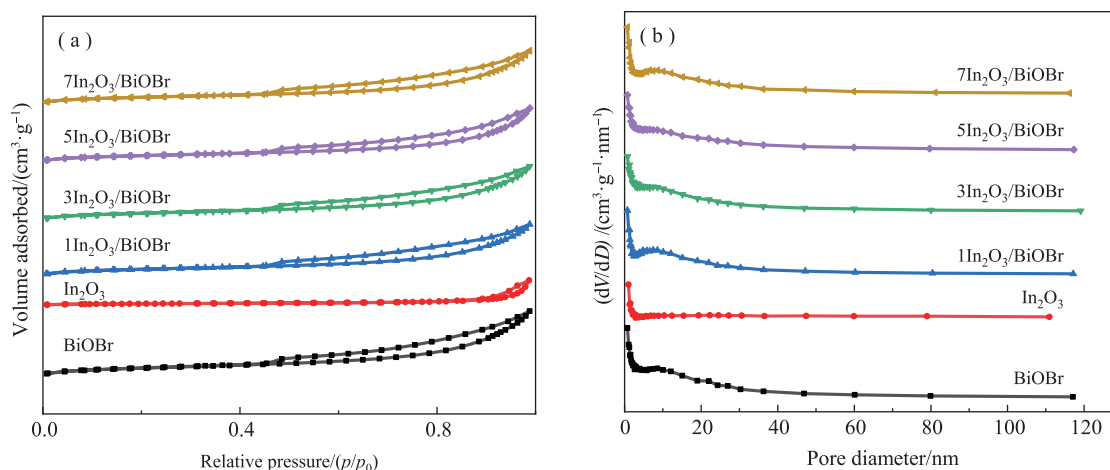
注: (a) XRD 图谱; (b) FT-IR 光谱。

图 1 BiOBr 、 In_2O_3 和 $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的 XRD 图谱和 FT-IR 光谱

Fig. 1 XRD patterns and FT-IR spectra of BiOBr , In_2O_3 , and $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$

2.2 比表面积和孔结构

采用 N_2 吸附/脱附实验对 In_2O_3 、 BiOBr 和 $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的比表面积和孔径分布进行了研究,结果如图 2 所示。图 2(a)展示了样品的 N_2 吸附/脱附等温线,可以看出催化剂的 N_2 吸附/脱附等温线均属于 IV 型,回滞环均为 H3 型^[18]。图 2(b)为 BiOBr 、 In_2O_3 和 $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的孔径分布图, $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的孔径分布曲线与 BiOBr 大致相同。从表 1 可知, BiOBr 和 In_2O_3 的比表面积分别为 $24.56 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $5.54 \text{ m}^2/\text{g}$ 。当 BiOBr 与 In_2O_3 复合得到 $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 复合材料后,复合材料的比表面积比 BiOBr 小,这可能是制备过程中 BiOBr 发生了聚集,导致样品的比表面积减小。虽然较大的比表面积可使反应位点增多,有利于提高表面的氧化还原反应速率,但是比表面积并不是光催化性能的决定性因素,而异质结构的形成能够提高光生电子和空穴的分离效率,可显著提高光催化的活性。此外, BiOBr 和 $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的孔径约为 $6\sim 7 \text{ nm}$,这表明 BiOBr 和 $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 均具有介孔结构。介孔结构为催化剂提供了更多的吸附位点,有利于促进光催化 CO_2 还原反应^[19]。



注:(a) N_2 吸附-脱附等温线;(b) 孔径分布。

图 2 BiOBr 、 In_2O_3 和 $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of BiOBr , In_2O_3 , and $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$

表 1 BiOBr 、 In_2O_3 和 $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的比表面积和平均孔径

Tab. 1 Specific surface areas and average pore diameters of BiOBr , In_2O_3 , and $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$

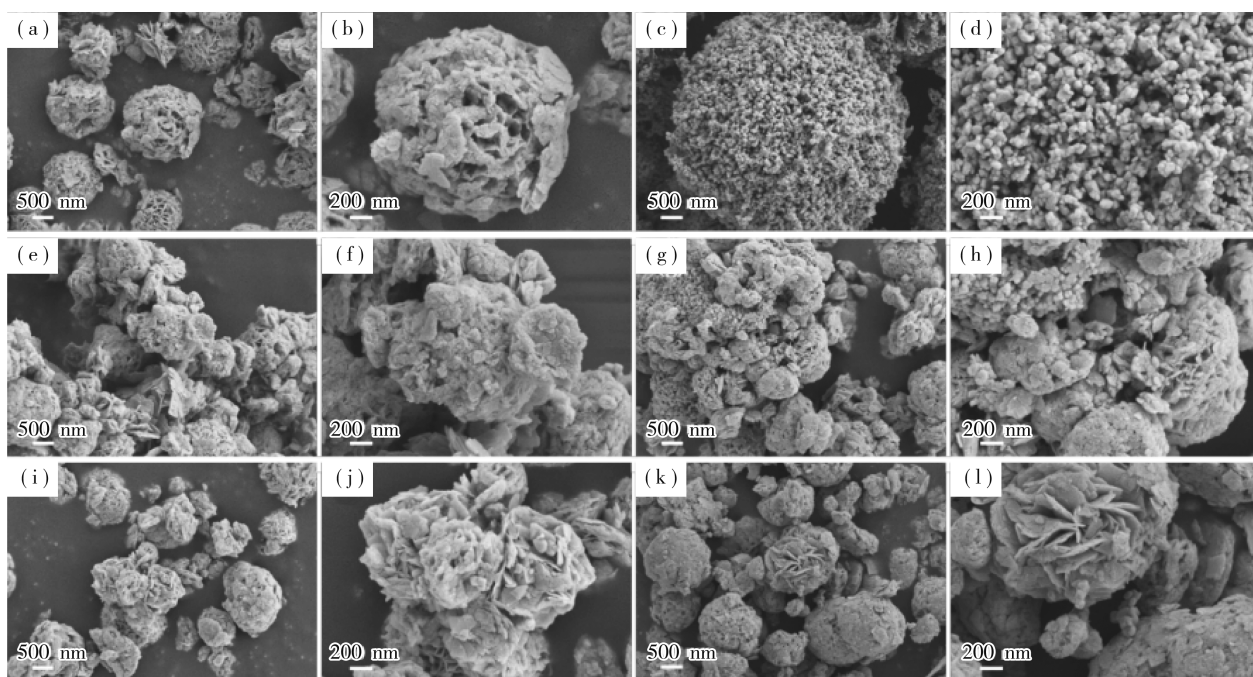
Photocatalyst	Specific surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore diameter/nm
BiOBr	24.56	7.05
In_2O_3	5.54	13.02
$1\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$	19.32	6.85
$3\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$	20.92	6.96
$5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$	19.20	7.39
$7\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$	20.04	6.91

2.3 催化剂形貌和微观结构

图 3 为样品的 SEM 图。如图 3(a, b)所示, BiOBr 具有纳米花结构,直径约为 $1\sim 2 \mu\text{m}$ 。如图 3(c, d)所示, In_2O_3 由纳米颗粒堆叠组成,颗粒直径约在 $1\sim 2 \mu\text{m}$ 之间。从 $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的 SEM 图[图 3(e~l)]可以看出, In_2O_3 颗粒分散在 BiOBr 上,且随着 In_2O_3 含量的增加, In_2O_3 堆叠在 BiOBr 纳米花表面。

采用 TEM 进一步对 In_2O_3 和 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的形貌和组成进行分析,结果如图 4 所示。由图 4(a~c)可知, In_2O_3 为纳米颗粒结构,间距为 0.216 nm 的晶格条纹对应于 In_2O_3 的(332)晶面^[20]。图 4(d, e)为 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的 TEM 图,可以看出 In_2O_3 和 BiOBr 紧密接触。从图 4(f)中的高分辨 TEM 图可以看到明

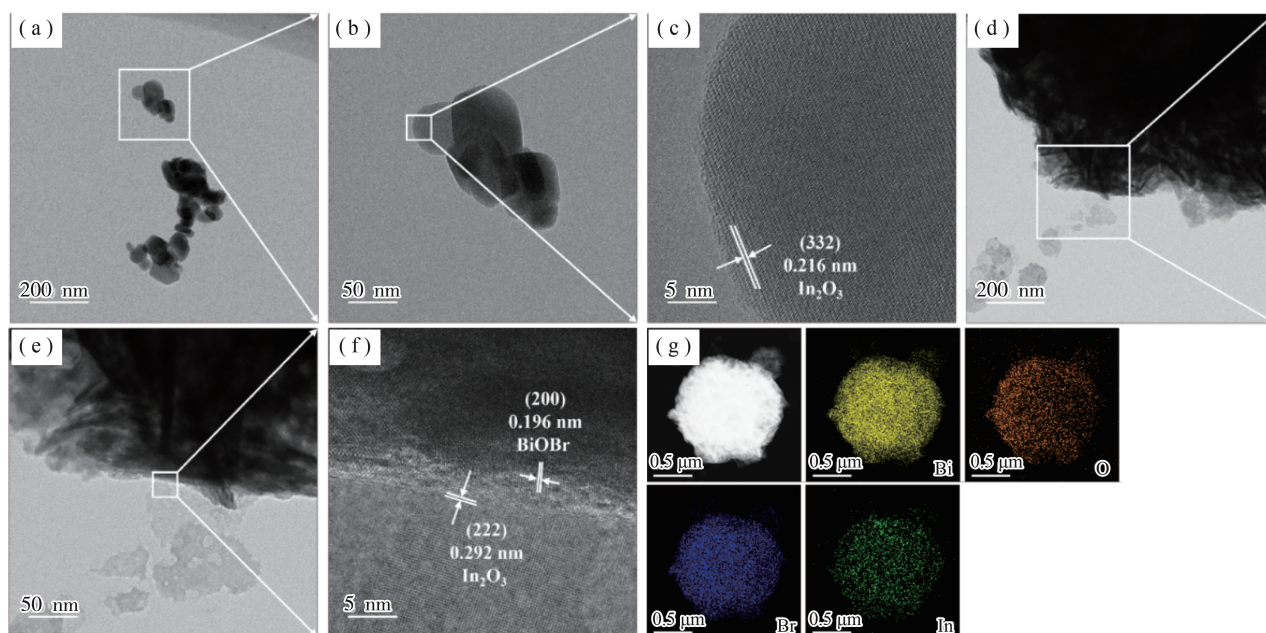
显的晶格条纹,其中 0.196 nm 的晶格条纹对应于 BiOBr 的(200)晶面^[21],0.292 nm 的晶格条纹对应于 In_2O_3 的(222)晶面^[22-23]。此外,从图 4(f)中还可以观察到 In_2O_3 和 BiOBr 之间具有紧密的接触界面。图 4(g)为 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 复合材料的 HAADF-STEM 图和相应的 EDS 元素映射图,结果表明 Bi、O、Br 和 In 元素均匀分布在 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 中,表明 In_2O_3 在 BiOBr 上均匀分散,进一步验证了复合材料的成功制备。



注:(a,b) BiOBr;(c,d) In_2O_3 ;(e,f) $1\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$;(g,h) $3\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$;(i,j) $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$;(k,l) $7\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的 SEM 图。

图 3 样品的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of samples



注:(a~c) In_2O_3 和(d~f) $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的 TEM 图和高分辨 TEM 图;(g) $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的 HAADF-STEM 图和相应的 EDS 元素映射图。

图 4 样品的 TEM 图、HAADF-STEM 图和 EDS 元素映射图

Fig. 4 TEM images, HAADF-STEM image and the corresponding EDS element mappings of samples

2.4 催化剂表面化学态分析

利用 XPS 谱图分析了催化剂的表面化学态。图 5 为 BiOBr 、 In_2O_3 和 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的 XPS 全谱图,可以看出, In_2O_3 主要由 In 和 O 元素组成, BiOBr 主要由 Bi、O 和 Br 元素组成。此外,在 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 复合材料中出现了 In 元素的特征峰,进一步证明了 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 复合材料的成功制备。

采用高分辨率 XPS 谱图进一步对催化剂的表面化学态进行了分析,结果如图 6 所示。图 6(a)为 Bi 4f XPS 谱图,从图中可知, BiOBr 在 158.6 和 163.9 eV 处的特征峰分别归属于 $\text{Bi } 4f_{7/2}$ 和 $\text{Bi } 4f_{5/2}$,表明在 BiOBr 中 Bi 元素以 Bi^{3+} 的形式存在^[24]。而在 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 中,与 BiOBr 比较,Bi 4f 特征峰向更高的结合能偏移。从 Br 3d 的 XPS 谱图[图 6(b)]中可知, BiOBr 在 68.7 和 67.7 eV 处的特征峰分别归属于 $\text{Br } 3d_{3/2}$ 和 $\text{Br } 3d_{5/2}$ ^[25],表明 Br^- 的存在。负载 In_2O_3 后,Br 3d 的特征峰向更高的结合能偏移。从图 6(c)可以看出, BiOBr 中 O 1s 的特征峰分别位于 530.7 和 529.3 eV 处,表明 Bi—O 键的存在。 In_2O_3 中的 O 1s 位于 531.7 和 529.7 eV 的特征峰归属于 In—O 键。在 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 中,O 1s 的特征峰与 BiOBr 相比,向结合能更大的方向偏移。而相比于 In_2O_3 , $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 中 O 1s 特征峰则向结合能更小的方向偏移。

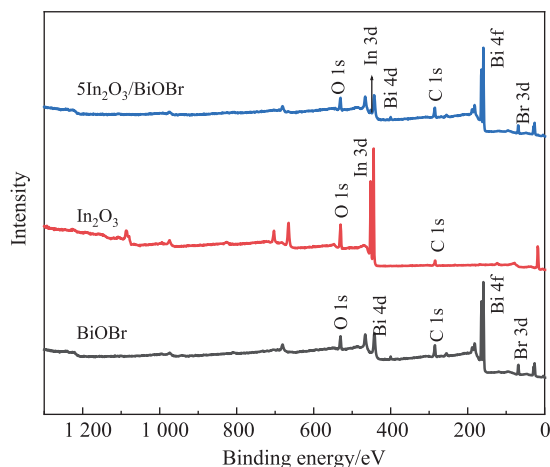
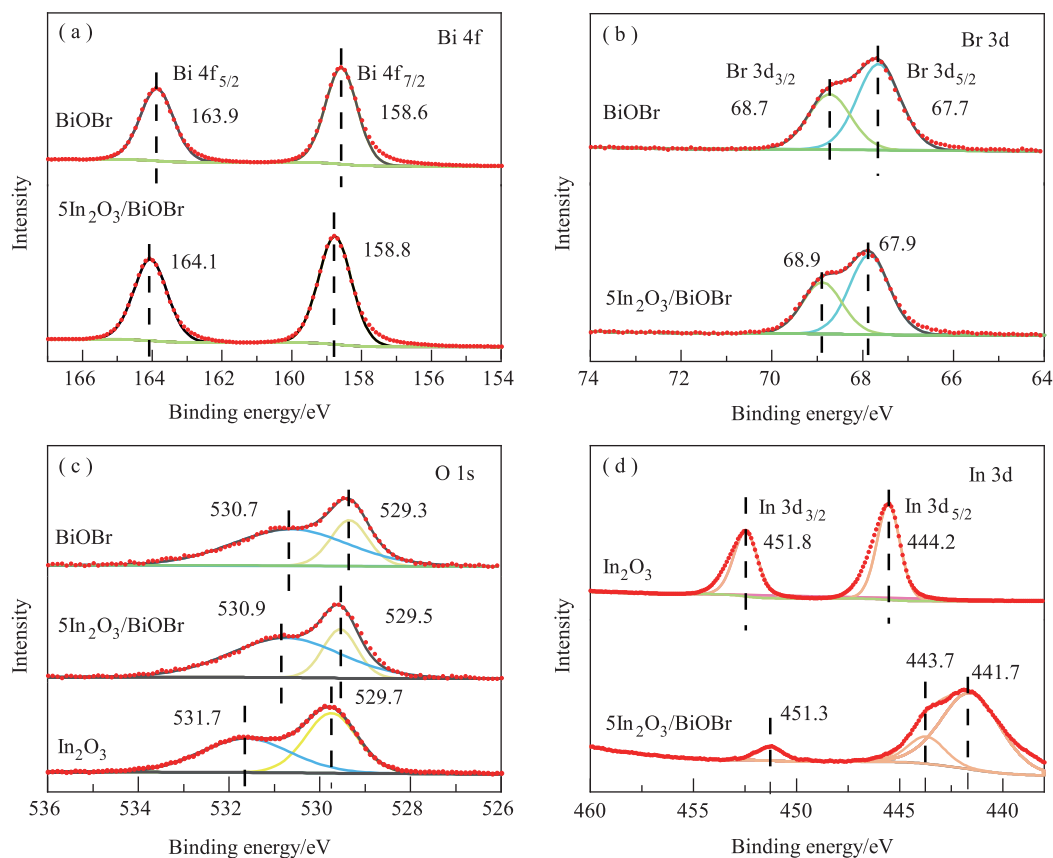


图 5 BiOBr 、 In_2O_3 和 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的 XPS 全谱图

Fig. 5 XPS survey spectra of BiOBr , In_2O_3 , and $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$



注:(a) Bi 4f;(b) Br 3d;(c) O 1s;(d) In 3d。

图 6 光催化剂的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra of photocatalysts

图 6(d)为 In 3d 的 XPS 谱图,位于 451.8 和 444.2 eV 处的特征峰分别属于 $\text{In } 3d_{3/2}$ 和 $\text{In } 3d_{5/2}$ 。在

5In₂O₃/BiOBr 中, In 3d 的特征峰向结合能更小的方向偏移。在 441.7 eV 处的特征峰属于 Bi 4d_{5/2}^[26], 443.7 eV 处的特征峰属于 In 3d_{5/2}, Bi 4d_{5/2} 的峰值与 In 3d_{5/2} 的峰值发生了重叠, 并且由于 In 3d_{5/2} 的峰较弱, 所以在 441.7 eV 附近出现了以 Bi 4d_{5/2} 特征峰为主的宽峰。由此可知, 与纯 BiOBr 相比, 复合材料中 Bi 4f、Br 3d 和 O 1s 的特征峰向结合能更大的方向偏移, 而与 In₂O₃ 比较, In 3d 的特征峰向结合能更小的方向偏移, 表明 BiOBr 上电子云密度降低, In₂O₃ 上电子云密度增大。因此, 当 BiOBr 和 In₂O₃ 接触时, 电子从 BiOBr 流向 In₂O₃, 形成了内置电场, 有利于光生电子和空穴的分离。

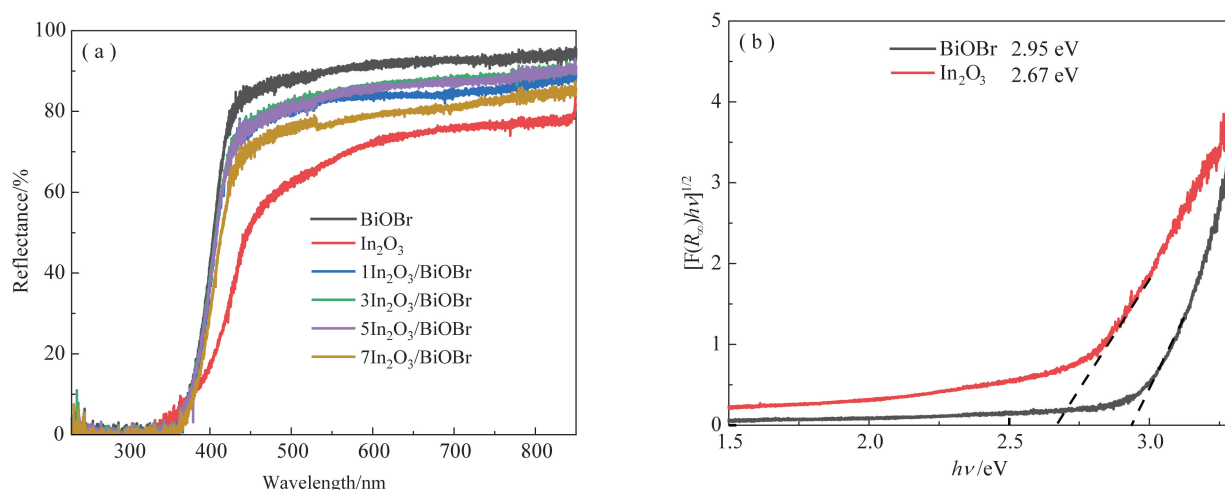
2.5 光吸收性能测试

通过 UV-vis DRS 光谱对 In₂O₃、BiOBr 和 *x*In₂O₃/BiOBr 的光吸收性能进行了分析, 结果如图 7 所示。从图 7(a) 可以看出, 与 BiOBr 比较, *x*In₂O₃/BiOBr 复合材料的吸收边随 In₂O₃ 含量的增加而逐渐红移, 表明 In₂O₃ 的引入扩大了 BiOBr 的光吸收范围。此外, 根据公式(2)和公式(3)可以计算得到 In₂O₃ 和 BiOBr 的禁带宽度分别为 2.67 和 2.95 eV^[27], 见图 7(b)。

$$F(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / (2R_{\infty}), \quad (2)$$

$$h\nu = 1240/\lambda, \quad (3)$$

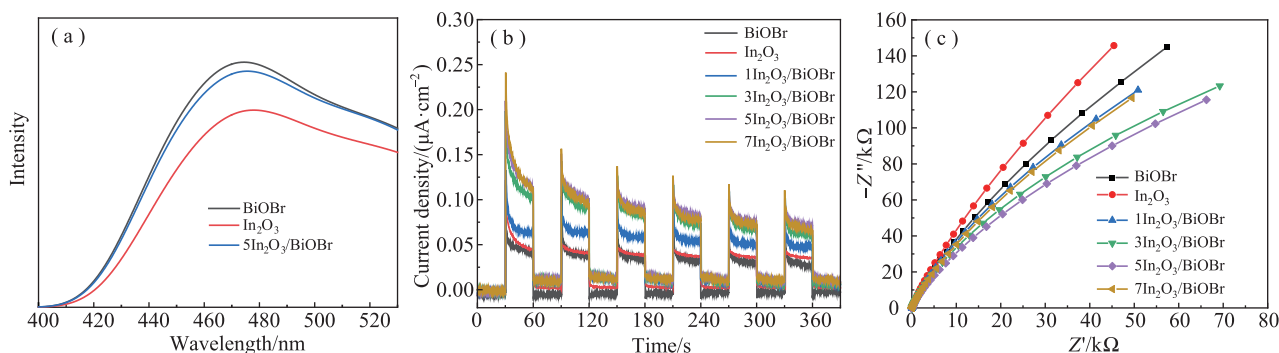
式中 R_{∞} 为样品无限厚时的反射率; h 为普朗克常数; ν 为入射光电子频率, 单位为 Hz; λ 为入射光波长, 单位为 nm。



注: (a) UV-vis DRS 光谱; (b) BiOBr 和 In₂O₃ 的禁带宽度分析。

图 7 BiOBr、In₂O₃ 和 *x*In₂O₃/BiOBr 的光吸收性能

Fig. 7 The light absorption performance of BiOBr and In₂O₃



注: (a) PL 光谱; (b) 瞬态光电流响应; (c) EIS 谱图。

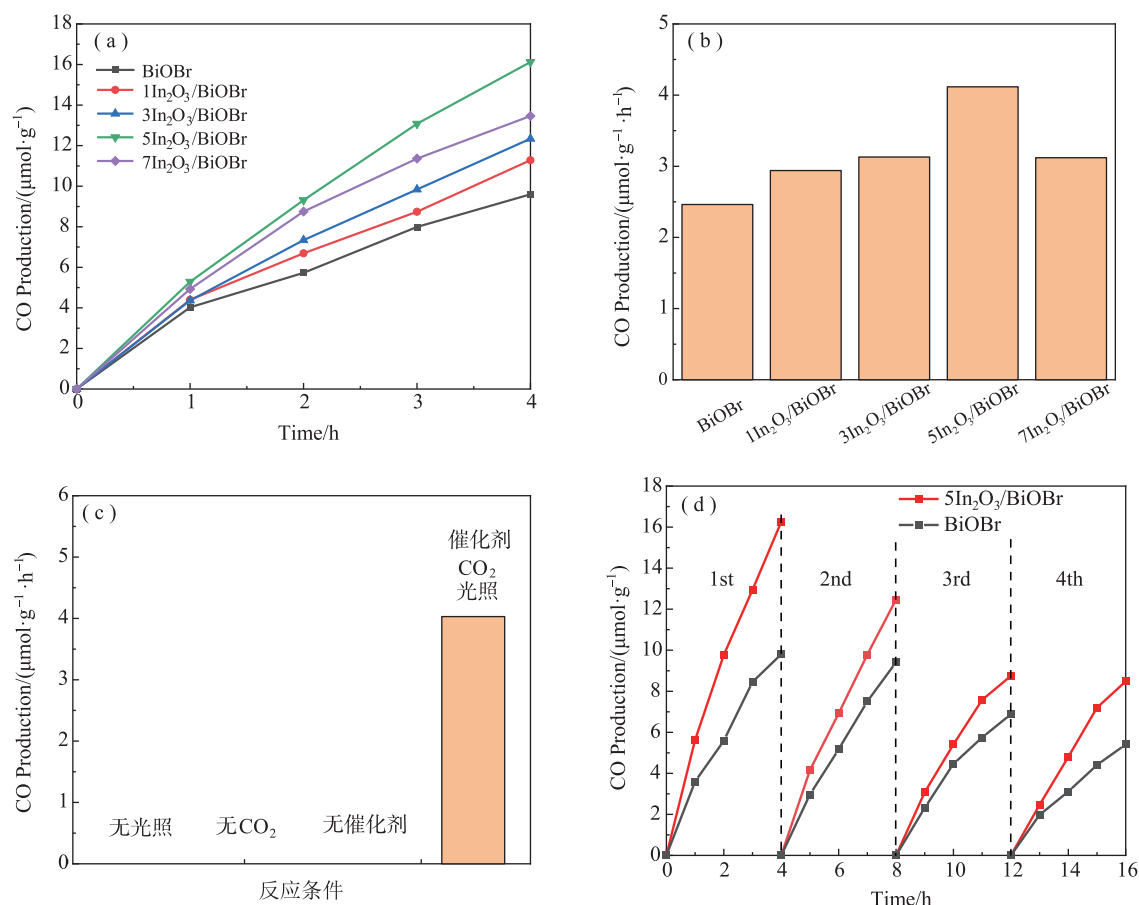
图 8 样品的 PL 光谱、瞬态光电流响应和 EIS 谱图

Fig. 8 PL spectra, transient photocurrent responses and EIS spectra of samples

2.6 电荷转移与分离

采用 PL 光谱、瞬态光电流响应和电化学阻抗谱(EIS)分析了催化剂中光生电子和空穴的分离和转移效

率,结果如图8所示。图8(a)为 BiOBr 、 In_2O_3 和 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的 PL 光谱图。一般来说,荧光强度越强,则光生电子和空穴就越容易复合^[28-29]。由图8(a)可知, BiOBr 的荧光强度最强,说明 BiOBr 的光生电子和空穴的复合率最高。而 In_2O_3 的荧光强度最低,表明 In_2O_3 的光生电子和空穴最不容易复合。 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的荧光强度低于 BiOBr ,表明 In_2O_3 与 BiOBr 复合有利于加快光生电子和空穴的分离,提高了光生载流子的分离效率。此外,当催化剂的瞬态光电流响应较弱时,催化剂上光生电子和空穴的分离效率较低^[30]。图8(b)为样品的瞬态光电流响应图,从图中可以看出,当 BiOBr 和 In_2O_3 复合后, $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 瞬态光电流密度高于单一组分的 BiOBr 和 In_2O_3 ,表明 In_2O_3 的加入促进了 BiOBr 中光生电荷的分离, $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 具有更高的电荷分离效率,且 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的光生载流子分离效率最高。图8(c)为 BiOBr 、 In_2O_3 和 $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的电化学阻抗谱图(EIS)。EIS 曲线的半径越小,代表光生载流子的迁移阻力越小^[31]。在图8(c)中, In_2O_3 的 EIS 曲线的半径最大,表明 In_2O_3 中光生电子转移阻力最大,光生电子难以迁移到催化剂表面参与反应,不利于光催化反应的进行。 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的 EIS 曲线半径最小,说明 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 中光生电子转移阻力最小,这将促进光生电子和空穴的分离和转移。



注: BiOBr 和 $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 光催化 CO_2 还原为 CO 的 (a) 产量和 (b) 速率; (c) $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 光催化 CO_2 还原的对照实验; (d) BiOBr 和 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 光催化 CO_2 还原的稳定性测试。

图9 样品光催化 CO_2 还原的活性测试、对照实验和稳定性测试

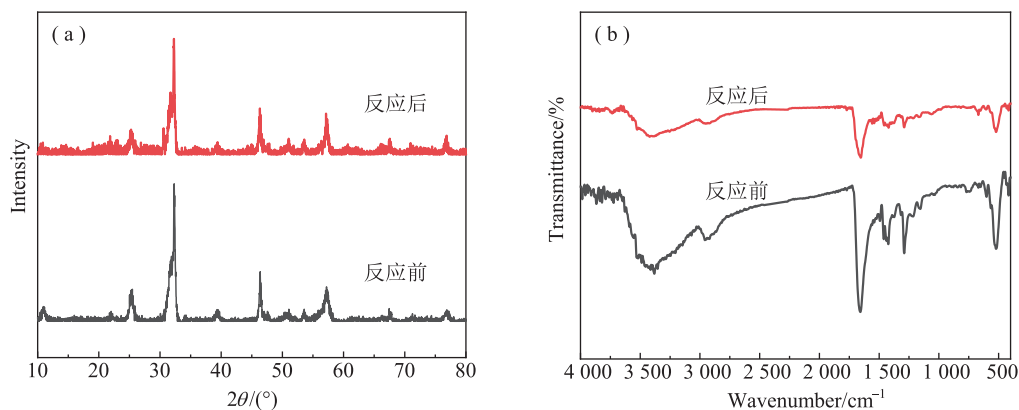
Fig. 9 Activity testing, control experiment and stability test of photocatalytic CO_2 reduction over samples

2.7 光催化 CO_2 还原的活性和稳定性测试

在可见光下进行光催化 CO_2 还原的活性测试,研究 In_2O_3 的加入对 BiOBr 光催化性能的影响,结果如图9所示。从图9(a)中可以看出,在可见光照射($\lambda \geq 400 \text{ nm}$)4 h后, BiOBr 光催化 CO_2 还原为 CO 的产量为 $9.6 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$,而 In_2O_3 在可见光下没有光催化 CO_2 还原活性。如图9(b)所示, $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 光催化 CO_2 还原生成 CO 的速率最高,为 $4.03 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,而 BiOBr 生成 CO 的速率为 $2.4 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

$x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 光催化 CO_2 还原生成 CO 的产量均大于 BiOBr , 并且呈现先增大后减小的趋势。进行光催化反应 4 h 后, $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的光催化 CO_2 还原生成 CO 的产量最高, 达到了 $16.12\text{ }\mu\text{mol/g}$, 是 BiOBr 的 1.68 倍。当 In_2O_3 的质量分数低于 5% 时, 在 $x\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 复合材料中形成的异质结较少, 不能有效地促进光生电子和空穴的分离和转移。当 In_2O_3 的含量为 7% 时, 过量的异质结会覆盖 BiOBr 的活性位点, 不利于光催化反应的进行。图 9(c) 为 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 光催化 CO_2 还原反应的对照实验。在黑暗下、没有 CO_2 (通入 Ar 代替 CO_2) 和没有催化剂时, 光照 4 h 后均没有检测到任何气体产物, 只有在光照、 CO_2 和催化剂均存在下才展现出光催化 CO_2 还原活性, 表明光照、 CO_2 和催化剂是光催化 CO_2 还原反应的必要条件, 同时 CO_2 气体是光催化 CO_2 还原反应中唯一的碳源。为研究催化剂在光催化反应中的稳定性, 对 BiOBr 和 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 进行了 4 次光催化循环测试, 结果如图 9(d) 所示。可以看出, 在连续进行 4 次光催化循环实验后, BiOBr 光催化 CO_2 还原生成 CO 的产量下降了 45%, 而 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 下降了 47%。

为了研究催化剂活性下降的原因, 对光催化反应后的催化剂进行了表征。图 10 为经过 4 次循环实验后催化剂的 XRD 和 FT-IR 表征结果。从图 10(a) 中可以看出, $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 在经历 4 个循环后其 XRD 特征峰的强度基本没变, 特征峰的位置也未发生明显偏移, 表明循环后 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的结构没有明显改变。此外, 通过 FT-IR 对光催化循环后的 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 进行了分析[图 10(b)], 发现 $\text{Bi}-\text{O}$ 和 $\text{Bi}-\text{Br}$ 键分别在 526 cm^{-1} 处和 $1\,000\sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰位置没有显著变化, 表明 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 在光催化循环反应前后的结构没有变化。

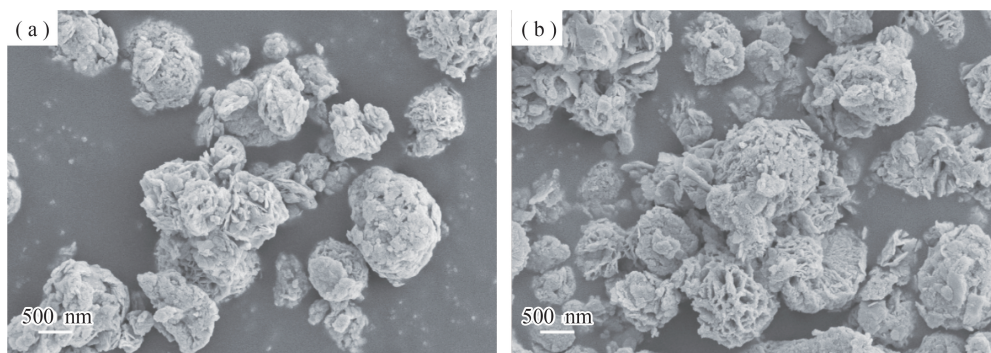


注: (a) XRD 谱图; (b) FT-IR 光谱图。

图 10 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 反应前和反应后的 XRD 谱图和 FT-IR 光谱图

Fig. 10 XRD patterns and FT-IR spectra of $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ before and after reaction

采用扫描电子显微镜 (SEM) 进一步分析了 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 光催化的稳定性, 如图 11 所示。 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 光催化 CO_2 还原反应后形貌与反应前相比没有发生明显变化, 表明 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 在光催化 CO_2 还原反应中表现出了良好的形貌稳定性。因此, $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 光催化 CO_2 还原活性下降的原因可能是, 在光催化过程中 In_2O_3 从 BiOBr 表面剥落, 导致异质结界面减少, 从而导致光催化 CO_2 还原生成 CO 的产量下降。



注: (a) 反应前; (b) 反应后。

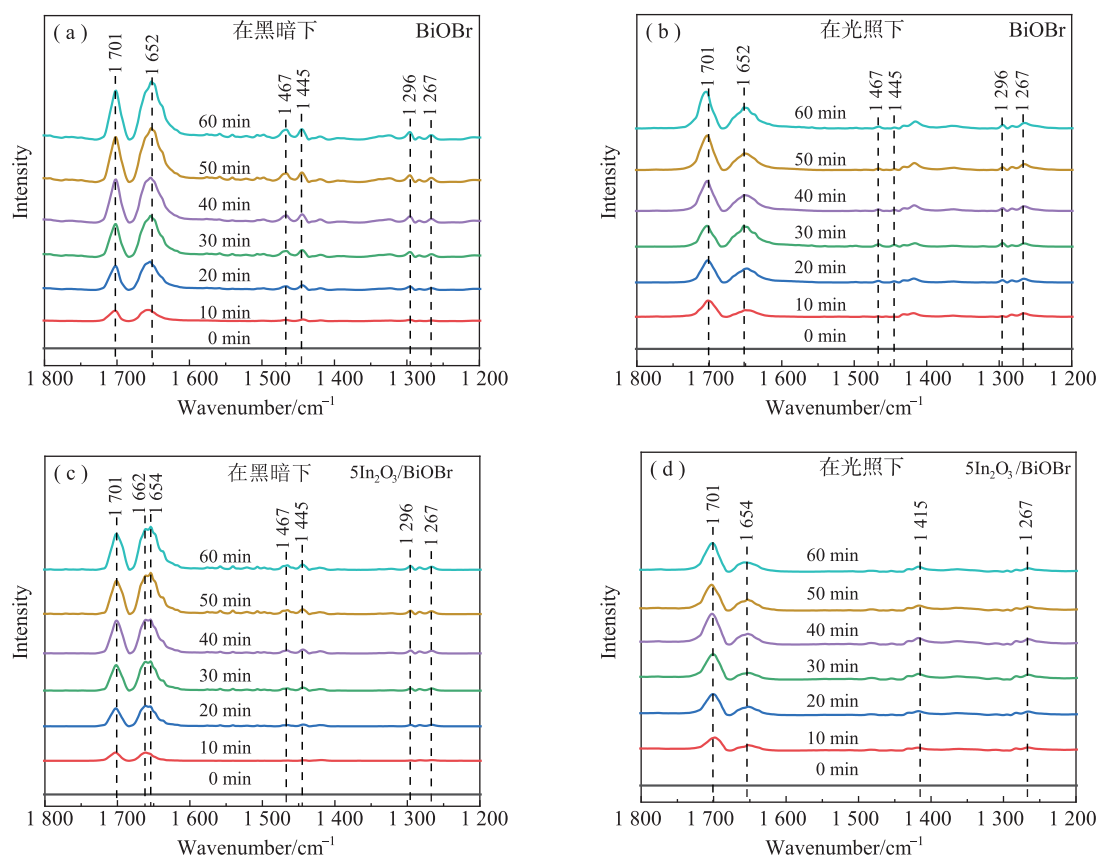
图 11 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 反应前和反应后的 SEM 图

Fig. 11 SEM images of $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ before and after reaction

2.8 光催化 CO_2 还原的反应机理

为了进一步研究 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 光催化 CO_2 还原的反应机理,采用原位 FT-IR 光谱对催化剂上 CO_2 的吸附和活化进行了研究,结果如图 12 所示。在黑暗条件下, CO_2 和 H_2O 在 BiOBr 和 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 催化剂表面吸附的原位红外光谱如图 12(a~c)所示,可以观察到单齿碳酸盐、碳酸氢盐和甲酸盐等中间产物。其中, $1\,296\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰对应于单齿碳酸盐^[32], $1\,267$ 、 $1\,445$ 和 $1\,467\text{ cm}^{-1}$ 处的峰属于碳酸氢盐^[33]。在 $1\,701\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰对应于甲酸根,这是生成 CO 的核心中间体^[34]。在 $1\,662$ 和 $1\,654\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰归因于 H_2O 在催化剂表面的吸附^[35]。

图 12(b~d)为不同光照时间下, CO_2 和 H_2O 在 BiOBr 和 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 上吸附的原位红外光谱。从图中可以看出,光照后 BiOBr 和 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 在 $1\,663\text{ cm}^{-1}$ 处的 H_2O 吸附特征峰强度明显降低,这可能是光照后 H_2O 蒸汽受热从样品表面脱附导致,也有可能部分 H_2O 蒸汽参与到光催化 CO_2 反应中,从而导致 H_2O 的量减少。在 $1\,701\text{ cm}^{-1}$ 处的甲酸根特征峰峰强度随着光照时间的增加而增强,表明在光照过程中有更多中间产物的生成,有利于 CO_2 的活化和光催化 CO_2 还原为 CO 的反应。



注:(a, c) 黑暗下;(b, d) 光照下。

图 12 黑暗下和光照下 BiOBr 和 $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ 的原位 FT-IR 光谱

Fig. 12 In situ FT-IR spectra of BiOBr and $5\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ in the dark and under light irradiation

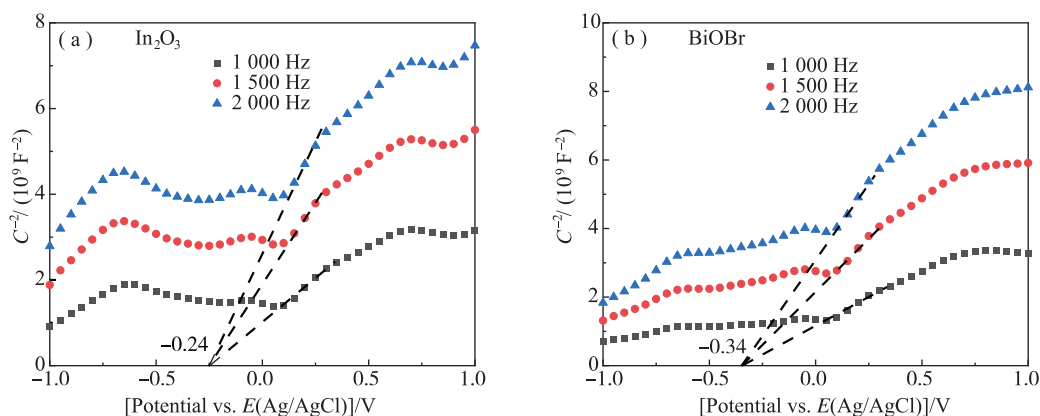
为了进一步研究催化剂的能带结构,测试了催化剂的 Mott-Schottky 曲线,如图 13 所示。从图 13 中可以看出, In_2O_3 和 BiOBr 的 Mott-Schottky 曲线斜率均为正数,说明两者均是 n 型半导体^[36],并且 In_2O_3 和 BiOBr 的平带电势(E_b)分别为 -0.24 和 -0.34 V (vs. $E(\text{Ag}/\text{AgCl})$, $\text{pH} = 7$),即 0.37 和 0.27 V (vs. NHE, $\text{pH} = 0$)。理论上,光催化剂的平带电势近似等于费米能级(E_f)^[37]。因此, In_2O_3 和 BiOBr 的费米能级为 0.37 和 0.27 V (vs. NHE, $\text{pH} = 0$)。

采用 XPS 价带谱研究了 In_2O_3 和 BiOBr 的价带位置,结果如图 14 所示。 In_2O_3 和 BiOBr 相对于费米能级的价带电位分别为 2.27 和 1.36 V ,因此可以计算得到 In_2O_3 和 BiOBr 的价带电位(E_{VB})分别为 2.64 和 1.63 V (vs. NHE, $\text{pH} = 0$)。此外,根据图 7(b)可知, BiOBr 和 In_2O_3 的禁带宽度分别为 2.95 和 2.67 eV 。

根据公式(4)计算出 BiOBr 和 In_2O_3 的导带电位(E_{CB})分别为 -0.03 和 -1.32 V(vs. NHE, pH = 0)。

$$E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_{\text{g}}, \quad (4)$$

式中 E_{CB} 为导带电位,单位为 V; E_{VB} 为价带电位, V; E_{g} 为禁带宽度,单位为 eV。



注: (a) In_2O_3 ; (b) BiOBr。

图 13 In_2O_3 和 BiOBr 在频率为 1、1.5 和 2 kHz 的 Mott-Schottky 曲线

Fig. 13 Mott-Schottky plots of In_2O_3 and BiOBr at frequencies of 1, 1.5 and 2 kHz

结合表征和光催化 CO_2 还原活性测试的结果,提出了 In_2O_3 /BiOBr 复合材料光催化还原 CO_2 的机理,如图 15 所示。从图 15 中可以看出, BiOBr 的费米能级比 In_2O_3 的费米能级更负,当 BiOBr 和 In_2O_3 接触时,电子从 BiOBr 流向 In_2O_3 ,直到界面费米能级平衡为止。在界面处, BiOBr 侧带正电, In_2O_3 侧带负电, BiOBr 的能带向上弯曲, In_2O_3 的能带向下弯曲,并在界面处形成了内部电场(IEF)。在内部电场的作用下, In_2O_3 导带上产生的光生电子(e^-)与 BiOBr 价带上的空穴(h^+)结合,而 In_2O_3 价带上的空穴与 BiOBr 导带上的光生电子可分别用于氧化反应和还原反应,光生电子和空穴的转移路径与 S 型异质结相符。在可见光照射下, CO_2 和 H_2O 在催化剂表面被吸附活化成 COOH^* 等中间产物, COOH^* 是生成 CO 的关键中间体,生成 CO 的路径可能为 $\text{CO}_2 \rightarrow \text{COOH}^* \rightarrow \text{CO}^* \rightarrow \text{CO}$ 。

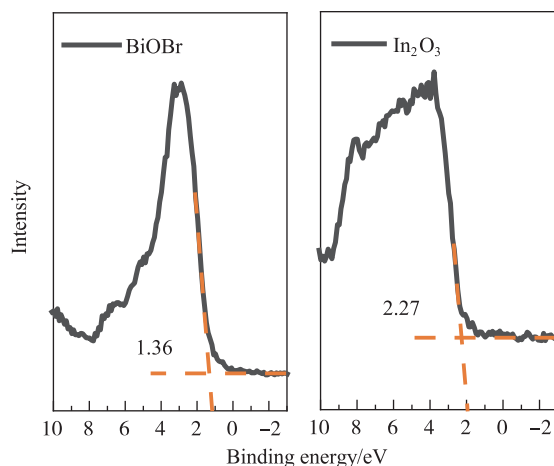


图 14 In_2O_3 和 BiOBr 的 XPS 价带谱

Fig. 14 XPS valence band spectra of BiOBr and In_2O_3

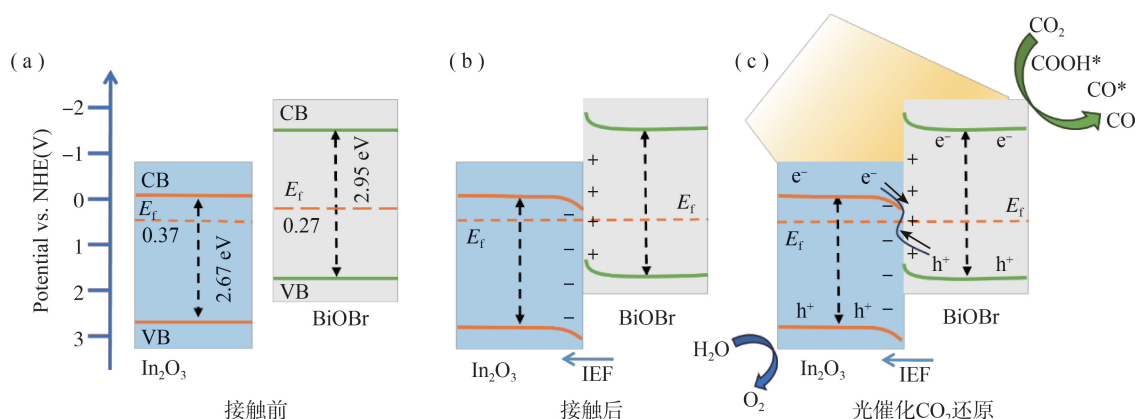


图 15 In_2O_3 /BiOBr 光催化 CO_2 还原的机理

Fig. 15 Mechanism of photocatalytic CO_2 reduction over In_2O_3 /BiOBr

3 结论

本文先采用水热法制备了 In₂O₃,再使用水浴浸渍法将 In₂O₃ 负载在 BiOBr 上,成功构建了 In₂O₃/BiOBr S 型异质结复合材料。采用 XRD、FT-IR、SEM、TEM、XPS、UV-vis DRS、PL 光谱和电化学测试等表征技术研究了 In₂O₃/BiOBr 复合材料的结构、组成和表面化学态等。结果表明,In₂O₃ 的负载没有改变 BiOBr 的形貌和组成,且 In₂O₃ 与 BiOBr 之间形成了紧密的接触界面,有利于光生电子和空穴的分离。光催化 CO₂ 还原的活性测试结果表明,In₂O₃ 的最佳负载量为 5%,5In₂O₃/BiOBr 光催化 CO₂ 还原生成 CO 的产量为 16.12 μmol/g,是 BiOBr(9.6 μmol/g)的 1.68 倍。采用 XPS 价带谱、莫特-肖特基曲线和原位 FT-IR 光谱等分析了 In₂O₃/BiOBr 复合材料的光催化 CO₂ 还原的反应机理,在 In₂O₃ 与 BiOBr 之间形成了内部电场,在内部电场的作用下,In₂O₃ 导带上产生的光生电子与 BiOBr 价带上的空穴结合,而 In₂O₃ 价带上的空穴与 BiOBr 导带上的光生电子可分别用于氧化反应和光催化 CO₂ 还原反应,CO₂ 和 H₂O 在 BiOBr 表面被吸附活化为 COOH* 等中间产物,而 COOH* 是生成 CO 的关键中间体,生成 CO 的路径可能为 CO₂→COOH*→CO*→CO。

参 考 文 献

- [1] ABOKYI E, APPIAH-KONADU P, ABOKYI F, et al. Industrial growth and emissions of CO₂ in Ghana: the role of financial development and fossil fuel consumption[J]. Energy Reports, 2019, 5: 1339-1353.
- [2] LU N, ZHANG M Y, JING X D, et al. Electrospun semiconductor-based nano-heterostructures for photocatalytic energy conversion and environmental remediation: opportunities and challenges[J]. Energy & Environmental Materials, 2022, 6 (2): 12338.
- [3] CHEN F, MA T Y, ZHANG T R, et al. Atomic-level charge separation strategies in semiconductor-based photocatalysts[J]. Advanced Materials, 2021, 33 (10): 2005256.
- [4] ZHAO J L, MIAO Z R, ZHANG Y F, et al. Oxygen vacancy-rich hierarchical BiOBr hollow microspheres with dramatic CO₂ photoreduction activity[J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2021, 593: 231-243.
- [5] CHO E C, CHANG-JIAN C W, HUANG J-H, et al. Co²⁺-doped BiOBr_xCl_{1-x} hierarchical microspheres display enhanced visible-light photocatalytic performance in the degradation of rhodamine B and antibiotics and the inactivation of *E. coli*[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 402: 123457.
- [6] 孙国富, 葛素香, 李大鹏. BiOCl 和 BiOBr 两种微球的溶剂热制备及其光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2022, 50(11): 171-175.
- [7] GUAN C S, HOU T, NIE W Y, et al. Enhanced photocatalytic reduction of CO₂ on BiOBr under synergistic effect of Zn doping and induced oxygen vacancy generation[J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2023, 633: 177-188.
- [8] ZHU Q L, HUANG W X, SHEN J H, et al. In-situ preparation of BiOBr/Bi-doped CsPbBr₃ S-scheme heterojunction for efficient photocatalytic CO₂ reduction[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 499: 156663.
- [9] LIANG M F, SHAO X D, CHOI J Y, et al. Modified TiO₂/In₂O₃ heterojunction with efficient charge separation for visible-light-driven photocatalytic CO₂ reduction to C₂ product[J]. Journal of Energy Chemistry, 2024, 98: 714-720.
- [10] YU X Y, CHEN Y J, ZHANG Q Y, et al. Carbon and nitrogen co-doped In₂O₃ porous nanosheets with oxygen vacancies for remarkable photocatalytic CO₂ conversion[J]. Surfaces and Interfaces, 2023, 38: 102789.
- [11] QING Y S, HUANG E M, CAO L X, et al. Facile synthesis of PA photocatalytic membrane based on C-PANI@BiOBr heterostructures with enhanced photocatalytic removal of 17β-estradiol[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 490: 151617.
- [12] DU C W, NIE S Y, FENG W W, et al. Hydroxyl regulating effect on surface structure of BiOBr photocatalyst toward high-efficiency degradation performance[J]. Chemosphere, 2022, 287(3): 132246.
- [13] ZHANG M M, LAI C, LI B S, et al. Rational design 2D/2D BiOBr/CDs/g-C₃N₄ Z-scheme heterojunction photocatalyst with carbon dots as solid-state electron mediators for enhanced visible and NIR photocatalytic activity: kinetics, intermediates, and mechanism insight[J]. Journal of Catalysis, 2019, 369: 469-481.
- [14] HAO D, MA T Y, JIA B H, et al. Small molecule π-conjugated electron acceptor for highly enhanced photocatalytic nitrogen reduction of BiOBr[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 109: 276-281.
- [15] WU Y Y, JI H D, LIU Q M, et al. Visible light photocatalytic degradation of sulfanilamide enhanced by Mo doping of BiOBr nanoflowers[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 127563.

- [16] GAO Z Y, YAO B H, YANG F, et al. Preparation of BiOBr-Bi heterojunction composites with enhanced photocatalytic properties on BiOBr surface by in-situ reduction[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, 108: 104882.
- [17] LIANG Q, ZHAO S, LI Z Y, et al. Converting organic wastewater into CO using MOFs-derived Co/ In_2O_3 double-shell photocatalyst[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(34): 40754-40765.
- [18] TANG Q Y, YANG M J, YANG S Y, et al. Enhanced photocatalytic degradation of glyphosate over 2D CoS/BiOBr heterojunctions under visible light irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124798.
- [19] ZHAO M Y, QIN J Y, WANG N, et al. Reconstruction of surface oxygen vacancy for boosting CO_2 photoreduction mediated by BiOBr/CdS heterojunction[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 329: 125179.
- [20] CHEN X X, LI R, PAN X Y, et al. Fabrication of In_2O_3 -Ag- Ag_3PO_4 composites with Z-scheme configuration for photocatalytic ethylene degradation under visible light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 320: 644-652.
- [21] SHI M, LI G N, LI J M, et al. Intrinsic facet-dependent reactivity of well-defined BiOBr nanosheets on photocatalytic water splitting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(16): 6590-6595.
- [22] CUI H, CAO J Y, ZHAO Y, et al. Construction of IO-B- TiO_2 / In_2O_3 S-scheme heterojunction with photothermal effects and its highly efficient photocatalytic reduction of CO_2 under full-spectrum light[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479: 147618.
- [23] WEI Y L, LIU F, MA J, et al. Catalytic roles of In_2O_3 in ZrO_2 -based binary oxides for CO_2 hydrogenation to methanol[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 525: 112354.
- [24] SHEN M Z, CAI X L, CAO B W, et al. Boron-doped ultrathin BiOBr nanosheet promotion for photocatalytic reduction of CO_2 into CO[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 981: 173727.
- [25] 顾杰, 李双硕, 崔天伊, 等. 生物质炭掺杂 BiOBr 的制备及其光催化性能研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2025, 38 (1): 68-75.
- [26] LIU C L, LI Y M, LI W, et al. LSPR-enhanced photoresponsive antibacterial efficiency of Bi/ MoS_2 -loaded fibrin gel for management of diabetic wounds[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 277: 134430.
- [27] WU Y F, XU M J, WANG Y Q, et al. BiOCl/BiOBr composites for efficient photocatalytic carbon dioxide reduction[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2024, 677: 119708.
- [28] XIN Y, ZHU Q H, GAO T, et al. Photocatalytic NO removal over defective Bi/BiOBr nanoflowers: the inhibition of toxic NO_2 intermediate via high humidity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 324: 122238.
- [29] LU K Q, HAO J G, WEI Y, et al. Photocatalytic conversion of diluted CO_2 into tunable syngas via modulating transition metal hydroxides[J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 63 (1): 795-802.
- [30] LIU Q, BAI C B, HE D, et al. Oxygen vacancy mediation of BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) towards enhanced photocatalytic CO_2 reduction activity[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 112449.
- [31] WANG Z Q, DU R, FENG C X, et al. Facile construction of double vacancy modified BiOBr/g- C_3N_4 @Bi heterojunctions for effective photochemical CO_2 reduction[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2024, 1310: 138290.
- [32] WANG B, ZHAO J Z, CHEN H L, et al. Unique Z-scheme carbonized polymer dots/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ hybrids for efficiently boosting photocatalytic CO_2 reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 293: 120182.
- [33] MENG J Z, DUAN Y Y, JING S J, et al. Facet junction of BiOBr nanosheets boosting spatial charge separation for CO_2 photoreduction[J]. *Nano Energy*, 2022, 92: 106671.
- [34] XI Y M, MO W H, FAN Z X, et al. A mesh-like BiOBr/ Bi_2S_3 nanoarray heterojunction with hierarchical pores and oxygen vacancies for broadband CO_2 photoreduction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10: 20934-20945.
- [35] YIN S K, ZHAO X X, JIANG E H, et al. Boosting water decomposition by sulfur vacancies for efficient CO_2 photoreduction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15: 1556-1562.
- [36] 牛杰, 王亮, 孟祥超, 等. $\text{Mo-Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S@NiCo}_2\text{S}_4$ 掺杂-异质结体系的制备及其双功能光催化性能研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2024, 37 (1): 36-45.
- [37] WU X L, NG Y H, WANG L, et al. Improving the photo-oxidative capability of BiOBr via crystal facet engineering[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5 (17): 8117-8124.

(责任编辑:蒲锡鹏)