

探究超薄 Bi_2MoO_6 纳米片高效光催化 CO_2 还原活性

兰钰婕^{1,2}, 梁卿¹, 黄晓卷¹, 毕迎普¹, 张亚军^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 铋系层状半导体材料凭借其独特的表面特性在光催化领域得到广泛的研究及应用, 然而在光催化反应过程中光生电荷迁移及其表界面动态变化却鲜见报道. 我们利用准原位 X 射线光电子能谱仪 (QIS-XPS) 系统研究超薄 Bi_2MoO_6 纳米片光催化 CO_2 还原过程中光生电荷迁移及其表界面演变过程. 研究表明: 在暗态条件下 CO_2 分子吸附于 (010) 暴露面 Bi 活性位, 由于 CO_2 分子强的拉电子能力, 导致内层出现高价态 $\text{Mo}^{(6+x)+}$. 当光照射至样品表面上时, $^*\text{CO}_2$ 特征峰强度显著降低, $^*\text{CO}$ 特征峰强度明显升高, 表明 CO_2 分子在 Bi 活性位发生活化断键, 并与光生电子反应形成 $^*\text{CO}$, 使得高价态 $\text{Mo}^{(6+x)+}$ 含量增大. 活性测试表明超薄 Bi_2MoO_6 纳米片的 CO 产量活性为 $41.8 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 其比块体 Bi_2MoO_6 活性高 4.2 倍, 并且展现出优异的光催化稳定性. 该工作为二维层状材料高效光催化 CO_2 还原机理研究提供了一种全新的研究思路.

关键词: 光催化; 超薄纳米片; Bi_2MoO_6 ; CO_2 还原; 电荷迁移

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.02.004

温室效应气体二氧化碳 (CO_2) 的过度排放导致全球变暖和气候变化, 这极大阻碍了人类社会的可持续发展^[1-5]. 因此, CO_2 资源化利用引起全球科学家们的广泛关注及研究, 其不仅能够有效降低环境中 CO_2 的浓度, 而且能够产生高附加值化学品或燃料. 其中, 光催化还原 CO_2 制低碳燃料 (如 CO , CH_4 等) 被认为是一种极具潜力的“绿色化学”方法^[6-9]. 众所周知, 光催化 CO_2 还原需经历质子辅助的多电子转移过程, 且其需要克服高的反应能垒. 近些年, 大多数半导体材料例如 TiO_2 , ZnO , BiOCl , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Fe_2O_3 均已被报道作为 CO_2 还原催化剂, 然而其转化 CO_2 效率非常低, 不能满足实际应用的需求^[10-16]. 通常情况下, 催化剂的表界面特性本质上决定了 CO_2 光还原效率, 因此, 探究光驱动 CO_2 还原过程中催化剂光生电荷迁移及其表界面变化, 能够进一步促进光催化技术的发展.

铋系层状半导体材料由于其独特的晶体结构, 在光催化领域展现出优异活性^[17-18]. 其中, 钨酸铋 (Bi_2MoO_6) 作为典型 Aurivillius 型氧化物, 其结构是由 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层和共角的 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 钙钛矿片层交替叠

合构成^[19-20]. 由于其拥有 2.5~2.8 eV 带隙及合适的导价带位置, 使其在光催化有机污染物降解, 分解水产氢和 CO_2 还原等领域广泛应用^[21-25]. 近些年, 研究人员采用形貌调控, 异质结构构建, 离子掺杂以及金属修饰等不同的方法提高 Bi_2MoO_6 光催化活性^[26-27]. 例如 Xu 等^[28] 在水热过程中加入表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), 制备得到厚度为 100~150 nm 的 Bi_2MoO_6 纳米片. 通过与 Bi_2MoO_6 纳米颗粒相比, Bi_2MoO_6 纳米片在可见和红外光区吸收明显增强. Adhikari 等^[29] 采用微波辅助水热法制备了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂的钨酸铋, 所制备材料的光催化活性比未掺杂样品有所提高. 然而, 这些方法主要集中于改变 Bi_2MoO_6 光催化剂的太阳光谱吸收范围和促进光生电荷分离及迁移, 而对于 Bi_2MoO_6 本体在光催化反应过程中光生电荷迁移及表界面变化鲜有报道.

在此研究工作中, 我们利用自主研发 QIS-XPS 表征方法首次系统研究超薄 Bi_2MoO_6 纳米片光催化 CO_2 还原过程光生电荷迁移及表界面动态演变. 研究表明, 由于 CO_2 分子强的拉电子能力, 使 Bi_2MoO_6 中的 Bi 活性位转移电子给 CO_2 分子, 导

收稿日期: 2024-03-05; 修回日期: 2024-03-31.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (22072168) 和中国科学院西部之光“西部青年学者”(The National Natural Science Foundation of China(22072168) and the CAS “Light of West China” Program).

作者简介: 兰钰婕 (1998-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为光催化. E-mail: lanyujie@licp.cas.cn (Lan Yu-jie(1998-), female, master degree candidate, engaged in research of photocatalysis. E-mail: lanyujie@licp.cas.cn).

* 通信联系人, E-mail: yajunzhang@licp.cas.cn.

致内层出现高价态 $\text{Mo}^{(6+x)+}$ 。当光照射至样品表面上时,吸附于材料表面上的 CO_2 分子能够发生进一步解离生成 CO ,使得高价态 $\text{Mo}^{(6+x)+}$ 含量增大。该工作进一步证实光生电荷与 CO_2 分子发生反应的过程中,催化剂表界面也在发生变化,对未来光催化 CO_2 还原过程中材料的设计及体系的构建具有重要指导意义。

1 实验部分

1.1 主要试剂

实验中使用的去离子水均由超纯水机 (Molecular Corp., $18.25 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$) 过滤得到。硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯), 钼酸钠 ($\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯), 十六烷基三甲基溴化铵 ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, 分析纯), 无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 分析纯), 硫酸钠 (Na_2SO_4 , 分析纯), 异丙醇 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, 分析纯), 以上实验试剂均购买自国药集团化学试剂有限公司, 所有药品均无需进一步纯化处理。

1.2 主要仪器

紫外-可见漫反射吸收光谱 (UV-Vis DRS, UV-2550, Shimadzu); X-射线衍射仪 (XRD, X'Pert PRO, PANalytical); 场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, JSM-6701F, JEOL); 透射电子显微镜 (TEM, FEI Tecnai TF20 microscope, FEI Tecnai); X-射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB 250Xi, ThermoFisher Scientific); 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, V70, 德国布鲁克公司); 离心机 (TG16-WS, 湖南湘仪离心机仪器有限公司); 荧光分光光度计 (F-7000, 日立(中国)有限公司); 气相色谱仪 (Agilent 7890A, 安捷伦科技有限公司); 氙灯光源 (MICROSOLAR300, 北京泊菲莱科技有限公司); 电化学工作站 (CHI 760D, 上海辰华仪器有限公司); Ag/AgCl 参比电极 (饱和氯化钾, 上海辰华仪器公司); 瞬态吸收光谱 (LP980, 爱丁堡公司); 原子力显微镜 (AFM, Multimode-8, Bruker Nano inc).

1.3 催化剂制备

超薄 Bi_2MoO_6 纳米片 (U-BMO) 采用改进的水热法制备^[30]: 首先将 1 mmol 钼酸钠, 2 mmol 硝酸铋和 0.05 g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 分别加入到 80 mL 去离子水中, 持续剧烈搅拌 40 min。随后将混合溶液转移到 100 mL 的反应釜, 在 100°C 下水热处理 24 h。水热反应结束后收集得到黄色粉末, 用无水乙醇和去离子水交替清洗数次, 放入 60°C 烘箱中干燥 12 h, 得到 U-BMO 样品。

块状 Bi_2MoO_6 (B-BMO) 采用水热法制备^[31]: 将 2 mmol 钼酸钠和 4 mmol 硝酸铋分别加入到 30 mL 的去离子水中, 持续剧烈搅拌 30 min。随后将混合溶液转移到 100 mL 的不锈钢反应釜中, 在 180°C 下水热处理 20 h。得到的产物用无水乙醇和去离子水交替清洗数次, 放入 60°C 烘箱中干燥 12 h, 得到 B-BMO 样品。

1.4 催化剂表征

透射电子显微镜 (HR-TEM, 电压 200 kV) 用于表征催化剂形貌和尺寸。X-射线多晶粉末衍射 (XRD) 的射线源为 $\text{Cu K}\alpha$, 测试范围为 $10^\circ\sim 70^\circ$, 扫描速率为 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 用于表征样品的晶体结构和物相结构。紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 以 BaSO_4 为参照物, 扫描范围为 200~800 nm, 反射图谱用 Kubelka-Munk 公式进行转换。光致发光光谱 (PL) 在荧光分光光度计上以 360 nm 激发波长进行测试。原位 X 射线衍射仪 (IS-XRD) 使用 300 W 氙灯作为光源, 记录光照射前后的 XRD 数据, 用于探究样品的晶体结构变化。

原位漫反射傅立叶变换红外光谱 (*in situ* DRIFTS) 是在配备有 Harrick 高温反应池的红外光谱仪上进行的, 氙灯作为光源。将混合气氛 (CO_2 和微量水蒸气) 引入反应器中, 每隔 1 min 记录一条数据。在达到吸附平衡后, 在光照条件下每隔 3 min 采集一次数据。

准原位 X 射线光电子能谱 (QIS-XPS): 首先通入氩气清洗光催化剂, 以去除催化剂表面吸附的杂质。随后将二氧化碳和水蒸气的混合气体通入处理过的催化剂表面, 维持时间为 1 h。随后将处理好的催化剂转移到 XPS 仪器的分析室中进行测试。以 300 W 氙灯作为测试光源, 在光照和黑暗状态下记录 QIS-XPS 数据, 测试结果以 C 1s 的 284.8 eV 结合能位置对数据校准。

1.5 催化剂性能测试

光催化 CO_2 还原活性测试: 称取 5 mg 催化剂分散于 400 μL 的去离子水中, 将得到的悬浮液滴涂在玻璃纤维膜上。随后将玻璃纤维膜放入到石英玻璃反应器中, 反应器上方盖上玻璃片并固定密封。在进行反应之前, 向反应器中持续通入高纯 CO_2 气体 (99.999%) 10 min, 以保证反应器中充满 CO_2 气体。冷凝水装置确保活性测试的反应温度维持在 20°C , 300 W 氙灯作为测试光源。反应开始后每隔 15 min 吸取反应器中 0.5 mL 气体注入到气相色谱中。循环实验测试方法为在第 1 个循环结束后, 再次持续通

入高纯 CO_2 气体 10 min, 排出第 1 次循环实验中的残余气体. 随后打开氙灯继续进行测试, 并重复该过程. 不同波长的 CO_2 还原活性测试方法与上述一致, 仅在光源出口处分别加上 365、380、435、450、475 和 500 nm 的带通滤光片. 在同位素标记实验中, 使用 $^{13}\text{CO}_2$ 气体代替 $^{12}\text{CO}_2$ 气体作为碳源, 使用 H_2^{18}O 代替 H_2^{16}O , 并通过气相色谱-质谱联用仪测量气体产物.

光电化学性能测试: 电化学工作站在三电极体系的电化学池中进行, 制备的光催化剂 (实际工作面积为 1 cm^2) 作为工作电极, 铂片作为对电极, Ag/AgCl 作为参比电极. 电解质溶液的浓度为 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 ($\text{pH}=6.8$) 溶液, 光源为 300 W 氙灯. 为了制备工作电极, 将 10 mg 催化剂分散在含有 20 μL Nafion 溶液 (5%, w) 和 250 μL 异丙醇的 1 mL 水溶液中, 形成均匀的样品混合物. 随后将 100 μL

样品混合物均匀涂抹在干净的 FTO 玻璃片上 ($1.0\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$), 烘干后得到 U-BMO(或 B-BMO) 光电极. 在光照下, 以 $10^{-1} \sim 10^5\text{ Hz}$ 的频率范围进行电化学阻抗谱分析 (EIS).

2 结果与讨论

2.1 表征分析

图 1(a) 为超薄 Bi_2MoO_6 纳米片 (U-BMO) 的透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 图像, 可以明显看出制备的纳米片呈正方形, 尺寸约为 $\sim 150\text{ nm}$. 进一步高分辨透射电子显微镜 (HR-TEM) 图像 (图 1(b)) 可以看出中所制备纳米片晶面间距分别为 0.274 和 0.275 nm, 其分别对应于正交晶系 Bi_2MoO_6 的 (002) 和 (200) 晶面, 说明纳米片的暴露晶面主要为 (010) 晶面^[32]. 作为对比,

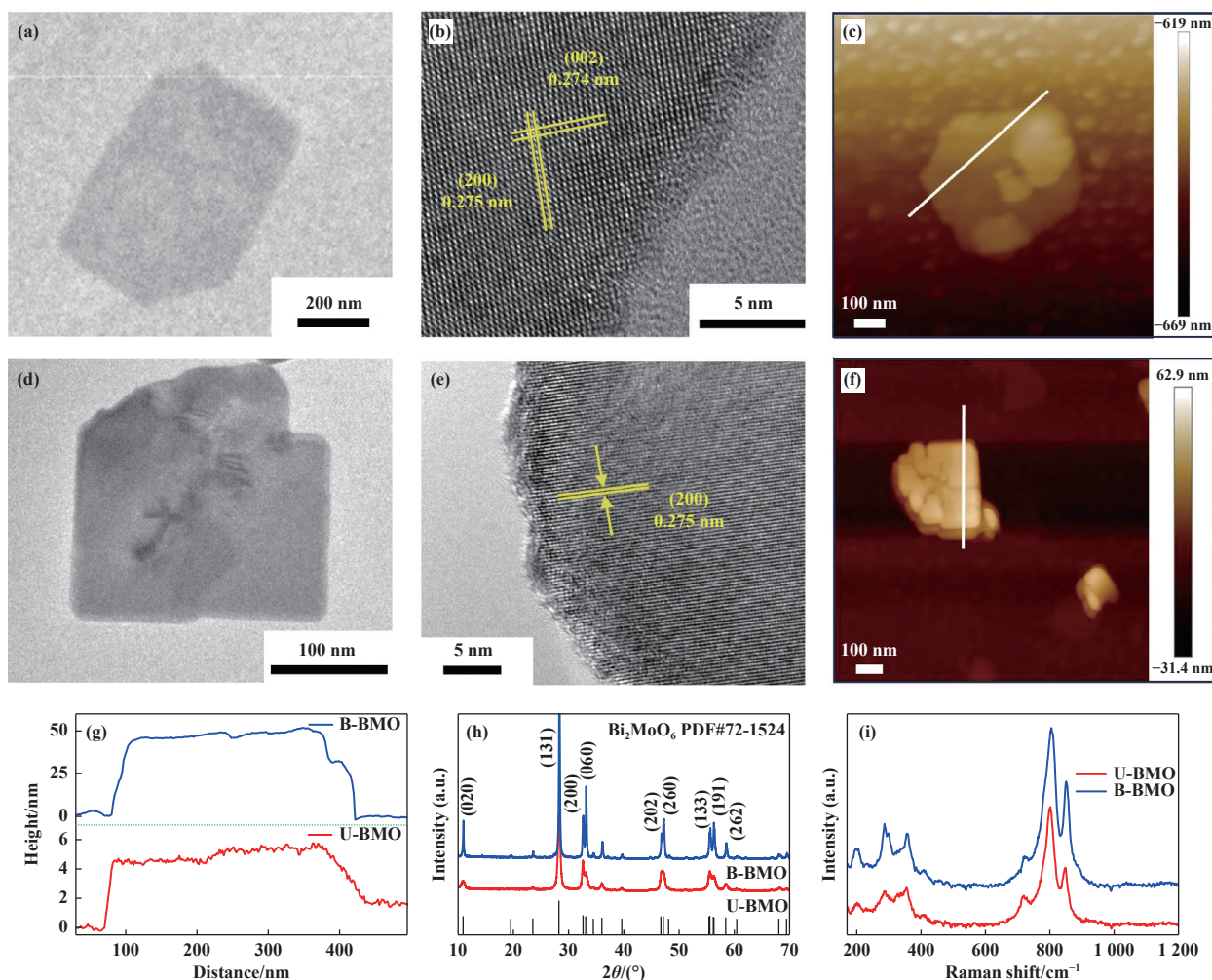


图 1 Bi_2MoO_6 纳米片形貌结构表征: U-BMO 的 TEM (a); HR-TEM (b) 和 AFM (c) 图像; B-BMO 的 TEM (d); HR-TEM (e) 和 AFM (f) 图像; U-BMO 和 B-BMO 对应高度曲线 (g); XRD (h) 和 Raman (i) 图谱

Fig.1 Structural characterization of Bi_2MoO_6 nanosheets: TEM (a); HR-TEM (b) and AFM (c) images of U-BMO; TEM (d); HR-TEM (e) and AFM (f) image of B-BMO; Height profiles (g); XRD (h) and Raman (i) patterns of U-BMO and B-BMO

在反应过程中未加结构导向剂 CTAB, 制备得到块体 Bi_2MoO_6 纳米片 (B-BOM). 从 TEM 图像 (图 1(d)) 中可以看出块体 Bi_2MoO_6 的形貌同样是正方形, 其横向尺寸约为 ~ 200 nm. B-BMO 的晶格条纹间距 (图 1(e)) 与超薄纳米片相一致, 说明所制备的两个样品其晶面取向是相同的. 原子力显微镜 (AFM) 被用于准确测定样品的厚度, 由图 1(c), (f) 和 (g) 可知, 超薄和块体样品的厚度分别约为 4 和 48 nm. 利用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 对所制备样品的晶体结构进行表征分析, 图 1(h) 证实所制备的 U-BMO 和 B-BMO 晶体结构与标准正交晶系 Bi_2MoO_6 (PDF#72-1524) 相符合^[33]. 由 Raman 光谱可知 (图 1(i)), 在 $791\sim 815$ 和 852 cm^{-1} 的峰可分别归属于 MoO_6 八面体的对称和非对称拉伸模式. $180\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 区域的拉曼峰归属于 MoO_6 八面体的弯曲模式以及 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 的伸展和弯曲模式^[34].

2.2 光催化活性

在模拟太阳光照射下, 以 CO_2 和 H_2O 作为反应物, 我们对 U-BMO 和 B-BMO 进行光催化 CO_2 还原性能测试. 由气相色谱分析可知两个样品的主要

反应产物为 CO 及痕量 CH_4 . 如图 2(a) 所示, 在暗态条件下, 未探测有 CO 产物生成, 表明光致激发半导体材料是驱动光催化 CO_2 还原反应发生的必要条件. 当光照射至样品表面上时, CO_2 还原活性明显增大. 其中, U-BMO 表现出更高的光催化 CO_2 还原制 CO 活性 ($41.8\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), 其是 B-BMO 上 CO 生成速率的 4.2 倍. 图 2(b) 是 U-BMO 光催化 CO_2 还原稳定性测试, 从图中可以看出, U-BMO 在光催化 CO_2 还原过程中经过 3 次循环, 其活性基本保持不变, 表明 U-BMO 催化剂稳定性良好. 为进一步证实 CO 还原产物的来源, 我们进行同位素 $^{13}\text{CO}_2$ 标记还原实验, 利用气相色谱质谱仪 (GS-MS) 进行测试. 如图 2(c) 所示, CO_2 和 CO 被色谱分离和探测, 其峰型分别对应核质比信号 $^{13}\text{CO}_2$ ($m/z=45$) 和 ^{13}CO ($m/z=29$), 证实体系中所产生的 CO 来源于 CO_2 . 此外, 在反应体系中我们还检测到微量氧气的存在. 为了揭示出氧化半反应产物, 我们同样进行了同位素 H_2^{18}O 标记实验. 从图中可以看出, 反应体系中同时检测到 ^{18}O ($m/z=18$) 和 $^{18}\text{O}_2$ ($m/z=36$), 结果表明产物氧气来自 H_2^{18}O 的氧化. 图 2(d) 是 U-BMO 在不同

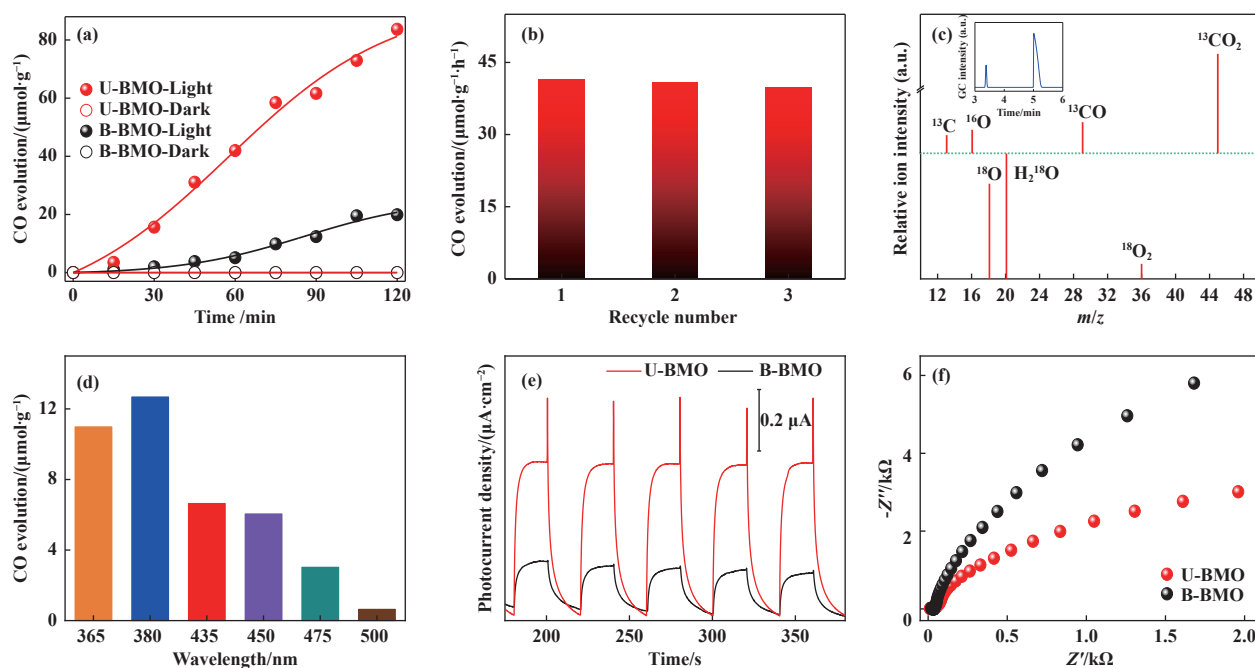


图 2 U-BMO 和 B-BMO 光催化及光电性能测试: (a) U-BMO 和 B-BMO 光催化 CO_2 还原性能测试; (b) U-BMO 稳定性测试; (c) U-BMO 光催化 $^{13}\text{CO}_2$ 的还原产物和 H_2^{18}O 的氧化产物的 GC-MS 图谱; (d) 不同波长下 U-BMO 光催化 CO_2 还原活性; (e) U-BMO 和 B-BMO 在光照和暗态条件下 $i-t$ 曲线; (f) U-BMO 和 B-BMO 的 EIS 图谱

Fig.2 Photocatalytic activity and photoelectrochemical performance of U-BMO and B-BMO: (a) Photocatalytic CO_2 reduction over as-prepared U-BMO and B-BMO under the light irradiation; (b) The cycling photocatalytic test of U-BMO; (c) GS-MS spectra of the products after $^{13}\text{CO}_2$ photoreduction and H_2^{18}O oxidation over U-BMO; (d) Wavelength dependence of CO evolution activities of U-BMO catalysts; (e) $i-t$ curves and (f) electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for U-BMO and B-BMO samples

波长条件下的 CO₂ 还原活性, 结果表明样品在 380 nm 光照下其还原活性最高达 6.34 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. 光电化学性能测试能够进一步反应所制备样品的活性和光生电荷分离及迁移能力. 图 2(e) 是两种催化剂材料的瞬态安培 i-t 曲线, 结果表明 U-BMO 拥有最高的光电流值, 说明其具有优异的光生电子-空穴对分离及迁移的能力. 电化学阻抗谱 (EIS) 可以用来表征催化剂材料表界面处的载流子传输和复合性质, 图 2(f) 是两种材料的 EIS Nyquist 图谱, 由图可知, U-BMO 具有最小半圆, 表明其电荷转移电阻最小, 有利于光生电荷的迁移^[35-36]. 以上研究结果表明: 超薄结构有利于光生电荷分离及迁移, 在光催化 CO₂ 还原过程中展现出显著增大的光催化活性.

2.3 光学性能及原位光谱分析

半导体材料的光学吸收是影响其光催化活性关键因素. 催化剂样品的紫外-可见漫反射图谱如图 3(a) 所示. 相比于 B-BMO 吸收带边, U-BMO 在可见光区吸收显著增大. 再利用 Tauc-plot 方法计算样品的带隙值, 即公式: $(\text{Abs})^{1/n} = A(h\nu - E_g)$, 如图 3(a) 内插图所示, B-BMO 和 U-BMO 的带隙分别为 2.55 和 2.49 eV. 为了研究催化剂光生电荷分离能力, 我们利用光致发光光谱进行研究. 如图 3(b) 是样品的光致发光光谱, 结果表明 U-BMO 相比于 B-

BMO 的 PL 峰强度较低, 说明 U-BMO 更有利于光生电子-空穴对的分离^[37]. 时间分辨荧光光谱进一步探究样品的光生电荷转移能力, 如图 3(c) 所示, 经过二次指数拟合, B-BMO 和 U-BMO 的平均荧光寿命分别为 30.78 和 41.17 ns, 其中, U-BMO 较长的荧光寿命说明其光生电荷复合效率最小, 有利于光催化反应顺利的进行, 这与前面的光催化活性结果相一致. 此外, 采用原位傅里叶转化红外光谱 (*in situ* DRIFTS) 技术研究 CO₂ 和 H₂O 分子在样品表面上的吸附能力. 如图 3(d) 所示, U-BMO 表面吸附的 CO₂ 和 H₂O 的特征峰强度随着吸附时间逐渐增大, 在连续吸附 30 min 后, 吸附 CO₂ 和 H₂O 的量趋于稳定, 表明催化剂表面已经趋于吸附饱和. 从图谱可知, 吸附在样品上的 CO₂ 和 H₂O 分子在红外光谱中出现了两组峰, 分别对应于 CO₂ 和 H₂O 分子的不对称伸缩震动 (νCO_2 , $\sim 2350\text{ cm}^{-1}$) 和 ($\nu\text{H}_2\text{O}$, $\sim 3740\text{ cm}^{-1}$), 由此确定 CO₂ 和 H₂O 分子在催化剂表面的吸附模式^[38-39]. 进一步, 利用 *in situ* DRIFTS 技术来探测 U-BMO 光催化 CO₂ 还原过程中的反应中间体. 如图 3(e) 所示, 随着光照时间的延长, 谱图中出现一系列新峰并且随时间的变化不断增强, 表明其反应中间体的浓度在不断变化. 具体结果如下, 1264 cm^{-1} 处的峰, 归属于 *b*-CO₃²⁻ 基团的振动, 这是 CO₂ 与 H₂O 作用生成的碳酸根^[40]. 1550

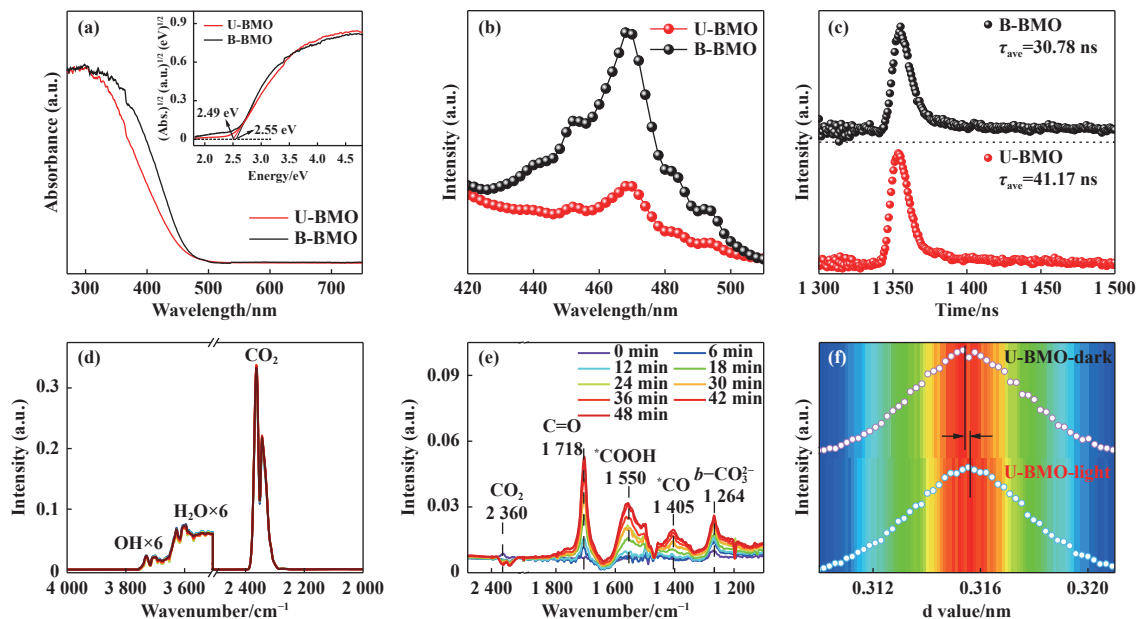


图3 催化剂光学及原位光谱: (a) 紫外可见漫反射光谱; (b) 光致发光光谱; (c) 时间分辨荧光光谱; (d) CO₂ 吸附于 U-BMO 原位红外光谱图; (e) U-BMO 时间分辨原位 CO₂ 还原红外光谱图; (f) CO₂ 吸附于 U-BMO 原位 XRD 谱图

Fig.3 Optical properties and *in situ* spectra of catalysts: (a) UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy; (b) Photoluminescence spectra and (c) time-resolved photoluminescence spectra of U-BMO and B-BMO; Time-resolved *in situ* DRIFTS spectra of CO₂ adsorption on U-BMO (d) and photocatalytic CO₂ reduction over U-BMO (e); (f) *In situ* XRD spectra of CO₂ adsorption on U-BMO

和 1718 cm^{-1} 出的峰归属于 $^*\text{COOH}$, 这可能来源于 $^*\text{CO}_2$ 自由基质子化^[41-42]. 1405 cm^{-1} 的吸收峰对应于 $^*\text{CO}$, 其是转化并释放 CO 产物的重要中间体^[43]. 为进一步研究光催化 CO_2 过程中, 催化剂样品晶体结构变化过程, 原位 X 射线衍射分析如图 3(f) 所示, 从图中可以看出, 在光照条件下 U-BMO 光催化剂在光催化 CO_2 还原过程中其层间距增大, 这主要归因于 CO_2 分子能够有效吸附于最外层暴露 Bi 活性位并从催化剂上获取电子发生还原反应, 导致催化剂表面因缺电子, 晶体结构收缩. 当光持续照射样品表面上时, 由于 CO_2 分子在 Bi 活性位发生多质子

耦合电子过程形成 $^*\text{CO}$ 物种, 并最终从样品表面解离并以 CO 气体释放, 使其晶体结构膨胀.

2.4 机理研究

为了进一步阐明 U-BMO 在光催化 CO_2 还原过程中光生电荷迁移及其表界面变化, 利用准原位 X 射线光电能谱 (quasi *in situ* X-ray photoelectron spectroscopy, QIS-XPS) 对其表界面组分和化学价键进行分析. 图 4(a) 是 QIS-XPS 示意图, 由图我们可以看出, 通过对比暗态和光照条件下元素结合能来探测物质表面的化学组分及其化学价键. 图 4(b)-(e) 是各元素在暗态和光照条件的化学态和

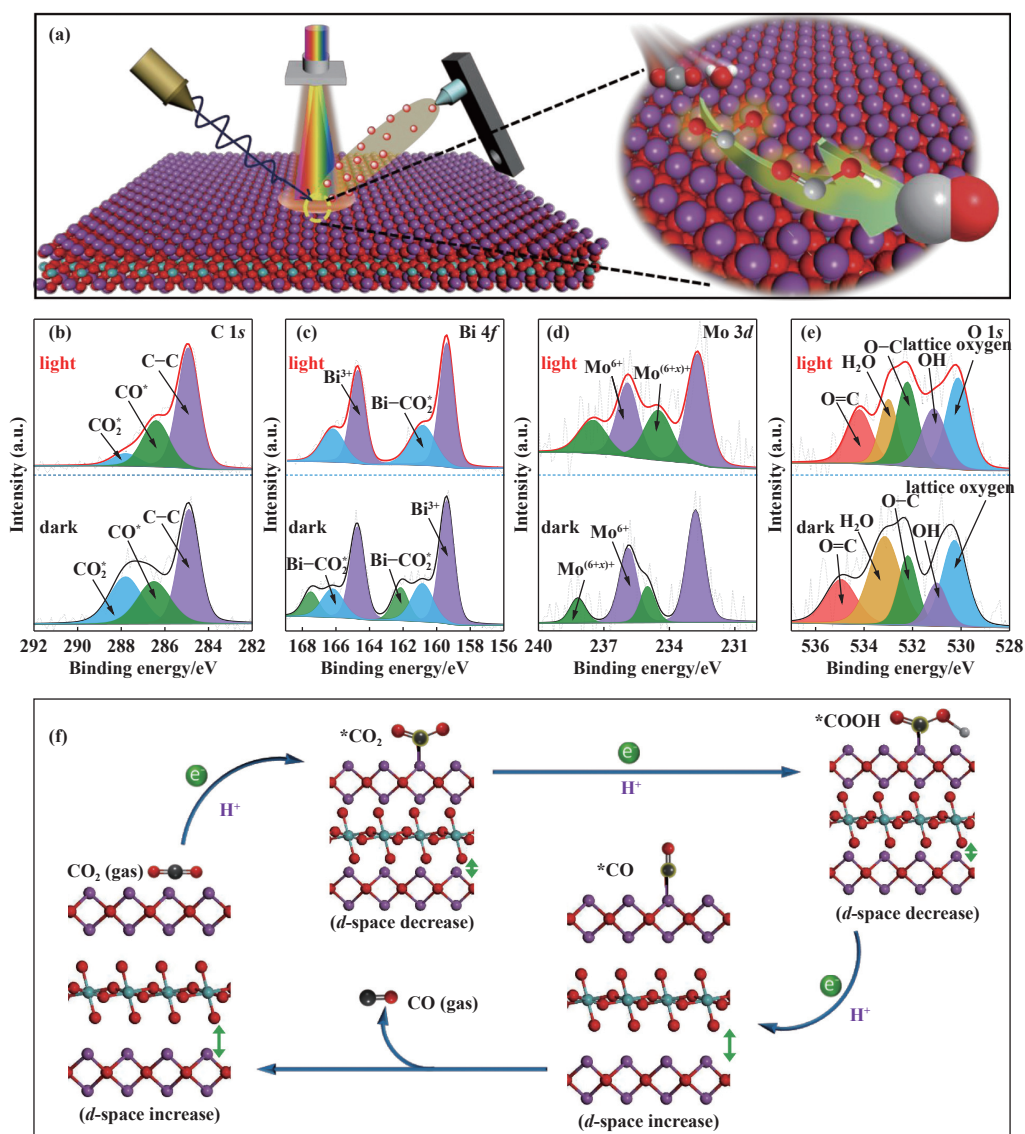


图 4 (a) 准原位 X 射线光电子能谱示意图; U-BMO 的 (b) C 1s; (c) Bi 4f; (d) Mo 3d; (e) O 1s 的高分辨准原位 X 射线光电子能谱; (f) U-BMO 光催化 CO_2 还原机理图

Fig.4 (a) Schematic diagram of QIS-XPS for exploring surface electronic structures and chemical states under the excited state; High-resolution QIS-XPS spectra of C 1s (b); Bi 4f (c); Mo 3d (d) and O 1s (e) on U-BMO sample tested in darkness and under illumination; (f) The possible photocatalytic process for CO_2 reduction over the U-BMO sample

组分变化. 研究表明, 在暗态条件下, U-BMO 催化剂中的 C 1s 高分辨 XPS 谱图 (图 4(b)) 可以被解卷积成 3 个位于 287.8、286.5 和 284.8 eV 处的峰, 分别归属于 *CO₂、*CO 和污染碳中 C—C 键. Bi 4f 谱图 (图 4(c)) 解卷积位于 162.2, 160.8 和 159.4 eV 处的峰分别对应于 Bi-*CO₂, Bi-*CO 和 Bi³⁺. 而在 Mo 3d 谱图 (图 4(d)) 中 232.7 和 235.0 eV 位置出现特征峰, 可以将其归属于 Mo⁶⁺和 Mo^{(6+x)+}物种. 此外, 图 4(e) 列出了 O 1s 特征峰, 其分别是 O=C(534.8 eV), H₂O(533.1 eV), O—C(532.2 eV), OH(531.0 eV) 和晶格氧物种 (530.2 eV). 在光照条件下, 我们可以看到 C 1s 谱图中, *CO₂ 峰显著降低, *CO 增高, 该结果表明 CO₂ 分子受光激发后发生反应转化为 CO. 相应的在 Bi 4f 和 O 1s 区域得到类似的结果. 而位于内层的 Mo 原子, 由于 CO₂ 从催化剂表面获取电子, 导致其上的高价态 Mo^{(6+x)+}物种比例显著增大. 基于以上 QIS-XPS 和 *in situ* DRIFTS 结果, 我们可以推断出 U-BMO 光催化 CO₂ 还原活性增大可能的催化机制. 如图 4(f) 所示, 由于 CO₂ 分子能够有效吸附于 Bi 活性位, 并从其上转移电子变为 *CO₂, 使得 BMO 原子结构中的高价态 Mo^{(6+x)+}含量增大. 随着光照时间的延长, *CO₂ 能够进一步质子化形成 *COOH. 此外, 位于 Bi 活性位的 *COOH 中间体能够与质子和电子耦合发生进一步还原反应, 形成 *CO 物种, 最后解离形成 CO 产物释放.

3 结论

总之, 我们首次报道在光催化 CO₂ 还原过程中 Bi₂MoO₆ 光生电荷迁移及表界面变化过程. 研究表明 CO₂ 分子能够有效吸附于 Bi 活性位并获取电子发生还原反应, 导致 U-BMO 原子结构中的高价态 Mo^{(6+x)+}增大, 进而增大光催化 CO₂ 还原活性. 在 CO₂ 和 H₂O 体系下, 相比于 B-BMO 催化剂, U-BMO 展现出优异的光催化 CO₂ 还原活性和稳定性. 该研究工作中 QIS-XPS 技术研究光催化反应过程中半导体材料机理研究提供了一种强有力的检测手段, 为设计和构建高效太阳能光催化 CO₂ 还原体系提供了新的思路和方法.

参考文献:

- [1] Yuan J, Song X, Yang X, *et al.* Indoor carbon dioxide capture technologies: a review[J]. *Environ Chem Lett*, 2023, **21**(5): 2559–2581.
- [2] Karimi M, Shirzad M, Silva J A C, *et al.* Carbon dioxide separation and capture by adsorption: A review[J]. *Environ Chem Lett*, 2023, **21**: 2041–2084.
- [3] Li Chun-xia(李春霞), Jia Mei-lin(贾美林), Guo Shao-hong(郭少红), *et al.* Research progress of carbon dioxide photoreduction based on the catalyst of metal nanoclusters (金属纳米簇在 CO₂ 光催化还原中的研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2023, **37**(6): 614–624.
- [4] Park J H, Yang J, Kim D, *et al.* Review of recent technologies for transforming carbon dioxide to carbon materials[J]. *Chem Eng J*, 2022, **427**: 130980.
- [5] Burkart M D, Hazari N, Tway C L, *et al.* Opportunities and challenges for catalysis in carbon dioxide utilization[J]. *ACS Catal*, 2019, **9**(9): 7937–7956.
- [6] Laghaei M, Ghasemian M, Lei W, *et al.* A review of boron nitride-based photocatalysts for carbon dioxide reduction[J]. *J Mater Chem A*, 2023, **11**(23): 11925–11963.
- [7] Sadanandan A M, Yang J H, Devtade V, *et al.* Carbon nitride based nanoarchitectonics for nature-inspired photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Prog Mater Sci*, 2024, **142**: 101242.
- [8] Navarro-Jaen S, Virginie M, Bonin J, *et al.* Highlights and challenges in the selective reduction of carbon dioxide to methanol[J]. *Nat Rev Chem*, 2021, **5**(8): 564–579.
- [9] Gao C, Wang J, Xu H, *et al.* Coordination chemistry in the design of heterogeneous photocatalysts[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, **46**(10): 2799–2823.
- [10] Hamukwaya S L, Zhao Z, Hao H, *et al.* Enhanced photocatalytic performance for hydrogen production and carbon dioxide reduction by a mesoporous single-crystal-like TiO₂ composite catalyst[J]. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2022, **5**(3): 2620–2630.
- [11] Yang J J, Zhang Y, Xie X Y, *et al.* Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane at the Pd-supported TiO₂ interface: mechanistic insights from theoretical studies[J]. *ACS Catal*, 2022, **12**(14): 8558–8571.
- [12] Heo J N, Kim J, Do J Y, *et al.* Self-assembled electron-rich interface in defected ZnO: rGO-Cu : Cu₂O, and effective visible light-induced carbon dioxide photoreduction[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2020, **266**: 118648.
- [13] Cao Y, Wei Y, Wan W, *et al.* Photoelectrochemical reduction of CO₂ catalyzed by a 3D core-shell NiMoO₄@ZnO heterojunction with bicentre at the (111) plane and thermal electron assistance[J]. *J Mater Chem A*, 2023, **11**(8): 4230–4237.

- [14] Tang Li-ping(唐立平), Zhang Hui-ming(张会明), Guo Wen-jie(郭文杰), *et al.* Preparation of K and Mn-modified $g\text{-C}_3\text{N}_4$ Photocatalyst by a facile one-pot calcination method for enhanced photocatalytic CO_2 reduction(一步热聚合法制备 K、Mn 共掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂应用于 CO_2 还原)[J]. *J Mol Catal (China) (分子催化)*, 2023, **37**(1): 43–52.
- [15] Shi Y, Li J, Mao C, *et al.* Van Der Waals gap-rich BiOCl atomic layers realizing efficient, pure-water CO_2 -to- CO photocatalysis[J]. *Nat Commun*, 2021, **12**(1): 5923.
- [16] Chen P, Zhang P, Kang X, *et al.* Efficient electrocatalytic reduction of CO_2 to ethane over nitrogen-doped Fe_2O_3 [J]. *J Am Chem Soc*, 2022, **144**(32): 14769–14777.
- [17] Xiong J, Di J, Li H. Interface engineering in low-dimensional bismuth-based materials for photoreduction reactions[J]. *J Mater Chem A*, 2021, **9**(5): 2662–2677.
- [18] Tian N, Hu C, Wang J, *et al.* Layered bismuth-based photocatalysts[J]. *Coord Chem Rev*, 2022, **463**: 214515.
- [19] Yin G, Jia Y, Lin Y, *et al.* A review on hierarchical Bi_2MoO_6 nanostructures for photocatalysis applications[J]. *New J Chem*, 2022, **46**(3): 906–918.
- [20] Wu M, Wang Y, Xu Y, *et al.* Self-supported Bi_2MoO_6 nanowall for photoelectrochemical water splitting[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, **9**(28): 23647–23653.
- [21] Hu D, Song L, Yan R, *et al.* Valence-mixed iron phthalocyanines/(100) Bi_2MoO_6 nanosheet Z-scheme heterojunction catalysts for efficient visible-light degradation of 2-chlorophenol *via* preferential dechlorination[J]. *Chem Eng J*, 2022, **440**: 135786.
- [22] Cao J, Chen X, Chen C, *et al.* High efficiency $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ photoanode for photoelectrochemical hydrogen generation[J]. *J Alloys Compd*, 2023, **965**: 171139.
- [23] Xiong S, Liu X, Shen Z, *et al.* Selective oxidation of 5-hydroxymethyl furfural coupled with H_2 production over surface sulfur vacancy-rich $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ heterojunction photocatalyst[J]. *Inorg Chem*, 2023, **62**(49): 20120–20128.
- [24] Yang X, Wang S, Yang N, *et al.* Oxygen vacancies induced special CO_2 adsorption modes on Bi_2MoO_6 for highly selective conversion to CH_4 [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2019, **259**: 118088.
- [25] Das R, Das K, Ray B, *et al.* Green transformation of CO_2 to ethanol using water and sunlight by the combined effect of naturally abundant red phosphorus and Bi_2MoO_6 [J]. *Energy Environ Sci*, 2022, **15**(5): 1967–1976.
- [26] Lyu M, Wang C, Rong Y, *et al.* Advances in modification of Bi_2MoO_6 and its photocatalysis: A review[J]. *J Alloys Compd*, 2024, **982**: 173759.
- [27] Lin Z, Xu J, Gu H, *et al.* A review on research progress in photocatalytic degradation of organic pollutants by Bi_2MoO_6 [J]. *J Environ Chem Eng*, 2023, **11**(5): 110911.
- [28] Xu C, Zou D, Wang L, *et al.* $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ nanoplates: Surfactant-assisted hydrothermal synthesis and optical properties[J]. *Ceram Int*, 2009, **35**(5): 2099–2102.
- [29] Adhikari R, Gyawali G, Cho S H, *et al.* $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped bismuth molybdate nanosheets upconversion photocatalyst with enhanced photocatalytic activity[J]. *J Solid State Chem*, 2014, **209**: 74–81.
- [30] Xie Y, Shang X, Liu D, *et al.* Non-noble metal thickness-tunable Bi_2MoO_6 nanosheets for highly efficient visible-light-driven nitrobenzene reduction into aniline[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2019, **259**: 118087.
- [31] Li S, Bai L, Ji N, *et al.* Ferroelectric polarization and thin-layered structure synergistically promoting CO_2 photoreduction of Bi_2MoO_6 [J]. *J Mater Chem A*, 2020, **8**(18): 9268–9277.
- [32] Li S, Chen F, Chu S, *et al.* Synergy-compensation effect of ferroelectric polarization and cationic vacancy collaboratively promoting CO_2 photoreduction[J]. *Small*, 2023, **19**(5): e2203559.
- [33] Rani B J, Yuvakkumar R, Ravi G, *et al.* Bi_2MoO_6 hierarchical microflowers for electrochemical oxygen evolution reaction[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2021, **46**(36): 18719–18728.
- [34] Mączka M, Freire P T C, Luz-Lima C, *et al.* Pressure-induced phase transitions in ferroelectric Bi_2MoO_6 — A Raman scattering study[J]. *J Phys -Condes Matter*, 2009, **22**(1): 015901.
- [35] Bredar A R C, Chown A L, Burton A R, *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy of metal oxide electrodes for energy applications[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, **3**(1): 66–98.
- [36] Li J, Li M, Li Y, *et al.* Lotus-leaf-like $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ nanosheet combined with Mo_2S_3 for higher photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, **288**: 120588.
- [37] Ruiz Peralta Mde L, Pal U, Zeferino R S. Photoluminescence (PL) quenching and enhanced photocatalytic activity of Au-decorated ZnO nanorods fabricated through microwave-assisted chemical synthesis[J]. *ACS*

- Appl Mater Interface*, 2012, **4**(9): 4807–4816.
- [38] Li Y, Wen M, Wang Y, *et al.* Plasmonic hot electrons from oxygen vacancies for infrared light - driven catalytic CO₂ Reduction on Bi₂O_{3-x}[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, **60**(2): 910–916.
- [39] Chen L, Yan W, Lan Y, *et al.* Unveiling the charge migration-induced surface reconstruction of Cu₂MoS₄ catalyst for boosted CO₂ reduction into olefiant gas[J]. *Chem Eng J*, 2023, **478**: 147371.
- [40] Szanyi J, Kwak J H. Dissecting the steps of CO₂ reduction: 1. The interaction of CO and CO₂ with gamma-Al₂O₃: An *in situ* FTIR study[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, **16**(29): 15117–15125.
- [41] Zu X, Zhao Y, Li X, *et al.* Ultrastable and efficient visible-light-driven CO₂ reduction triggered by regenerative oxygen-vacancies in Bi₂O₂CO₃ nanosheets[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, **60**(25): 13840–13846.
- [42] Gao W G, Liu X C, Chen M F. *In situ* ATR-FTIR investigation and theoretical calculation of the interactions of chromate and citrate on the surface of haematite (α -Fe₂O₃)[J]. *RSC Adv*, 2017, **7**(65): 41011–41016.
- [43] Zhang Y, Xu Z, Wang Q, *et al.* Unveiling the activity origin of ultrathin BiOCl nanosheets for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2021, **299**: 120679.

Unveiling the Activity Origin of Ultrathin Bi₂MoO₆ Nanosheets for Photocatalytic CO₂ Reduction

LAN Yu-jie^{1,2}, LIANG Qing¹, HUANG Xiao-juan¹, BI Ying-pu¹, ZHANG Ya-jun^{1*}

(1. State Key Laboratory of Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Bismuth-based layer semiconductors have attracted particular attention for various photocatalytic applications, owing to their unique surface properties. However, the changes of photocharge migration and surface/interface structure during photocatalytic reactions are rarely reported. Herein, we first observe the dynamic evolution of photocharge migration and surface/interface structure over ultrathin Bi₂MoO₆ nanosheets during photocatalytic CO₂ reduction *via* quasi *in situ* X-ray photoelectron spectroscopy. Specifically, under the ground state, CO₂ molecules adsorbed on the Bi activity site of the (010) exposed facet, owing to the strong electron-attraction of CO₂ molecules, leading to the high-valance Mo^{(6+x)⁺} in the inner layer increase significantly. Upon light irradiation, the characterization peak of *CO₂ significantly decreased, while the peak of *CO evidently increased, indicating that CO₂ molecules were activated, and reacted with the photogenerated electrons to form *CO, which increased the proportion of high-valance Mo^{(6+x)⁺} species. By virtue of the above unique characteristic changes, ultrathin Bi₂MoO₆ nanosheets exhibit excellent CO₂ reduction to CO activity (41.8 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), which is nearly 4.2 times higher than that of bulk Bi₂MoO₆ nanosheets. Thus, this case provides new possibilities for photocatalyst design using two-dimensional materials with high solar-driven photocatalytic activity.

Key words: photocatalysis; ultrathin nanosheets; Bi₂MoO₆; CO₂ reduction; charge migration