

富Bi型 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{TiO}_2$ 复合纤维的高效光催化 CO_2 还原

李跃军 曹铁平 孙大伟

A bismuth-rich $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{TiO}_2$ composites fibers photocatalyst enables dramatic CO_2 reduction activity

LI Yuejun, CAO Tieping, SUN Dawei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230222.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Bi@ \$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2\$ 等离子体复合纤维的制备及增强可见光催化性能](#)

Preparation and highly enhanced visible-light photocatalytic performances of Bi@ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ plasmonic composite fibers

复合材料学报. 2020, 37(3): 609–617 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190701.001>

[\$\text{Bi}_2\text{O}_3\$ - \$\text{Bi}_2\text{WO}_6\$ 直接Z-scheme异质结的制备、表征及光催化还原U\(VI\)的性能](#)

Preparation and characterization of Bi_2O_3 - Bi_2WO_6 direct Z-scheme heterojunction and photocatalytic reduction of U(VI) under visible light irradiation

复合材料学报. 2021, 38(8): 2646–2654 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201111.004>

[\$\text{TiO}_2\$ -g- \$\text{C}_3\text{N}_4\$ - \$\text{Bi}_2\text{O}_3\$ 复合异质结构催化材料在水处理中的应用](#)

Application of TiO_2 -g- C_3N_4 - Bi_2O_3 composite heterogeneous catalytic materials in water treatment

复合材料学报. 2021, 38(9): 3044–3052 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201130.002>

[可磁分离 \$\text{ZnFe}_2\text{O}_4\$ - \$\text{TiO}_2\$ /还原氧化石墨烯复合材料的制备及光催化性能](#)

Preparation and photocatalytic properties of magnetically separable ZnFe_2O_4 - TiO_2 /reduced graphene oxide composites

复合材料学报. 2020, 37(4): 758–766 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190731.002>

[量子点/ \$\text{TiO}_2\$ 复合光催化材料的研究进展](#)

Research advances on quantum dots/ TiO_2 composite photocatalytic materials

复合材料学报. 2021, 38(3): 712–721 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201106.003>

[\$\text{TiO}_2\$ /静电纺PAN基碳复合材料的制备及光催化性能](#)

Preparation and photocatalytic properties of TiO_2 /electrospinning PAN-based carbon composite material

复合材料学报. 2020, 37(12): 3177–3183 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200429.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20230222.004

富 Bi 型 Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 复合纤维的
高效光催化 CO₂ 还原



分享本文

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 CO₂ 还原技术既能实现节能减排, 又能缓解能源短缺, 符合当今绿色可持续发展的理念。本工作以静电纺丝技术制备的 TiO₂ 纳米纤维为基质, 结合水热还原法制备 Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 复合纤维。利用 XRD、SEM、HRTEM、XPS、UV-Vis 和碳吸附等方法对其微观结构、形貌和光学性能进行表征。结果表明: TiO₂ 纳米纤维经 Bi₄O₅Br₂ 复合后, 光谱响应范围拓展到可见光区, 光生电子还原能力增强, 可以将 CO₂ 还原成 CH₄ 和 CO; 金属 Bi 的富集不仅能提高催化剂对酸性 CO₂ 分子的吸附能力, 增强 CO₂ 转化效率, 而且能改变光催化反应路径, 并有醇类物质 (CH₃OH) 的生成。模拟太阳光照射 3 h, Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 光催化 CO₂ 还原生成 CH₄、CO 和 CH₃OH 的速率分别达到 3.87、1.06 和 0.32 μmol·h⁻¹·g⁻¹。本文为探索高效二氧化碳光还原催化剂提供了新的机会。

关键词: 富 Bi; Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 复合纤维; 光催化; CO₂ 还原; 静电纺丝

中图分类号: O614.32; TB33 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)11-6251-09

A bismuth-rich Bi₄O₅Br₂/TiO₂ composites fibers photocatalyst enables dramatic
CO₂ reduction activity

LI Yuejun, CAO Tieping*, SUN Dawei

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

Abstract: Photocatalytic reduction technology of CO₂ can not only achieve energy saving and emission reduction, but also alleviate energy shortage, which is in line with today's concept of green and sustainable development. By employing electrospun TiO₂ nanofibers as substrate, bismuth-rich Bi₄O₅Br₂/TiO₂ composite fibers were prepared combining with in-situ hydrothermal reduction method. The composition, morphology and photoelectric properties were characterized by XRD, SEM, HRTEM, XPS, UV-Vis and carbon adsorption. The results show that the band gap of Bi₄O₅Br₂/TiO₂ composite fibers becomes width, there is obvious absorption in the visible light band, and the reduction ability of photogenerated electrons is enhanced. Bi₄O₅Br₂/TiO₂ composite fibers can reduce CO₂ to CH₄ and CO, while the enrichment of the metal Bi can not only improve the adsorption capacity of the catalyst for acidic CO₂ molecules and enhance the conversion efficiency, but also change the photocatalytic reaction path and generate alcohol products such as CH₃OH. The CH₄, CO and CH₃OH yields of the optimized photocatalyst Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ composite fibers were 3.87, 1.06 and 0.32 μmol·h⁻¹·g⁻¹, respectively, after simulated sunlight irradiation 3 h. This work provides new opportunities for exploring high-efficiency CO₂ photoreduction catalysts.

Keywords: bismuth-rich; Bi₄O₅Br₂/TiO₂ composite fibers; photocatalytic; CO₂ reduction; electrospinning

光催化 CO₂ 还原技术既能实现节能减排, 又能缓解能源短缺, 符合当今绿色可持续发展的理念^[1-2]。然而, CO₂ 转化率低、产物选择性差, 极大地限制了该技术的发展^[3-4]。以 TiO₂ 为代表的半

收稿日期: 2022-12-13; 修回日期: 2023-02-06; 录用日期: 2023-02-10; 网络首发时间: 2023-02-22 17:15:44

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230222.004>

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21573003); 吉林省自然科学基金项目 (20140101118JC)

National Natural Science Foundation of China (21573003); Natural Science Foundation of Jilin Province (20140101118JC)

通信作者: 曹铁平, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为功能纳米材料 E-mail: bcctp2008@163.com

引用格式: 李跃军, 曹铁平, 孙大伟. 富 Bi 型 Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 复合纤维的高效光催化 CO₂ 还原 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(11): 6251-6259.

LI Yuejun, CAO Tieping, SUN Dawei. A bismuth-rich Bi₄O₅Br₂/TiO₂ composites fibers photocatalyst enables dramatic CO₂ reduction activity[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(11): 6251-6259(in Chinese).

导体光催化剂, 由于存在太阳光能利用率低, 禁带宽度大, 光生电子-空穴对易复合等诸多不足, 严重影响和制约了其实际应用。因此, 对 TiO_2 进行修饰改性, 增强可见光吸收能力, 降低光生载流子复合几率, 提高 CO_2 转化效率, 仍然是解决 TiO_2 光催化 CO_2 还原的关键步骤^[5]。Ma 等^[6]通过在空心 TiO_2 表面上超交联卟啉基聚合物 (HPP), 并配位 Pd(II) 制备的多孔复合光催化剂 Pd-HPP- TiO_2 , 模拟自然光照 2 h, 空气中的 CO_2 转化率为 12%, 产生的 CH_4 为 $24.3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 比 Pd/ TiO_2 提高了 4.5 倍。Li 等^[7]通过化学还原法制备的 Pt- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, 可以高选择性地生成 CH_4 。Meng 等^[8]用简单的化学浴沉积法制备的分等级 $\text{TiO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合纳米纤维, 不仅提高了 CO_2 光催化转化效率, 而且改变了 CO_2 还原反应路径, 实现醇类产物的选择性生成。

CO_2 光催化效率由光吸收、电荷分离和表面反应速率三方面共同决定。传统工艺之一是在半导体催化剂表面负载助催化剂, 实现大范围太阳光谱吸收和光生电子空穴的分离, 进而调控 CO_2 光催化转化性能。已报道的经典助催化剂多集中于贵金属, 通过贵金属纳米粒子的局域表面等离子体共振 (LSPR) 效应, 提高半导体的光催化性能^[9-10]。然而, 昂贵的价格限制了贵金属助催化剂推广应用。金属 Bi 作为一种绿色无毒、价格低廉和制备简单的典型半金属, 具有贵金属的 LSPR 效应, 能够有效吸收可见光, 加速促进半导体光生电子空穴的分离, 有望成为适用的半导体助催化剂^[11-13]。

$\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Br}_z$ 系列光催化剂, 由于其独特的开放式层状结构、间接跃迁模式和能带可调控等优势在众多光催化剂中脱颖而出^[14-15]。 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 作为 $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Br}_z$ 系列光催化剂中带隙最窄、光谱响应范围最广、氧化还原能力最强的新型光催化剂, 被广泛应用于光催化降解有机污染物、分解 H_2O 制 H_2 和 CO_2 还原等领域^[16-18]。

静电纺丝技术是制备高孔隙率和大比表面积纳米纤维的有效方法^[19-20]。本工作利用静电纺丝技术, 结合水热还原法制备了富 Bi 型 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{TiO}_2$ 复合纤维光催化剂, 该材料表现出优异的光催化 CO_2 还原性能, 并能生成醇类产物。研究结果对开发高效适用性光催化剂体系及提升催化剂产物的选择性具有一定的借鉴意义。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

所有试剂均为分析纯。聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, 平均分子量 $M_n=1\,300\,000$) 和钛酸正丁酯 (TBT, $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$), 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; NaBr、五水合硝酸铋 [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]、葡萄糖酸钠 ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_7$)、无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) 和冰醋酸 (HAc), 购于国药集团化学试剂有限公司; 去离子水, 自制。

1.2 催化剂的制备

TiO_2 纳米纤维制备: 将 1 g PVP 溶于 10 mL 无水 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 取 1 mL TBT 溶于 5 mL $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 和 HAc 的混合液中, 将上述两溶液混合, 搅拌 10 h, 得到淡黄色纺丝液。用注射器取 10 mL 纺丝液, 在 1.0 mL/h 供给速率下进行静电纺丝, 接收时间为 5 h, 得到纺丝毡。常温真空干燥 24 h 后, 转入管式炉中, 升温速率为 $4^\circ\text{C}/\text{min}$, 500°C , 恒温 4 h, 冷却至室温得到 TiO_2 纳米纤维。

$\text{Bi}@\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{TiO}_2$ 的制备: 称取 0.103 g NaBr 溶解于 20 mL 去离子水中, 取 1.94 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 40 mL $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 中, 剧烈搅拌下, 将上述两溶液混合, 加入 0.2 g $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_7$, 继续搅拌 2 h, 待完全溶解, 用 0.1 mol/L KOH 溶液, 调整反应液 pH 为 13, 继续搅拌 1 h, 转入 100 mL 高压釜中, 加入 0.05 g TiO_2 纳米纤维, 180°C 反应 12 h, 冷却至室温, 取出样品用 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 和去离子水分别洗涤 3 次, 60°C 烘箱中干燥 12 h, 制得 $\text{Bi}@\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{TiO}_2$ 复合纤维。

对比样品的制备: 保持其他水热条件不变, 不加入 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_7$, 制得 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{TiO}_2$ 复合纤维。不加入 TiO_2 纳米纤维和 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_7$ 的情况下, 在 160°C , 反应 18 h。得到固态 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 粉末。

1.3 测试与表征

样品表征: 采用荷兰 X'Pert³ Powder 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行物相表征 (Cu K_α , 40 mA); 采用日立 Hitachi SU8010 型场发射扫描电镜 (SEM) 和 JEOL JSM-2010 型透射电镜进行形貌和结构表征; 采用日本岛津 UV-2700 型紫外-可见光 (UV-Vis) 分光光度计分析吸收光谱; 美国 ESCALAB Xi+ X 射线光能谱仪 (XPS) 被用来分析元素的价态; 比表面积 (BET) 采用美国 Quantachrome Autosorb-IQ 气体吸附仪测定; 荧光光谱 (PL) 采用日本 Hitachi F-4500 荧光分光光度计 (激发波长为 350 nm) 进行测定。

电化学测试：采用典型三电极体系，饱和甘汞电极、铂网及涂有催化剂的导电玻璃分别作为参比电极、对电极和工作电极，通过电化学工作站 (CHI660E, 上海辰华) 进行光电化学性能测试。莫特-肖特基 (Mott-Schottky) 分析在 0.5 mol/L Na₂SO₄ 溶液中测试。瞬态光电流在 0.1 mol/L Na₂SO₃-Na₂SO₄ 混合溶液中测试。

光催化性能测试：采用自制的 200 mL 玻璃反应器测试样品光催化 CO₂ 还原性能。采用 300 W 氙灯为模拟太阳光源，放置在反应器上方 10 cm 处，光强度为 40 mW/cm²。将 0.05 g 样品平铺在反应器底部。测试过程中 CO₂ 和 H₂O 由 NaHCO₃ 和稀 H₂SO₄ 反应生成。光照前向反应器中充入氮气 0.5 h，除去反应器内部空气，然后开启氙灯进行实验。光照 3 h 后，从反应器中取出 1 mL 气体，注入气相色谱仪中进行检验分析。

2 结果与讨论

2.1 物相表征

利用 XRD 对催化剂的物相进行表征。由图 1(a) 可见，TiO₂ 在 2θ 为 25.5°、37.9°、48.2°、54.1°、55.0°、62.5°和 75.1°等处出现的衍射峰，经与标准卡 (JCPDS No. 21-1272) 相比对，属于锐钛矿相 TiO₂ 纳米纤维。样品 Bi₄O₅Br₂ 在 2θ 为 24.3°、29.6°、29.7°、31.7°、45.6°、55.4°和 66.6°处的衍射峰，与单斜晶相 Bi₄O₅Br₂ 的特征峰相一致 (JCPDS No. 37-0699)。在 Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 的 XRD 上，同时观察到 TiO₂ 和 Bi₄O₅Br₂ 的特征峰，表明样品由 Bi₄O₅Br₂ 和 TiO₂ 两种物相组成。样品 Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 除了 TiO₂ 和 Bi₄O₅Br₂ 两物相特征峰外，还在 2θ 为 27.2°、37.1°和 39.8°处观察到属于金属 Bi 的特征衍射峰 (JCPDS No. 85-1329)，表明样品中有金属 Bi 富集。利用局部放大 XRD (图 1(b)) 观察发现，在 2θ 为 25.5°处，样品 Bi₄O₅Br₂/TiO₂、Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 和 TiO₂ 的主峰位置完全相同，表明 Bi₄O₅Br₂ 的复合对 TiO₂ 结构没有影响。样品 Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂，在 2θ 为 27.2°处 Bi 的衍射峰清晰可见，证明有金属 Bi 生成。样品 Bi₄O₅Br₂、Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 和 Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 在 2θ 为 29.6°和 29.7°处，Bi₄O₅Br₂ 的两个相邻峰同时被检测出来，表明在 3 个样品中均包含有单斜晶相 Bi₄O₅Br₂ 组分。

2.2 微观形貌和结构

图 2 为不同样品的 SEM 图像和 Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 的 HRTEM 图像。由图 2(a) 可见，TiO₂ 呈纤

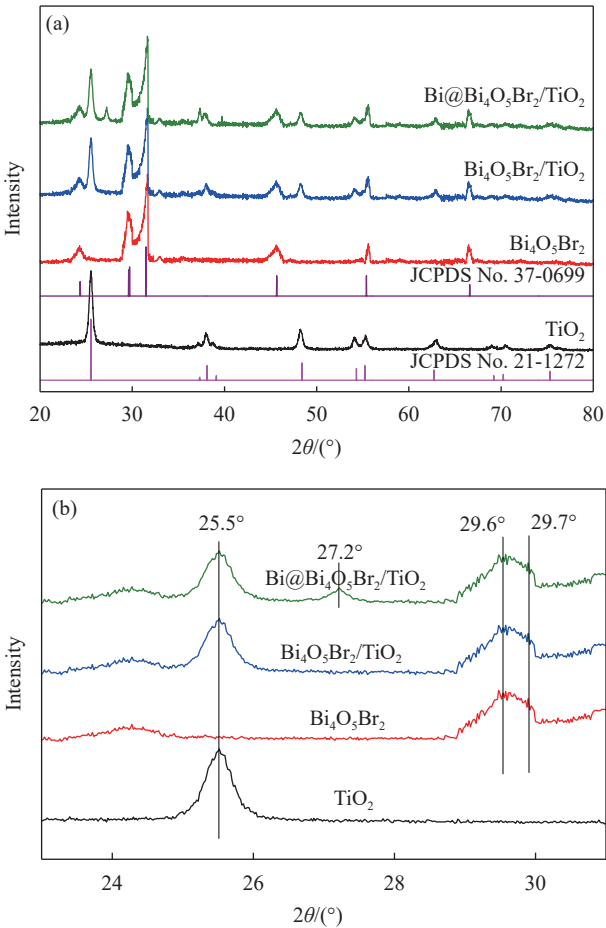


图 1 样品 TiO₂、Bi₄O₅Br₂、Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 和 Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 的 XRD 图谱 (a) 和局部放大 XRD 图谱 (b)

Fig. 1 XRD patterns (a) and the expanded view of XRD patterns (b) of TiO₂, Bi₄O₅Br₂, Bi₄O₅Br₂/TiO₂ and Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ samples

维状，分散性良好，粗细均匀，表面光滑，无其他物种附着，平均直径为 150 nm。由图 2(b) 清晰可见 Bi₄O₅Br₂ 由多层薄片组装成纳米花球。由图 2(c) 可见，Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 的纤维形貌得以完好保留，但表面不再光滑，有大量纳米片围绕纤维生长，其纳米片薄厚均匀，排列整齐，平均直径为 80 nm，厚度约 20 nm，结合 XRD 表征结果，确认该纳米片为 Bi₄O₅Br₂。由图 2(d) 可见，Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 的形貌与 Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 相似，但纤维表面纳米片颜色略有加深，厚度有所增大，约为 25 nm。为进一步确认 Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 的微观形貌和晶格状态，对其进行 HRTEM 表征。如图 2(e) 所示，纳米片表面均匀镶嵌有颜色较深的球形纳米粒子，这与 SEM 表征结果相似。图 2(f) 为样品纤维与纳米片结合处的 HRTEM 图像。各组分界面清晰可见，中间颜色较深，呈圆形部分的晶格条纹宽度

约为 0.33 nm，与金属 Bi 的 (012) 晶面相匹配，而外围 0.34 nm 和 0.35 nm 的条纹分别归属于 Bi₄O₅Br₂ 和 TiO₂ 的 (311) 和 (101) 晶面，由此进一步确认样品由 Bi、Bi₄O₅Br₂ 和 TiO₂ 三组分构成。

2.3 比表面积和 CO₂ 吸附

高比表面积和良好孔径结构是光催化材料的重要特性。由图 3 可见，各样品均呈典型的 IV 型曲线特征，在相对压力 $p/p_0 < 0.4$ 时，吸附量增长

平缓上升，表明有少量微孔存在；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，吸附量陡升，说明有较大孔。图 3 插图进一步证明样品中有介孔存在，孔径大小分布在 14~25 nm 之间，单位孔径下的孔容积 (dV/dD) 数据见表 1。与 TiO₂ 相比，Bi₄O₅Br₂、Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 和 Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 的比表面积 (S_{BET}) 和孔容积明显增大，这将有利于 CO₂ 的吸附与还原。

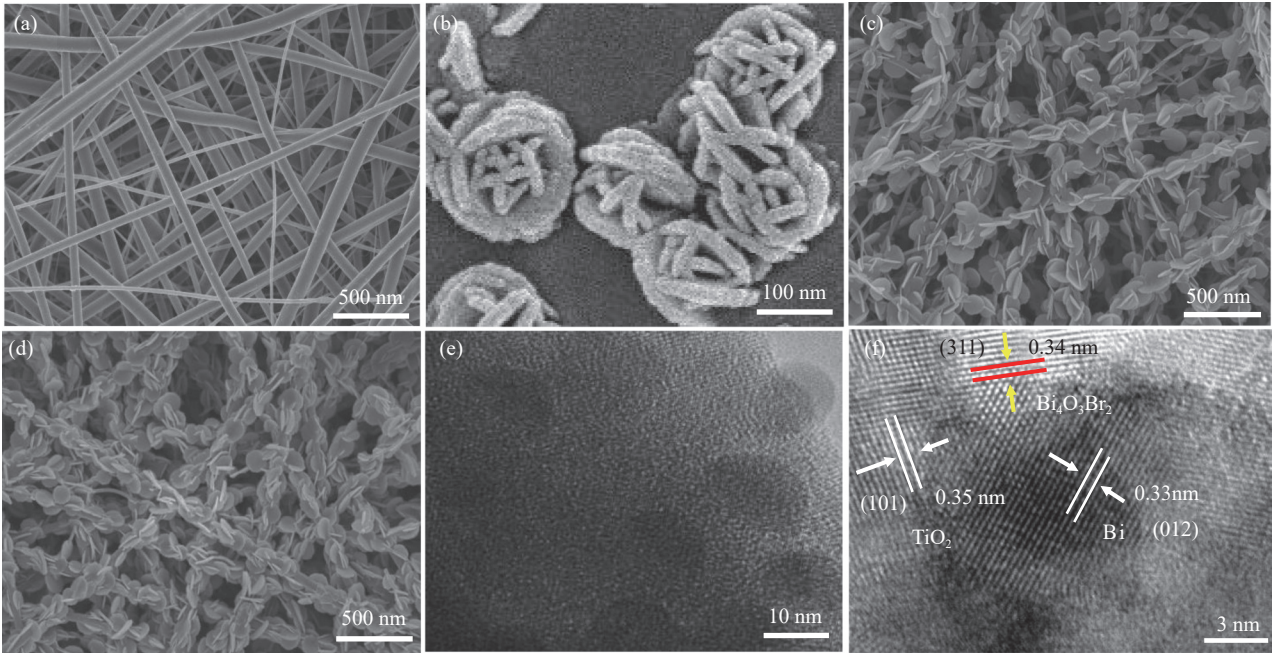
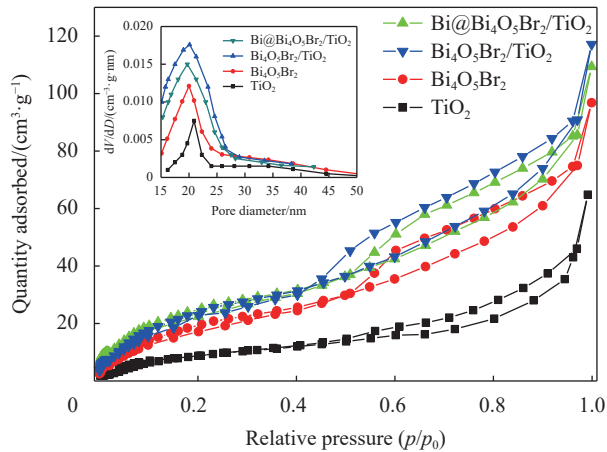


图 2 样品 TiO₂ (a)、Bi₄O₅Br₂ (b)、Bi₄O₅Br₂/TiO₂ (c)、Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ (d) 的 SEM 图像和 Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ ((e), (f)) 的 HRTEM 图像
Fig. 2 SEM images of samples TiO₂ (a), Bi₄O₅Br₂ (b), Bi₄O₅Br₂/TiO₂ (c), Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ (d) and HRTEM images of Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ ((e), (f))



dV/dD—Differential pore volume versus diameter
图 3 不同样品的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线
Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore-size of different samples

图 4 为不同样品对 CO₂ 吸附能力曲线。由图 4(a) 可见，在低分压条件下，TiO₂ 的吸附能力

最弱，与 Bi₄O₅Br₂ 复合后，样品 Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 的吸附能力迅速增加，这主要是由于 Bi₄O₅Br₂ 纳米片具有大比表面积和多孔结构，能够提供更多表面活性位点。而样品 Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 吸附能力略有降低，源于负载金属 Bi 使样品的比表面积及孔容、孔径减小所致。采用 CO₂ 升温脱附测试研究了金属 Bi 修饰 Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 对 CO₂ 的吸附性能。图 4(b) 为 Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 和 Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 样品

表 1 不同样品的比表面积、孔径和孔容大小

Table 1 Specific surface area, pore size, pore volume size of different samples			
Sample	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Average pore diameter/nm	Total pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)
TiO ₂	30	14.6	0.15
Bi ₄ O ₅ Br ₂	128	20.4	0.24
Bi ₄ O ₅ Br ₂ /TiO ₂	144	24.9	0.26
Bi@Bi ₄ O ₅ Br ₂ /TiO ₂	132	21.6	0.25

经室温吸附 CO₂ 饱和后的升温脱附曲线。可见, 两样品相比, Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 具有更高的 CO₂ 吸附能力。这是由于金属 Bi 的存在使 Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 的表层带有更多的负电荷, 因而有利于 CO₂ 在原子层表面的吸附, 这种吸附不仅稳定, 且有利于促进光催化 CO₂ 还原反应的进行。

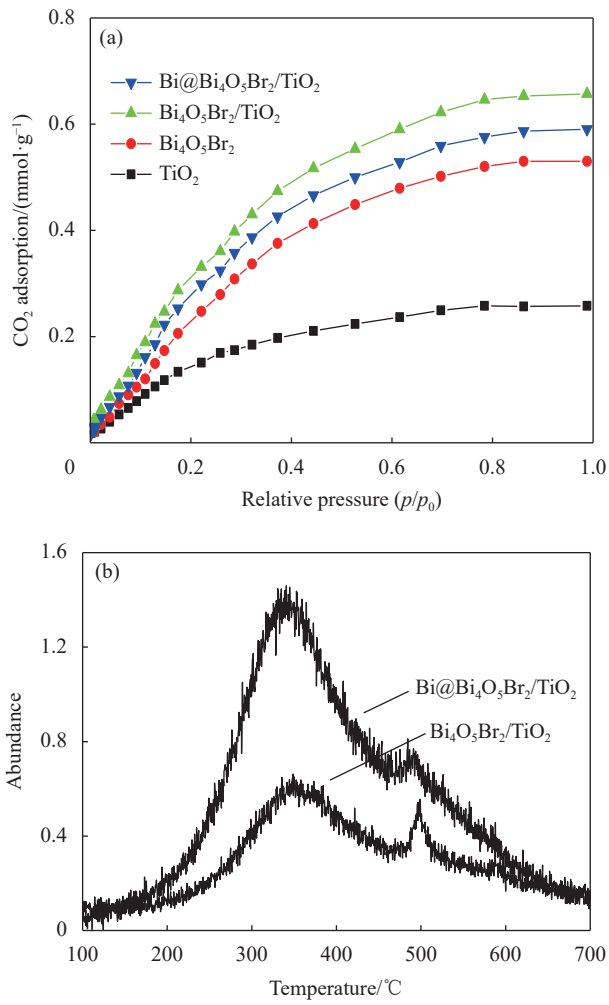


图 4 不同样品的 CO₂ 吸附等温线 (a) 和 CO₂ 程序升温脱附 (b)
Fig. 4 CO₂ adsorption isotherms (a) and temperature programmed desorption spectrum of CO₂ (b) for the different samples

2.4 表面元素组成和价态

图 5 为样品 Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 的 XPS 图谱。由 XPS 的全谱 (图 5(a)) 可见, 样品由 Bi、Br、O 和 Ti 这 4 种元素构成。图 5(b)~5(e) 为 Ti2p、Bi4f、Br3d 和 O1s 的高分辨 XPS 能谱。出现在 458.3 eV 和 464.1 eV 附近的两个不对称光电子峰, 分别归属于 Ti2p_{3/2} 和 Ti2p_{1/2} (图 5(b)), 表明 Ti 在样品中主要以 Ti⁴⁺ 价态存在 [21]。图 5(c) 给出了 Bi4f 的高分辨 XPS 能谱。经分峰拟合得到两组不同的光电子峰, 表明 Bi 在样品中以两种不同形态存在 [22],

分析认为受电负性较大的 O 和 Br 影响, 能量相对较大的一组光电子峰 158.8 eV 和 164.1 eV, 归属于 Bi₄O₅Br₂ 中氧化态 Bi³⁺ 离子的 Bi4f_{7/2} 和 Bi4f_{5/2}; 而能量较小的一组光电子峰 159.5 eV 和 165.0 eV, 则归属于金属 Bi 的 Bi4f_{7/2} 和 Bi4f_{5/2} [23], 这与 XRD 和 HRTEM 表征结果相吻合。在图 5(d) 中, 结合能为 68.2 eV 和 69.1 eV 处的两个峰, 分别对应 Br3d_{5/2} 和 Br3d_{3/2}, 表明 Br 在样品中以 -1 价态存在 [24]。图 5(e) 给出了 O1s 的高分辨 XPS 能谱, 经拟合得到的两个光电子峰 529.7 eV 和 531.8 eV 分别归属于晶格氧和羟基氧 [25]。

2.5 样品光电性能

采用紫外-可见吸收 (UV-Vis) 光谱对样品的吸光特性进行表征。由图 6(a) 可见。TiO₂ 和 Bi₄O₅Br₂ 的吸收边分别位于 387.3 nm 和 523.8 nm 处。与样品 TiO₂ 相比, Bi₄O₅Br₂ 复合后, Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 和 Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 的吸收边分别红移到 484.6 nm 和 591.1 nm 处。另外, Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 在可见光区表现出更强的吸收, 这主要是金属 Bi 纳米粒子的 LSPR 效应引起的 [26-28]。图 6(b) 为不同样品的光致发光 (PL) 光谱。TiO₂ 和 Bi₄O₅Br₂ 的谱峰均较强, 表明单组分样品光生电子空穴容易复合, 不利于光催化反应的发生。两者复合后, 样品 Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 的谱峰强度明显降低, 这是由于 Bi₄O₅Br₂ 和 TiO₂ 在界面处形成异质结, 光生电子和空穴可以在异质结界面间相互迁移, 改变了光生载流子的传输路径, 降低了光生电子和空穴间的复合几率。Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 的谱峰进一步降低, 是由于金属 Bi 纳米粒子具有良好的电荷传输能力, 可以将半导体产生的光生电子转移, 使其更好地与空穴分离。图 6(c) 为不同样品的瞬时光电流-时间曲线。与 PL 表征结果相似, TiO₂ 和 Bi₄O₅Br₂ 的光电流强度相对较小, 表明所产生的光生载流子少。复合样品 Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 和 Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 的光电流强度迅速增加, 其中 Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 的光电流强度最大, 达到 0.49 mA。表明 Bi₄O₅Br₂ 的复合及金属 Bi 的富集均可以增加光生电子-空穴的分离效率, 产生更多光生载流子, 明显提高了样品的光催化活性。

图 6(d) 为 Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 和 Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 的瞬态荧光衰减寿命曲线。Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 具有较慢的衰减指数, 通过拟合寿命 τ_1 (τ_2 、 τ_3) 和对应的占比 A_1 (A_2 、 A_3) 得出材料的平均荧光寿命

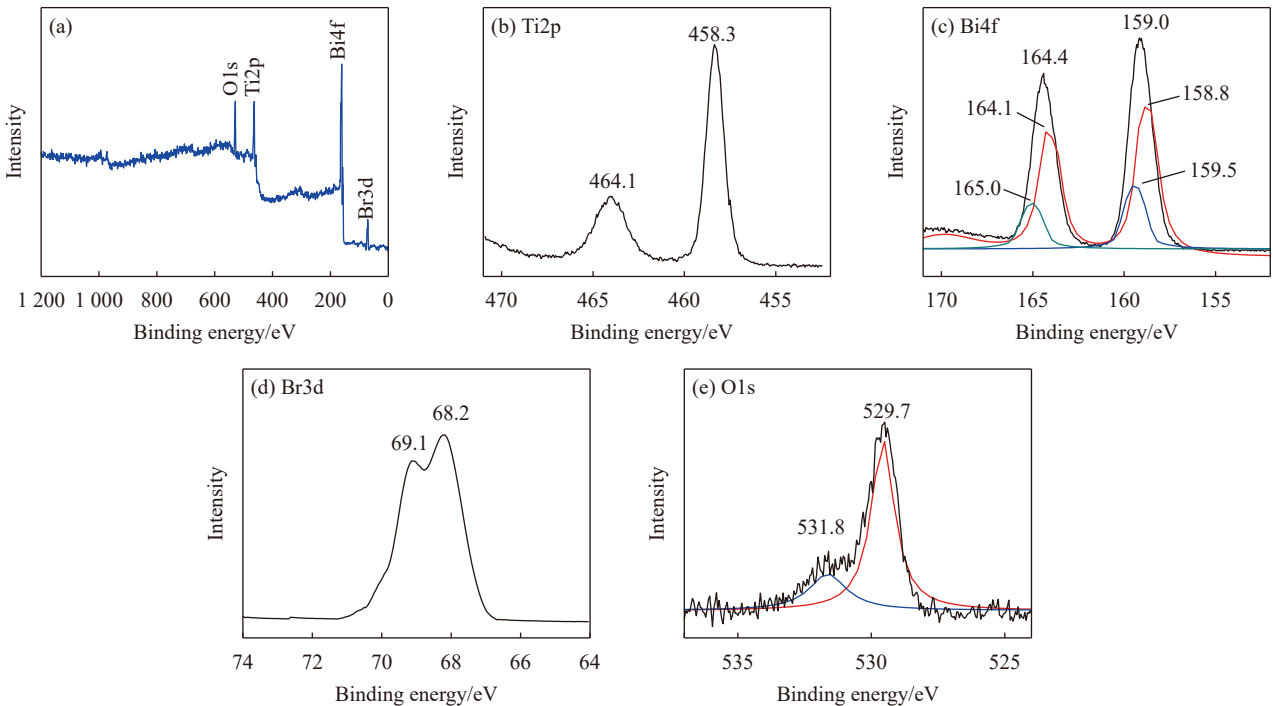


图 5 样品 $\text{Bi@Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{TiO}_2$ 的 XPS 图谱: (a) 全谱; (b) $\text{Ti}2\text{p}$; (c) $\text{Bi}4\text{f}$; (d) $\text{Br}3\text{d}$; (e) $\text{O}1\text{s}$

Fig. 5 XPS spectra of the $\text{Bi@Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{TiO}_2$ sample: (a) Full spectrum; (b) $\text{Ti}2\text{p}$; (c) $\text{Bi}4\text{f}$; (d) $\text{Br}3\text{d}$; (e) $\text{O}1\text{s}$

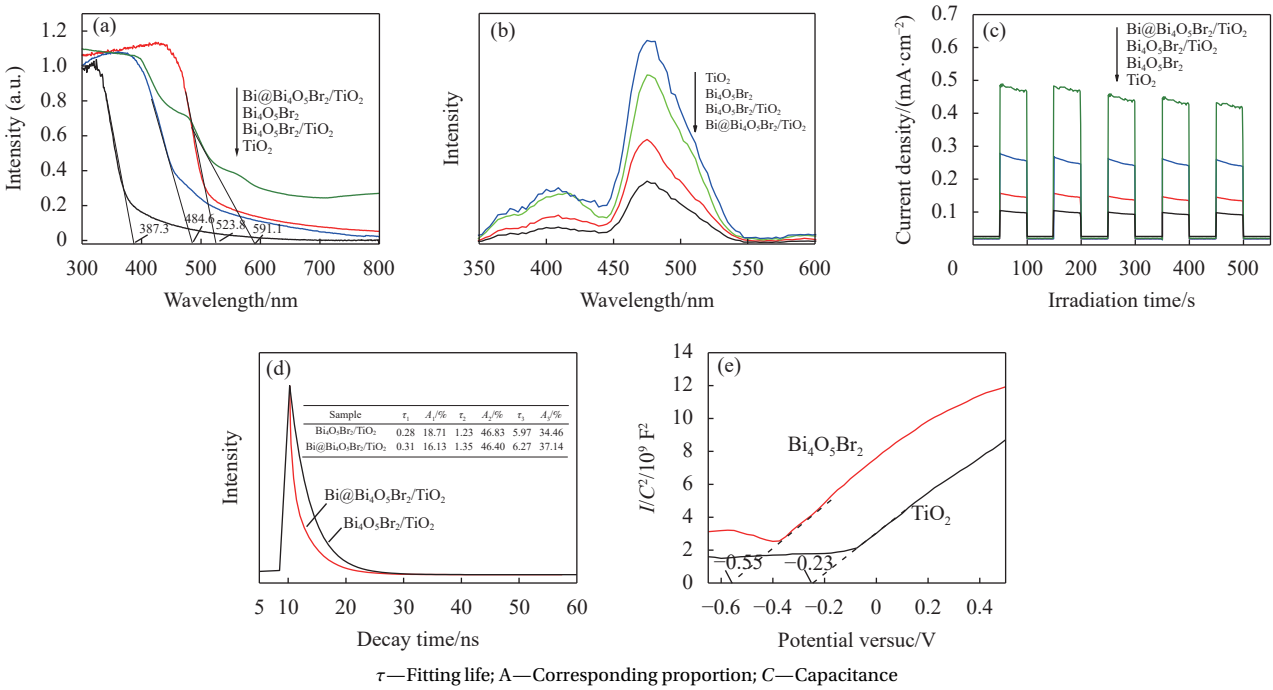


图 6 样品 TiO_2 、 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 、 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Bi@Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{TiO}_2$: (a) 紫外-可见漫反射; (b) 光致发光; (c) 瞬态光电流; (d) $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Bi@Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{TiO}_2$ 的瞬态荧光衰减寿命; (e) TiO_2 和 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 的莫特肖特基曲线

Fig. 6 TiO_2 , $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{TiO}_2$ and $\text{Bi@Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{TiO}_2$ samples: (a) UV-Vis DRS; (b) PL spectra; (c) Transient photocurrent responses; (d) Transient fluorescence decay lifetime of $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{TiO}_2$ and $\text{Bi@Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{TiO}_2$ samples; (e) Mott-Schottky curves of TiO_2 and $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ samples

为 13.05 ns, 这意味着 $\text{Bi@Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{TiO}_2$ 具有更长的载流子寿命, 可以有效提高载流子迁移速率, 能够为光催化反应发生提供更多机会。图 6(e)

为 TiO_2 和 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 的 Mott-Schottky 图谱。通过数据处理得到半导体材料 $1/C^2$ (C 为电容) 和电势的关系, 相对于 Ag/AgCl 电极, TiO_2 和 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 的

导带电位分别位于-0.55 eV 和-0.23 eV。适宜的导带位置和相近的带隙能为形成 II 型异质结和光催化 CO₂ 还原奠定了良好基础。

2.6 光催化 CO₂ 还原性能

以 300 W 氙灯为模拟太阳光源，对样品光催化 CO₂ 还原性能进行评价。图 7(a) 为模拟太阳光照 3 h，TiO₂、Bi₄O₅Br₂、Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 和 Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 光催化 CO₂ 还原产物及生成速率。由图可见，TiO₂ 的还原产物只有 CH₄，生成速率为 1.32 μmol·h⁻¹·g⁻¹；Bi₄O₅Br₂ 的还原产物为 CH₄ 和 CO，速率分别为 1.96 μmol·h⁻¹·g⁻¹ 和 1.04 μmol·h⁻¹·g⁻¹。复合样品 Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 为催化剂时，CO 的速率略有增加，为 1.06 μmol·h⁻¹·g⁻¹，而 CH₄ 的速率却增加到 2.56 μmol·h⁻¹·g⁻¹，表明异质结的形成有利于提高光催化 CO₂ 还原活性。当以 Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 为催化剂时，CO 的速率保持不变，仍为 1.06 μmol·h⁻¹·g⁻¹，但是 CH₄ 的速率迅速增加到 3.87 μmol·h⁻¹·g⁻¹，同时在产物中检测到 CH₃OH 成分，其生成速率为 0.32 μmol·h⁻¹·g⁻¹。与已报道经典催化剂性能相比，CO₂ 还原产物的生成速率接近或高于类似实验条件下多数文献报道的光催化剂，具体数据见表 2。实验表明金属 Bi 富集不仅可以提高样品的光催化活性，而且可以改变反应路径，生成醇类产物。图 7(b) 为样品 Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 光催化 CO₂ 还原产物的生成量随时间变化曲线。随着光照时间延长，CH₄、CO 和 CH₃OH 的生成量均逐渐增加，表明 CO₂ 的光催化还原反应是连续的，CH₃OH 在反应之初就开始生成。

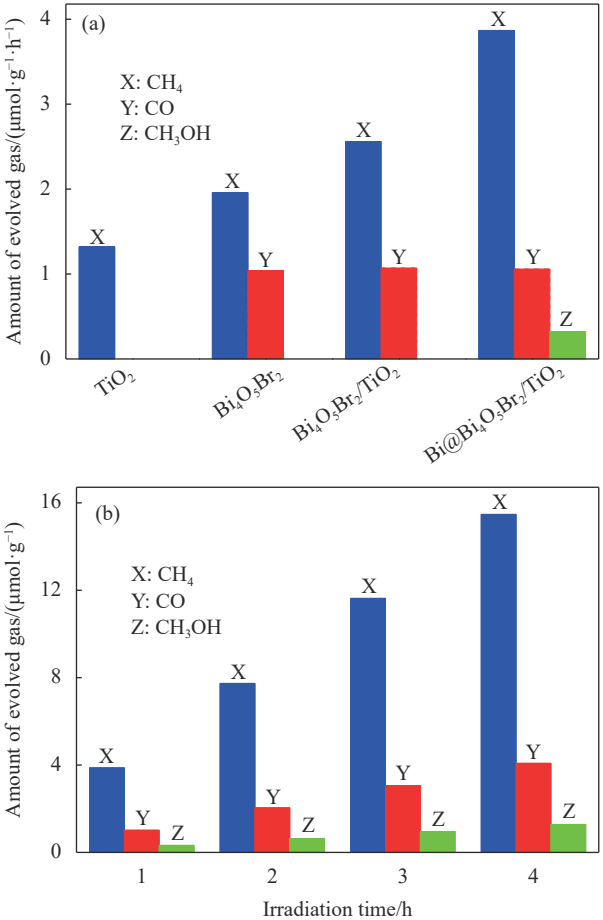


图 7 样品 TiO₂、Bi₄O₅Br₂、Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 和 Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 光催化 CO₂ 还原 3 h 后 CH₄、CO 和 CH₃OH 的生成速率 (a) 及样品 Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ 光催化产物的生成量随时间变化 (b)

Fig. 7 Yields of CH₄, CO and CH₃OH for photocatalytic CO₂ reduction over TiO₂, Bi₄O₅Br₂, Bi₄O₅Br₂/TiO₂ and Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ samples after 3 hours irradiation (a) and time course of the products in the photocatalytic conversion of CO₂ over Bi@Bi₄O₅Br₂/TiO₂ sample (b)

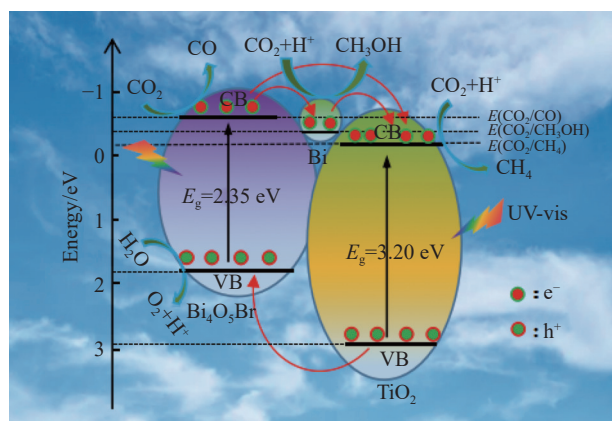
表 2 CO₂ 光催化还原产物生成速率比较

Table 2 Comparison of products generation rate for CO ₂ photocatalytic reduction					
Photocatalyst	Illumination period/h	Reaction condition	Product	Yield/(μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	Reference
Pt/D-TiO _{2-x}	5	300 W Xe lamp 120℃, water	CH ₄	0.34	[29]
Fe-TiO ₂	12	Visible light (λ>400 nm)	CH ₄	7.73	
TiO ₂ -G	5	300 W Xe lamp	CO	5.20	[31]
Fe/TiO ₂ /rGO	5	NaHCO ₃ +H ₂ SO ₄ 300 W Xe lamp (λ>420 nm)	CH ₄	26.70	
Bi ₂ Al ₄ O ₉ /β-Bi ₂ O ₃	10	300 W Xe lamp	CH ₄	4.08	[32]
Bi/Bi ₄ O ₅ Br ₂	2	H ₂ O 300 W high pressure Xenon lamp	O ₂	4.32	
g-C ₃ N ₄ /α-Fe ₂ O ₃		300 W Xenon lamp	CO	13.50	[33]
			CO	3.16	
			CH ₄	0.50	[18]
			CH ₃ OH	5.63	
			CO	0.71	[34]
			CH ₄	2.20	
			CH ₃ OH	0.58	
			CH ₃ CH ₂ OH	0.37	

Notes: D—Diameter; G—Graphene; rGO—Reduced graphene oxide; λ—Wavelength.

2.7 光催化反应机制

根据 $\text{Bi@Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{TiO}_2$ 的表征结果和能带 (E_g) 结构, 提出了 $\text{Bi@Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{TiO}_2$ 活性增强及光催化 CO_2 还原的潜在机制, 如图 8 所示。在三相复合催化剂 $\text{Bi@Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{TiO}_2$ 体系中, 形成了 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 与 TiO_2 之间的异质结界面及 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 与 Bi 之间和 Bi 与 TiO_2 之间的肖特基结界面。在模拟太阳光照射下, 一方面, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 与 TiO_2 均被光激发, 电子 (e^-) 从价带 (VB) 跃迁到导带 (CB), 与此同时在价带生成空穴 (h^+)。另一方面, 金属 Bi 纳米粒子通过 LSPR 效应, 吸收可见光产生更多的高能活性电子。由于 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 导带比 TiO_2 导带更负, 光生电子可以从 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 导带穿过异质结迁移到 TiO_2 导带。而 TiO_2 价带比 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 价带更正, 空穴可以从 TiO_2 价带转移到 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 价带, 该过程使光生电子和空穴得到分离。再者, 由于金属 Bi 具有良好的导电性能, 光生电子也可以通过金属 Bi 穿越两个肖特基结, 从 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 导带迁移到 TiO_2 导带。从而实现光生电子和空穴的进一步分离。 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 价带上的空穴可以将 H_2O 迅速消耗生成 O_2 和质子氢 H^+ , 而在 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 、金属 Bi 和 TiO_2 表面上吸附并活化的 CO_2 分子, 进一步结合光生电子及在溶液中产生的 H^+ , 依据还原产物所需电势能 (E) 不同, 将 CO_2 分别还原成 CO 、 CH_3OH 和 CH_4 等产物。



CB—Conduction band; VB—Valence band; E_g —Band gap; E —Energy

图 8 $\text{Bi@Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{TiO}_2$ 光催化 CO_2 还原反应机制示意图

Fig. 8 Schematic mechanism of photocatalytic CO_2 reduction of $\text{Bi@Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{TiO}_2$ sample

3 结论

(1) 以静电纺丝技术结合高温焙烧工艺制备的 TiO_2 纳米纤维为基质, KOH 为矿化剂, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_7$

为还原剂, 通过原位水热还原法, 制备了富 Bi 型 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{TiO}_2$ 复合纤维光催化剂。

(2) $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 纳米薄片与 TiO_2 纳米纤维复合形成异质结, 不仅增加了催化剂与 CO_2 的接触面积, 提高 CO_2 吸附能力, 缩短电荷从内部到表面的迁移路径, 丰富表面活性位点, 而且改变了光生载流子迁移路径, 延长光生载流子的存活寿命, 促进光生电子-空穴对的分离。富集的金属 Bi 纳米粒子通过局域表面等离子体共振 (LSPR) 效应拓宽了光谱响应范围, 提高了太阳光能利用率, 改变光催化 CO_2 还原反应路径, 并生成醇类 (CH_3OH) 产物。

(3) 该研究为以电纺 TiO_2 纳米纤维为基质, 制备富 Bi 型异质结光催化材料, 为探索高效 CO_2 还原光催化剂提供了参考。

参考文献:

- [1] HUANG H N, SHI R, LI Z H, et al. Triphase photocatalytic CO_2 reduction over silver-decorated titanium oxide at a gas-water boundary[J]. *Angewandte Chemie*, 2022, 61(17): 202200802.
- [2] CHENG L, YUE X Y, FAN J J, et al. Site-specific electron-driving observations of CO_2 -to- CH_4 photoreduction on Co-doped CeO_2 /crystalline carbon nitride S-scheme heterojunctions[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(27): 2200929.
- [3] FENG X H, PAN F P, TRAN B Z, et al. Photocatalytic CO_2 reduction on porous TiO_2 synergistically promoted by atomic layer deposited MgO overcoating and photo-deposited silver nanoparticles[J]. *Catalysis Today*, 2020, 339: 328-336.
- [4] LOW J X, CHENG B, YU J G. Surface modification and enhanced photocatalytic CO_2 reduction performance of TiO_2 : A review[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 392: 658-686.
- [5] JIANG Z, XU X H, MA Y H, et al. Filling metal-organic framework mesopores with TiO_2 for CO_2 photoreduction[J]. *Nature*, 2020, 586(7830): 549-554.
- [6] MA Y J, YI X X, WANG S L, et al. Selective photocatalytic CO_2 reduction in aerobic environment by microporous Pd-porphyrin-based polymers coated hollow TiO_2 [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1400.
- [7] LI C G, ZHAO J G, XIONG Z, et al. Selective photocatalytic reduction of CO_2 into CH_4 by Pt and Cu co-modified TiO_2 [J]. *Clean Coal Technology*, 2020, 26(4): 162-167.
- [8] MENG A Y, WU S, CHENG B, et al. Hierarchical TiO_2 / $\text{Ni}(\text{OH})_2$ composite fibers with enhanced photocatalytic CO_2 reduction performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(11): 4729-4736.
- [9] LI Y X, HUI D P, SUN Y Q, et al. Boosting thermo-photocatalytic CO_2 conversion activity by using photosynthesis-

- inspired electron-proton-transfer mediators[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 123.
- [10] PAN F P, XIANG X M, DU Z C, et al. Integrating photocatalysis and thermocatalysis to enable efficient CO_2 reforming of methane on Pt supported CeO_2 with Zn doping and atomic layer deposited MgO overcoating[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 260: 118189.
- [11] 陈子尚, 梁小平, 樊小伟, 等. Ce-La-Ag 共掺杂 TiO_2 /玄武岩纤维复合光催化剂的制备和性能[J]. *材料研究学报*, 2019, 33(7): 515-522.
CHEN Z S, LIANG X P, FAN X W, et al. Fabrication and photocatalytic properties of Ce-La-Ag Co-doped TiO_2 /basalt fiber composite photocatalyst[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2019, 33(7): 515-522(in Chinese).
- [12] ZHOU C X, JIANG C P, WANG R L, et al. SPR-effect enhanced semimetallic $\text{Bi}_0/\text{p-BiOI}/\text{n-CdS}$ photocatalyst with spatially isolated active sites and improved carrier transfer kinetics for H_2 evolution[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(17): 8183-8194.
- [13] WEI Z D, LIU J Y, FANG W J, et al. Photocatalytic hydrogen evolution from antibiotic wastewater via metallic Bi nanosphere doped g- C_3N_4 : Performances and mechanisms[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(19): 5279-5291.
- [14] SHI X, DONG X A, HE Y, et al. Photoswitchable chlorine vacancies in ultrathin $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_{12}$ for selective CO_2 photo-reduction[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(7): 3965-3973.
- [15] ZHANG L L, YUE X P, LIU J X, et al. Facile synthesis of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}/\text{BiOBr}$ 2D/3D heterojunction as efficient visible-light-driven photocatalyst for pharmaceutical organic degradation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 231: 115917.
- [16] DONG X A, CUI Z H, SHI X, et al. Insights into dynamic surface bromide sites in $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ for sustainable N_2 photofixation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(19): 202200937.
- [17] LI D S, ZHU B C, SUN Z G, et al. Construction of $\text{UiO-66}/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ type-II heterojunction to boost charge transfer for promoting photocatalytic CO_2 reduction performance[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2021, 9: 804204.
- [18] JIN X L, LYU C D, ZHOU X, et al. A bismuth rich hollow $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ photocatalyst enables dramatic CO_2 reduction activity[J]. *Nano Energy*, 2019, 64: 103955.
- [19] LI Y J, CAO T P, MEI Z M, et al. Development of double heterojunction of $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$ for hydrogen production[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, 142: 109457.
- [20] 申久英, 刘碧雯, 赵宇翔, 等. $\text{CuS-Bi}_2\text{WO}_6$ /活性纳米碳纤维的制备及其光催化性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(3): 1163-1172.
SHEN Jiuying, LIU Biwen, ZHAO Yuxiang, et al. Preparation and photocatalytic properties $\text{CuS-Bi}_2\text{WO}_6$ /carbon nanofibers composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(3): 1163-1172(in Chinese).
- [21] YAN J Q, WU G J, GUAN N J, et al. Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO_2 : Anatase versus rutile[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(26): 10978-10988.
- [22] HE Q, NI Y H, YE S Y. Heterostructured $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ nanocomposites: Simple construction and enhanced visible-light photocatalytic performance[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(43): 27089-27099.
- [23] XU H, YAN B, ZHANG K, et al. N-doped graphene-supported binary PdBi networks for formic acid oxidation[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 416: 191-199.
- [24] QIU F Z, LI W J, WANG F Z, et al. In-situ synthesis of novel Z-scheme $\text{SnS}_2/\text{BiOBr}$ photocatalysts with superior photocatalytic efficiency under visible light[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 493: 1-9.
- [25] SU C Y, LIU L, ZHANG M Y, et al. Fabrication of Ag/TiO_2 nanoheterostructures with visible light photocatalytic function via a solvothermal approach[J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(11): 3989-3999.
- [26] JI M X, DI J, GE Y P, et al. 2D-2D stacking of graphene-like g- C_3N_4 /ultrathin $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ with matched energy band structure towards antibiotic removal[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 413: 372-380.
- [27] CUI Z K, ZHANG Y G, LI S L, et al. Preparation and photocatalytic performance of Bi nanoparticles by microwave-assisted method using ascorbic acid as reducing agent[J]. *Catalysis Communications*, 2015, 72: 97-100.
- [28] WANG M, HAN Q T, ZHOU Y, et al. TiO_2 nanosheet-anchoring Au nanoplates: High-energy facet and wide spectra surface plasmon-promoting photocatalytic efficiency and selectivity for CO_2 reduction[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(85): 81510-81516.
- [29] YU F, WANG C H, MA H, et al. Revisiting Pt/TiO_2 photocatalysts for thermally assisted photocatalytic reduction of CO_2 [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(13): 7000-7010.
- [30] XU M, WU H, TANG Y W, et al. One-step in situ synthesis of porous Fe^{3+} -doped TiO_2 octahedra toward visible-light photocatalytic conversion of CO_2 into solar fuel[J]. *Micro-porous and Mesoporous Materials*, 2020, 309: 110539.
- [31] XU M, HU X T, WANG J Y, et al. Photothermal effect promoting CO_2 conversion over composite photocatalyst with high graphene content[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 377: 652-661.
- [32] FENG W, WU J A. Photocatalytic reduction of CO_2 under visible light over $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{rGO}$ nanocomposites by one-step hydrothermal synthesis[J]. *Earth and Environmental Science*, 2020, 513: 012012.
- [33] LIU Y, GUO J G, WANG Y, et al. One-step synthesis of defected $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ heterojunctions for photocatalytic reduction of CO_2 to CO [J]. *Green Energy & Environment*, 2021, 6(2): 244-252.
- [34] GUO H W, CHEN M Q, ZHONG Q, et al. Synthesis of Z-scheme $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite with enhanced visible-light photocatalytic reduction of CO_2 to CH_3OH [J]. *Journal of CO_2 Utilization*, 2019, 33: 233-241.