

探究异质结构 BiOBr/ZnAl-LDH 界面电荷迁移及其高效 CO₂ 还原活性

王正超^{1,2}, 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 低碳催化与二氧化碳利用全国重点实验室, 甘肃 兰州 730000;
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 异质结构光催化材料具有高效的电荷转移路径, 在光催化领域得到了广泛的研究及应用, 但其在光催化 CO₂ 还原过程界面电荷转移动力学行为及其表面化学组分演变过程却鲜有报道. 我们采用原位 X 射线光电子能谱仪和原位红外光谱相结合的方式, 深入探究了异质结构 BiOBr/ZnAl-LDH 界面电荷转移及其在光催化 CO₂ 还原过程中表面化学组分动态演变. 研究发现: 在基态条件下 CO₂ 吸附并键合于 BiOBr 中的 Bi 活性位, 导致 Bi—^{*}CO₂ 和 Bi—^{*}CO 物种出现, 而 H₂O 分子能够吸附在 ZnAl-LDH 中的 Zn 活性位上. 当光辐照于样品表面, Bi—^{*}CO₂ 峰显著降低, Bi—^{*}CO 明显升高, 说明 CO₂ 分子在 Bi 活性位发生活化断键; 而在 Zn 位上 H₂O 峰下降, OH 峰升高, 表明 H₂O 分子在 Zn 活性位发生氧化解离来提供质子. 活性测试结果表明 BiOBr/ZnAl-LDH 的 CO 析出速率为 46.03 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 相比于 ZnAl-LDH (6.88 μmol·g⁻¹·h⁻¹) 和 BiOBr (21.58 μmol·g⁻¹·h⁻¹) 分别提升了 6.7 和 2.1 倍. 该研究工作为异质结构光催化材料高效 CO₂ 还原提供了重要研究思路.

关键词: 光催化; 异质结构; BiOBr/ZnAl-LDH; 界面电荷迁移; CO₂ 还原

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2025.02.001

随着人类社会和工业化进程的高速发展, 化石燃料的过度使用导致大量温室效应气体二氧化碳 (CO₂) 排放, 破坏了人与自然的和谐发展^[1-4]. 如果将 CO₂ 资源化利用转化为高附加值燃料或化学品, 将同时改善能源危机和环境污染等问题^[5-6]. 类似于绿色植物的光合作用, 太阳能光催化技术能直接将 CO₂ 和 H₂O 转化为低碳燃料和高附加值工业原料, 是太阳能转化及储存的有效途径之一^[7-8]. 迄今为止, 大量半导体材料被报道用于光催化 CO₂ 还原, 例如, g-C₃N₄、ZnO、BiOCl 和 Fe₂O₃/TiO₂ 等^[9-16], 然而, 这些材料的 CO₂ 转化效率仍然偏低, 远不能满足实际应用的要求. 众所周知, 决定光催化 CO₂ 还原活性的关键因素主要取决于催化剂光生电荷动力学行为及表面特性, 因此, 研究催化剂电荷迁移及其表面动态演变过程^[17-19], 对于推动光催化技术

的发展起到重要的指导意义.

层状双金属氢氧化物 (LDHs) 凭借其独特的层状结构, 晶粒尺寸大小可调控, 表面丰富的活性位点在光催化领域受到了广泛的研究及应用^[20-24]. 近些年, 研究人员通过掺杂、形貌调控、缺陷工程、异质结构构建等方法来提升 LDHs 光催化活性^[25-28]. 例如 Sun 等^[29] 合成了 BiOBr@NiFe-LDH 的 Z 型异质结, 通过 BiOBr 中的 O 原子与 NiFe-LDH 的 H 原子形成短氢键 (0.13~0.21 nm), 建立强界面电场, 缩短了电荷迁移路径, 降低界面势垒, 促进电荷分离. Bao 等^[27] 通过 Si 掺杂 ZnAl-LDH 制备了无定形 Si-ZnAl-LDH 纳米片, Si 掺杂使催化剂对可见光的吸收明显增强, 且在光照下纳米片发生自重构, 形成活性 Si—O—Al 键, 显著提高了光催化活性. 这些策略主要用于改善 LDHs 材料太阳光谱吸收和促进光生电荷分离及

收稿日期: 2025-03-11; 修回日期: 2025-03-20.

基金项目: 国家自然科学基金 (21832005, 22472183, 22072168, 22002175); 中国科学院兰州化学物理研究所重大项目 (ZYFZFX-3); 甘肃省重大科技专项项目 (22ZD6GA003); 中国科学院西部之光“西部青年学者”和中国科学院西部之光联合基金 (xbzg-zdsys-202209)[The National Natural Science Foundation of China (21832005, 22472183, 22072168, 22002175); Major Program of the Lanzhou Institute of Chemical Physics, CAS (ZYFZFX-3); Major Science and Technology Projects in Gansu Province (22ZD6GA003); The CAS “Light of West China” Program and West Light Foundation of The Chinese Academy of Sciences (xbzg-zdsys-202209)].

作者简介: 王正超 (1998-), 男, 硕士研究生, 研究方向光催化, E-mail: wangzhengchao22@mails.ucas.ac.cn [Wang Zhengchao (1998-), male, master degree candidate, mainly engaged in research of photocatalysis. E-mail: wangzhengchao22@mails.ucas.ac.cn].

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

迁移^[30-32],但对于LDHs在光催化CO₂还原中的光生电荷迁移及其表界面组分变化的研究却很少见。

在此工作中,我们通过静电自组装技术制备得到BiOBr/ZnAl-LDH异质结构光催化剂。在模拟太阳光辐照下评价CO₂还原活性,相比于BiOBr(21.58 μmol·g⁻¹·h⁻¹)和ZnAl-LDH(6.88 μmol·g⁻¹·h⁻¹),BiOBr/ZnAl-LDH光催化CO₂还原至CO活性增大至46.03 μmol·g⁻¹·h⁻¹。结合IS-XPS和IS-DRIFTS技术,我们揭示了异质结构BiOBr/ZnAl-LDH界面光生电荷迁移及其在光催化CO₂还原过程中表面组分的动态变化。结果说明:CO₂分子键合于BiOBr中的Bi位点,由于其拉电子特性,使得Bi位点出现高价态Bi—^{*}CO₂和Bi—^{*}CO物种;而H₂O分子则吸附于ZnAl-LDH中的Zn活性。当光辐照于催化剂表面处时,CO₂和H₂O分子分别在Bi和Zn位点发生相对应的还原和氧化反应。该研究工作首次证实异质结构催化剂界面电荷转移动力学行为及其催化CO₂还原表界面化学态变化,这些发现为设计高效CO₂还原新材料和构建反应体系提供了重要的指导意义。

1 实验部分

1.1 主要试剂

去离子水由实验室超纯水机(18.25 MΩ·cm⁻², Molecular Corp.)自制。硝酸锌(分析纯)、硝酸铝(分析纯)、硝酸铋(分析纯)、十六烷基三甲基溴化铵(分析纯)、尿素(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)和碳酸氢钠(分析纯)均购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器

透射电子显微镜(TEM, TF20 microscope; 美国FEI Tecnai); X射线衍射仪(XRD, Smartlab-SE; 日本理学); X射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi, ThermoFisher Scientific, America); 气相色谱仪(GC, Agilent 7890A); 稳态光致发光光谱仪(PL, F-7000, Hitachi); 时间分辨光致发光光谱仪(TR-PL, HORIBA FL-3); 瞬态吸收光谱仪(TR-TA, LP980, Edinburgh); 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, VERTEX 70, Bruker); 程序升温化学吸附分析仪(CO₂-TPD, Chemisorb 2720, Micromeritics); 氙灯光源(MICROSOLAR300, PerfectLight); 电化学工作站(CHI 660D, 上海辰华仪器有限公司); 高速离心机(TG16-WS, 湖南湘仪离心机仪器有限公司)。

1.3 催化制备

ZnAl-LDH光催化剂的制备:采用改进的水热

法制备^[33],首先将1.0 mmol硝酸锌、0.5 mmol硝酸铝和1.5 mmol尿素溶于30 mL去离子水中。磁力搅拌混合溶液30 min后,逐滴加入50 mL NaOH(1 mol·L⁻¹)和NaHCO₃(1 mol·L⁻¹)溶液。溶液的pH值保持在10,并继续搅拌10 min。然后,将得到的浆液转移到特氟隆内衬高压釜(100 mL)中,在120 °C下进行水热处理18 h,最后用去离子水和无水乙醇交替清洗数次,在60 °C下真空干燥12 h得到白色粉末ZnAl-LDH。

BiOBr光催化剂的制备:采用改进水热法^[34],1 mmol硝酸铋和1 mmol十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)分别加入20 mL去离子水中,剧烈搅拌1 h后转移到50 mL反应釜中,在160 °C下进行水热处理24 h,用无水乙醇和超纯水清洗后放入60 °C真空干燥箱内干燥12 h,得到BOB白色粉末。

BiOBr/ZnAl-LDH光催化剂的制备:采用静电自组装方法^[35],将上述步骤得到的ZnAl和BOB粉末,分别称取0.1 g和0.2 g样品分散在50 mL去离子水中,在室温下剧烈搅拌12 h后,将所得沉淀用无水乙醇和去离子水交替清洗数次,最后在60 °C下真空干燥12 h得到BOB/ZnAl白色粉末。

1.4 催化剂表征

透射电子显微镜(TEM, 200 kV)用于观察催化剂的形貌、尺寸和元素分布;X射线粉末衍射仪(XRD, 工作电压40 kV),Cu Kα为射线源,测试范围为5°~80°,扫描速率为5(°)·min⁻¹,其中原位X射线衍射仪(IS-XRD)测试光照射前后的晶体结构变化数据;稳态光致发光光谱(PL)是在荧光分光光度计上用200 nm的激光激发获得的,而时间分辨光致发光光谱是用250 nm的波长测量的,瞬态吸收光谱(TR-TAS)则是用355 nm的激发光记录的;化学吸附测试(CO₂-TPD)用于测量催化剂对CO₂的吸附解吸能力。原位漫反射傅立叶变换红外光谱(IS-DRIFTS)将CO₂和H₂O引入反应器20 min,达到吸附平衡后。在Xe灯照射下记录光谱数据。

原位X射线光电子能谱(IS-XPS)配备300 W Xe灯作为激发光源。在探测BiOBr/ZnAl-LDH光催化CO₂反应过程中表面化学状态变化过程中,我们首先测试在黑暗条件下,催化剂表面在基态下的表面原子的化学态、电子结构和化学键。当光辐照于样品表面上时,原位检测CO₂和H₂O分子在催化剂表面上原子间电荷迁移,表面能化学态及其组分变化,进而解释电荷迁移动力学过程及其表界面动态演变过程。

1.5 催化性能测试

利用气液反应系统评估制备样品的光催化二氧化碳还原性能. 首先将 20 mg 样品超声分散在 50 mL 去离子水中, 然后放入特制的石英玻璃容器中, 反应过程中持续搅拌. 照明前, 在水中持续鼓入高纯度 (99.999%) CO₂ 15 min, 以产生 CO₂ 和 H₂O 蒸汽混合物, 取代容器中的空气. 使用 300 W 氙灯模拟反应系统中的阳光, 并通过循环冷却水将反应温度保持在 10 °C. 每 15 min 从容器中抽取 0.5 mL 气体注入气相色谱仪, 该仪器配备了火焰离子化检测器 (FID) 和热导检测器 (TCD). 为了捕获 C 和 O 的来源, ¹³CO₂ 气体作为反应气体, 利用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 进行同位素标记实验.

所有光电化学数据均采用三电极结构采集, 其中样品光电极、Ag/AgCl 电极和铂电极分别用作工作电极、参比电极和对电极. 此外, 0.2 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液作为电解质, 光源为 300 W Xe 灯作为激发光源. 将 5 mg 催化剂超声分散于 1 mL 混合溶液 (750 μL H₂O、0.25 mL 异丙醇和 20 μL 5% Nafion) 中, 超声 30 min. 随后, 将 50 μL 混合溶液浸涂在 FTO 玻璃上 (工作电极几何面积为 1 cm²), 并在 60 °C 下干燥 2 h, 得到 BOB/ZnAl 光电极, 电化学阻抗光谱 (EIS) 的频率范围为 10~10⁵ Hz.

2 结果与讨论

2.1 形貌表征分析

图 1(a) 为纯的 ZnAl-LDH(ZnAl) 透射电子显微镜 (TEM) 图, 我们可以观察到所制备的 ZnAl-LDH 具有二维圆饼纳米片状结构特性. HR-TEM 图像 (图 1(b)) 显示, 纳米片的晶面间距分别为 0.23 和 0.26 nm, 这些值分别对应于 ZnAl 的 (015) 和 (101) 晶面^[36-37]. 图 1(c) 是纯 BiOBr(BOB) 的 TEM 图像, 其同样具有二维纳米片状结构特性, 且其呈现出透明特性, 说明其厚度较薄. 图 1(d) 的 HR-TEM 图像进一步可知 BOB 纳米片的晶面间距为 0.28 nm, 其对应于 BOB 的 (110) 晶面^[38-39], 且其晶面夹角为 90°. 随后我们将上述两种材料分散于水溶液中进行长时间混合搅拌, 我们制备得到 BOB 修饰的 ZnAl 复合光催化剂 (BOB/ZnAl). 由 TEM 图像 (图 1(e)) 我们可以看出在 ZnAl 和 BOB 共存于复合材料体系中. 为进一步探究 ZnAl 和 BOB 在界面处的连接, 图 1(f) 是 BOB/ZnAl 的 HR-TEM 图像, 我们能够清晰观测到 ZnAl 和 BOB 的晶格条纹及其界面晶格错位现象. 图 1(g) 是 BOB/ZnAl 的能量散射 X 射线光谱 (EDX), 由图我们可知, Zn 和 Al 元素均匀分布于复合光催化剂内部, 在其外部均匀分布 O、Bi 和 Br 元素. 以上结果充分证实 ZnAl 和 BOB 成功

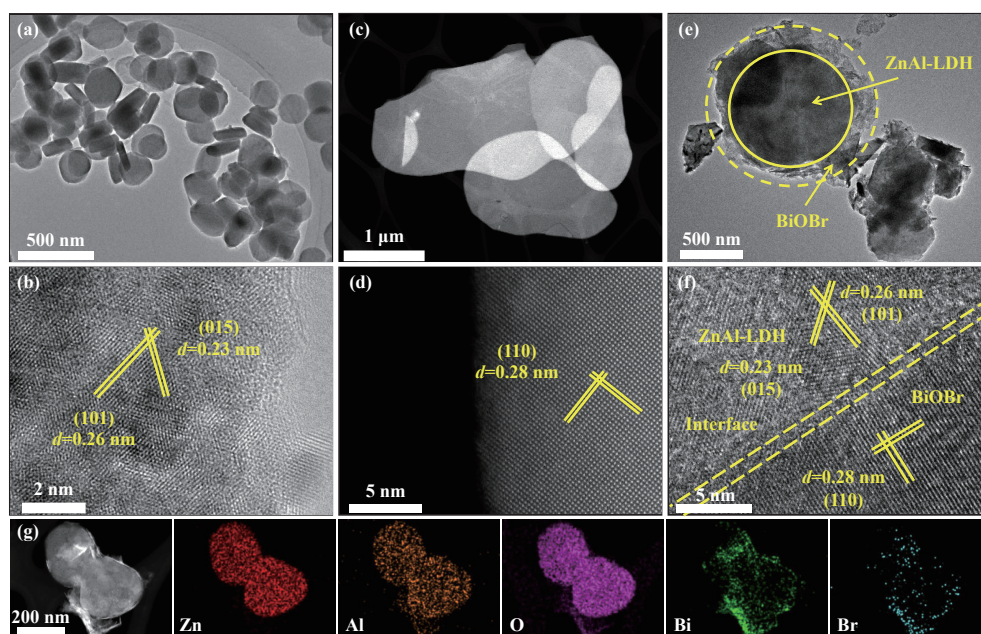


图 1 催化剂形貌结构: ZnAl 的 (a)TEM 和 (b)HR-TEM 图像; BOB 的 (c)TEM 和 (d)HR-TEM 图像; BOB/ZnAl 的 TEM (e) 和 HR-TEM (f) 图像; BOB/ZnAl 的元素分布图 (g)

Fig.1 Structural characterization: TEM (a) and HR-TEM (b) images of ZnAl; TEM (c) and HR-TEM (d) images of BOB; TEM (e) and HR-TEM (f) images of BOB/ZnAl; elemental mapping (g) of BOB/ZnAl catalysts

复合,且形成了有效的 2D/2D 接触.由于 BOB(001) 最表面暴露原子是 Br 原子^[40],而 ZnAl(001) 最外层暴露的是 OH 基团^[41],由此我们可以推断 ZnAl 和 BOB 通过 H—O···Br 进行界面键合连接.

2.2 光学性能与光催化活性分析

光学特性是影响半导体材料光催化活性的关键因素. BOB/ZnAl、ZnAl 和 BOB 的光致发光光谱 (PL) 如图 2(a) 所示,相比于纯的 ZnAl 和 BOB, BOB/ZnAl 展现出显著降低的 PL 峰强度,这表明 BOB/ZnAl 更有利于促进光生电荷分离. 时间分辨光致发光光谱 (TR-PL, 图 2(b)) 进一步揭示出 ZnAl、BOB 和 BOB/ZnAl 的平均荧光寿命分别为 1.29、1.78 和 3.17 ns, BOB/ZnAl 具有较长的荧光寿命,表明其电

荷转移能力较强,能够有效促进催化反应高效发生. 为了研究光诱导吸收过程的变化,我们还利用瞬态吸收光谱 (TR-TAS) 对激发态下的能量弛豫过程和电荷转移行为进行研究^[42]. 如图 2(c) 是样品的 TR-TAS 光谱,在激发波长为 355 nm 的条件下,经过二次指数拟合处理, ZnAl、BOB 和 BOB/ZnAl 平均吸收寿命分别为 29.27、37.79 和 63.29 ns, 结果说明 BOB/ZnAl 可以有效促进光生电荷分离并延长载流子迁移寿命,增强光催化活性.

在模拟太阳光照射下,我们对催化材料进行了光催化 CO₂ 还原性能评价^[43-45]. 如图 2(d) 可知,相比于单独的 ZnAl (13.76 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 BOB (43.16 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), BOB/ZnAl 展示出显著提升的光催化

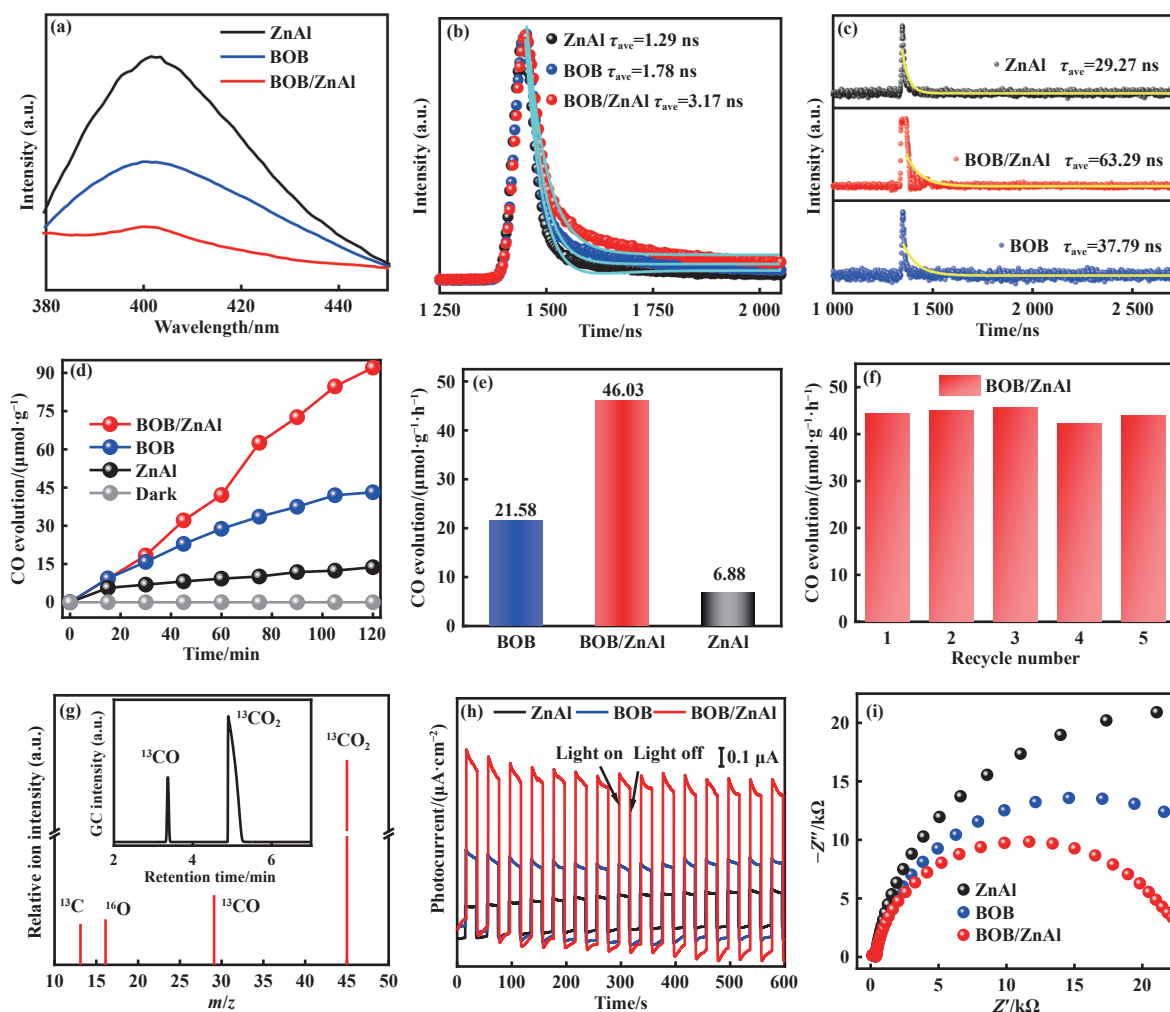


图 2 BOB/ZnAl、ZnAl 和 BOB 催化剂的 (a) 光致发光光谱; (b) 时间分辨光致发光光谱; (c) 瞬态吸收光谱, 激发波长为 355 nm; (d) 光催化 CO₂ 还原活性测试; (e) CO 析出速率对比; (f) BOB/ZnAl 稳定性测试; (g) BOB/ZnAl 光催化 ¹³CO₂ 还原产物的 GC-MS 图谱; (h) i-t 曲线; (i) EIS 图谱

Fig.2 (a) PL spectra, (b) TR-PL spectra and (c) Transient absorption spectroscopy of BOB/ZnAl, ZnAl and BOB; (d) Photocatalytic CO₂ reduction; (e) Comparative presentation of CO evolution rates; (f) The cycling photocatalytic performance test of BOB/ZnAl catalyst; (g) GC-MS spectra of BOB/ZnAl photocatalytic reduction ¹³CO₂; (h) i-t curves and (i) EIS for catalysts

CO₂ 还原至 CO 活性, 经 120 min 光催化测试后, BOB/ZnAl 催化剂 CO 析出速率为 92.06 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. 从图 2(e) 中我们能够清晰地看到 BOB/ZnAl 的 CO 析出速率为 46.03 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 分别是 ZnAl (6.88 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 和 BOB (21.58 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 的 6.7 和 2.1 倍. 图 2(f) 是经过 5 次循环测试的 CO₂ 还原性能结果, 从图中可以看出, BOB/ZnAl 在 CO₂ 还原至 CO 的多次循环过程中保持了较稳定的活性, 这说明 BOB/ZnAl 展现出良好的光催化稳定性. 为验证产物 CO 的来源, 我们将反应体系中的 ¹²CO₂ 替换为同位素 ¹³CO₂ 作为反应介质进行光催化 CO₂ 还原评价, 利用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 追踪检测还原产物. 如图 2(g) 所示, 经过气相色谱分离分析, 我们发现仅有 ¹³CO 和 ¹³CO₂ 的峰, 该峰型分别对应的荷质比信号为 ¹³CO₂ ($m/z=45$) 和 ¹³CO ($m/z=29$), 结果表明 BOB/ZnAl 光催化生成的 CO 确实来自

CO₂. 为探索光催化剂的光生电荷分离及迁移能力, 我们还对 ZnAl、BOB 和 BOB/ZnAl 进行了光电化学 (PEC) 测试. $i-t$ 曲线如图 2(h) 所示, BOB/ZnAl 的光电流密度明显高于 ZnAl 和 BOB, 结果表明通过异质结的构建显著改善了光生电荷分离及迁移的能力. 图 2(i) 是催化剂光阳极材料的 Nyquist 图谱, BOB/ZnAl 具有最小的圆弧半径, 表明电荷在材料内转移和界面处的阻值较小, 促进电荷从材料中转移^[46]. 综合上述结果说明: 构建出异质结构的 BOB/ZnAl 催化剂能够有效促进光生电荷分离及迁移, 并显著增强光催化 CO₂ 还原活性.

2.3 CO₂ 分子吸附及原位光谱分析

根据图 3(a) 所示的 CO₂ 在催化剂表面吸附图谱, 我们能够观察到 BOB/ZnAl 在 115 °C 处呈现明显的脱附峰. 这一结果表明相比于 ZnAl 和 BOB 催化剂, BOB/ZnAl 具有较强的碱性活性位点, 能够有

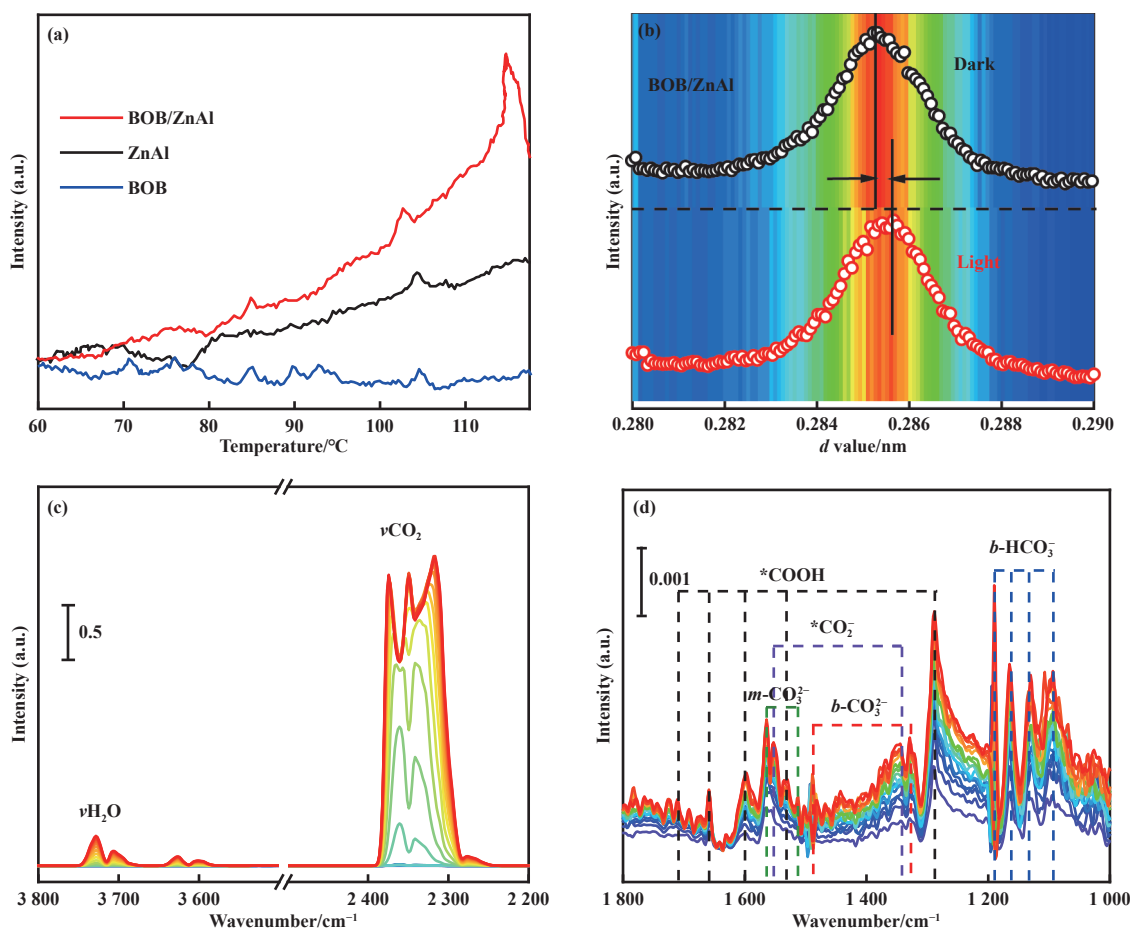


图 3 催化剂吸附 CO₂ 及其原位光谱: (a) CO₂ 热程序升温脱附图谱; (b) CO₂ 吸附于 BOB/ZnAl 原位 XRD 图谱; (c) CO₂ 吸附于 BOB/ZnAl 原位红外光谱图; (d) BOB/ZnAl 原位 CO₂ 还原红外图谱

Fig.3 CO₂ molecules adsorption on the catalyst surface and its *in-situ* spectra: (a) CO₂-TPD spectra; (b) *In-situ* XRD spectrum of CO₂ adsorption on BOB/ZnAl; (c) *In-situ* DRIFTS spectra of CO₂ adsorption on BOB/ZnAl and (d) Photocatalytic CO₂ reduction on BOB/ZnAl

效与 CO_2 分子发生键合, 且需要更高的温度才能使吸附的 CO_2 分子从其表面解吸^[47-51]. 随后我们通过 IS-XRD 对吸附 CO_2 的催化剂进行晶体结构变化测试 (如图 3(b)). 当光辐照于催化剂表面时, CO_2 在 BOB/ZnAl 表面发生加氢加电子过程中形成 $^*\text{CO}$, 最终以 CO 气体的形式释放, 导致催化剂晶体结构膨胀. 另外, 我们采用 DRIFTS 技术进一步探究 CO_2 和 H_2O 在催化剂表面上的吸附能力. 如图 3(c) 所示, 两个明显的吸收峰: 2350 cm^{-1} 归属于 CO_2 分子的不对称伸缩振动峰 ν_{CO_2} , 而 3740 cm^{-1} 则对应于 H_2O 分子的伸缩振动峰 $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$. 这些结果充分证实了 CO_2 和 H_2O 分子在 BOB/ZnAl 表面吸附模式. 通过 *In-situ* DRIFTS 技术实时追踪反应中间体, 推断电荷催化反应路径, 如图 3(d) 所示. 新物种特征峰随光照时间

逐渐增强, 说明所形成的中间活性物种浓度在不断累积. 具体来说, 1092 、 1132 、 1162 和 1190 cm^{-1} 归属于 $b\text{-HCO}_3^-$, 1326 和 1488 cm^{-1} 归属于 $b\text{-CO}_3^{2-}$, 1512 和 1564 cm^{-1} 归属于 $m\text{-CO}_3^{2-}$, 这些峰均是 CO_2 溶解于 H_2O 产生的. 1342 和 1550 cm^{-1} 处的峰归属于 $^*\text{COOH}$, 这是由 $^*\text{CO}_2$ 自由基质子化所产生. 而 1288 、 1531 、 1600 、 1658 和 1707 cm^{-1} 的吸收峰归属于 $^*\text{CO}$, 它是 CO 析出的重要活性中间体^[52-53].

2.4 机理研究

为揭示光生电荷迁移行为及其表界面组分动态演变的过程, 原位 X 射线光电子能谱 (IS-XPS) 对 BOB/ZnAl 表面元素化学态变化进行分析^[54-55].

图 4(a-c) 是各元素在暗态和光照条件下的化学价态及表面组分变化. 研究表明, CO_2 和 H_2O

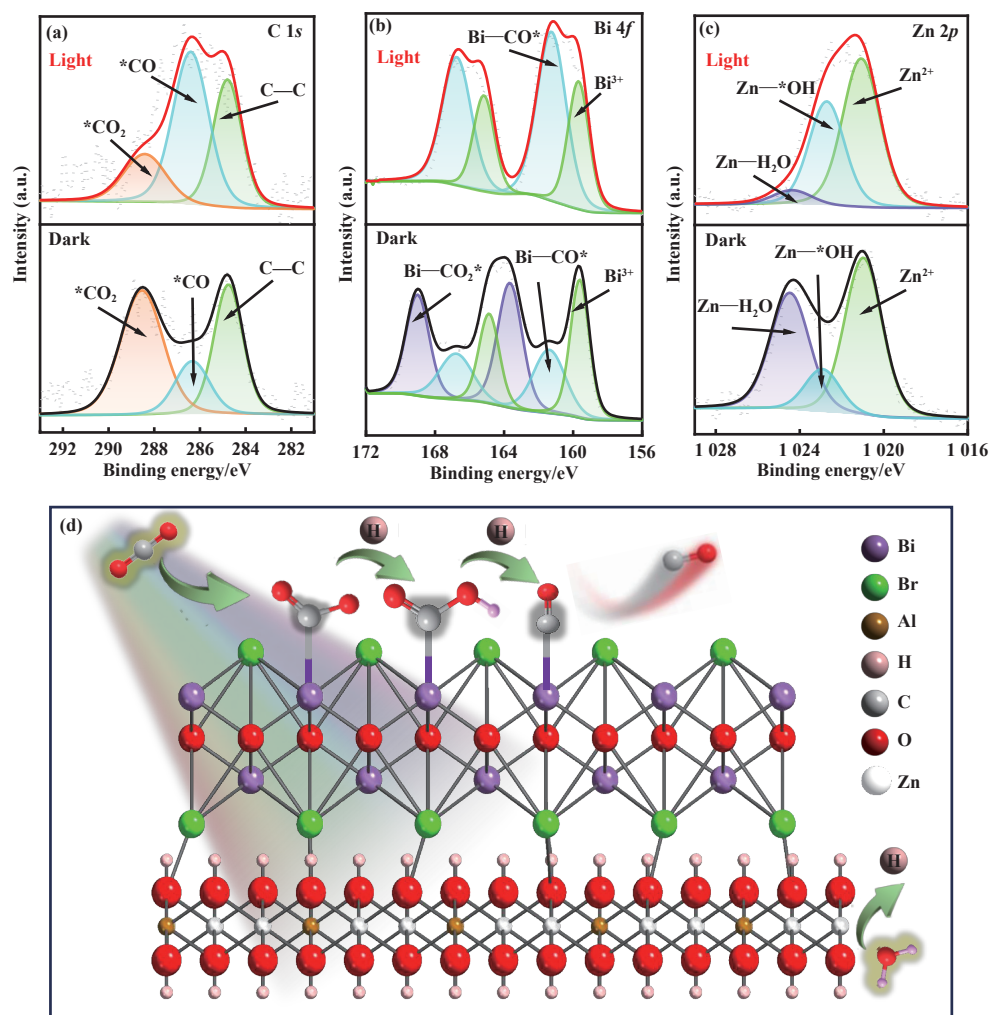


图 4 在黑暗和光照下测试的 BOB/ZnAl 光催化剂的 (a) C 1s; (b) Bi 4f; (c) Zn 2p 的高分辨率 IS-XPS 光谱; (d) BOB/ZnAl 光催化 CO_2 还原机理图

Fig.4 High resolution IS-XPS spectra of (a) C 1s; (b) Bi 4f; (c) Zn 2p on BOB/ZnAl tested in dark and under light irradiation; (d) The possible CO_2 photoreduction process over the BOB/ZnAl photocatalyst

吸附于材料表面上时, C 1s 区域 (图 4(a)) 可拟合为 288.5、286.3 和 284.8 eV 三个特征峰, 对应于 *CO₂、*CO 和内标校正 C sp³ 中的 C—C 键. Bi 4f 图谱 (图 4(b)) 中可分为 Bi—*CO₂ (163.7 eV), Bi—CO* (161.4 eV) 和 Bi³⁺ (159.7 eV), 说明 CO₂ 分子吸附并键合于 Bi 位. 而在 Zn 2p 图谱 (图 4(c)) 中 1024.5 和 1023 eV 出现特征峰可以归属于 Zn—H₂O 和 Zn—OH, 表明水分子吸附于 Zn 活性位. 当光辐照于催化剂表面, 从 C 1s 谱图中能够清晰看到, *CO₂ 峰明显降低, *CO 增高, 说明 CO₂ 在光辐照后转化为 CO. 在 Bi 4f 区域我们同样观察到 Bi—*CO₂ 降低, Bi—*CO 升高, 这主要是归因于 CO₂ 能从 Bi 活性位获取电子并发生质子化过程. 而在 Zn 2p 区域我们则观察到 Zn—H₂O 明显降低, 而 Zn—*OH 则显著增高, 说明 H₂O 分子在 Zn 位发生氧化解离为 OH 基团. 基于以上的实验结论, BOB/ZnAl 界面电荷转移及其 CO₂ 还原可能的催化机理被提出. 如图 4(d) 所示, 吸附于 BOB 中 Bi 活性位点上的 CO₂ 分子能够从半导体材料上拉电子, 并与质子发生耦合过程形成 *CO, 使得 Bi 活性位出现 Bi—*CO₂ 和 Bi—CO*. 而 H₂O 分子则与 ZnAl 中的 Zn 原子形成有效的键合, 则出现 Zn—H₂O 和 Zn—OH 物种. 当光照射至催化剂表面, 由于 ZnAl 上的电子能够快速转移至 BOB 表面加快 *CO₂ 电子和质子耦合的过程, 并最终 CO 形式从体系中释放, 其中在 Zn 位上的 H₂O 发生氧化解离为体系供给质子.

3 结论

综上所述, 我们报道了 BOB/ZnAl 界面电荷迁移及其在光催化 CO₂ 还原过程中表界面处反应物种动态演变过程. 研究表明, 由于 CO₂ 分子具有拉电子特性, 其能够有效吸附于 BOB 中的 Bi 活性位, 并在其上发生质子化还原过程, 而 H₂O 分子则吸附于 ZnAl 中的 Zn 位提供质子发生氧化的过程. 基于以上特性, BOB/ZnAl 在 CO₂ 活性测试中展现出优异的 CO₂ 还原至 CO 活性及稳定性. 该研究工作为异质结构半导体光催化 CO₂ 还原提供了重要的实验依据, 为今后在设计及构建高效异质结构半导体材料及 CO₂ 还原体系提供了新的检测手段和新思路.

参考文献:

- [1] Li X, Yu J G, Jaroniec M, *et al.* Cocatalysts for selective photoreduction of CO₂ into solar fuels[J]. *Chem Rev*, 2019, **119**(6): 3962–4179.
- [2] Zhang L Y, Zhang J J, Yu H G, *et al.* Emerging S-scheme photocatalyst[J]. *Adv Mater*, 2022, **34**(11): 2107668.
- [3] Hu Q Y, Zhang Z X, He D P, *et al.* Progress and perspective for “green” strategies of catalytic plastics conversion into fuels by regulating half-reactions[J]. *J Am Chem Soc*, 2024, **146**(25): 16950–16962.
- [4] Roy S, Joseph A, Zhang X, *et al.* Engineered two-dimensional transition metal dichalcogenides for energy conversion and storage[J]. *Chem Rev*, 2024, **124**(16): 9376–9456.
- [5] Gao C, Low J X, Long R, *et al.* Heterogeneous single-atom photocatalysts: Fundamentals and applications[J]. *Chem Rev*, 2020, **120**(21): 12175–12216.
- [6] Luo Y W, Wang X Q, Gao F, *et al.* From single atom photocatalysts to synergistic photocatalysts: Design principles and applications[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, DOI:10.1002/adfm.202418427.
- [7] Chu S, Cui Y, Liu N. The path towards sustainable energy[J]. *Nat Mater*, 2016, **16**(1): 16–22.
- [8] Wang Q, Astruc D. State of the art and prospects in metal-organic framework (MOF)-based and MOF-derived nanocatalysis[J]. *Chem Rev*, 2019, **120**(2): 1438–1511.
- [9] 兰钰婕, 梁卿, 黄晓卷, 等. 探究超薄 Bi₂MoO₆ 纳米片高效光催化 CO₂ 还原活性 [J]. *分子催化*, 2024, **38**(2): 121–129. [Lan Y J, Liang Q, Huang X J, *et al.* Unveiling the activity origin of ultrathin Bi₂MoO₆ nanosheets for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(2): 121–129.]
- [10] 王凤娇, 闫良霖, 耿红来, 等. 硫缺陷型 In₂S₃ 光催化剂高效分解水制氢研究 [J]. *分子催化*, 2024, **38**(3): 215–223. [Wang F J, Yan L L, Geng H L, *et al.* Sulfur-deficient In₂S₃ photocatalyst for high-efficiency hydrogen evolution via water splitting[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(3): 215–223.]
- [11] Xia J X, Di J, Li H, *et al.* Ionic liquid-induced strategy for carbon quantum dots/BiOX (X=Br,Cl) hybrid nanosheets with superior visible light-driven photocatalysis[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2016, **181**: 260–269.
- [12] Wang C Y, Zhang Y J, Wang W K, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A by Co-doped BiOCl nanosheets under visible light irradiation[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2018, **221**: 320–328.
- [13] Lui D N, Chen D Y, Li N J, *et al.* Surface engineering

- of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ by stacked BiOBr sheets rich in oxygen vacancies for boosting photocatalytic performance[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2020, **59**(11): 4519–4524.
- [14] Wang K, Yu S, Jiang P, *et al.* Interfacial engineering of $\text{TiO}_2\text{@Bi-BiOBr}$ by constructing hierarchical core-shell heterojunction to boost charge transfer for photothermal CO_2 reduction[J]. *Appl Surf Sci*, 2024, **664**: 160205.
- [15] Joda N N, Edelmanna M F, Pavlinak D, *et al.* Centrifugally spun hematite Fe_2O_3 hollow fibers: Efficient photocatalyst for H_2 generation and CO_2 reduction[J]. *Appl Surf Sci*, 2025, **686**: 162132.
- [16] Wu J Y, Wang W, Chen X D, *et al.* Boosted efficiency of Fe_2O_3 for photocatalytic CO_2 reduction via engineering Fe–O–Ti bonding[J]. *Adv Sci*, 2025, **12**(3): 2409002.
- [17] Fu J W, Jiang K X, Qiu X Q, *et al.* Product selectivity of photocatalytic CO_2 reduction reactions[J]. *Mater Today*, 2020, **32**: 222–243.
- [18] Chen L, Yan W K, Lan Y J, *et al.* Unveiling the charge migration-induced surface reconstruction of Cu_2MoS_4 catalyst for boosted CO_2 reduction into olefiant gas[J]. *Chem Eng J*, 2023, **478**: 147371.
- [19] Cui E T, Lu Y L, Yang X L, *et al.* Anchoring subnanometric Cu_4 clusters in graphitic- C_3N_5 for highly efficient CO_2 photoreduction to ethanol[J]. *Energy Environ Sci*, 2025, **18**: 613–619.
- [20] Zhu B, Xu Q X, Bao X Y, *et al.* Highly selective CO_2 capture and photoreduction over porous carbon nitride foams/LDH monolith[J]. *Chem Eng J*, 2022, **429**: 132284.
- [21] Behera M M, Ciotonea C, Olivet L, *et al.* Impact of gas treatment of CuAl-LDH on NO reduction by CO under oxidative conditions[J]. *Chem Eng J*, 2023, **452**: 139543.
- [22] Bo Y, Du P Y, Li H, *et al.* Bridging Au nanoclusters with ultrathin LDH nanosheets via ligands for enhanced charge transfer in photocatalytic CO_2 reduction[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2023, **330**: 122667.
- [23] Deng L D, Wang Z, Jiang X M, *et al.* Catalytic aqueous CO_2 reduction to formaldehyde at Ru surface on hydroxyl-groups-rich LDH under mild conditions[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2023, **322**: 122124.
- [24] Tan L, Sun X L, Bai S, *et al.* Dual engineering of lattice strain and valence state of NiAl-LDHs for photoreduction of CO_2 to highly selective CH_4 [J]. *Small*, 2023, **19**(11): 2205770.
- [25] Bai S, Ning C J, Wang H J, *et al.* VO_4 -modified layered double hydroxides nanosheets for highly selective photocatalytic CO_2 reduction to C_1 products[J]. *Small*, 2022, **18**(40): 2203787.
- [26] Han X X, Lu B J, Huang X, *et al.* Novel p - and n -type S-scheme heterojunction photocatalyst for boosted CO_2 photoreduction activity[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2022, **316**: 121587.
- [27] Bao W T, Tang Y, Yu J, *et al.* Si-doped ZnAl-LDH nanosheets by layer-engineering for efficient photoelectrocatalytic water splitting[J]. *Appl Catal B-Environ Energy*, 2024, **346**: 123706.
- [28] Sun X L, Liu G H, Shen T Y, *et al.* Directional activation of oxygen by the Au-loaded ZnAl-LDH with defect structure for highly efficient photocatalytic oxidative coupling of methane[J]. *Small*, 2024, **20**(28): 2310857.
- [29] Sun R J, Zhu Z J, Tian N, *et al.* Hydrogen bonds and *in situ* photoinduced metallic Bi^0/Ni^0 accelerating Z-scheme charge transfer of BiOBr@NiFe-LDH for highly efficient photocatalysis[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2024, **63**(41): e202408862.
- [30] Xiong X Y, Zhao Y F, Shi R, *et al.* Selective photocatalytic CO reduction over Zn-based layered double hydroxides containing tri or tetravalent metals[J]. *Sci Bull*, 2020, **65**(12): 987–994.
- [31] Chen R T, Ren Z F, Liang Y, *et al.* Spatiotemporal imaging of charge transfer in photocatalyst particles[J]. *Nature*, 2022, **610**(7931): 296–301.
- [32] Jiang W B, Loh H Y, Low B Q L, *et al.* Role of oxygen vacancy in metal oxides for photocatalytic CO_2 reduction[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2023, **321**: 122079.
- [33] Zhang S, Zhao Y X, Shi R, *et al.* Efficient photocatalytic nitrogen fixation over $\text{Cu}^{\delta+}$ -modified defective ZnAl-layered double hydroxide nanosheets[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, **10**(8): 1901973.
- [34] Wu D, Ye L Q, Yip H Y, *et al.* Organic-free synthesis of $\{001\}$ facet dominated BiOBr nanosheets for selective photoreduction of CO_2 to CO[J]. *Catal Sci Technol*, 2017, **7**(1): 265–271.
- [35] Lu Y, Wu D B, Qin Y C, *et al.* Facile construction of BiOBr/CoAl-LDH heterojunctions with suppressed Z-axis growth for efficient photoreduction of CO_2 [J]. *Sep Purif Technol*, 2022, **302**: 122090.
- [36] Zhao Y F, Chen G B, Bian T, *et al.* Defect-rich ultrathin ZnAl-layered double hydroxide nanosheets for efficient photoreduction of CO_2 to CO with water[J]. *Adv Mater*, 2015, **27**(47): 7824–7831.
- [37] Zhao Y X, Zheng L R, Shi R, *et al.* Alkali etching of

- layered double hydroxide nanosheets for enhanced photocatalytic N₂ reduction to NH₃[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, **10**(34): 2002199.
- [38] Cao J, Xu B Y, Luo B D, *et al.* Novel BiOI/BiOBr heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic properties[J]. *Catal Commun*, 2011, **13**(1): 63–68.
- [39] Bai P, Zhao Y C, Li Y D. Efficient photocatalytic CO₂ reduction coupled with selective styrene oxidation over a modified g-C₃N₄/BiOBr composite with high atom economy[J]. *Green Chem*, 2024, **26**(4): 2290–2299.
- [40] Oliva M A, Ortiz-Bustos J, Cruz-Yusta M, *et al.* 2D/2D NiTi-LDH/BiOBr photocatalyst with extraordinary NO_x removal under visible light[J]. *Chem Eng J*, 2023, **470**: 144088.
- [41] Liu Y Z, Yang Z H. Intercalation of sulfate anions into a Zn–Al layered double hydroxide: Their synthesis and application in Zn–Ni secondary batteries[J]. *RSC Adv*, 2016, **6**(73): 68584–68591.
- [42] 罗亿, 毕迎普. 催化剂提升 Fe₂O₃ 光阳极析氧活性 [J]. *分子催化*, 2024, **38**(6): 521–529. [Luo Y, Bi Y P. N-doped FeNi cocatalysts for enhancing the OER activity in Fe₂O₃ photoanodes[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(6): 521–529.]
- [43] 杜民兴, 孙玉霞, 闫长增, 等. 一锅法制备 1T/2H-WS₂/WO₃ 异质结用于紫外可见光催化的 CO₂ 还原 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(6): 523–527. [Du M X, Su N Y X, Yan C Z, *et al.* One-pot synthesis of WS₂/WO₃ heterojunction for UV-visible-light-driven CO₂ reduction to CO[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(6): 523–527.]
- [44] 易富豪, 廖国深, 蔡丽蓉, 等. 多联吡啶钴分子催化剂异相化光催化还原二氧化碳研究进展 [J]. *分子催化*, 2024, **38**(5): 467–482. [Yi F H, Liao G S, Cai L R, *et al.* Recent progress on the heterogenization of molecular cobalt polypyridine complexes for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(5): 467–482.]
- [45] 李跃军, 曹铁平, 孙大伟. PANI 诱导 ZnO@ZnWO₄ 构建双 S 型异质结用于光催化 CO₂ 还原 [J]. *分子催化*, 2025, **39**(1): 65–75. [Li Y J, Cao T P, Sun D W. PANI induced ZnO@ZnWO₄ to construct double S-scheme heterojunction for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *J Mol Catal (China)*, 2025, **39**(1): 65–75.]
- [46] Xu F Y, Meng K, Cheng B, *et al.* Unique S-scheme heterojunctions in self-assembled TiO₂/CsPbBr₃ hybrids for CO₂ photoreduction[J]. *Nat Commun*, 2020, **11**(1): 4613.
- [47] 李春霞, 贾美林, 郭少红, 等. 金属纳米簇在 CO₂ 光催化还原中的研究进展 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(6): 614–624. [Li C X, Jia M L, Guo S H, *et al.* Research progress of carbon dioxide photoreduction based on the catalyst of metal nanoclusters[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(6): 614–624.]
- [48] 刘科宜, 陈巧玲, 孙容, 等. 光催化剂活性位点调控及其光还原 CO₂ 制 C₂₊ 产物研究进展 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(4): 389–396. [Liu K Y, Chen Q L, Sun R, *et al.* Progress of photocatalyst active site modulation and its photoreduction of CO₂ to C₂₊ products[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(4): 389–396.]
- [49] 叶朕, 罗皓霖, 上官文峰, 等. 光催化还原二氧化碳全反应的研究进展 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(2): 174–186. [Ye Z, Luo H L, Shangguan W F, *et al.* Recent advances of photocatalytic CO₂ overall reduction[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(2): 174–186.]
- [50] 唐立平, 张会明, 郭文杰, 等. 一步热聚合法制备 K、Mn 共掺杂 g-C₃N₄ 复合光催化剂应用于 CO₂ 还原 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(1): 43–52. [Tang L P, Zhang H M, Guo W J, *et al.* Preparation of K and Mn-modified g-C₃N₄ photocatalyst by a facile one-pot calcination method for enhanced photocatalytic CO₂ reduction[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(1): 43–52.]
- [51] 左国防, 杨本群, 王鹏, 等. 卟啉网状结构材料负载单原子的光催化 CO₂ 还原 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(3): 305–315. [Zuo G F, Yang B Q, Wang P, *et al.* Study on CO₂ photocatalytic reduction based on porphyrin network single atom catalysts[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(3): 305–315.]
- [52] Collado L, Reynal A, Fresno F, *et al.* Unravelling the effect of charge dynamics at the plasmonic metal/semiconductor interface for CO₂ photoreduction[J]. *Nat Commun*, 2018, **9**(1): 4986.
- [53] Han C Q, Zhang R M, Ye Y H, *et al.* Chainmail cocatalyst of NiO shell-encapsulated Ni for improving photocatalytic CO₂ reduction over g-C₃N₄[J]. *J Mater Chem A*, 2019, **7**(16): 9726–9735.
- [54] Yan W K, Zhang Y J, Bi Y P. Subnanometric bismuth clusters confined in pyrochlore - Bi₂Sn₂O₇ enable remarkable CO₂ photoreduction[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2023, **63**(3): e202316459.
- [55] Lan Y J, Zhang Y J, Huang X J, *et al.* Unveiling dynamic structure and bond evolutions in BiOIO₃ photocatalysts during CO₂ reduction[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2024, **63**(35): e202407736.

Unveiling the Interfacial Charge Migration and Activity Origin of Heterojuncted BiOBr/ZnAl-LDH for Photocatalytic CO₂ Reduction

WANG Zhengchao^{1,2}, HUANG Xiaojuan¹, BI Yingpu¹, ZHANG Yajun^{1*}

(1. State Key Laboratory of Low Carbon Catalysis and Carbon Dioxide Utilization, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Heterostructured photocatalytic materials with efficient charge transfer pathways have been widely studied and applied in the field of photocatalysis. However, there are few reports on the interfacial charge transfer kinetics and the evolution of surface/interface chemical compositions during the photocatalytic CO₂ reduction process. In this study, we systematically investigated the interfacial charge migration and dynamic evolution of surface/interface chemical compositions of BiOBr/ZnAl-LDH during the photocatalytic CO₂ reduction process by combining *in-situ* X-ray photoelectron spectroscopy (IS-XPS) and *in-situ* Fourier transform infrared spectroscopy (IS-DRIFTS). The results show that under the ground state conditions, CO₂ is adsorbed and bonded to the Bi active sites in BiOBr, resulting in the appearance of Bi—*CO₂ and Bi—*CO species, while H₂O molecules can be adsorbed at the Zn active sites in ZnAl-LDH. When light irradiates the sample surface, the peak of Bi—*CO₂ significantly decreases, and the peak of Bi—*CO obviously increases, indicating the activation and bond breaking of CO₂ molecules at the Bi active sites; while the peak of H₂O at the Zn site decreases, and the peak of OH increases, indicating the oxidative dissociation of H₂O molecules at the Zn active sites providing protons. The activity test results show that the CO production rate of BiOBr/ZnAl-LDH is 46.03 μmol·g⁻¹·h⁻¹, which is 6.7 times higher than that of ZnAl-LDH (6.88 μmol·g⁻¹·h⁻¹) and 2.1 times higher than that of BiOBr (21.58 μmol·g⁻¹·h⁻¹). This research provides important insights for the efficient CO₂ reduction of heterostructured photocatalytic materials.

Key words: photocatalysis; heterostructure; BiOBr/ZnAl-LDH; interfacial charge migration; CO₂ reduction