第 54 卷第 1 期
2026 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 1
January，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250226

等离子体协同 S 型 Bi@Bi_2S_3/CeO_2 复合纤维可控合成及 CO_2 光还原

曹铁平[1]，李跃军[1,2]，孙大伟[2]

(1. 海南科技职业大学化学与材料工程学院，海口 571126；2. 白城师范学院化学学院，吉林 白城 137000)

摘　要：针对传统光催化剂载流子复合严重、CO_2 吸附活化不足的难题，通过静电纺丝-水热两步法合成了 Bi@Bi_2S_3/CeO_2 复合纤维。扫描电子显微镜与透射电子显微镜揭示，Bi_2S_3 以不同形貌构筑于 CeO_2 纤维表面，原位生成的 Bi 纳米颗粒均匀锚定在 Bi_2S_3 表面，形成独特的三维立体结构。X 射线光电子能谱与电子顺磁共振谱证实，Bi_2S_3 与 CeO_2 通过 S 型异质结实现载流子定向分离，高活性电子保留在 Bi_2S_3 导带用于 CO_2 还原，强氧化空穴留存于 CeO_2 价带驱动水氧化；Bi 纳米颗粒的表面等离子体共振(SPR)效应使可见光吸收能力增强，同时可为体系分流更多高活性电子。在模拟太阳光照下，Bi@Bi_2S_3/CeO_2 复合纤维生成 CO 速率达 14.58 μmol·g^{-1}·h^{-1}(选择性 72%)，是纯 CeO_2 纳米纤维的 10 倍，同时有部分 CH_4 生成(5.68 μmol·g^{-1}·h^{-1})。5 次循环后活性仍保持 90%以上。通过分级结构设计，协同 S 型异质结与 SPR 效应，为解决 CeO_2 基催化剂的性能瓶颈，实现 CO_2 光还原提供了“结构-界面-组分”三重调控的新模式。

关键词：表面等离子体共振；S 型异质结；Bi@Bi_2S_3/CeO_2 复合纤维；可控合成
中图分类号：O643　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)01–0184–11
网络出版时间：2025–12–02



随着化石能源过度消耗，以 CO_2 为代表的温室气体排放引发全球气候危机[1]。作为典型的线性三原子分子，CO_2 具有高达 750 kJ·mol^{-1} 的 C=O 键解离能和对称的电子云分布，导致其化学惰性极强。这种本征特性使 CO_2 分子在常温常压下难以被有效活化。目前，光催化 CO_2 还原过程中存在的光生载流子复合率高、产物选择性低等问题，进一步制约了该技术的工业化进程。因此，开发高效光催化材料实现 CO_2 还原，对缓解温室效应及推动“双碳”目标达成具有重要意义[2–3]。光催化 CO_2 还原技术因能同步实现“碳固定+太阳能转化”成为碳中和研究领域的热点[4]。以 CeO_2 为代表的稀土基半导体氧化物虽凭借氧空位(Ce^{3+}–O^-)的 CO_2 吸附优势和 Ce^{3+}/Ce^{4+} 氧化还原对的载流子缓冲能力在光催化领域得到较广泛应用[5]，但其较宽的带隙仍将其光谱响应局限于紫外区，且只能将 CO_2 还原成 CO，难以实现 CH_4 等产物的深度还原[6]。如何通过结构设计突破 CeO_2 的“光谱-电位-选择性”三重瓶颈，成为该领域的核心挑战。

Bi_2S_3 等铋基半导体因其窄禁带(1.3～1.7 eV)、独特的层状结构和较强的光吸收能力，成为拓宽光谱响应的理想候选。若将 Bi_2S_3 与 CeO_2 复合构建 S 型异质结，既能有效提高光生载流子的分离效率，又能为光催化 CO_2 还原提供高能还原光生电子[7]。而金属 Bi 纳米颗粒沉积，通过表面等离子体共振(SPR)效应可以进一步增强光吸收和载流子分离。二者协同作用下，一方面，Bi 纳米颗粒通过 SPR 效应拓宽光吸收范围，使得光催化体系能够利用更多的光能；另一方面，SPR 效应可以及时转移半导体导带上的电子，提升高活性电子的分离效率，促进低能电子与空穴的有效复合，增强 S 型异质结效能的发挥，从而提升光催化 CO_2 还原性能[8]。同时，一维纳米纤维因其具有高长径比、连续孔道结构和机械稳定性，不仅为 Bi@Bi_2S_3 的原位生长提供了三维模板，还能通过纤维间的交织形成微通道，促进 CO_2 扩散与产物脱附，是光催化载体的理想选择[9–10]。

基于此，以静电纺丝技术制备的 CeO_2 纳米纤维为基质，抗坏血酸为还原剂，结合水热法制备不

收稿日期：2025–03–23。　修订日期：2025–05–01。
基金项目：国家自然科学基金(21573003)。
第一作者：曹铁平(1964—)，女，教授。
通信作者：李跃军(1964—)，男，教授。

Received date: 2025–03–23.　**Revised date:** 2025–05–01.
First author: CAO Tieping (1964–), female, Professor.
E-mail: bcctp2008@163.com
Correspondent author: LI Yuejun (1964–), male, Professor.
E-mail: bc640628@163.com

同形貌的 Bi@Bi_2S_3/CeO_2 复合光催化剂。系统探究 Bi 纳米颗粒的 SPR 效应与 S 型异质结的协同作用机制，为突破传统 S 型异质结的性能瓶颈提供新策略。

1　实验

1.1　材料

聚丙烯腈(PAN，M_n=250 000)，N,N-二甲基甲酰胺(DMF)，五水合硝酸铋[$Bi(NO_3)_3·5H_2O$]和六水合硝酸铈[$Ce(NO_3)_3·6H_2O$]，购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。硫脲(CH_4N_2S)、抗坏血酸($C_6H_8O_6$)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)，购于国药集团化学试剂有限公司。无水乙醇(C_2H_5OH)、乙二醇($C_2H_6O_2$)和乙二胺($C_2H_8N_2$)，购于北京化工厂，以上药品均为分析纯。去离子水为自制。

1.2　样品制备

CeO_2 纳米纤维的制备：将 1.5 g PAN 溶解于 15 mL 的 DMF 中，1.5 g $Ce(NO_3)_3·6H_2O$ 溶解于 10 mL DMF 中，将上述两溶液混合，搅拌均匀，得到 $Ce(NO_3)_3$/PAN 纺丝液。用注射器取 10 mL 纺丝液，在 1.0 mL·h^{-1} 供给速率和 15 kV 电场下进行静电纺丝，得到 $Ce(NO_3)_3$/PAN 混合纤维毡，真空干燥 24 h 后，转入管式炉中，升温至 500 ℃，恒温 6 h，冷却至室温得到 CeO_2 纳米纤维，置于干燥器备用。

Bi@Bi_2S_3/CeO_2 复合纤维的制备：取 0.79 g $Bi(NO_3)_3·5H_2O$ 溶解于 10 mL 去离子水，制得铋盐溶液；0.57 g 硫脲溶解于 15 mL 去离子水，制得硫脲溶液；0.176 g 抗坏血酸溶解于 5 mL 去离子水，制得抗坏血酸溶液。在 200 r·min^{-1} 的搅拌速度下，分别将硫脲溶液和抗坏血酸溶液缓慢加入铋盐溶液中，继续搅拌 15 min，转移至 50 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中，加入 20 mg CeO_2 纳米纤维和一定量 CTAB 后。将高压反应釜密封放入烘箱。以 5～10 ℃·min^{-1} 的升温速率加热至 180 ℃，并保持 12 h。反应结束，自然冷却至室温。将沉淀物用去离子水和无水乙醇洗涤后，转移至真空干燥箱，60 ℃干燥 12 h，制得纳米片状 Bi@Bi_2S_3/CeO_2 复合纤维，标记为 BSC-P。相同条件下，反应液中不加抗坏血酸制得纳米片状 Bi_2S_3/CeO_2 复合纤维，标记为 SC-P。

另外，与纳米片状 Bi@Bi_2S_3/CeO_2 复合纤维制备过程相同，用乙二醇、乙醇和乙二胺替代去离子水作溶剂，制得纳米球、纳米棒和纳米立方体状 Bi@Bi_2S_3/CeO_2 复合纤维，分别标记为 BSC-Q、BSC-B 和 BSC-T。

1.3　样品表征

采用下述仪器进行表征与测试：X 射线粉末衍射仪(XRD)表征材料的物相晶型，PANalytical X'Pert3 Powder，Cu K_α 靶(λ=0.154 056 nm)，管电流 40 mA，管电压 40 kV；扫描范围 20°～70°；场发射扫描电子显微镜(SEM)表征材料微观结构，Hitachi SU8010，工作电压 5 kV；高分辨透射电子显微镜(HRTEM)表征材料结构和组成，JEOL JSM-2010，工作电压 100 kV；X 射线光电子能谱仪(XPS)测试材料表面元素价态，PHI-5000 VersaProbe，以污染碳 C 1s 峰(284.6 eV)校正荷电位移；N_2 吸附-脱附曲线在 Autosorb-IQ N_2 吸附仪(USA)上进行，比表面积(S_{BET})采用多点 BET 方法求得，孔径分布按照 Barrett-Joyner Halenda(BJH)模型计算。紫外–可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS)测试材料的光吸收和光谱响应范围，PerkinElmer Lambda 35，以 $BaSO_4$ 为参比；荧光光谱仪(PL)表征材料的光电子-空穴复合情况，Hitachi F-4500，激发波长 350 nm；电化学工作站，CHI660B，用于光电流与电化学阻抗谱(EIS)测试；电子顺磁共振波谱仪(EPR)，JES-FA200，用于自由基检测。

1.4　光催化实验

光催化 CO_2 还原反应在 100 mL 自制气密反应器中进行，以 300 W Xe 灯(带 AM 1.5G 滤光片，模拟太阳光)为光源。称取 20 mg 催化剂分散于 1 mL 二次蒸馏水中，超声处理 15 min 后真空干燥成均匀薄膜(厚度约 5 μm)。将负载催化剂的石英表面皿置于反应器中心。反应前向体系通入高纯 N_2 30 min 以排除空气，随后切换为 CO_2+H_2O 蒸气氛围(流速 50 mL·min^{-1})。开启光源 3 h，采集气体产物，采用气相色谱(GC-2014C，日本 Shimadzu)在线分析 CO 和 CH_4 浓度(Porapak Q 柱，TCD 检测器)。

1.5　电化学实验

采用 CHI660B 电化学工作站构建三电极体系进行光电性能测试。将催化剂超声分散于 5% (质量分数) Nafion 溶液后均匀涂覆于 1 cm×1 cm 导电玻璃(FTO)基底，60 ℃烘干制得工作电极；以 Ag/AgCl (饱和 KCl 溶液，E=0.197 V *vs*. SHE)为参比电极，Pt 丝为对电极，0.1 mol·L^{-1} Na_2SO_4 水溶液(pH=6.8)为电解质。瞬态光电流测试在 75 W、365 nm LED 灯(光强 50 mW·cm^{-2})照射下施加 0 V 偏压(*vs*. Ag/AgCl)进行；莫特-肖特基(M-S)测试通过频率 400 Hz、–1.0～1.0 V(*vs*. Ag/AgCl)扫描，结合公式计算半导体类型与平带电位；电化学阻抗谱(EIS)在 1000 kHz～

0.01 Hz 频率范围、5 mV 交流振幅、0.8 V 偏压(*vs.* Ag/AgCl)下测试，通过 ZView 软件拟合 Randle 等效电路获取电荷转移电阻(R_{ct})。

2 结果与讨论

2.1 物相组成分析

图 1 呈现了不同制备条件下样品的 XRD 谱。基于静电纺丝技术制备的纯 CeO_2 纳米纤维，在 2θ=28.5°、33.1°、47.5°和 56.4°处清晰呈现面心立方结构(Fm-3m)的特征衍射峰，分别对应(111)、(200)、(220)和(311)晶面(JCPDS 34-0394)。图中未见杂峰，证实了单相 CeO_2 的高纯度。无还原剂参与的水热反应产物 SC-P 显示出显著变化：除继承 CeO_2 的完整衍射峰外，在 2θ=22.9°、23.5°、24.9°、28.5°、31.8°和 46.5°处新增 1 组尖锐衍射峰，与正交晶系 Bi_2S_3 的(002)、(101)、(130)、(211)、(221)及(431)晶面(JCPDS 17-0320)完美契合，揭示了 Bi_2S_3 的原位生成。值得关注的是，在还原剂和不同溶剂作用下(BSC-P/Q/T/B 系列)，除 CeO_2 和 Bi_2S_3 特征峰外，在 2θ=27.2°和 39.6°处同时观测到金属 Bi 的(012)和(110)晶面衍射峰(JCPDS 85-1329)，其峰位相同，峰强略有差异。这种三元衍射峰的协同出现，直接证实了 $Bi@Bi_2S_3/CeO_2$ 异质结构的成功构建。其中，金属 Bi 的形成归因于表面活性剂(CTAB)介导还原剂($C_6H_8O_6$)的原位还原过程。该系列图谱不仅清晰展现了从二元到三元复合体系的物相演变，更为界面结构设计提供了直接的晶体学证据。

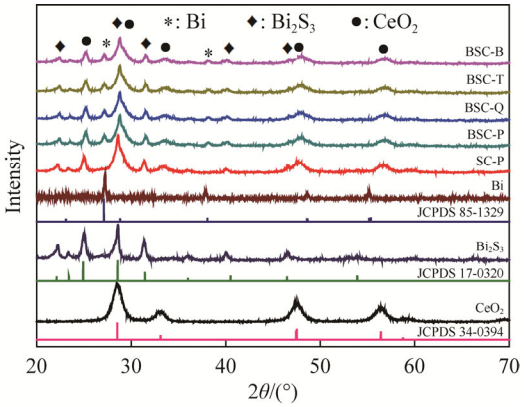


图 1 不同样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of the different samples

2.2 微观形貌分析

利用 SEM、TEM 联合表征揭示 CeO_2 纤维表面的异质结构演变(图 2)。静电纺丝 CeO_2 呈现直径 300～350 nm、长径比>500 的超细长纤维状(图 2a)，表面光滑无缺陷。经无还原剂水热反应后，SC-P 纤维表面均匀覆盖 20-30 nm 厚的 Bi_2S_3 纳米片(图 2b)，片层沿{001}晶向垂直基底外延生长。当引入还原剂($C_6H_8O_6$)后，纳米片厚度增至 30～40 nm (图 2c)，其高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察到 Bi_2S_3 纳米片表面密集锚定 10～15 nm 球形颗粒(图 2d)，进一步观察发现，球形颗粒呈现 0.27 nm 的 Bi (012)晶格条纹(JCPDS 85-1329)，与纳米片表面 0.30 nm 的 Bi_2S_3(211)条纹(PDF 17-0320)形成清晰的肖特基结界面(图 2e)，证实金属 Bi 颗粒原位镶嵌于 Bi_2S_3 纳米片，表明抗坏血酸的还原作用促使部分 Bi^{3+}还原为金属 Bi。这种“纤维-纳米片-金属颗粒”的 3 级结构，可实现高效电荷分离，为光催化性能优化提供了直接结构证据。BSC-T(乙二胺)则形成 350～400 nm 立方体(图 2f)；BSC-Q (乙二醇)生成直径 220～280 nm 多孔纳米绒球(图 2g)；BSC-B (乙醇)诱导纤维表面垂直生长 200-250 nm 的 $Bi@Bi_2S_3$ 纳米棒(图 2h)。表明表面活性剂通过选择性吸附与不同溶剂相互作用，调控纳米晶体的生长习性(乙二胺抑制侧向形成立方体、乙二醇促进球形团聚、乙醇诱导生成一维棒)[11]，同步实现 $Bi@Bi_2S_3/CeO_2$ 异质结构的“形貌-物相”协同构建。

2.3 表面元素价态分析

采用 XPS 对 $Bi@Bi_2S_3/CeO_2$(BSC-P)复合材料的表面元素化学状态进行剖析(图 3)。图 3a 所示的全谱扫描结果显示，样品表面清晰呈现 Bi4f、S2p、Ce3d、O1s 及 C1s 特征峰，其中 C1s 峰(284.8 eV)归属于仪器测试时的碳污染[12]，表明样品表面未引入外源碳物种。图 3b 的 Bi 4f 和 S 2p 高分辨谱揭示了 Bi/S 物种的价态分布。在 156～168 eV 区间出现两组典型的 Bi 4f 自旋轨道分裂峰，其中，结合能 158.5 eV (Bi $4f_{7/2}$)和 163.8 eV (Bi $4f_{5/2}$)的强峰对应 Bi^{3+} (Bi_2S_3 晶格)，而 156.8 eV/162.9 eV 的弱峰归属于单质 Bi^0 (金属 Bi)[13–14]，印证了金属 Bi 纳米颗粒的存在。值得注意的是：在 2 组 Bi 峰间观测到位于 162.0 eV(S $2p_{3/2}$)和 163.2 eV(S $2p_{1/2}$)的弱峰，归属为 S^{2-}的特征信号，其强度衰减源于 S 元素的 XPS 检测灵敏度低于 Bi 元素[15–16]。Ce 3d 谱图呈现典型的混合价态特征(图 3c)：结合能 876.1 eV(v_1)、877.5 eV(v_2)、882.9 eV(v)和 895.5 eV(u_1)对应 Ce^{3+}的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 轨道分裂峰，而 898.5 eV(v_3)、899.7 eV(u)、910.3 eV(u_2)及 915.5 eV(u_3)归属于 Ce^{4+}价态特征[17]。这种 Ce^{3+}/Ce^{4+}共存体系证实材料表面存在丰富的氧空位(Vo)，通过 $Ce^{3+}\leftrightarrow Ce^{4+}$动态氧化

还原对，可有效捕获光生电子并活化 CO_2 吸附($*CO_2 \rightarrow *COO^-$)[18]。O1s 高分辨谱图 3d 进一步佐证了表面氧物种的多样性：529.6 eV 处的主峰对应 CeO_2 晶格氧(O_{latt})，531.2 eV 的肩峰归属为表面吸附氧(O_{ads}，包括羟基氧和缺陷氧)，两类氧物种的共存不仅反映了 CeO_2 载体的氧缺陷结构，更为 CO_2 吸附活化提供了活性位点[19]。

2.4　比表面积及 CO_2 吸附分析

采用 N_2 吸附-脱附等温线技术对光催化材料的比表面积及孔隙结构进行了系统表征。如图 4a 和表 1 所示。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)分类标准，所有样品均呈现典型的IV型等温线及 H3 型滞回环，这一特征表明材料具有典型的介孔结构特征[20]。从表 1 数据可见，原始 CeO_2 纳米纤维的比表面积为 27 $m^2 \cdot g^{-1}$，经 Bi_2S_3 负载改性后，材料比表面积随 Bi_2S_3 形貌差异呈现明显不同。采用片状 Bi_2S_3 负载的样品 SC-P 和 BSC-P 材料比表面积显著提升至 43 $m^2 \cdot g^{-1}$，表明 Bi_2S_3 纳米片的引入对材料孔隙结构具有优化作用，金属 Bi 的沉积对材料比表面积的影响有限。绒球状 BSC-Q 的比表面积(40 $m^2 \cdot g^{-1}$)小于片状 BSC-P (43 $m^2 \cdot g^{-1}$)，而立方体 BSC-Q 和棒状 BSC-B 材料比表面积相对更小，分别为 38 $m^2 \cdot g^{-1}$ 和 36 $m^2 \cdot g^{-1}$。

孔隙参数分析表明，Bi_2S_3 的负载显著改变了材料的孔径分布特征。CeO_2 纳米纤维的平均孔径为 14.31 nm，而复合样品的平均孔径缩小至 8～10 nm 区间。值得注意的是，所有复合样品的总孔容均高于原始 CeO_2 材料，这一现象表明水热反应过程中生成的 Bi@Bi_2S_3 异质结构不仅有效减小了 CeO_2 纳米纤维的孔径尺寸，同时显著提高了材料的孔容参数。通过 CO_2 吸附实验系统研究了光催化材料的碳捕获性能(图 4b)。和比表面积测试结果相对应，CeO_2 纳

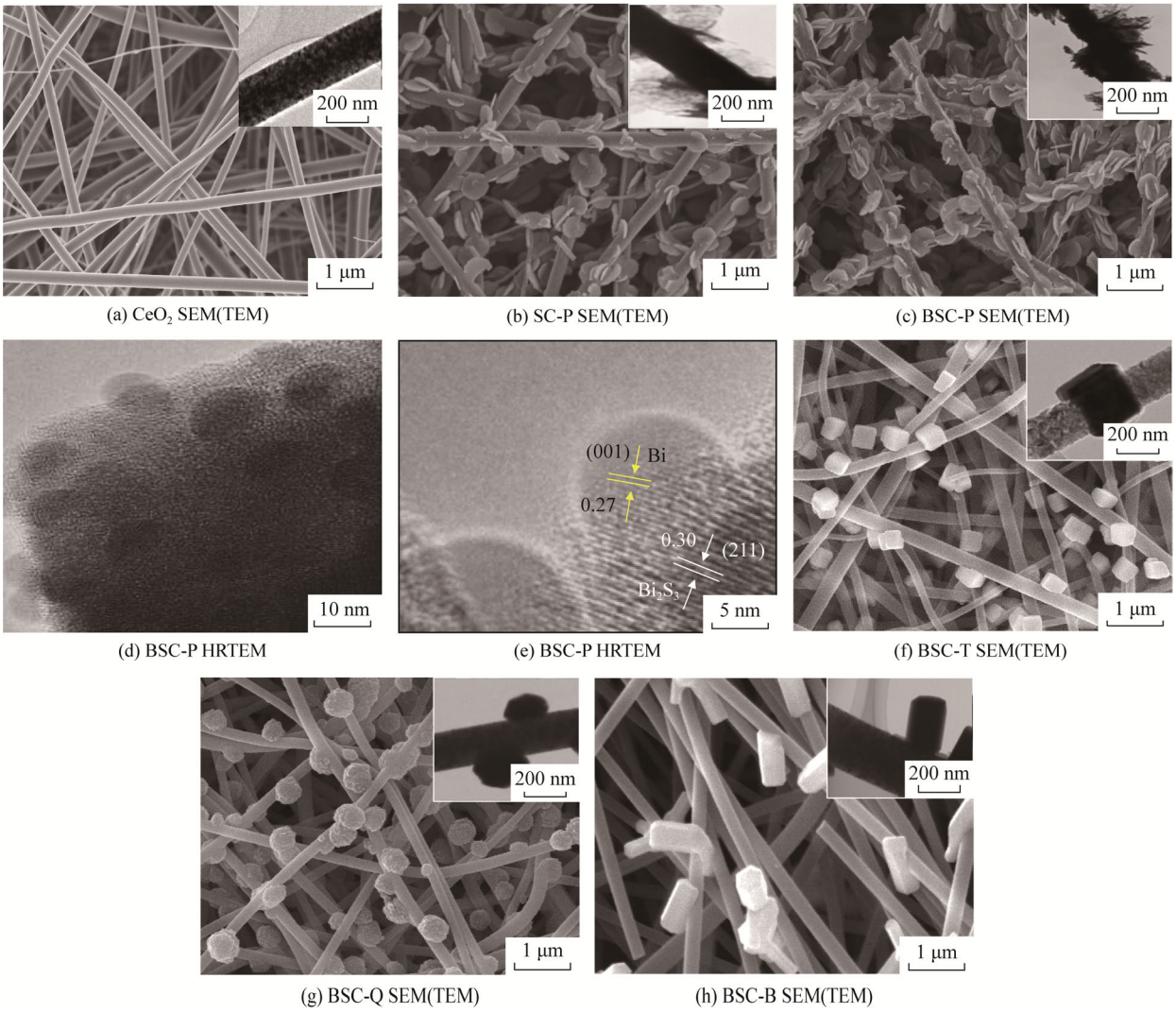


图 2　不同样品的 SEM、TEM 照片和 HRTEM 照片

Fig. 2　SEM, TEM (inset) and HRTEM images of different samples

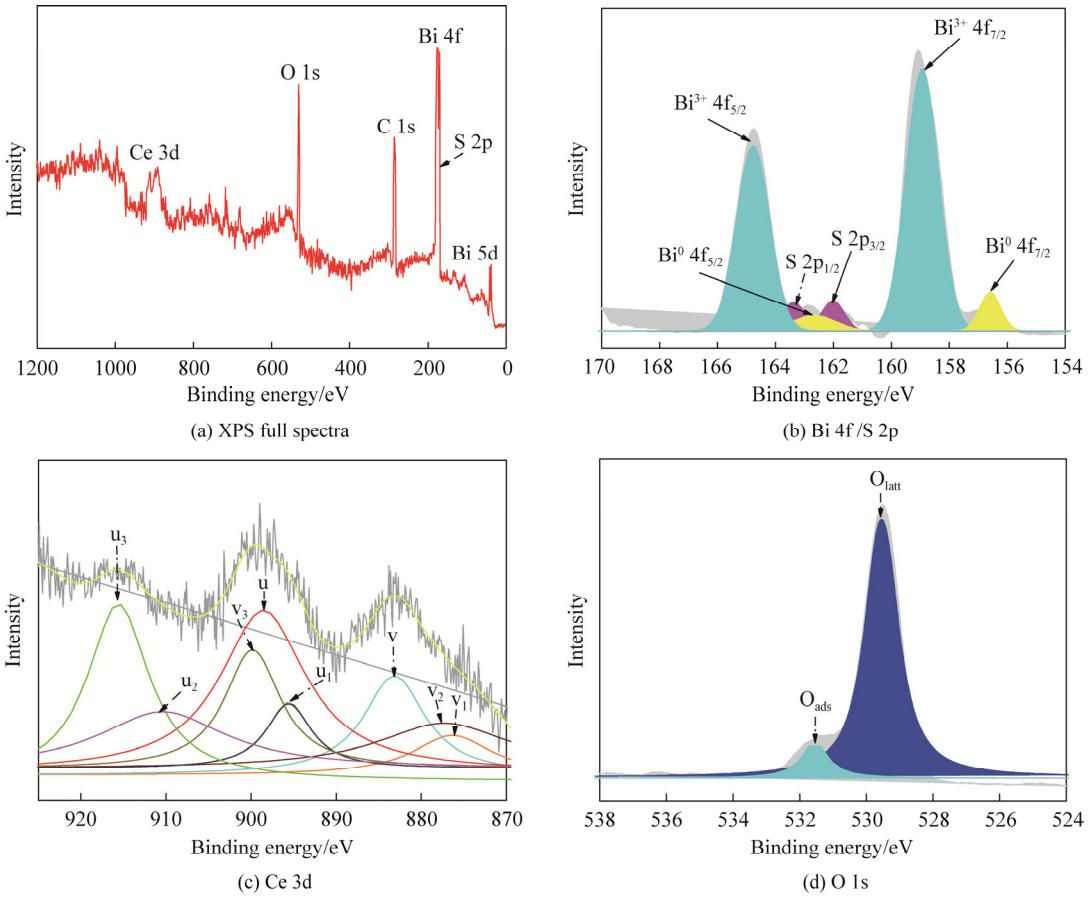


图 3 样品 $Bi@Bi_2S_3/CeO_2$ 的 XPS 谱

Fig. 3 XPS spectra of $Bi@Bi_2S_3/CeO_2$ sample

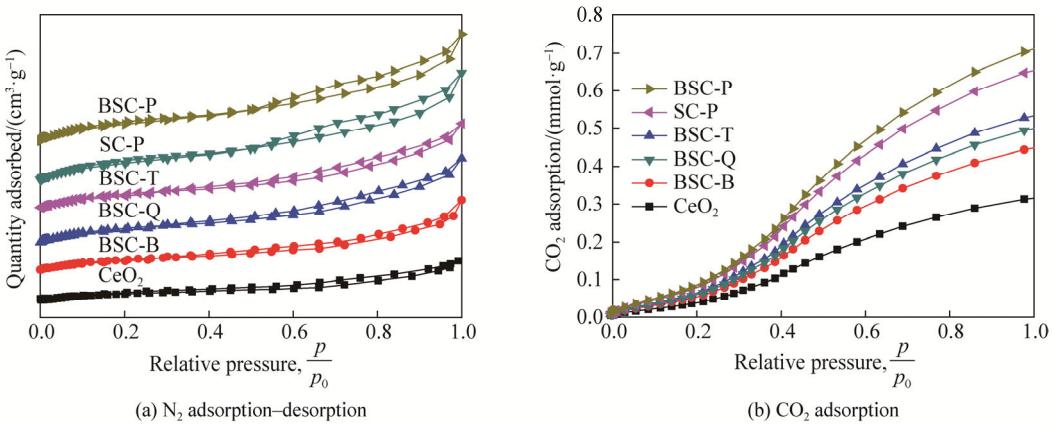


图 4 不同样品的 N_2 吸附-脱附和 CO_2 吸附等温线

Fig. 4 N_2 adsorption-desorption and CO_2 adsorption isotherms of different samples

表 1 不同样品的比表面积、孔容和平均孔径

Table 1 Specific surface area, pore volume, and average pore diameter of different samples

Sample	Specific surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Average diameter/nm
CeO_2	27	0.042	14.31
SC-P	43	0.085	8.32
BSC-P	43	0.087	8.31
BSC-Q	40	0.076	9.24
BSC-T	38	0.073	9.26
BSC- B	36	0.066	9.31

米纤维具有较好的 CO_2 吸附能力(17.3 $mg·g^{-1}$)。与 Bi_2S_3 的负载后，材料 SC-P 和样品 BSC-P 的吸附量分别增加到 36.1 $mg·g^{-1}$ 和 39.2 $mg·g^{-1}$，而 BSC-Q、BSC-T 和 BSC-B 的吸附量也分别达到 29.5、27.8 $mg·g^{-1}$ 和 24.6 $mg·g^{-1}$。研究表明，Langmuir 模型拟合表明吸附过程以化学吸附为主，Bi_2S_3 负载形成的异质结构通过协同增强孔隙结构和表面活性位点，有效提升了 CO_2 吸附性能，为碳捕获应用提供了实验支撑。

2.5　光电性能分析

图 5a 展示了不同样品的 UV-Vis DRS 光谱。CeO_2 纳米纤维在紫外区呈现较强吸收，对应其本征带隙(约 2.88 eV)；Bi_2S_3 在 400～800 nm 的可见光区均具有强吸收，这归因于 Bi_2S_3 的窄带隙特征；样品 SC-P 在可见光区吸收强度增加，这是 Bi_2S_3 与 CeO_2 的异质结协同作用的结果。Bi@Bi_2S_3/CeO_2 复合纤维(不同形貌)的 UV-Vis DRS 光谱中，Bi 纳米颗粒的 SPR 效应在 500～600 nm 处产生新吸收峰，异质结界面电荷转移导致整体吸收强度显著增强；纳米片、纳米绒球等不同形貌通过改变光散射路径和比表面积优化光吸收效率，而 CeO_2 的氧空位在 600～800 nm 可见光区形成新的吸收，这些协同作用共同拓宽了材料对紫外至可见光的宽光谱响应，并提升了光吸收能力，为其在光催化降解、CO_2 还原及光电转换中的高效性能提供了光谱学依据。图 5b 展示了不同样品的 PL 光谱。CeO_2 纳米纤维显示出较强的可见光发射峰(约 450～600 nm)，源于其氧空位诱导的缺陷能级跃迁；与 Bi_2S_3 复合后，异质结界面促进电荷分离，PL 强度显著降低；Bi@Bi_2S_3/CeO_2 复合纤维(不同形貌)的 PL 信号进一步减弱，归因于 Bi 纳米颗粒的 SPR 效应，以及不同形貌通过表面缺陷调控和界面接触优化，可有效减少载流子复合，从而提升光催化效率。

图 5c 展示了不同样品在模拟太阳光下的瞬态光电流响应。CeO_2 纳米纤维的光电流响应较弱，主要源于其本征带隙较宽且光生载流子易复合；Bi_2S_3/CeO_2 复合纤维因异质结界面促进电荷分离，光电流显著增强；Bi@Bi_2S_3/CeO_2 复合纤维的光电流进一步提升，同样是归因于 Bi 纳米颗粒的 SPR 效应。不同形貌通过优化比表面积和光散射路径增强光吸收与电荷分离。而 CeO_2 的氧空位缺陷则协同延长载流子寿命，最终实现高效光电流响应。样品的电化学阻抗谱(EIS)基于 Randle 模型拟合显示(图 5d)。CeO_2 纳米纤维的 EIS 显示较大的电荷转移电阻(R_{ct})，源于其本征载流子复合率高，Bi_2S_3/CeO_2 复合纤维因异质结界面降低了界面阻抗，R_{ct} 显著减小，Bi@Bi_2S_3/CeO_2 复合纤维的 EIS 进一步表现出更小的半圆直径，可实现高效的电荷分离与传输，为其优异的光催化性能提供了电化学依据。

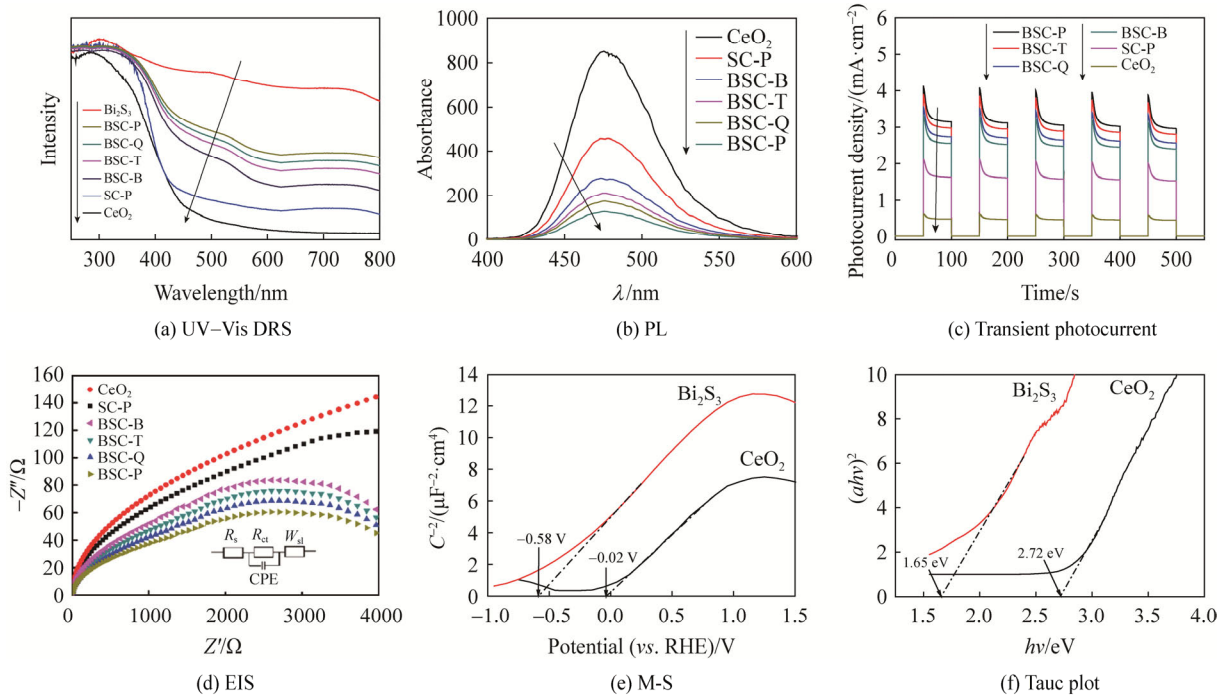


图 5　不同样品的光电性能

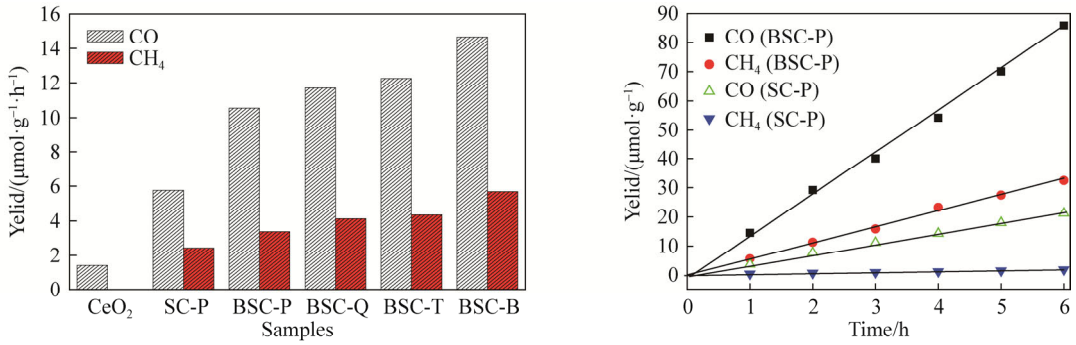
Fig. 5　Optoelectronic properties of the different samples

图 5e 展示了 CeO_2 与 Bi_2S_3 的 Mott-Schottky (M-S)测试结果。两者 M-S 曲线均呈现正斜率特征，证实其为 n 型半导体属性[21]。通过线性拟合曲线斜率及截距计算得出，CeO_2 和 Bi_2S_3 的平带电位(E_{fb})分别为–0.02 eV 和–0.58 eV (*vs* RHE)。根据 n 型半导体的能带理论，其导带电位(E_{CB})通常比平带电位负约 0.1 eV[22]，因此 CeO_2 与 Bi_2S_3 的 E_{CB} 分别为–0.12 eV 和–0.68 eV。结合紫外-可见漫反射光谱数据并采用 Tauc plot 法，通过绘制$(\alpha hv)^2 \sim hv$曲线外推(图 5f)，测得 CeO_2 和 Bi_2S_3 的带隙(E_g)值分别为 2.72 eV 和 1.65 eV。基于能带结构公式($E_{VB} = E_{CB} + E_g$)，进一步推导其价带电位(E_{VB})位置分别为 2.60 eV 和 0.97 eV (*vs* RHE)。该结果为后续异质结界面设计和机理分析提供了关键理论参数。

2.6 光催化性能分析

光催化 CO_2 还原性能研究表明，在自制气密反应装置中采用 300 W Xe 灯(AM 1.5G 滤光片，100 mW·cm^{-2})模拟太阳光照射 3 h，结果如图 6a 所示，纯 CeO_2 纳米纤维只生成 CO，产率为 1.42 μmol·g^{-1}·h^{-1}。Bi_2S_3 复合后 CO 产率提升至 5.76 μmol·g^{-1}·h^{-1}，并伴随 2.43 μmol·g^{-1}·h^{-1} 的 CH_4 生成。而 Bi@Bi_2S_3/CeO_2 三元复合纤维体系通过多重协同机制实现最优性能，其中，纳米片结构的高比表面积和大的孔容可以形成更多活性位点，使 CO 和 CH_4 产率分别达到 14.58 μmol·g^{-1}·h^{-1} 和 5.68 μmol·g^{-1}·h^{-1}；而绒球空腔结构的高光吸收效率、立方体结构棱角处的强局部电场和棒状结构的产物快速分离均有效提高了 CO_2 还原性能，CO 的产率分别为 12.26、11.71、10.55 μmol·g^{-1}·h^{-1}，CH_4 的产率达到 4.34、4.12、3.38 μmol·g^{-1}·h^{-1}。

进一步分析 Bi_2S_3/CeO_2 与 Bi@Bi_2S_3/CeO_2 的光催化动力学行为(图 6b)，在光催化 CO_2 还原生成 CO 和 CH_4 的反应中，Bi@Bi_2S_3/CeO_2 的催化性能显著优于 Bi_2S_3/CeO_2。具体表现为，该催化剂在单位时间单位质量下的产物生成速率呈现出明显的优势，且在 0～6 h 的反应时间内，CO 和 CH_4 的累积生成量与反应时间保持良好的线性正相关关系。这种线性增长特征表明，Bi@Bi_2S_3/CeO_2 在光催化过程中展现出稳定的活性维持能力，未出现显著的催化剂失活或中间产物抑制效应，从而保证了持续高效的 CO_2 转化效率。



(a) CO_2 reduction yields (b) Kinetic characteristics

图 6 不同样品在光催化 CO_2 还原过程中的产率及动力学特性对比

Fig. 6 Comparison of yields and kinetic characteristics of photocatalytic CO_2 reduction for different samples

催化剂的循环稳定性通过连续循环反应评价(图 7a)。Bi@Bi_2S_3/CeO_2 的 CO 和 CH_4 生成速率经过 5 次连续循环反应(累积 15 h)后，CO 和 CH_4 产率仍保持初始值的 90%以上，展现出优异的结构稳定性。反应后 XRD 谱(图 7b)显示，Bi、Bi_2S_3 和 CeO_2 的特征峰无明显变化，表明材料具有良好的稳定性。

2.7 光催化机理分析

光催化反应机理与异质结类型验证是本研究的核心内容。通过电子顺磁共振(EPR)捕获实验(图 8a, 图 8b)对光生载流子行为进行系统分析，发现在 BSC-P 与 SC-P 中复合材料均检测到特征性的羟基自由基(·OH)和超氧自由基(·O_2^-)信号，证实光生电子与空穴分别参与了氧气还原和水氧化反应。BSC-P 的自由基信号强度较 SC-P 提升 68%，这一显著差异归因于 Bi 纳米颗粒的 SPR 效应有效增强了材料表面的氧化还原反应活性。在 CeO_2 和 BSC-P 的 EPR 谱(图 8c)中，两种样品均于 g=2.001 处呈现特征性不对称吸收峰，该信号归属于氧空位捕获的未成对电子，符合 CeO_2 体系中氧空位的典型 EPR 特征(g 值范围 2.001～2.005)。

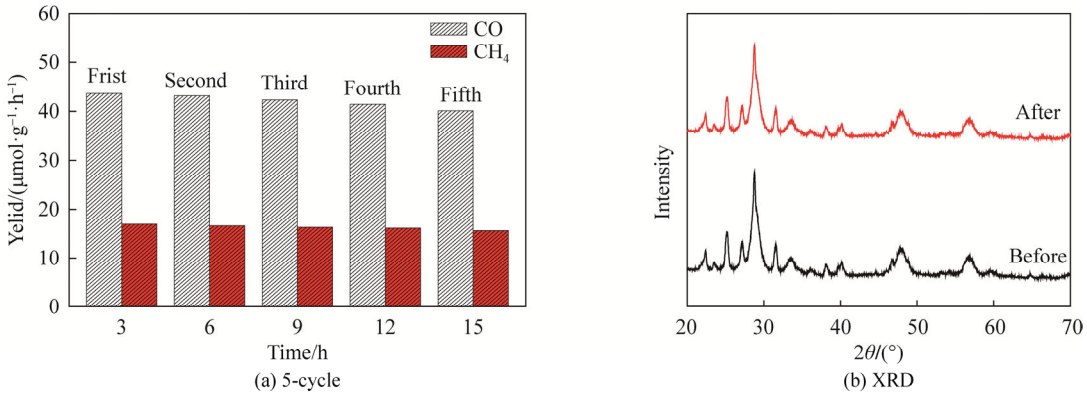


图 7　Bi@Bi_2S_3/CeO_2 五次循环产率保持率及循环前后 XRD 谱

Fig. 7　Yield retention rate of Bi@Bi_2S_3/CeO_2 after Five Cycles and XRD Patterns before and after Cycling

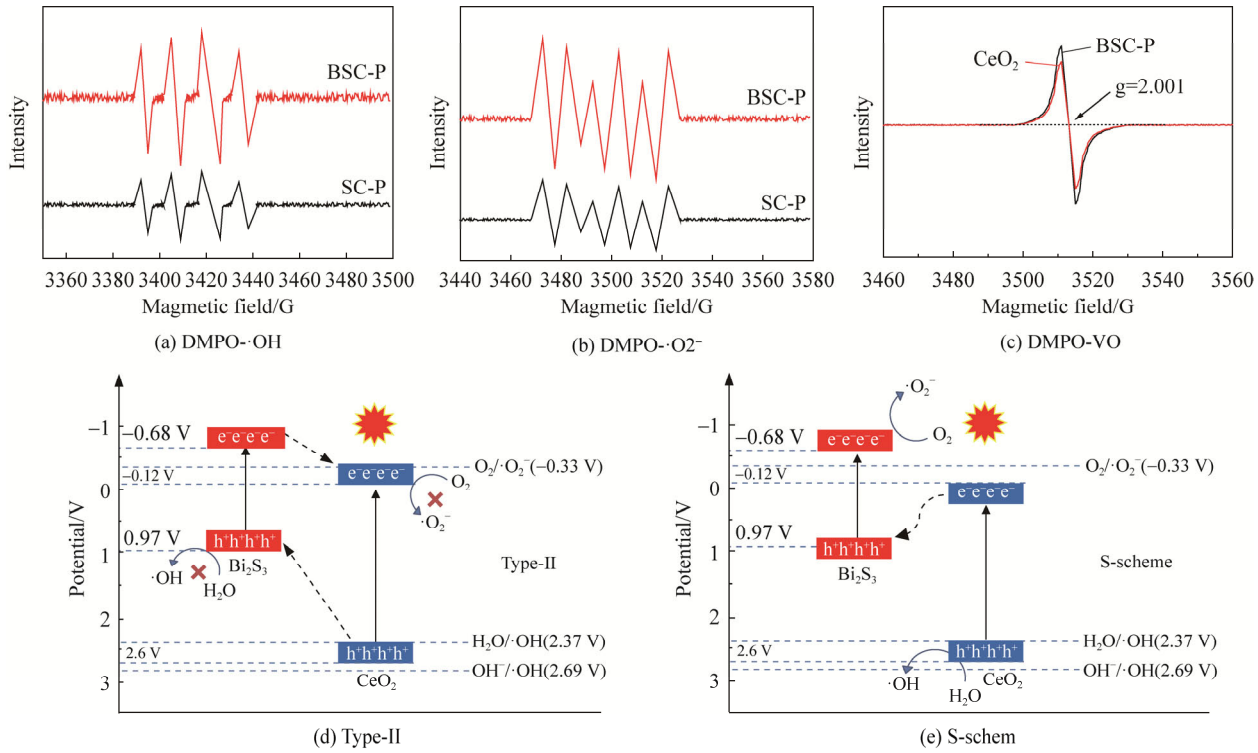


图 8　CeO_2、SC-P 和 BSC-P 电子顺磁共振光谱及传统 Type-II型和 S 型异质结示意图

Fig. 8　Electron paramagnetic resonance spectra of CeO_2, SC-P and BSC-P as well as the schematic diagrams of the traditional Type-II and S-scheme heterojunctions

进一步结合能带结构分析(图 8d, 图 8e)，对异质结类型进行了理论验证。假设 Bi_2S_3 与 CeO_2 形成 Type-II 异质结，Bi_2S_3 导带电子(–0.68 eV)将迁移至 CeO_2 导带(–0.12 eV)，同时空穴从 CeO_2 价带(2.60 eV)反向迁移至 Bi_2S_3 价带(0.97 eV)。然而该电荷转移路径会导致 CeO_2 导带电位(–0.12 eV)高于 O_2/$\cdot O_2^-$还原电位(–0.33 V *vs*. RHE)，无法生成超氧自由基；且 Bi_2S_3 价带电位(0.97 eV)低于水氧化生成羟基自由基的阈值(2.37 V *vs*. RHE)，与 EPR 实验结果矛盾，从而排除了 Type-II 异质结的可能性，与之形成鲜明对比的是 S 型异质结的电荷转移机制。CeO_2 导带电子(–0.12 V)与 Bi_2S_3 价带空穴(0.97 V)在界面处复合，保留了 Bi_2S_3 导带的高活性电子(–0.68 V)和 CeO_2 价带的强氧化空穴(2.60 V)。该配置下，Bi_2S_3 导带电子可有效还原氧气生成·O_2^-(E°=–0.33 V)，CeO_2 价带空穴则氧化水生成·OH(E°=2.37 V)，与实验结果完全吻合，从而证实了 S 型异质结的形成。

综合上述分析，Bi 纳米颗粒的 SPR 效应在构建高效光催化体系中发挥多重关键作用，Bi@Bi_2S_3/CeO_2 复合纤维的光催化 CO_2 还原机理表现为多组

分协同作用的复杂过程，如图 9 所示。CeO_2 氧空位形成的可见光吸收尾与 Bi 纳米颗粒的 SPR 效应协同拓宽光响应范围，使 Bi_2S_3 和 CeO_2 在太阳光照射下价带电子跃迁至导带，产生光生载流子；Bi 纳米颗粒的引入对 S 型异质结电荷分离产生双重促进效应。一方面，SPR 效应诱导的 Bi/Bi_2S_3 肖特基异质结内建电场(方向：Bi_2S_3→Bi)与 Bi_2S_3/CeO_2 构成的 S 型异质结内建电场(方向：Bi_2S_3→CeO_2)形成正交协同作用：前者通过金属相 Bi 的低势阱特性定向抽取 Bi_2S_3 导带电子，后者通过 S 型异质结的能带弯曲保留高活性载流子，二者共同构建了“电子快速迁移-空穴高效留存”的分离机制，相较于单一 S 型异质结，光生载流子分离效率得到提升。另一方面，SPR 效应引发的表面电子振荡将光能转化为电子动能，使迁移至 Bi 表面的电子还原得到进一步加强，光催化 CO_2 还原活性显著提高。CeO_2 氧空位作为 Lewis 酸碱对稳定“*OCHO”中间体以促进 CO_2 吸附并抑制析氢副反应，Bi 纳米颗粒表面的电子富集区则增强 CO_2 分子极化、削弱 C=O 键能，降低反应活化能垒；最终，Bi_2S_3 导带电子经肖特基结输运至 Bi 表面，与吸附活化的 CO_2 反应生成 CO 和 CH_4，CeO_2 价带空穴氧化 H_2O 生成 CO_2 还原所需的 H^+，并释放 O_2，通过 S 型异质结能带调控、肖特基结定向输运与 SPR 效应能量注入的三重协同作用，实现高效的光催化 CO_2 还原反应。

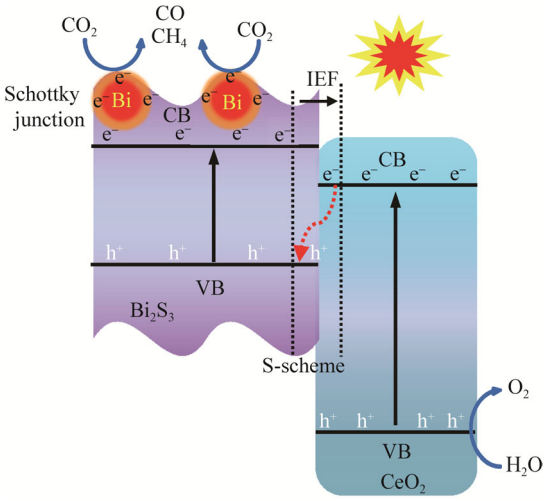


图 9 Bi@Bi_2S_3/CeO_2 光催化 CO_2 还原机理示意图

Fig. 9 Schematic Diagram of the Mechanism for Photocatalytic CO_2 Reduction over Bi@Bi_2S_3/CeO_2

3 结论

1) 以 CeO_2 纳米纤维为基底，结合水热法成功制备了 Bi@Bi_2S_3/CeO_2 复合光催化剂。材料表征表明，Bi_2S_3 与 CeO_2 通过界面相互作用构建了 S 型异质结，实现光生载流子的高效分离，并使高活性电子保留在 Bi_2S_3 导带用于 CO_2 还原，空穴保留在 CeO_2 价带驱动水氧化。表面沉积的 Bi 纳米粒子通过 SPR 效应增强可见光吸收，并可为光催化体系提供更多的高活性电子。

2) Bi@Bi_2S_3/CeO_2 展现出优异的光催化 CO_2 还原性能，在模拟太阳光照射下，CO 产率达 14.58 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$(选择性 72%)，是纯 CeO_2 纳米纤维的 10 倍，同时有 CH_4 生成(5.68 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$)。循环稳定性测试显示，5 次反应后活性保持率不低于 90%，证实材料结构稳定。

3) 为设计高效 CeO_2 基光催化剂提供了新思路。通过 S 型异质结保留高活性载流子，结合非贵金属纳米粒子的 SPR 效应优化光吸收与电荷传输。该策略对开发低成本、高稳定性的 CO_2 还原催化剂具有重要参考价值，有望推动光催化技术在碳循环领域的实际应用。

参考文献:

[1] ZHANG L, LI C Q, LIU Y, et al. Unraveling active sites regulation and temperature-dependent thermodynamic mechanism in photothermocatalytic CO_2 conversion with H_2O[J]. NPJ Comput Mater, 2024, 10: 132.

[2] LIU L Z, HU J C, MA Z Y, et al. One-dimensional single atom arrays on ferroelectric nanosheets for enhanced CO_2 photoreduction[J]. Nat Commun, 2024, 15(1): 305.

[3] LI M Y, WU S Q, LIU D N, et al. Engineering spatially adjacent redox sites with synergistic spin polarization effect to boost photocatalytic CO_2 methanation[J]. J Am Chem Soc, 2024, 146(22): 15538–15548.

[4] INOUE T, FUJISHIMA A, KONISHI S, et al. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders[J]. Nature, 1979, 277(5698): 637–638.

[5] LIU C, ZHANG M, GENG H Q, et al. NIR enhanced peroxidase-like activity of Au@CeO_2 hybrid nanozyme by plasmon-induced hot electrons and photothermal effect for bacteria killing[J]. Appl Catal B: Environ., 2021, 295: 120317.

[6] SHI W J, SHEN T H, ZHANG B, et al. Ultrastable supported oxygen evolution electrocatalyst formed by ipening-induced embedding NSTL[J], Science, 2025, 38(6735): 791–796.

[7] CHEN G J, ZHOU Z R, LI B F, et al. S-scheme heterojunction of crystalline carbon nitride nanosheets and ultrafine WO_3 nanoparticles for photocatalytic CO_2 reduction[J]. J Environ Sci, 2024, 140: 103–112.

[8] TIAN D H, LU C H, SHI X W, et al. Surface electron modulation of plasmonic semiconductor for enhanced CO_2 photoreduction[J]. J Mater Chem A，2023, 11(16): 8684– 8693.

[9] LIN P F, QU X W, HU C, et al. Engineering ZIF-67 loaded nanofibrous membrane with thermal stabilization treatmnt for efficient photocatalytic CO_2 reduction[J]. Chem Eng J, 2024, 489: 151268.

[10] WANG Y X, TAO R, MU Y Q, et al. Enhanced solid-gas-phase carbon

dioxide photoreduction efficiency through in-situ growth of $W_{18}O_{49}$ on one-dimensional Nb_2O_5 nanofibers for forming well-connected S-scheme heterojunction[J].Fuel, 2025, 386: 134287.

[11] BAKSHI M S. How surfactants control crystal growth of nanomaterials[J]. Cryst Growth Des, 2016, 16(2): 1104– 1133.

[12] MA H, YUAN C C, WANG X M, et al. Deposition of CeO_2 on TiO_2 nanorods electrode by dielectric barrier discharge plasma to enhance the photoelectrochemical performance in high chloride salt system[J]. Sep Purif Technol, 2021, 276: 119252.

[13] AI Z H, HO W, LEE S C, et al. Efficient photocatalytic removal of NO in indoor air with hierarchical bismuth oxybromide nanoplate microspheres under visible light[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(11): 4143–4150.

[14] NYHOLM R, BERNDTSSON A, MARTENSSON N. Core level binding energies for the elements Hf to Bi (Z=72-83)[J]. J Phys C Solid State Phys, 1980, 13(36): L1091.

[15] REN S C, YANG H M, ZHANG D D, et al. Excellent performance of the photoelectrocatalytic CO_2 reduction to formate by Bi_2S_3/ZIF-8 composite[J]. Appl Surf Sci, 2022, 579: 152206.

[16] LONG L L, CHEN J J, ZHANG X, et al. Layer-controlled growth of MoS_2 on self-assembled flower-like Bi_2S_3 for enhanced photocatalysis under visible light irradiation[J]. NPG Asia Mater, 2016, 8(4): e263.

[17] SHEN C H, CHEN Y, XU X J, et al. Efficient photocatalytic H_2 evolution and Cr(VI) reduction under visible light using a novel Z-scheme $SnIn_4S_8/CeO_2$ heterojunction photocatalysts[J]. J Hazard Mater, 2021, 416: 126217.

[18] GARCÍA-FERNÁNDEZ M J, PASTOR-BLAS M M, EPRON F, et al. Proposed mechanisms for the removal of nitrate from water by platinum catalysts supported on polyaniline and polypyrrole[J]. Appl Catal B Environ, 2018, 225: 162–171.

[19] CHEN S G, WEI Z D, QI X Q, et al. Nanostructured polyaniline-decorated Pt/C@PANI core–shell catalyst with enhanced durability and activity[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(32): 13252–13255.

[20] 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]. J Hazard Mater, 2021, 407: 124798.

[21] LI S S, GAO C M, YU H H, et al. Vinylene-linked donor-π-acceptor metal-covalent organic framework for enhanced photocatalytic CO_2 reduction[J]. Angew Chem Int Ed, 2024, 63(48): e202409925.

[22] WANG F, ZENG F S, YU Z Y, et al. A comparative study about the influence of nitrogen doping and oxygen vacancies on the photocatalytic performance of ceria[J]. Surf Interfaces, 2024, 46: 103889.

Photoreduction of CO_2 with S-Scheme $Bi@Bi_2S_3/CeO_2$ Composite Fibers Assisted by Plasma

CAO Tieping[1], *LI Yuejun*[1,2], *SUN Dawei*[2]

(1. College of Chemistry and Materials Engineering, Hainan Vocational University of Science and Technology, Haikou 570100, China; 2. College of Chemistry, Baicheng Normal University, Baicheng 137000, Jilin, China)

Extended Abstract

Introduction　The photocatalytic CO_2 reduction technology has become a research hotspot in the field of carbon neutrality because it can simultaneously achieve “carbon fixation + solar energy conversion”. CeO_2 has been widely applied in the field of photocatalysis due to the advantages of CO_2 adsorption by oxygen vacancies (Ce^{3+}–O^-) and the carrier buffering capacity of the Ce^{3+}/Ce^{4+}redox couple. Bi_2S_3, due to its narrow bandgap (1.3–1.7 eV), unique layered structure, and broad light absorption range, has become an ideal candidate for broadening the spectral response. When constructing a heterojunction between Bi_2S_3 and CeO_2, the oxygen vacancies of CeO_2 can serve as CO_2 adsorption anchors, and the built-in electric field at the interface between the two can promote the directional migration of electrons and holes. In-situ introduction of metallic Bi nanoparticles can enhance the visible light absorption through the Surface Plasmon Resonance (SPR) effect and further inhibit the recombination of photogenerated carriers as electron traps. Meanwhile, one-dimensional nanofibers, because of their high aspect ratio, continuous pore structure, and mechanical stability, not only provide a three-dimensional template for the *in-situ* growth of $Bi@Bi_2S_3$, but also form microchannels through the interweaving of fibers, promoting the diffusion of CO_2 and the desorption of products, making them an ideal choice for photocatalytic carriers.

Experiment　In this study, CeO_2 fibers prepared by the electrospinning technique were used as the substrate, ascorbic acid was used as the reducing agent, and deionized water, ethylene glycol, ethanol, and ethylenediamine were used as solvents respectively. Combined with the hydrothermal synthesis method, $Bi@Bi_2S_3$ composite CeO_2 nanofibers in the shapes of nanosheets, nanospheres, nanorods, and nanocubes were prepared. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) revealed that Bi_2S_3 was constructed on the surface of CeO_2 fibers in different morphologies, and the in-situ generated Bi nanoparticles were uniformly anchored at the interface of Bi_2S_3, forming a unique three-dimensional structure. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Electron Paramagnetic Resonance (EPR) confirmed that Bi_2S_3 and CeO_2 achieved directional separation of carriers through a type-S heterojunction. Highly active electrons were retained in the conduction band of Bi_2S_3 for CO_2 reduction, and strongly oxidizing holes were retained in the valence band of CeO_2 to drive water oxidation. The SPR effect of Bi nanoparticles enhanced the visible light absorption ability, and at the same time, they served as electron bridges to shorten the charge migration path.

Results and discussion　The photocatalytic CO_2 reduction reaction was carried out using a self-made airtight reaction device, with a 300 W Xe lamp (AM 1.5G filter, 100 $mW \cdot cm^{-2}$) as the light source to simulate sunlight. After 3 hours of light irradiation, the

$Bi@Bi_2S_3/CeO_2$ ternary composite fiber system showed excellent photocatalytic CO_2 activity. Among them, the nanosheet structure, with its high specific surface area and large pore volume, could form more active sites, resulting in the best photocatalytic CO_2 reduction effect. The yields of CO and CH_4 reached 14.58 μmol·g^{-1}·$h^{-1}$and 5.68 μmol·g^{-1}·h^{-1}respectively. Different structural characteristics such as the high light absorption efficiency of the cavity in the pompon structure, the strong local electric field at the edges of the cube structure, and the rapid separation of products in the rod-like structure all effectively improved the CO_2 reduction efficiency. The generation rates of CO were 12.26, 11.71, and 10.55 μmol·g^{-1}·h^{-1} respectively, and the generation rates of CH_4 also reached 4.34, 4.12, and 3.38 μmol·g^{-1}·h^{-1}respectively. Meanwhile, the $Bi@Bi_2S_3/CeO_2$ ternary composite fibers showed good photocatalytic stability. Under the above reaction conditions, after 5 consecutive cycles (accumulated 15 hours), the yields of CO and CH_4 still remained above 90% of the initial values.

Conclusion In this study, a $Bi@Bi_2S_3/CeO_2$ composite photocatalyst was successfully prepared using CeO_2 nanofibers as the substrate and combining the hydrothermal method. Material characterization showed that Bi_2S_3 and CeO_2 constructed a S-scheme heterojunction through interfacial interaction, achieving efficient separation of photogenerated carriers. Highly active electrons were retained in the conduction band of Bi_2S_3 for CO_2 reduction, and holes were retained in the valence band of CeO_2 to drive water oxidation. The Bi nanoparticles deposited on the surface enhanced the visible light absorption through the SPR effect, and served as electron bridges to accelerate charge migration and prolong the lifetime of photogenerated carriers. $Bi@Bi_2S_3/CeO_2$ showed excellent photocatalytic CO_2 reduction performance. This study provides a new idea for the design of efficient CeO_2-based photocatalysts: retaining highly active carriers through a S-scheme heterojunction and optimizing light absorption and charge transfer by combining the SPR effect of non-noble metal nanoparticles. This strategy has important reference value for the development of low-cost and highly stable CO_2 reduction catalysts and is expected to promote the practical application of photocatalytic technology in the field of carbon cycle.

Keywords plasmon synergy; S-scheme heterojunction; $Bi@Bi_2S_3/CeO_2$ composite fibers; controlled synthesis