

# BiZn<sub>x</sub>/Si 光电阴极的制备及其 CO<sub>2</sub> 还原性能研究

李成金<sup>1,2</sup>, 薛 怡<sup>1,2</sup>, 周晓霞<sup>2</sup>, 陈航榕<sup>2</sup>

(1. 上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200093; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘 要:** 将 CO<sub>2</sub> 转化为高附加值的化学品是实现碳循环, 缓解能源危机和环境问题的有效途径之一。金属与半导体复合电极, 利用光电耦合技术为 CO<sub>2</sub> 转化提供了一种新思路。本研究通过电沉积的方法在碱刻蚀处理后的 Si 片上制备了双金属 Bi、Zn 共修饰的 Si 基光电阴极(BiZn<sub>x</sub>/Si), 用于 CO<sub>2</sub> 的光电催化还原。研究表明, 引入金属 Bi 和 Zn 能够改善光的吸收性能, 降低电化学阻抗, 提高电化学活性比表面积(ECSA)。其中, BiZn<sub>2</sub>/Si 最优的光电极电化学比表面积可达 0.15 mF·cm<sup>-2</sup>。除此之外, 研究发现双金属共同作用有助于增强电极对中间体\*OCHO 的吸附作用, 在 -0.8 V(vs. RHE)电势下, 最优的光电阴极 BiZn<sub>2</sub>/Si 生成 HCOOH 的法拉第效率高达 96.1%。更重要的是, 光电阴极 BiZn<sub>2</sub>/Si 的光电流强度在 10 h 内维持-13 mA·cm<sup>-2</sup>, 表现出良好的性能稳定性。

**关 键 词:** CO<sub>2</sub> 还原; HCOOH; 光电极; BiZn<sub>x</sub>

中图分类号: O611 文献标志码: A

## BiZn<sub>x</sub>/Si Photocathode: Preparation and CO<sub>2</sub> Reduction Performance

LI Chengjin<sup>1,2</sup>, XUE Yi<sup>1,2</sup>, ZHOU Xiaoxia<sup>2</sup>, CHEN Hangrong<sup>2</sup>

(1. School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;  
2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** The conversion of CO<sub>2</sub> into high value-added chemicals is an effective way to realize the carbon cycle, alleviate energy crisis and environmental problems. The preparation of metal-semiconductor electrodes provides a new idea for CO<sub>2</sub> conversion by photoelectric coupling technology. In this study, Si was etched in alkali solution, on which a bimetallic Bi, Zn co-modified Si photoelectrocathode (BiZn<sub>x</sub>/Si) was prepared *via* the electrodeposition process, for the photoelectrochemical reduction CO<sub>2</sub>. The results show that the introduction of Bi and Zn can improve the light absorption performance, reduce the electrochemical impedance, and increase the electrochemical active surface area (ECSA). Especially, the ECSA of the best photoelectrocathode BiZn<sub>2</sub>/Si is 0.15 mF·cm<sup>-2</sup>. Besides, the cooperative effect of Bi and Zn can improve the adsorption performance toward the intermediates \*OCHO. During the photoelectrochemical reduction of CO<sub>2</sub>, the Faradaic efficiency for HCOOH reaches up to 96.1% on the best photoelectrocathode BiZn<sub>2</sub>/Si at the potential of -0.8 V (vs. RHE). Moreover, the photocurrent intensity on the photoelectrocathode BiZn<sub>2</sub>/Si remained -13 mA·cm<sup>-2</sup> during the 10 h photoelectric stability test, suggesting its high stability.

**Key words:** CO<sub>2</sub> reduction; HCOOH; photoelectrode; BiZn<sub>x</sub>

收稿日期: 2022-01-17; 收到修改稿日期: 2022-04-18; 网络出版日期: 2022-04-26

基金项目: 国家自然科学基金(51961165107); 上海国际合作项目(19520761000); 上海市自然科学基金(19ZR1464500)  
National Natural Science Foundation of China (51961165107); Shanghai International Cooperation Project (19520761000); Shanghai Natural Science Foundation (19ZR1464500)

作者简介: 李成金 (1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: ChengjinLL@163.com  
LI Chengjin (1995-), male, Master candidate. E-mail: ChengjinLL@163.com

通信作者: 周晓霞, 副研究员. E-mail: zhouxiaoxia@mail.sic.ac.cn  
ZHOU Xiaoxia, associate professor. E-mail: zhouxiaoxia@mail.sic.ac.cn

新型光电耦合技术可以将  $\text{CO}_2$  转换为燃料和化学品, 既能够固定  $\text{CO}_2$ , 又能储存能量<sup>[1-3]</sup>, 具有重要的碳中和意义<sup>[4-7]</sup>。 $\text{HCOOH}$  作为  $\text{CO}_2$  的还原产物, 具有较高的经济价值, 被认为是理想的氢能载体和液态燃料<sup>[8-9]</sup>。据相关报道, 金属催化剂如 Bi、Sn、Pb、Pd、Hg 和 Cu 等, 能够将  $\text{CO}_2$  选择性还原为  $\text{HCOOH}$ , 在  $\text{CO}_2$  还原反应中具有较好的活性<sup>[10-11]</sup>。尤其是金属 Bi, 能够吸附  $\text{CO}_2 \cdot^-$  中间体, 并以其固有的析氢惰性, 在  $\text{CO}_2$  还原反应中展现出巨大的潜力<sup>[12]</sup>。然而, 大部分 Bi 基催化剂在  $\text{CO}_2$  的反应过程中还存在电位过高和产物选择性差的问题<sup>[13-18]</sup>。因此, 如何降低过电位和提高  $\text{CO}_2$  产物的选择性是 Bi 基催化剂研究面临的重要挑战。

p 型半导体材料硅(p-Si)由于带隙较小(1.1 eV), 可以吸收大部分太阳光<sup>[19-21]</sup>。除此之外, Si 材料还能够促进质子耦合电子过程, 因此, p-Si 在  $\text{CO}_2$  光电还原领域具有广阔的应用前景<sup>[22]</sup>。然而, p-Si 表面的钝化层会造成 p-Si 光学吸收性能不佳和严重的析氢反应, 因此需要对表面钝化层进行处理。例如, Ding 等<sup>[23]</sup>利用 HF 溶液对 Si 片进行表面刻蚀, 但是制备的光电极的电流密度仍然较低。Gong 等<sup>[24]</sup>用 Nafion 溶液对 Si 片进行表面改性, 但是得到的光电极的电阻仍然较高,  $\text{CO}_2$  的渗透性较差。因此, 通过一种简单高效的方法修饰改性 Si 片, 对催化转化  $\text{CO}_2$  十分必要。

研究表明金属之间的相互作用可以调控金属的电子结构, 影响反应物和中间体的吸附, 进而优化对目标产物的选择性。例如, Li 等<sup>[25]</sup>在泡沫铜上制备  $\text{Bi}_5\text{Sn}_{60}$  电极, 借助金属间的相互作用和独特的电子结构增强对中间体  $\text{*OCHO}$  的吸附作用, 在 -1.0 V (vs. RHE) 电势下甲酸的法拉第效率高达 94.8%。Jeon 等<sup>[26]</sup>通过原位同步辐射测试发现  $\text{Cu}_{100-x}\text{Zn}_x$  合金纳米颗粒相比于纯 Cu 纳米颗粒, 在  $\text{CO}_2$  还原过程中表现出更高的  $\text{CH}_4$  法拉第效率, 这主要归因于 Cu 和 Zn 原子的相互作用, 提高了  $\text{CO}_2$  分子的活化能力和对中间体的吸附作用。因此, 双金属组分组合策略可以优化催化剂的电子结构, 改善对中间体的吸附作用, 从而提高产物的选择性和稳定性。

本研究通过氢氧化钠溶液刻蚀的方法实现 p-Si 表面的粗糙化, 随后通过电沉积方法在其表面修饰 Bi、Zn 双金属制备出一系列光电阴极  $\text{BiZn}_x/\text{Si}$ 。其中,  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  光电阴极表现出优异的  $\text{CO}_2$  还原性能和稳定性。通过 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、红外光谱(FT-IR)及电化学测试等手段表征  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  光电阴极的结构和形貌, 分析催化剂

中电子转移的方向和光电  $\text{CO}_2$  还原性能提升的原因。此外, 通过测试催化剂的  $\text{CO}_2$  还原性能阐明催化剂的主要活性位点并提出可能存在的催化反应机理, 为光电耦合材料的设计与制备提供新的思路。

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料

氢氧化钠(NaOH, 分析纯, 国药); 五水合硝酸铋( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 国药); 六水合硝酸锌( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 国药); 丙酮( $\geq 99.7\%$ , 上海凌峰); 乙醇( $\geq 99.7\%$ , 上海凌峰); Si 片(500  $\mu\text{m}$ , 0.003~0.007  $\Omega \cdot \text{cm}$ , (100)抛光面, 特博科技)。

### 1.2 硅片改性

首先, 硅片(Planar-Si) 依次用丙酮、水和乙醇超声清洗 10 min, 去除表面的有机杂质。将硅片放在 90  $^\circ\text{C}$ , 0.01  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氢氧化钠水溶液中处理 30 min。自然冷却至室温后, 取出硅片, 用去离子水冲洗数次, 在 50  $^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 1 h, 得到的改性硅片命名为 Si-T。

### 1.3 $\text{BiZn}_x/\text{Si}$ 光电阴极的制备

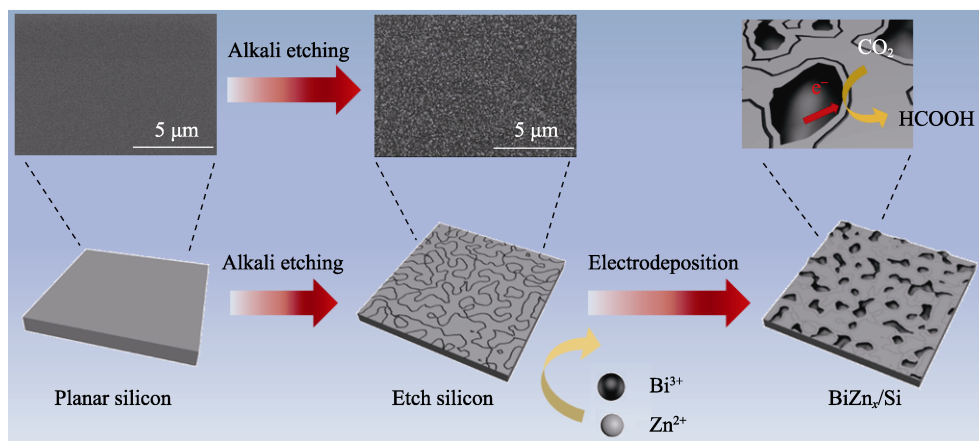
取 0.9701 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和不同质量的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.238, 0.595 和 0.959 g)溶于 40 mL 乙二醇, 充分搅拌形成澄清溶液, 得到电镀液。随后, 在标准三电极体系下通过电沉积的方法将 Bi、Zn 修饰在硅片上, 具体过程如下: 以铂片为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 将面积为 0.8  $\text{cm}^2$  的改性硅片(Si-T)置于电镀液中, 在 1 mA 的恒电流条件下电沉积 3 min, 得到不同 Zn 掺杂的  $\text{BiZn}_x/\text{Si}$  ( $x=1, 2, 3$ )光电阴极。用去离子水反复冲洗催化剂表面残留的电镀液, 自然干燥, 如图 1 所示。

### 1.4 $\text{Bi}(\text{Zn})/\text{Si}$ 光电阴极的制备

在电镀液中不加入  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  或者  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , 制备过程同 1.3, 得到的光电阴极分别命名为 Bi/Si 和 Zn/Si。

### 1.5 物理表征

采用(Rigaku D/Max-2550)X 射线衍射仪进行物相结构分析, 扫描速度 4 ( $^\circ$ )/min。采用紫外-可见吸收光谱(UV-Vis, UV-2600)测试光电极对光的吸收能力。采用 X 射线光电子能谱(XPS, VG Micro MK II)确定元素组成和价态。通过扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU9000)观察材料表面形貌以及元素分布情况。采用红外光谱(FT-IR, Bruker Alpha II)确定材料的表面官能团结构。

图 1 BiZn<sub>x</sub>/Si 光电阴极的制备及 CO<sub>2</sub> 还原过程示意图Fig. 1 Schematic diagram of the fabrication of BiZn<sub>x</sub>/Si photoelectrocathode and CO<sub>2</sub> reduction process

### 1.6 电化学测试

采用 H 型、三电极体系电解池进行光电化学测试, 如图 2 所示, 其中所制备的光电阴极、Pt 片和 Ag/AgCl 电极在催化体系中分别作为工作电极、对电极和参比电极。在 CO<sub>2</sub> 饱和的 0.5 mol·L<sup>-1</sup> KHCO<sub>3</sub> 电解溶液中进行电化学测试。其中线性扫描伏安 (Linear Sweep Voltammetry, LSV) 曲线的扫描电势窗口为 -0.2~1.5 V(vs. RHE)。通过双电层电容计算 ECSA。

采用恒电位测试法对不同电势下的光电阴极进行测试。反应前, 电解液中通 30 min CO<sub>2</sub> 直至饱和 (pH 6.8), 然后在上海辰华电化学工作站上进行测试。通过公式(1)将施加电势转换为标准可逆氢电极 (RHE) 电势。采用气相色谱 (TRACE 1300) 检测气相产物组成, 采用核磁共振 (NMR Bruker Ascend 500) 检测液相产物组成, 并通过公式(2~3)计算产物的法拉第效率 (Faradaic efficiency, FE)。

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.0592 \cdot \text{pH} + 0.197 \quad (1)$$

$$\text{FE}_g = \frac{C_g \cdot V_g \cdot N \cdot F}{Q} \quad (2)$$

$$\text{FE}_l = \frac{2F \cdot V_l \cdot C_l}{Q} \quad (3)$$

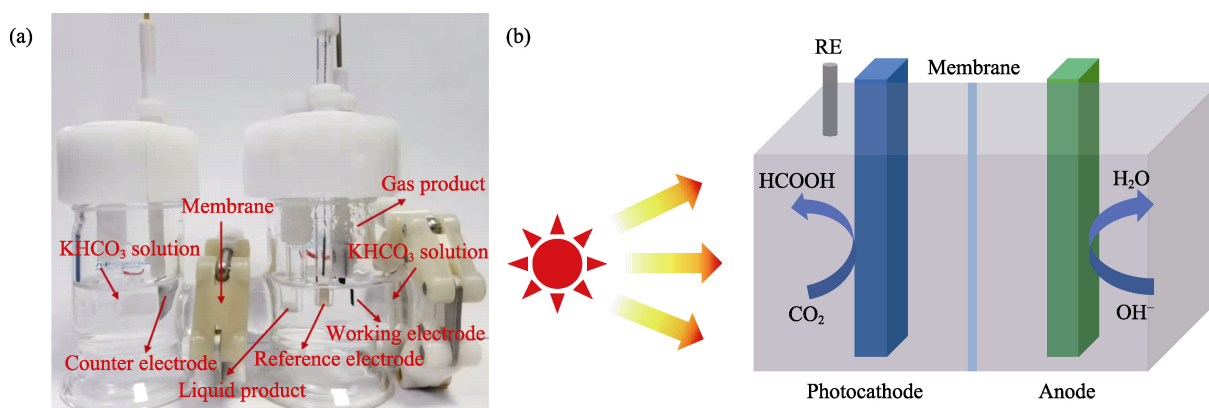
其中,  $E_{\text{Ag/AgCl}}$  为测试施加电势, pH 为电解液的 pH;  $\text{FE}_g$  为气体产物的 FE,  $\text{FE}_l$  为液体产物的 FE,  $C_g$  为气体产物 g 的浓度 (mol·L<sup>-1</sup>),  $C_l$  为液体产物浓度 (mol·L<sup>-1</sup>),  $V_g$  为气体产物的体积 (L),  $V_l$  为液体产物浓度 (L),  $N$  为产生每单位摩尔产物所需要转移的电子数,  $F$  为法拉第常数 (96500 C/mol),  $Q$  为电荷量 (C)。

基于实测 HCOOH 的产量, 采用公式(4)计算催化体系中太阳能到燃料的转换效率 (Solar-to-fuel Conversion Efficiency, SCE):

$$\text{SCE} = \frac{q \cdot m}{I \cdot A \cdot t} \times 100\% \quad (4)$$

其中,  $q$  是 HCOOH 的燃烧热值 (254.4 KJ·mol<sup>-1</sup>),  $m$  为产生的 HCOOH 的摩尔数 (mol),  $I$  为入射光强度 (mW·cm<sup>-2</sup>),  $A$  为光投影面积 (cm<sup>2</sup>),  $t$  为催化体系运行时间 (s)。CO<sub>2</sub> 到 HCOOH 的能量转换效率 (Energy conversion efficiency, EE) 采用公式(5)计算:

$$\text{EE} = \frac{\text{FE} \cdot \Delta E_{\text{HCOOH}}^0}{\Delta E_{\text{HCOOH}}} \times 100\% \quad (5)$$

图 2 光电化学 CO<sub>2</sub> 还原电解池的 (a) 实物照片和 (b) 模型示意图Fig. 2 (a) Physical picture and (b) schematic model of photoelectrochemical cell for CO<sub>2</sub> reduction



其中, EE 是  $\text{CO}_2$  到  $\text{HCOOH}$  的能量转换效率(%),  $\Delta E_{\text{HCOOH}}^0$  为标准水氧化半反应电势(1.23 V (vs. RHE)) 和标准  $\text{CO}_2$  还原为  $\text{HCOOH}$  半反应电势(-0.2 V (vs. RHE))的差值(V),  $\Delta E_{\text{HCOOH}}$  为标准水氧化半反应电势与实际  $\text{CO}_2$  还原为  $\text{HCOOH}$  施加电势的电势差(V)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光电阴极的形貌组分表征

利用 SEM 及 EDS 能谱对光电阴极的形貌及元素分布进行表征。图 3 为光电阴极的 SEM 照片, 可以发现未经处理的硅片 (Planar-Si) 表面比较光滑 (图 3(a)), 而经过 NaOH 溶液处理后硅片表面明显更为粗糙 (图 3(b))。电化学沉积金属 Bi 之后, 在 Si 表面生成了尺寸为 2~4  $\mu\text{m}$  的纳米颗粒 (图 3(c)), 表明 Si 表面成功修饰了金属 Bi。有趣的是, 双金属共沉积后, 金属颗粒的尺寸随着 Zn 含量增加而变小 (图 3(d~f))。这是因为金属 Zn 增加了金属 Bi 的成核位点, 奥斯瓦尔德熟化过程加速所导致的<sup>[27-29]</sup>。Bi/Si 和  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  的 TEM 和 HRTEM 照片如图 S1 所

示, Bi 物种展示出较好的结晶性, 其中, 0.32 nm 的晶面间距对应于 Bi 金属的(012) 晶面。引入 Zn 并未改变 Bi/Si 的形貌和晶体结构, 说明 Zn 替换了部分晶格中的 Bi 但是不会造成晶格畸变。除此之外, 光电阴极  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  的元素分布图也表明: 元素 Bi、Zn、O 在光电阴极中分布均匀 (图 3(g~i) 和图 S2)。

### 2.2 光电阴极的物相和光吸收表征

图 4(a) 为不同光电阴极的 XRD 图谱, 其中,  $2\theta=69.2^\circ$  处的强衍射峰来自于 Si 片, 而  $2\theta=27.1^\circ$  处的衍射峰对应金属 Bi 的(012)晶面。与其他样品相比,  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  中 Bi 的衍射峰最强, 说明  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  中的金属 Bi 的结晶性高, 可以调控金属的电子态, 改善电极对反应中间体的吸附作用<sup>[30]</sup>, 这有助于选择性还原  $\text{CO}_2$ 。此外,  $2\theta=32.8^\circ$  处的衍射峰来自于  $\text{SiO}_2$ , 随着 Zn 添加量增大 (表 S1), 表面的金属物种含量也随之增大, 导致  $\text{SiO}_2$  的衍射峰逐渐消失。所制备的光电阴极  $\text{BiZn}_x/\text{Si}$  中未发现金属 Zn 的衍射峰, 这主要与 Zn 含量较少有关, HRTEM 中同样未发现非晶态 Zn。

光电阴极的紫外-可见反射光谱如图 4(b)所示:

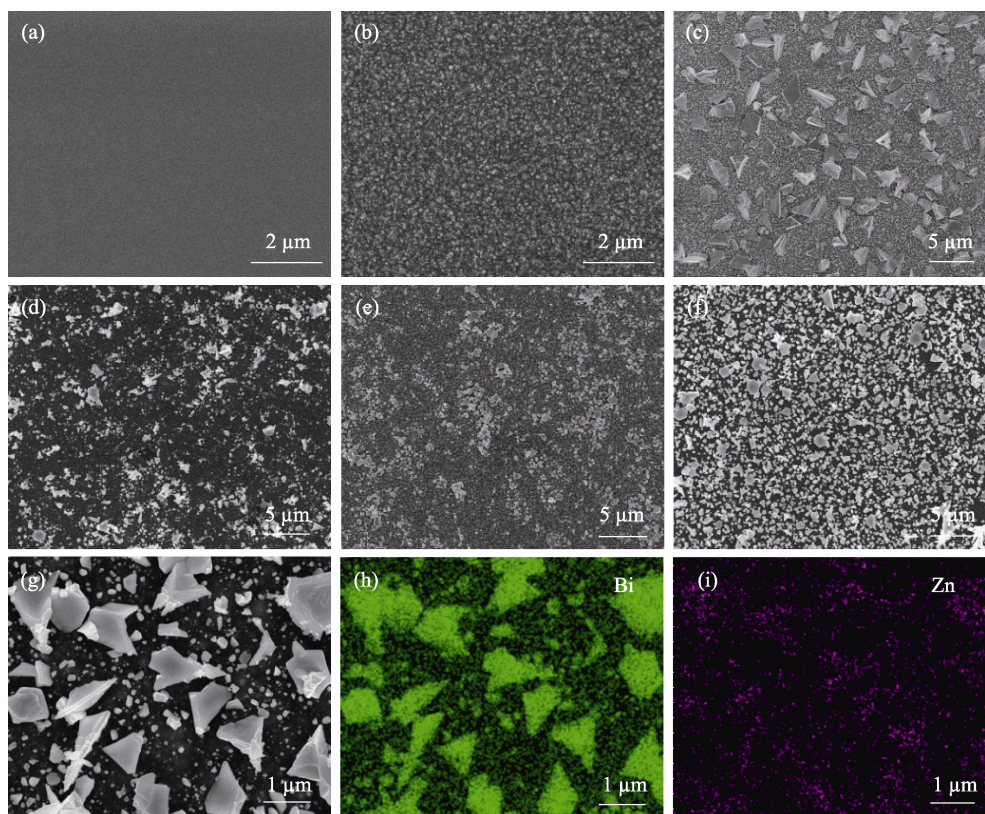


图 3 (a) 未经处理的 Si 片、(b) 氢氧化钠碱溶液处理后的 Si 片、(c) Bi/Si、(d)  $\text{BiZn}_1/\text{Si}$ 、(e)  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  和 (f)  $\text{BiZn}_3/\text{Si}$  的 SEM 照片, (g~i)  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  的元素分布图

Fig. 3 SEM images of (a) planar-Si, (b) Si treated with NaOH solution, (c) Bi/Si, (d)  $\text{BiZn}_1/\text{Si}$ , (e)  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$ , and (f)  $\text{BiZn}_3/\text{Si}$  with (g~i) elemental mappings of  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$



经过 NaOH 溶液处理后的 Si 片(Si-T)对光的反射要弱于未经处理的 Si 片(Planar Si), 说明刻蚀处理得到的粗糙表面能够降低反射, 从而提高光利用率。金属修饰 Si 片后, 得到的光电阴极对光的反射进一步降低, 尤其是双金属 Bi、Zn 改性比单金属 Bi 改性, 效果更明显, 说明金属 Bi 和 Zn 共同作用能够提高光电阴极对光的吸收效率。

### 2.3 光电阴极的电子结构表征

从图 5(a)的 Bi4f XPS 精细谱中可以发现相较于 Bi/Si 样品, 引入 Zn 会使 Bi 的结合能升高, 呈现缺电子态。同时, Zn 能够促进 Bi<sup>3+</sup>物种生成, 形成 Bi<sup>3+</sup>和 Bi<sup>0</sup>复合材料体系。研究表明: Bi<sup>3+</sup>与 Bi<sup>0</sup>的复合体系可有效调控材料的电子结构, 增强电极对中间体的吸附作用<sup>[30]</sup>。图 5(b)表明电极中的 Zn 含量能够调控 Bi<sup>3+</sup>和 Bi<sup>0</sup>的比例, 在性能最优的光电极 BiZn<sub>2</sub>/Si 中 Bi<sup>0</sup>的比例高达 91.6%, Bi<sup>3+</sup>为 8.4%。这与 XRD 分析, BiZn<sub>2</sub>/Si 具有最高结晶度的结论相吻合。图 5(c)的金属 Zn 2p 向低结合能方向偏移<sup>[31]</sup>, 说

明 Bi 和 Zn 之间存在相互作用, 电子能够从 Bi 向 Zn 转移。

### 3 电化学性能研究

对样品进行 CO<sub>2</sub> 光电性能测试, 结果如图 6(a)所示。经过 NaOH 溶液处理后的 Si-T 能够实现对光的响应。沉积金属 Bi 后光电阴极的光电响应显著增强, 双金属 Bi 和 Zn 修饰的 Si 片光电流进一步提高, 说明双金属 Bi 和 Zn 的共同作用可以有效改善催化剂的光电性能。随着 Zn 含量增大, 光电流呈现先增大后减小的趋势, 其中 BiZn<sub>2</sub>/Si 光电阴极表现出最佳的光电响应性能, 这可能与金属颗粒尺寸较小和金属结晶性较高有关(图 3(e)和图 4(a))。图 6(b)是光电阴极在 Ar 和 CO<sub>2</sub> 饱和的 0.5 mol·L<sup>-1</sup> KHCO<sub>3</sub> 溶液中的 LSV 曲线。制备的光电阴极的电流密度随着施加电势的增大而增大, 在 CO<sub>2</sub> 饱和气氛中的电流密度明显高于 Ar 饱和气氛中的数值, 表明光电

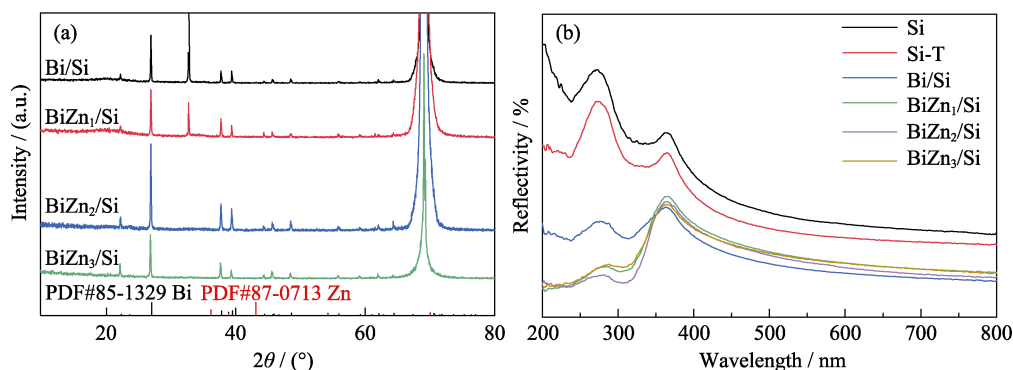


图 4 (a) Bi/Si、BiZn<sub>1</sub>/Si、BiZn<sub>2</sub>/Si 和 BiZn<sub>3</sub>/Si 的 XRD 图谱, (b) Planar-Si、Si-T、Bi/Si、BiZn<sub>1</sub>/Si、BiZn<sub>2</sub>/Si 和 BiZn<sub>3</sub>/Si 的紫外-可见反射谱图

Fig. 4 (a) XRD patterns of Bi/Si, BiZn<sub>1</sub>/Si, BiZn<sub>2</sub>/Si, and BiZn<sub>3</sub>/Si, and (b) UV-Vis reflectivity spectra of Planar-Si, Si-T, Bi/Si, BiZn<sub>1</sub>/Si, BiZn<sub>2</sub>/Si and BiZn<sub>3</sub>/Si

Colorful figures are available on website

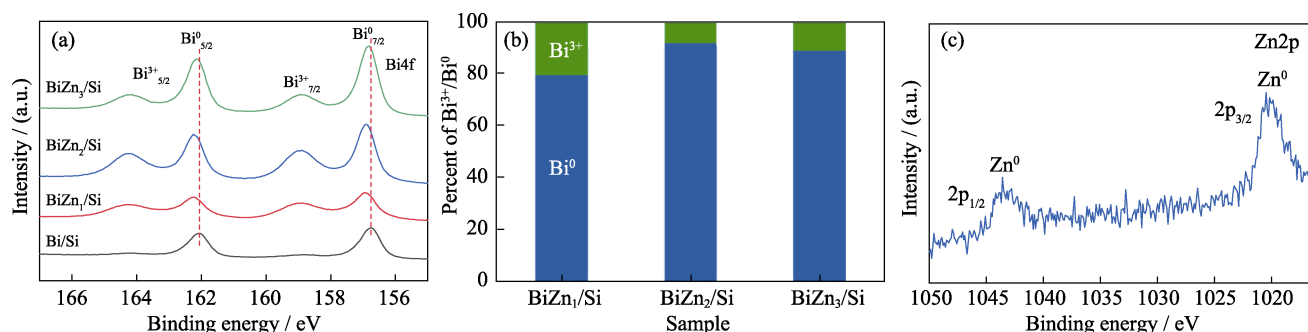


图 5 (a) Bi/Si、BiZn<sub>1</sub>/Si、BiZn<sub>2</sub>/Si 和 BiZn<sub>3</sub>/Si 的 Bi4f XPS 精细谱图, (b) BiZn<sub>1</sub>/Si、BiZn<sub>2</sub>/Si 和 BiZn<sub>3</sub>/Si 的 Bi<sup>3+</sup>/Bi<sup>0</sup> 比例, (c) BiZn<sub>2</sub>/Si 的 Zn2p XPS 精细谱图

Fig. 5 (a) High resolution Bi4f XPS spectra of Bi/Si, BiZn<sub>1</sub>/Si, BiZn<sub>2</sub>/Si and BiZn<sub>3</sub>/Si, (b) ratios of Bi<sup>3+</sup>/Bi<sup>0</sup> for BiZn<sub>1</sub>/Si, BiZn<sub>2</sub>/Si, and BiZn<sub>3</sub>/Si, and (c) high resolution Zn2p XPS spectrum for BiZn<sub>2</sub>/Si

Colorful figures are available on website

阴极具有良好的  $\text{CO}_2$  还原活性。此外, 相比于其他组分的光电阴极,  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  的光电流密度最大, 展现出优异的  $\text{CO}_2$  还原活性。

进一步探索不同组分光电阴极对  $\text{CO}_2$  还原性能的影响, 如图 6(c) 所示。通过电流-时间曲线(图 S3(a~d)), 可以发现光电阴极的电流密度随着施加电势的增加而增大, 这与 LSV 曲线的结果吻合。根据气相色谱和核磁共振测试结果(图 S4), 在该催化体系中, 阴极室的气相产物主要为  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$ , 液相产物主要为  $\text{HCOOH}$ 。除此之外, 阳极室没有检测到氧气的峰, 这可能是因为阳极水被氧化为  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 结果与现有的研究报道<sup>[28, 32]</sup>一致。在所有测试的光电阴极中,  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  表现出最优的  $\text{CO}_2$  还原活性, 对  $\text{HCOOH}$  的选择性最高。在  $-0.8 \text{ V (vs. RHE)}$  的电势下对  $\text{HCOOH}$  的分电流密度为  $-6.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 法拉第效率高达 96.1%, 如图 6(c, d)。光电阴极  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  的  $\text{HCOOH}$  法拉第效率优于大部分文献报道的数值(表 S2)。图 S5 对比了  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$ 、 $\text{Bi}/\text{Si}$  和  $\text{Zn}/\text{Si}$  三组样品的  $\text{CO}_2$  光电催化还原性能。结果表明: 在  $\text{Si}$  片单独沉积金属  $\text{Zn}$ ,  $\text{CO}_2$  还原产物主要为  $\text{CO}$ , 而在  $\text{Si}$  片单独沉积金属  $\text{Bi}$  则有助于  $\text{HCOOH}$  生成。有趣的是, 在  $\text{Si}$  片共沉积金属  $\text{Zn}$  和  $\text{Bi}$  后,  $\text{HCOOH}$  的法拉第效率进一步改善, 达到 96.1%。以上结果说明, 金属  $\text{Bi}$  是

$\text{HCOOH}$  生成的主要活性位点, 引入  $\text{Zn}$  可以调控  $\text{Bi}$  的电子结构(图 5(a)), 优化对  $\text{HCOOH}$  中间体的吸附强度, 进一步提高对  $\text{HCOOH}$  的选择性转化。为了说明产物  $\text{HCOOH}$  中  $\text{C}$  的来源, 在  $\text{CO}_2$  饱和的  $\text{KOH}$  电解液( $\text{CO}_2\text{-KOH}$ )和  $\text{Ar}$  饱和的  $\text{KHCO}_3$  电解液( $\text{Ar-KHCO}_3$ )中测试催化剂性能, 结果如图 S6 所示。在  $\text{CO}_2\text{-KOH}$  中能够检测到产物  $\text{HCOOH}$ , 而  $\text{Ar-KHCO}_3$  中没有检测出任何含  $\text{C}$  产物, 说明产物  $\text{HCOOH}$  中的  $\text{C}$  来自气相  $\text{CO}_2$  分子。光电阴极的电化学阻抗图谱(EIS)如图 6(e)所示, 相较于经过  $\text{NaOH}$  溶液处理后的  $\text{Si}$  片( $\text{Si-T}$ )和光电阴极  $\text{Bi}/\text{Si}$ , 光电阴极  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  的阻抗最小。除此之外,  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  也具有最强的光电流响应值和最低的荧光强度(图 S7), 说明该光电阴极在  $\text{CO}_2$  饱和的  $\text{KHCO}_3$  溶液中具有较大的电荷转移速率, 有助于促进  $\text{CO}_2$  的光电还原。

催化剂的稳定性也是考察其性能的关键指标之一。研究发现, 在 10 h 的电化学测试中  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  光电阴极的电流密度不仅没有降低, 而且还呈现增大的趋势, 最终电流密度维持在  $-13 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  左右(图 6(f))。同时在 6 次循环稳定性测试中, 光电阴极  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  对  $\text{HCOOH}$  的选择性基本都保持 95% 左右(图 S8)。以上结果表明, 光电阴极  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  的催化稳定性高。光电阴极  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  经过稳定性测试

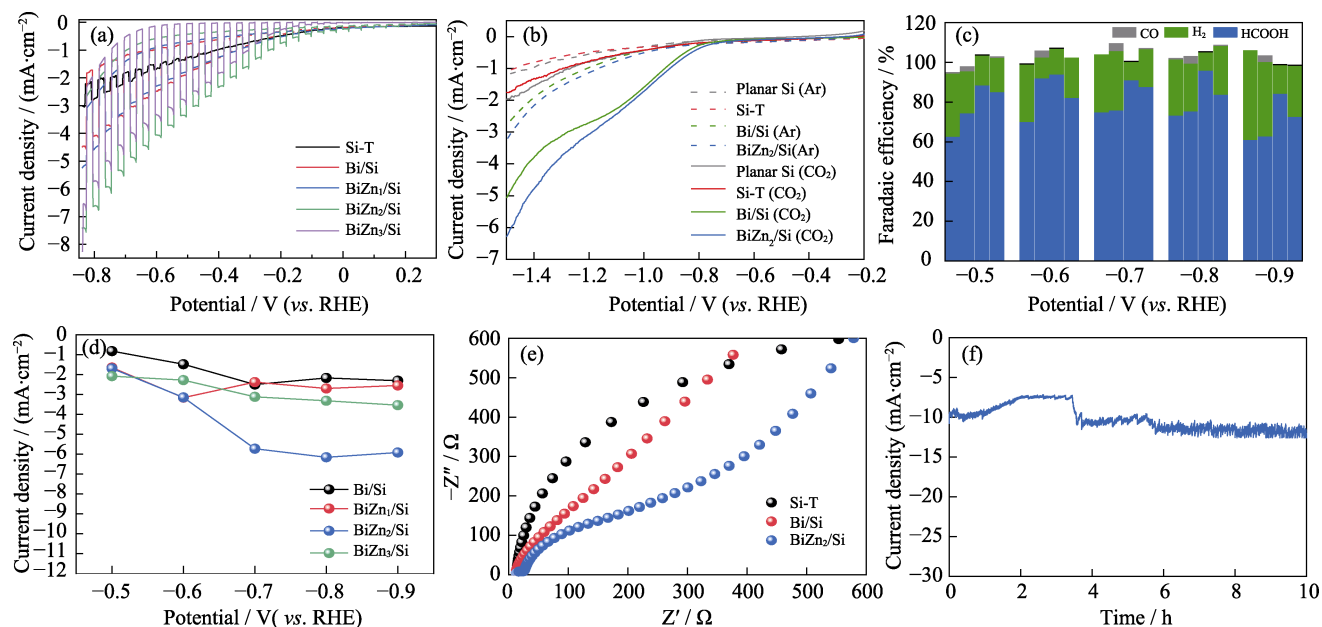


图 6 (a)  $\text{Si-T}$ 、 $\text{Bi/Si}$ 、 $\text{BiZn}_1/\text{Si}$ 、 $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  和  $\text{BiZn}_3/\text{Si}$  的光电流响应曲线, (b) 未经处理的  $\text{Si}$  片( $\text{Planar Si}$ )、 $\text{Si-T}$ 、 $\text{Bi/Si}$  和  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  在  $\text{Ar}$  和  $\text{CO}_2$  饱和的  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KHCO}_3$  溶液中的 LSV 曲线,  $\text{Bi/Si}$ 、 $\text{BiZn}_1/\text{Si}$ 、 $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  和  $\text{BiZn}_3/\text{Si}$  的 (c) 还原产物的法拉第效率柱状图和 (d)  $\text{HCOOH}$  分电流密度, (e)  $\text{Si-T}$ 、 $\text{Bi/Si}$  和  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  的电化学阻抗谱图, (f)  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  的 10 h 稳定性测试图

Fig. 6 (a) Transient photocurrent curves of  $\text{Si-T}$ ,  $\text{Bi/Si}$ ,  $\text{BiZn}_1/\text{Si}$ ,  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$ , and  $\text{BiZn}_3/\text{Si}$ , (b) LSV curves of untreated  $\text{Si}$  ( $\text{Planar Si}$ ),  $\text{Si-T}$ ,  $\text{Bi/Si}$ , and  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  in  $\text{Ar}$  or  $\text{CO}_2$ -saturated  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KHCO}_3$  aqueous solution, (c) FE histograms of  $\text{CO}_2$  reduction productions and (d)  $\text{HCOOH}$  current densities for  $\text{Bi/Si}$ ,  $\text{BiZn}_1/\text{Si}$ ,  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$ , and  $\text{BiZn}_3/\text{Si}$ , (e) electrochemical impedance spectra (EIS) of  $\text{Si-T}$ ,  $\text{Bi/Si}$  and  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$ , and (f) stability of  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  during 10 h test

Colorful figures are available on website

后, Bi 仍然能够保持金属相(图 S9(a)), 但是光电阴极表面上的金属由原来的颗粒状(图 3(e))逐渐变为较薄的片状结构, 这可能是导致光电阴极电流密度持续增大的原因(图 6(f))。

进一步分析引入光场对 BiZn<sub>2</sub>/Si 电极 CO<sub>2</sub> 还原反应的影响。如图 7(a) 所示, 在所施加的电势范围内 BiZn<sub>2</sub>/Si 电极光电催化(Photoelectrocatalytic, PEC) CO<sub>2</sub> 还原的性能明显优于电催化(Electrocatalytic, EC)。例如, 在 -0.7 V (vs. RHE) 的电势下, 相较于 EC, 光电耦合可以将 HCOOH 的法拉第效率提升 34%; 如图 7(b) 所示, 在 -0.8 V (vs. RHE) 的电势下, HCOOH 的产生速率在光电耦合的条件下高达 115  $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ , 而单独电场下 HCOOH 的产生速率仅为 36  $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。除此之外, 在施加的电势范围内, 光电耦合的 EE 均要高于单独电场的作用, 特别是在 -0.6 V (vs. RHE) 电势下其能量转换效率最高为 65%(图 7(c))。此外, 经过计算, 相应的光电阴极 BiZn<sub>2</sub>/Si 在 -0.8 V (vs. RHE) 电势下的 SCE 为 0.89%, 说明引入光场能够提高整个催化系统对能量的转化率。

采用双电层电容法计算不同组分光电阴极的电

化学活性比表面积(ECSA)。光电阴极 Bi/Si 和 BiZn<sub>x</sub>/Si 在不同扫描速率下的循环伏安(Cyclic Voltammetry, CV)曲线如图 S10(a~d)所示, 通过不同扫描速率下的 CV 曲线得到光电阴极的 ECSA, 如图 8(a)所示。Bi/Si、BiZn<sub>1</sub>/Si、BiZn<sub>2</sub>/Si 和 BiZn<sub>3</sub>/Si 光电阴极的电化学活性比表面积分别为 0.09、0.14、0.15 和 0.21  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 表明引入 Zn 会提高光电阴极的电化学活性比表面积, 并且随着 Zn 含量增大, 相应的电化学活性比表面积也越大。相比于 BiZn<sub>3</sub>/Si, BiZn<sub>2</sub>/Si 光电阴极的电化学比表面积虽然不是最大, 但是光电响应性能最优(图 S11), CO<sub>2</sub> 光电还原产物 HCOOH 的法拉第效率最高(图 6(c))。这说明 BiZn<sub>2</sub>/Si 优异的 CO<sub>2</sub> 还原性能不仅与电化学比表面积有关, 而且也与颗粒尺寸大小、金属的结晶性等因素有关。

图 S12 红外光谱显示, 在催化反应后光电阴极 BiZn<sub>2</sub>/Si 在 1528  $\text{cm}^{-1}$  处出现明显的 HCOO<sup>-</sup> 伸缩振动峰。同时, 吸附的 CO<sub>2</sub> 分子与 H<sub>2</sub>O 分子由于氢键作用在 1386  $\text{cm}^{-1}$  处出现 C-H 的弱振动峰, 反应后质子耦合电子反应过程产生相应的 \*OCHO 中间体使该振动峰加强。除此之外, 在 1237 和 1144  $\text{cm}^{-1}$

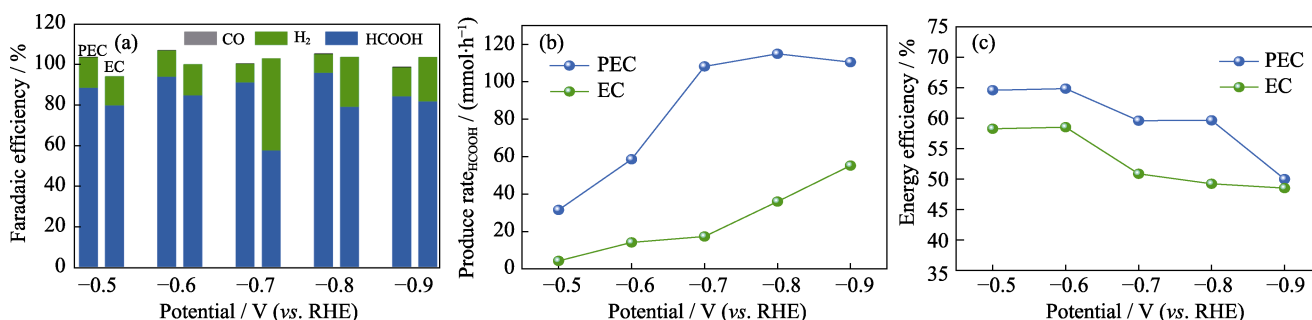


图 7 样品 BiZn<sub>2</sub>/Si 的 PEC 和 EC CO<sub>2</sub> 还原性能对比

Fig. 7 PEC and EC CO<sub>2</sub> reduction performances of BiZn<sub>2</sub>/Si

(a) Faradaic efficiency of CO<sub>2</sub> reduction products; (b) HCOOH production rates; (c) EE. Colorful figures are available on website

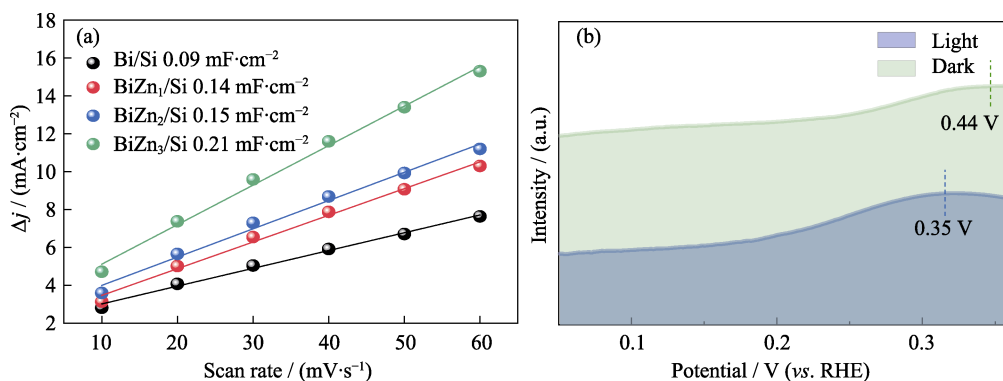
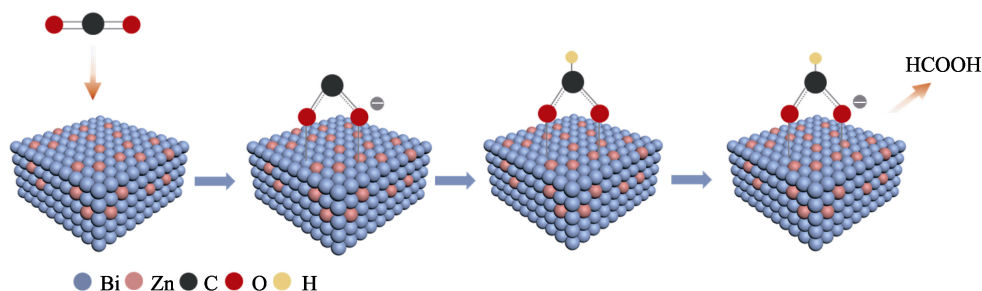


图 8 (a) Bi/Si、BiZn<sub>1</sub>/Si、BiZn<sub>2</sub>/Si 和 BiZn<sub>3</sub>/Si 的 ECSA 数据, (b) 在 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KOH 溶液中,

BiZn<sub>2</sub>/Si 的 PEC 和 EC CO<sub>2</sub> 还原的氧化 LSV 曲线

Fig. 8 (a) ECSA lines of Bi/Si, BiZn<sub>1</sub>/Si, BiZn<sub>2</sub>/Si, and BiZn<sub>3</sub>/Si, and (b) oxidation LSV curves of PEC and EC CO<sub>2</sub> reduction for BiZn<sub>2</sub>/Si in 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KOH aqueous solution



图 9  $\text{CO}_2$  在光电阴极  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  上形成  $\text{HCOOH}$  的机理示意图Fig. 9 Mechanistic schematic of formation process of  $\text{HCOOH}$  on the photocathode  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$   
Colorful figure is available on website

处也出现归属于 $\text{*OCHO}$ 的C-O振动峰。上述结果表明：光电阴极在反应过程中形成的 $\text{*OCHO}$ 中间体，有利于后续选择性转化为 $\text{HCOOH}$ 。此外，通过氧化LSV曲线研究反应过程中电极对中间产物 $\text{CO}_2^{\bullet-}$ 的吸附能力。引入双金属后，氧化峰电势更负(图S13)，说明双金属能够增强光电阴极对 $\text{CO}_2$ 活化产物 $\text{CO}_2^{\bullet-}$ 的吸附。相比于EC，电极 $\text{BiZn}_2/\text{Si}$ 在PEC条件下的氧化峰电势更负(图8(b))，说明在光电耦合的条件下 $\text{BiZn}_2/\text{Si}$ 对 $\text{CO}_2$ 活化产物 $\text{CO}_2^{\bullet-}$ 的吸附能力更强。这是由于光电耦合有利于后续质子耦合电子转移过程，促进了 $\text{HCOOH}$ 形成。因此，光电极 $\text{BiZn}_2/\text{Si}$ 在 $\text{CO}_2$ 饱和的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KHCO}_3$ 溶液中表现出更优的还原活性。

根据上述实验结果，图9为光电阴极 $\text{BiZn}_2/\text{Si}$ 在催化反应体系中可能的反应机理。在光电催化反应条件下，电解质溶液中溶解的 $\text{CO}_2$ 分子吸附在光电阴极 $\text{BiZn}_2/\text{Si}$ 表面(图S12)。其中碱刻蚀所形成的粗糙表面以及双金属共修饰提供的大量活性位点有助于吸附 $\text{CO}_2$ 分子。 $\text{BiZn}_2/\text{Si}$ 电极由于双金属诱导电荷转移(图5(a~c))，在光电耦合的条件下，能够有效活化 $\text{CO}_2$ 分子(图8(b))，使直线型的 $\text{CO}_2$ 变为弯曲型( $\text{CO}_2^{\bullet-}$ )。根据红外光谱图(图S12)，活化后的 $\text{CO}_2$ 分子通过质子耦合电子转移过程形成 $\text{HCOOH}$ 中间体( $\text{*OCHO}$ )，随后进行质子耦合电子转移形成 $\text{*HCOO}$ ，最后吸附的 $\text{*HCOOH}$ 在光电阴极表面脱附形成 $\text{HCOOH}$ 。引入光场所产生的光生电子会加快上述质子耦合电子转移过程，促进 $\text{HCOOH}$ 生成，因此，光电阴极 $\text{BiZn}_2/\text{Si}$ 展现出优异的 $\text{CO}_2$ 还原性能和 $\text{HCOOH}$ 选择性。

## 4 结论

研究采用碱刻蚀和电化学沉积相结合的方法制备了光电阴极 $\text{BiZn}_x/\text{Si}$ ，系统地研究其光电催化还原 $\text{CO}_2$ 性能。研究发现：引入金属Zn不仅能够抑制

金属Bi颗粒长大，有效调控金属Bi的结晶度和 $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0$ 比例，降低电化学阻抗，而且能够增大电化学活性比表面积，暴露更多的活性位点，促进对 $\text{CO}_2$ 的吸附和活化。通过双金属Bi、Zn的共同作用可以极大地改善光电阴极的光吸收性能，进一步通过光电耦合加速光生电荷的产生和分离。 $\text{CO}_2$ 的光电还原过程中，所制备的光电阴极 $\text{BiZn}_2/\text{Si}$ 在 $-0.8 \text{ V}$  (vs. RHE)的电势下对 $\text{HCOOH}$ 的法拉第效率高达96.1%，相应的 $\text{HCOOH}$ 分电流密度为 $-6.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。更重要的是，制备的光电阴极表现出优异稳定性，在10 h测试中能够保持较高的电流密度，其电流密度维持在 $-13 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。此外，在光电催化条件下，电极 $\text{BiZn}_2/\text{Si}$ 的 $\text{HCOOH}$ 选择性、形成速率和能量转化效率都显著高于单纯的电催化，说明引入光场加快了质子耦合电子转移过程，能量转换效率高达65%，太阳能到燃料的转换效率达到0.89%。

## 补充材料：

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20220027> 查看。

## 参考文献：

- [1] ZHU D, LIU J, QIAO S. Recent advances in inorganic heterogeneous electrocatalysts for reduction of carbon dioxide. *Advanced Materials*, 2016, **28**(18): 3423–3452.
- [2] COSTENTIN C, ROBERT M, SAVEANT J. Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**(6): 2423–2436.
- [3] QIAO J, LIU Y, HONG F, *et al.* A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels. *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**(2): 631–675.
- [4] LIANG Z, SHEN R, NG Y, *et al.* A review on 2D  $\text{MoS}_2$  cocatalysts in photocatalytic  $\text{H}_2$  production. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, **56**: 89–121.
- [5] LI X, WEN J, LOW J, *et al.* Design and fabrication of semiconductor photocatalyst for photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  to solar fuel. *Science China Materials*, 2014, **57**: 70–100.

- [6] SHEN R, REN D, DING Y, *et al.* Nanostructured CdS for efficient photocatalytic H<sub>2</sub> evolution: a review. *Science China Materials*, 2020, **63**(11): 2153–2188.
- [7] LI X, YU J, JARONIEC M, *et al.* Cocatalysts for selective photoreduction of CO<sub>2</sub> into solar fuels. *Chemical Reviews*, 2019, **119**(6): 3962–4179.
- [8] JOUNY M, LUC W, JIAO F. General techno-economic analysis of CO<sub>2</sub> electrolysis systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, **57**(6): 2165–2177.
- [9] SPONHOLZ P, MELLMANN D, JUNGE H, *et al.* Towards a practical setup for hydrogen production from formic acid. *ChemSusChem*, 2013, **6**(7): 1172–1176.
- [10] AGARWAL A, ZHAI Y, HILL D, *et al.* The electrochemical reduction of carbon dioxide to formate/formic acid: engineering and economic feasibility. *ChemSusChem*, 2011, **4**(9): 1301–1310.
- [11] HORI Y, WAKEBE H, TSUKAMOTO T, *et al.* Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at metal electrodes in aqueous media. *Electrochimica Acta*, 1994, **39**(11): 1833–1839.
- [12] KIM S, DONG W, GIM S, *et al.* Shape-controlled bismuth nanoflakes as highly selective catalysts for electrochemical carbon dioxide reduction to formate. *Nano Energy*, 2017, **39**: 44–52.
- [13] HAN N, WANG Y, YANG H, *et al.* Ultrathin bismuth nanosheets from *in situ* topotactic transformation for selective electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to formate. *Nature Communications*, 2018, **9**(1): 1320.
- [14] HE S, NI F, WANG L, *et al.* The p-orbital delocalization of main-group metals to boost CO<sub>2</sub> electroreduction. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **57**(49): 16114–16119.
- [15] MIAO C, YUAN G. Morphology-controlled Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles as catalysts for selective electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formate. *ChemElectroChem*, 2018, **5**(23): 3741–3747.
- [16] YANG H, HAN N, DENG J, *et al.* Selective CO<sub>2</sub> reduction on 2D mesoporous Bi nanosheets. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**(35): 1801536.
- [17] GUO S, ZHANG Y, ZHANG X, *et al.* Phosphomolybdic acid-assisted growth of ultrathin bismuth nanosheets for enhanced electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to formate. *ChemSusChem*, 2019, **12**(5): 1091–1100.
- [18] LU P, GAO D, HE H, *et al.* Facile synthesis of a bismuth nanostructure with enhanced selectivity for electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to formate. *Nanoscale*, 2019, **11**(16): 7805–7812.
- [19] BHUPENDRA K, MARK L, JESSE F, *et al.* Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO<sub>2</sub>. *The Annual Review of Physical Chemistry*, 2012, **63**(1): 541–569.
- [20] SUN K, SHEN S, LIANG Y, *et al.* Enabling silicon for solar-fuel production. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(17): 8662–8719.
- [21] WHITE J, BARUCH M, PANDER J, *et al.* Light-driven heterogeneous reduction of carbon dioxide: photocatalysts and photoelectrodes. *Chemical Reviews*, 2015, **115**(23): 12888–12935.
- [22] MAEDA K. Metal-complex/semiconductor hybrid photocatalysts and photoelectrodes for CO<sub>2</sub> reduction driven by visible light. *Advanced Materials*, 2019, **31**(25): 1808205.
- [23] DING P, HU Y, DENG J, *et al.* Controlled chemical etching leads to efficient silicon-bismuth interface for photoelectrochemical CO<sub>2</sub> reduction to formate. *Materials Today Chemistry*, 2019, **11**: 80–85.
- [24] GONG Q, DING P, XU M, *et al.* Structural defects on converted bismuth oxide nanotubes enable highly active electrocatalysis of carbon dioxide reduction. *Nature Communications*, 2019, **10**(1): 2807.
- [25] LI Z, FENG Y, LI Y, *et al.* Fabrication of Bi/Sn bimetallic electrode for high-performance electrochemical reduction of carbon dioxide to formate. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **428**: 130901.
- [26] EON H, TIMOSHENKO J, SCHOLTEN F, *et al.* Operando insight into the correlation between the structure and composition of CuZn nanoparticles and their selectivity for the electrochemical CO<sub>2</sub> reduction. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, **141**(50): 19879–19887.
- [27] KUMAR A, BUI V, LEE J, *et al.* Moving beyond bimetallic-alloy to single-atom dimer atomic-interface for all-pH hydrogen evolution. *Nature Communications*, 2021, **12**(1): 6766.
- [28] WU Z, CARACCIOLO D, MASWADEH Y, *et al.* Alloying-re alloying enabled high durability for Pt-Pd-3D-transition metal nanoparticle fuel cell catalysts. *Nature Communications*, 2021, **12**(1): 859.
- [29] LEE W, KO Y, KIM J, *et al.* High crystallinity design of Ir-based catalysts drives catalytic reversibility for water electrolysis and fuel cells. *Nature Communications*, 2021, **12**(1): 4271.
- [30] WANG Y, LI Y, LIU J, *et al.* BiPO<sub>4</sub>-derived 2D nanosheets for efficient electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to liquid fuel. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60**(14): 7681–7685.
- [31] LUO W, ZHANG J, LI M, *et al.* Boosting CO production in electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction on highly porous Zn catalysts. *ACS Catalysis*, 2019, **9**(5): 3783–3791.
- [32] ZHANG X, SU X, ZHENG Y, *et al.* Strongly coupled cobalt diselenide monolayers for selective electrocatalytic oxygen reduction to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under acidic conditions. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **60**: 26922–26931.

补充材料:

## BiZn<sub>x</sub>/Si 光电阴极的制备及其 CO<sub>2</sub> 还原性能研究

李成金<sup>1,2</sup>, 薛 怡<sup>1,2</sup>, 周晓霞<sup>2</sup>, 陈航榕<sup>2</sup>

(1. 上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200093; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

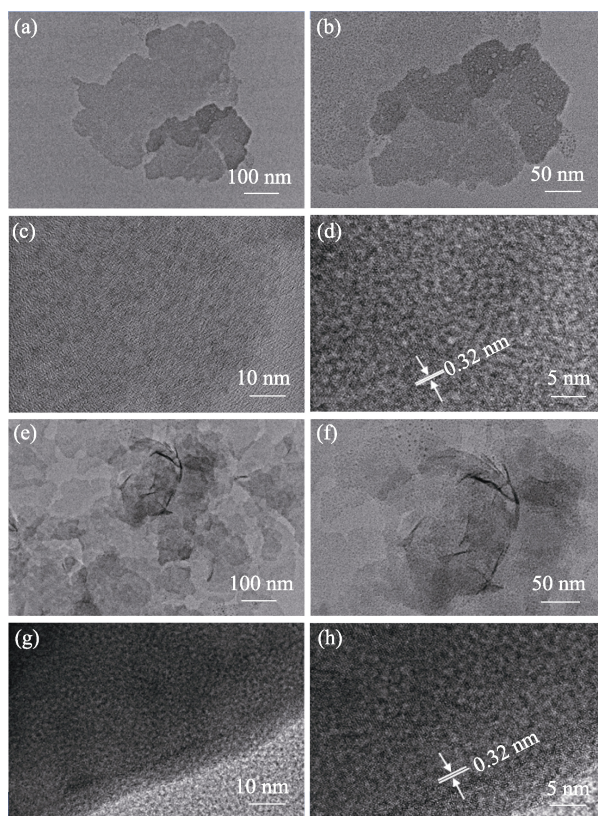


图 S1 (a~d) Bi/Si 和(e~h) BiZn<sub>2</sub>/Si 的 TEM 和 HRTEM 照片  
Fig. S1 TEM and HRTEM images of (a-d) Bi/Si and (e-h) BiZn<sub>2</sub>/Si

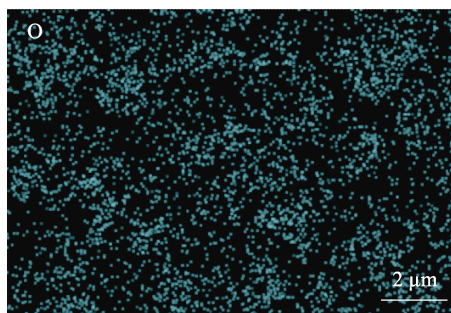
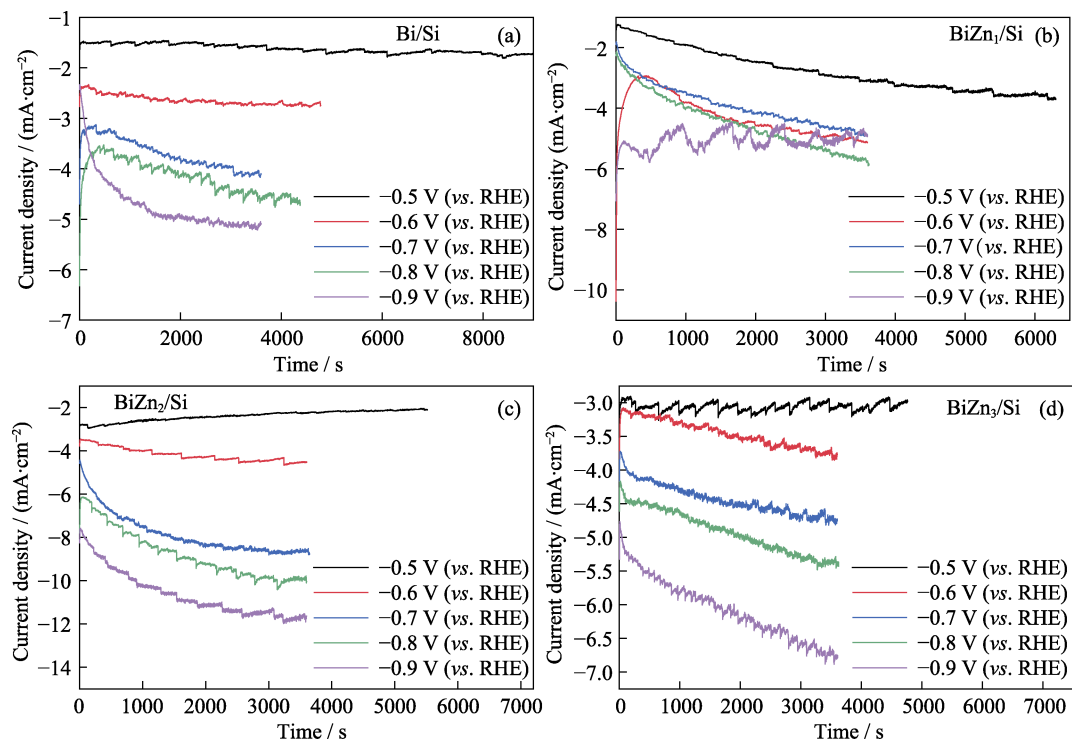
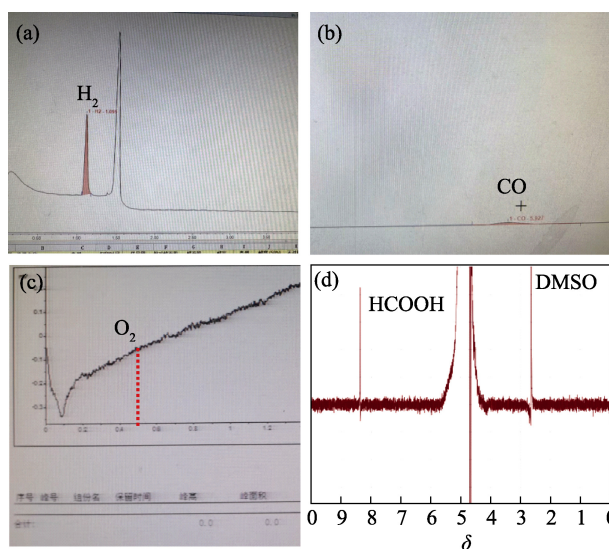


图 S2 BiZn<sub>2</sub>/Si 的元素分布图  
Fig. S2 Elemental distribution mapping of BiZn<sub>2</sub>/Si



图 S3 (a) Bi/Si、(b)  $\text{BiZn}_1/\text{Si}$ 、(c)  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  和(d)  $\text{BiZn}_3/\text{Si}$  的电流-时间曲线Fig. S3  $i$ - $t$  curves of (a) Bi/Si, (b)  $\text{BiZn}_1/\text{Si}$ , (c)  $\text{BiZn}_2/\text{Si}$  and (d)  $\text{BiZn}_3/\text{Si}$ 

Colorful figures are available on website

图 S4 (a~c) 气相色谱中  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{O}_2$  的保留时间照片, (d) 液体产物的  $^1\text{H}$  NMR 图谱Fig. S4 (a-c) Images of retention time  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{O}_2$ , (d)  $^1\text{H}$  NMR spectrum of liquid product

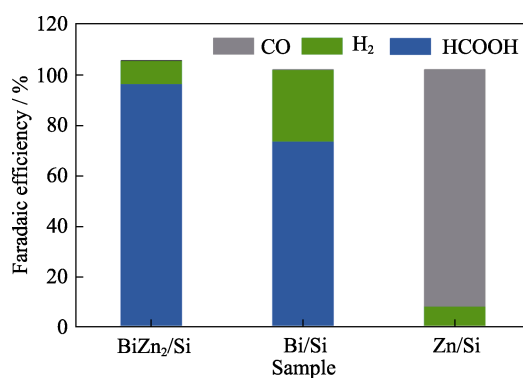


图 S5 BiZn<sub>2</sub>/Si、Bi/Si 和 Zn/Si 的 CO<sub>2</sub> 光电还原产物 CO、H<sub>2</sub> 和 HCOOH 的法拉第效率

Fig. S5 FE for PEC CO<sub>2</sub> to CO, H<sub>2</sub>, HCOOH productions over BiZn<sub>2</sub>/Si, Bi/Si and Zn/Si

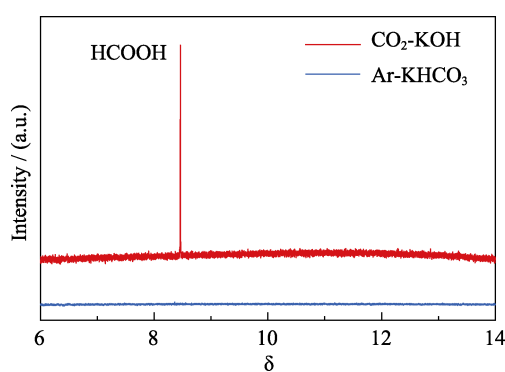


图 S6 BiZn<sub>2</sub>/Si 在 CO<sub>2</sub> 饱和的 0.5 mol·L<sup>-1</sup> KOH 和 Ar 饱和的 0.5 mol·L<sup>-1</sup> KHCO<sub>3</sub> 溶液中

光电还原 CO<sub>2</sub> 反应后液相产物的 <sup>1</sup>H NMR 图谱

Fig. S6 <sup>1</sup>H NMR spectrum of the liquid phase products of BiZn<sub>2</sub>/Si in CO<sub>2</sub>-saturated 0.5 mol·L<sup>-1</sup> KOH and Ar-saturated 0.5 mol·L<sup>-1</sup> KHCO<sub>3</sub> solutions for photoelectrochemical reduction of CO<sub>2</sub>

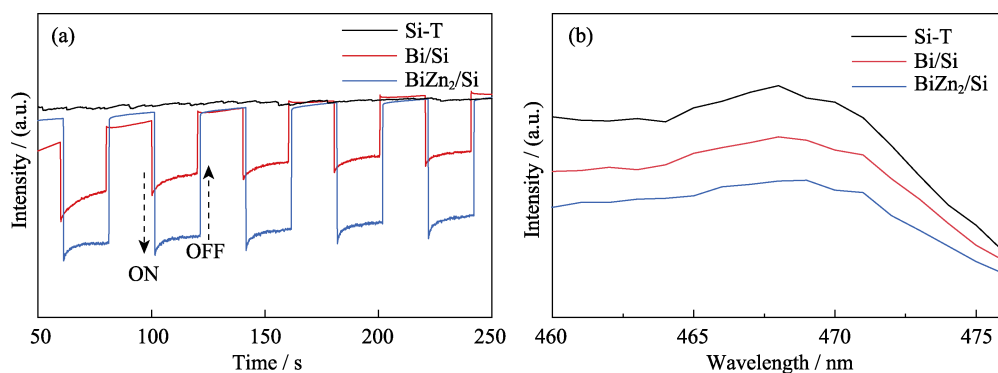
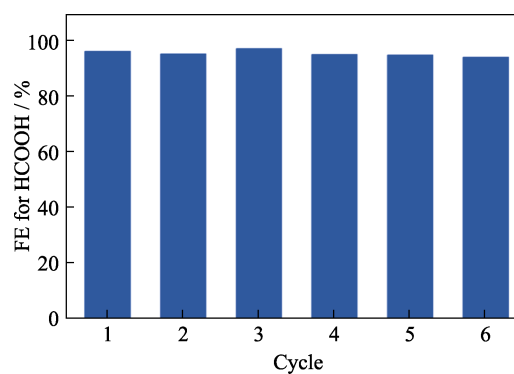
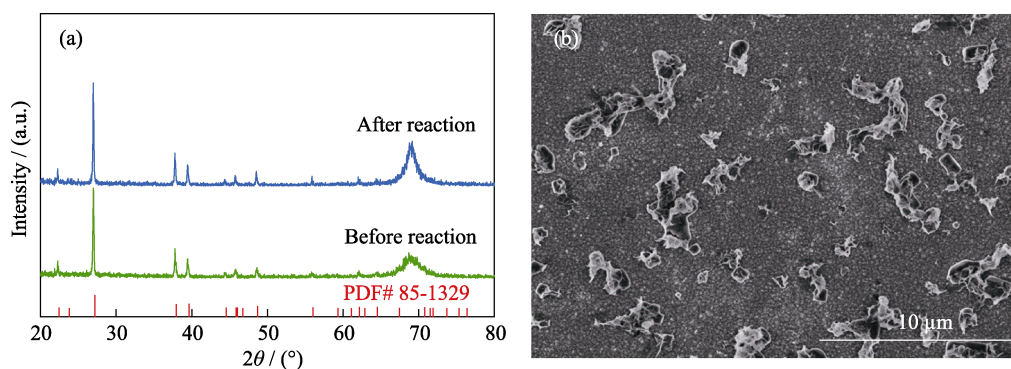
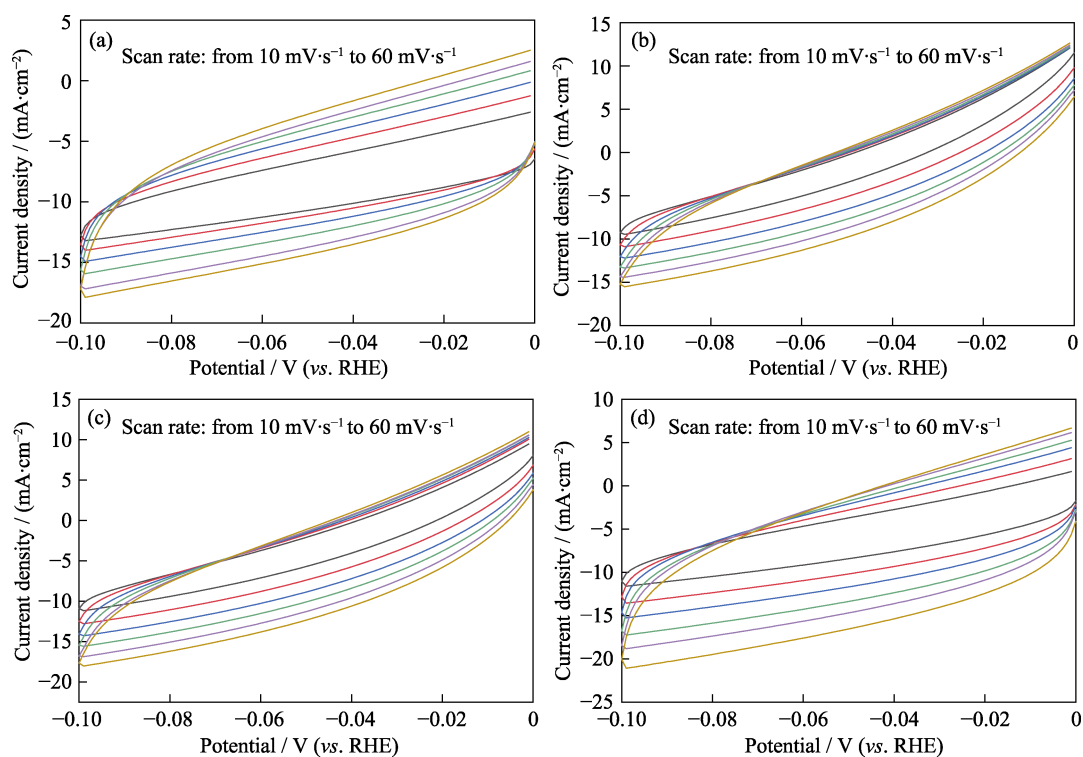


图 S7 (a) BiZn<sub>2</sub>/Si、Bi/Si 和 Si-T 的光电流响应曲线, (b) BiZn<sub>2</sub>/Si、Bi/Si 和 Si-T 的荧光光谱图

Fig. S7 (a) Photocurrent curves of BiZn<sub>2</sub>/Si, Bi/Si and Si-T, (b) PL spectra of BiZn<sub>2</sub>/Si, Bi/Si and Si-T

图 S8 BiZn<sub>2</sub>/Si 在 CO<sub>2</sub> 饱和的 0.5 mol·L<sup>-1</sup> KHCO<sub>3</sub> 溶液中的循环稳定性Fig. S8 Cycling stability runs of BiZn<sub>2</sub>/Si in CO<sub>2</sub>-saturated 0.5 mol·L<sup>-1</sup> KHCO<sub>3</sub> solution图 S9 BiZn<sub>2</sub>/Si 稳定性测试前后的 (a) XRD 图谱和 (b) 稳定性测试后的 SEM 照片Fig. S9 (a) XRD patterns of BiZn<sub>2</sub>/Si before and after stability test, (b) typical SEM image of BiZn<sub>2</sub>/Si after stability test图 S10 (a) Bi/Si、(b) BiZn<sub>1</sub>/Si、(c) BiZn<sub>2</sub>/Si 和 (d) BiZn<sub>3</sub>/Si 在不同扫描速率下的 CV 曲线Fig. S10 CV curves for (a) Bi/Si, (b) BiZn<sub>1</sub>/Si, (c) BiZn<sub>2</sub>/Si and (d) BiZn<sub>3</sub>/Si at different scan rates



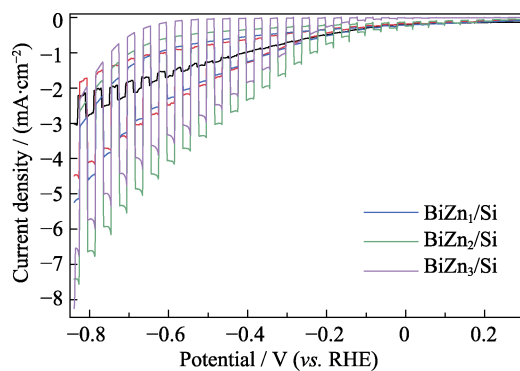


图 S11 BiZn<sub>1</sub>/Si、BiZn<sub>2</sub>/Si 和 BiZn<sub>3</sub>/Si 的 LSV 曲线  
Fig. S11 LSV curves for BiZn<sub>1</sub>/Si, BiZn<sub>2</sub>/Si and BiZn<sub>3</sub>/Si

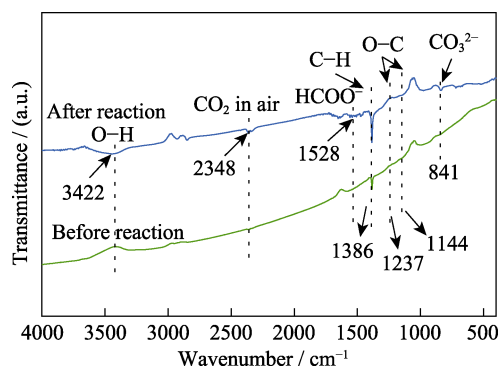


图 S12 BiZn<sub>2</sub>/Si 光电催化还原 CO<sub>2</sub> 反应前后的红外光谱图  
Fig. S12 FT-IR spectra of BiZn<sub>2</sub>/Si before and after photoelectrochemical CO<sub>2</sub> reduction reaction

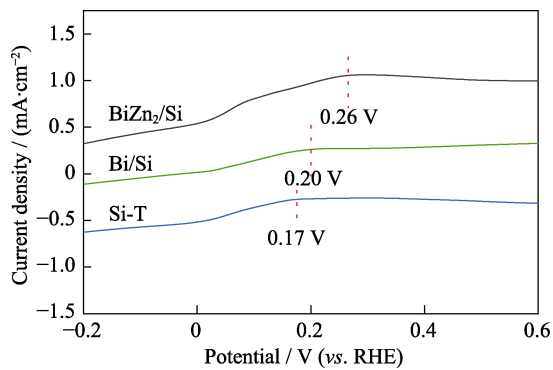


图 S13 BiZn<sub>2</sub>/Si、Bi/Si、Si-T 的氧化 LSV 曲线  
Fig. S13 Oxidation LSV curves of BiZn<sub>2</sub>/Si, Bi/Si and Si-T

表 S1 ICP 结果中不同样品的 Bi/Zn 摩尔比例

Table S1 Bi/Zn molar ratios of different samples in ICP results

Sample	BiZn <sub>1</sub> /Si	BiZn <sub>2</sub> /Si	BiZn <sub>3</sub> /Si
(n)Bi/(n)Zn	142	120	88

表 S2 不同光/电催化剂的法拉第效率和电流密度对比

Table S2 Faraday efficiency and current density comparison of different photo/electrocatalysts

Electrode	Electrolyte	$E_{app}/V$	$J_{total}/(mA \cdot cm^{-2})$	FE <sub>formate</sub>	Ref.
Sn/SnO <sub>x</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	-0.7 vs. RHE	-2	~38% PEC	[1]
SnO <sub>2</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> NaOH	-0.6 vs. RHE	-3.5	67.6% EC	[2]
Sn foil	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	-2.0 vs. SCE	-28	63.5% EC	[3]
Sn dendrite	0.1 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	-1.36 vs. RHE	-17.1	71.6% EC	[4]
Sn GDE	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	-1.8 vs. SCE	-22.2	78.6% EC	[5]
2,2'-bpy-coordinated Cu	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	-1.2 vs. RHE	-15	57.7% PEC	[6]
Si/Bi5	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	-1.03 vs. RHE	-24.1	72.1% PEC	[7]
Bi-PMo nanosheets	0.5 mol·L <sup>-1</sup> NaHCO <sub>3</sub>	-0.86 vs. RHE	-30	93% EC	[8]
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanoparticle	0.5 mol·L <sup>-1</sup> NaHCO <sub>3</sub>	-1.2 vs. RHE	-22	91% EC	[9]
p-Si/Bi	0.5 mol·L <sup>-1</sup> NaHCO <sub>3</sub>	-0.9 vs. RHE	-12	90% PEC	[10]
Bi nanoflakes	0.1 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	-0.4 vs. RHE	-	79.5% EC	[11]
Cu <sub>25</sub> In <sub>75</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> NaHCO <sub>3</sub>	-0.7 vs. RHE	-	84.1% EC	[12]
In <sub>1.5</sub> Cu <sub>0.5</sub> NPs	0.1 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	-1.2 vs. RHE	-3.59	90% EC	[13]
This work	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	-0.8 vs. RHE	-6.45	96.1% PEC	This work

## 参考文献:

- [1] CHEN Y, KANAN M. Tin oxide dependence of the CO<sub>2</sub> reduction efficiency on tin electrodes and enhanced activity for tin/tin oxide thin-film catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(4): 1986–1989.
- [2] LEE S, OCON J, SON Y, *et al.* Alkaline CO<sub>2</sub> electrolysis toward selective and continuous HCOO<sup>-</sup> production over SnO<sub>2</sub> nanocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**: 4844–4890.
- [3] WU J, RISALVATO F, ZHOU X. Effects of the electrolyte on electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on Sn electrode. *ECS Transactions*, 2012, **41**(33): 49–60.
- [4] DU D, LAN R, HUMPHREYS J, *et al.* Achieving both high selectivity and current density for CO<sub>2</sub> reduction to formate on nanoporous tin foam electrocatalysts. *ChemistrySelect*, 2016, **1**: 1711–1715.
- [5] WON D, CHOI C, CHUNG J, *et al.* Rational design of a hierarchical tin dendrite electrode for efficient electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>. *ChemSusChem*, 2015, **8**: 3092–3098.
- [6] MA Y, FANG Y, FU X, *et al.* Photoelectrochemical conversion of CO<sub>2</sub> into HCOOH using polymeric carbon nitride photoanode and Cu cathode. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, **4**(11): 5812–5817.
- [7] DING P, HU Y, DENG J, *et al.* Controlled chemical etching leads to efficient silicone bismuth interface for photoelectrochemical CO<sub>2</sub> reduction to formate. *Materials Today Chemistry*, 2019, **11**: 80–85.
- [8] GUO S, ZHANG Y, ZHANG X, *et al.* Phosphomolybdic acid-assisted growth of ultrathin bismuth nanosheets for enhanced electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to formate. *ChemSusChem*, 2019, **12**: 1091–1100.
- [9] MIAO C, YUAN G. Morphology-controlled Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles as catalysts for selective electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formate. *ChemElectroChem*, 2018, **5**(23): 3741–3747.
- [10] FU D, TOURNEUR J, FABRE B, *et al.* Bismuth-decorated silicon photocathodes for CO<sub>2</sub>-to-formate solar-driven conversion. *ChemCatChem*, 2020, **12**: 5819–5825.
- [11] KIM S, DONG W, GIM S, *et al.* Shape-controlled bismuth nanoflakes as highly selective catalysts for electrochemical carbon dioxide reduction to formate. *Nano Energy*, 2017, **39**: 44–52.
- [12] ZHU M, TIAN P, LI J, *et al.* Structure-tunable copper-indium catalysts for highly selective CO<sub>2</sub> electroreduction to CO or HCOOH. *ChemSusChem*, 2019, **12**: 3955–3959.
- [13] WEI B, XIONG Y, ZHANG Z, *et al.* Efficient electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to HCOOH by bimetallic In-Cu nanoparticles with controlled growth facet. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **283**: 119646.