(BiO)₂CO₃ 和 N 掺杂(BiO)₂CO₃ 分级微球可见光催化氧化 NO 机理的原位红外光谱

董兴安¹, 何文杰¹, 王红¹, 孙艳娟¹, 董帆^{1*}, 吴忠标²

1. 重庆工商大学环境与资源学院, 催化与环境新材料重庆市重点实验室, 重庆 400067;

2. 浙江大学环境工程系, 环境污染修复与生态健康教育部重点实验室, 杭州 310027

* 联系人, E-mail: dfctbu@126.com

2017-02-24 收稿, 2017-04-17 修回, 2017-04-20 接受, 2017-07-05 网络版发表

国家自然科学基金(51478070, 21501016, 51108487)、国家重点研发计划(2016YFC0204702)、重庆市高校环境与能源催化创新团队建设计划(CXTDGT201602014)、重庆市青年拔尖人才项目和重庆市基础与前沿研究计划(cstc2016jcyjA0481)资助

摘要 通过一步水热法分别合成了(BiO)₂CO₃和N掺杂(BiO)₂CO₃分级微球光催化剂, 并将制备的催化剂应用于低浓度NO的净化. 通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和紫外可见漫反射光谱仪(UV-vis DRS)等表征手段对催化剂微结构进行表征分析. 利用原位红外技术对样品可见光催化氧化NO的反应过程进行实时动态检测分析, 结合电子自旋共振(ESR)对自由基的捕获结果, 提出了其反应机理. 结果表明, 相较于纯(BiO)₂CO₃, N掺杂(BiO)₂CO₃的反应过程中生成了中间产物NO⁺, 使得其反应路径与机理与纯(BiO)₂CO₃不同, 且中间产物的存在提高了反应速率与效率. 同时N原子原位取代(BiO)₂CO₃表面的O原子, 改变了其表面结构, 产生了更多氧缺陷作为活化NO的反应位点, 提高了反应效率. 本文对于光催化反应过程研究和光催化剂结构优化提供了新思路.

关键词 N 掺杂, 碳酸氧铋, 光催化, 原位红外, 反应机理

近年来, 半导体光催化材料受到了国内外研究机构的广泛关注. 研究者在提高光催化活性、拓展光响应范围等关键问题上取得了显著进展^[1]. 目前制约光催化技术走向应用的主要因素是其光量子效率较低和可见光利用效率较低^[2]. 主要手段为以TiO₂为基材, 通过元素掺杂、半导体复合以及光敏化等手段将其光响应范围拓展至可见光, 同时提高其光催化性能^[3].

含铋半导体因其具有良好的光催化性能在近年来引起了广泛关注^[4]. 现阶段被广泛报道的含铋光催化剂主要有: 钨酸铋^[4]、钼酸铋^[5]、钒酸铋^[6]、铈酸铋^[7]、磷酸铋^[8]、卤氧化铋^[9]、钛酸铋^[10]及碳酸氧铋^[11]

等. 其中, 碳酸氧铋(BiO)₂CO₃晶体生长各向异性, 可诱导晶体沿特定晶轴生长, 生成二维结构^[12]. 研究者已合成了形态各异的含铋光催化材料, 包括纳米颗粒^[13]、纳米管^[14]、纳米片^[15]、纳米条^[15]、纳米花^[16]和纳米微球^[17]等结构. 未经改性的纯(BiO)₂CO₃禁带宽度较大(3.1~3.3 eV), 仅对紫外光有较强吸收, 对可见光则不能有效利用. 通过对宽禁带光催化材料进行非金属元素掺杂可以有效提高光催化性能^[18]. 最近有研究表明, 非金属元素掺杂可以降低材料的禁带宽度, 使其在可见光激发下产生电子与空穴. 各国学者在铋系光催化材料的微观结构设计与制备方法等方面取得了显著进展, 但是对于光催化材料在

引用格式: 董兴安, 何文杰, 王红, 等. (BiO)₂CO₃ 和 N 掺杂(BiO)₂CO₃ 分级微球可见光催化氧化 NO 机理的原位红外光谱. 科学通报, 2017, 62: 2534–2543
Dong X A, He W J, Wang H, et al. *In situ* FT-IR investigation on visible light photocatalytic NO oxidation mechanism with (BiO)₂CO₃ and N-doped (BiO)₂CO₃ hierarchical microspheres (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 2534–2543, doi: 10.1360/N972017-00163

催化反应过程中的机理研究较少。

NO是空气中的主要污染物之一。光催化技术可以在温和条件下有效净化NO, 表现出良好的应用前景。现阶段对于降解NO光催化剂的研究方向主要集中在材料的形貌调控、电子结构优化、助催化剂的引入以及催化剂负载等方面。董帆等人^[19]在无模板的条件下制备了具有光催化活性的 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 层状中空微球; 董帆等人^[20]通过原位K掺杂改变催化剂的能带结构以提升其性能; 董帆等人^[21]通过将助催化剂Bi单质引入 C_3N_4 体系, 运用其SPR效应提升性能; Cui等人^[22]将催化剂负载于泡沫陶瓷上运用于实际。然而在这些研究方向中光催化氧化NO反应机理这一重要方面并没有受到足够的重视。

本研究采用一步水热法分别制备了纯 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 和N掺杂 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 分级微球, 运用多种表征技术对样品微结构进行了分析。重点采用原位红外手段对样品可见光催化氧化NO的反应过程机理进行了深入的分析。结果表明, N掺杂使 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的可见光催化活性有了一定程度的提升。从催化反应过程机理来看, 相比于纯 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, N掺杂 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 光催化反应过程中生成了中间产物 NO^+ , 改变了光催化氧化NO的反应路径, 提高了其反应速率与效率。同时N原子原位取代O原子, 使催化剂表面产生更多的氧缺陷作为反应活性位点, 进一步提高催化效率。

1 实验

(i) 样品制备。称取柠檬酸铋1.60 g, 尿素0.72 g加入100 mL聚四氟乙烯反应罐中, 并向其投放磁力搅拌子, 加入去离子水70 mL, 磁力搅拌30 min使柠檬酸铋与尿素充分混合。将反应罐装入不锈钢水热釜中并置于恒温180℃的烘箱内反应24 h, 反应完毕后关闭烘箱, 自然冷却, 并对所得样品依次水洗、乙醇洗各两次; 随后放置于恒温60℃的烘箱内干燥得到N掺杂 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 样品, 标记为NBOC。取柠檬酸铋1.60 g与碳酸钠0.46 g为前驱体, 采用上述相同制备条件, 最终制得纯相 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 样品作为对照, 标记为BOC。

(ii) 样品表征。采用X射线衍射仪(XRD, Shimadzu, 日本)分析晶型结构; 扫描电子显微镜(SEM, JEOL model JSM-6490, 日本)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2010, 日本)分析微观形貌; X射线光电子能谱分析仪(XPS, Thermo ESCALAB 250, 美国)分析

化学组成; 紫外可见漫反射光谱仪(UV-vis DRS, UV-2700, SHIMADZU, 日本)分析光学性质; 电子自旋共振(ESR, FLsp920, 英国)分析样品在光催化反应过程中的主要活性自由基物种。

(iii) 气相光催化活性评价实验。本实验通过样品在连续反应器中降解低浓度NO的能力来评价其光催化活性。每种样品均称取两份0.1 g分别置于4个小烧杯中, 向每个烧杯中加入去离子水30 mL并超声分散30 min, 分散完毕后将样品转移至直径12 cm的玻璃圆盘中, 随后置于恒温70℃的烘箱中烘干。烘干后将表面负载有催化剂样品的玻璃圆盘放置于上表面盖有石英玻璃且密封好的长方体反应器内(30 cm×15 cm×12 cm), 反应器上方放置150 W金属卤化物灯光源(已通过滤光片将波长小于420 nm的紫外光过滤)。向反应器中通入由标准空气(流速为2.4 L/min)和浓度为100 g/m³的NO标准气体(流速为15 mL/min)配制而成的低浓度NO, 反应器出口连接有NO_x分析仪(42i-TL, Thermo Scientific, 美国), 待NO浓度稳定后打开光源。NO_x分析仪每1 min采样并检测记录NO实时浓度数据。将开灯前反应器内的NO平衡浓度记作 C_0 , 开灯后反应器内的实时浓度记作 C , 即可根据下式计算光照后NO浓度随时间的变化率 η :

$$\eta = C/C_0 \times 100\%.$$

(iv) 原位红外测试。原位红外测试仪器是由Tensor II FTIR分光仪(Bruker)配备原位反射反应仓(Harrick)组成。光催化剂置于反应仓内, 如图1所示。首先利用加热装置在100 mL/min氦气环境下热处理样品以去除吸附在催化剂表面的碳水化合物、水、二氧化碳及其他吸附气体, 随后降至室温, 继续在He

图1 (网络版彩色)原位红外反应系统示意图

Figure 1 (Color online) The designed reaction system for the *in situ* IR signal recording

环境下扫描背景. 然后将50 mL/min NO与50 mL/min O₂混合的反应气体通入反应仓内吸附20 min, 每2 min测量1次数据. 吸附完成后, 使用可见光源(MVL-210)照射样品60 min, 同样也每隔2 min扫描1次数据, 最后关闭光源. 红外扫描范围为4000~600 cm⁻¹, 其中, 800~2000 cm⁻¹波段可用于分析解释光催化剂表面吸附及光催化氧化NO的过程.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

图2为纯(BiO)₂CO₃与N掺杂(BiO)₂CO₃的XRD图谱. 与标准卡(PDF #41-1488)比对, 均可标定为(BiO)₂CO₃晶体. BOC样品的峰更为尖锐, 说明其结晶度比NBOC样品高, 表面缺陷较少. 图2中BOC样品(013)晶面的峰吸收强度大且尖锐, 而NBOC样品(110)晶面的峰增强、(013)晶面的峰减弱, 说明BOC与NBOC两种样品的暴露晶面不同. (BiO)₂CO₃暴露晶面为(013)晶面, N掺杂(BiO)₂CO₃暴露晶面为(110)晶面.

2.2 形貌分析

BOC样品的SEM图如图3(a)所示, 可以观察到BOC为纳米片组装成的分级微球, 直径在1~2 μm. 由图3(b)可知, NBOC也具有分级微球结果, 但其尺寸分布范围更大, 在2~20 μm. 图3(c)为NBOC样品的TEM图像, 可以观察到分级微球边缘的层状纳米片. 在NBOC(图3(d))的HRTEM图像中, 可以测得宽度为

0.268 nm的晶格条纹, 可以被标定为(BiO)₂CO₃纳米片的(110)晶面, 非常接近于理论值0.273 nm^[23]. HRTEM和XRD的结果都表明, N掺杂(BiO)₂CO₃纳米片沿着(110)晶面的方向生长并自组装形成(BiO)₂CO₃微球结构.

2.3 化学形态及光学性质分析

图4为NBOC样品的XPS图谱. 159.15和164.45 eV处的两个吸收峰为Bi 4f原子最高轨道能级所产生XPS谱线, 如图4(a)所示. C 1s的XPS谱图(图4(b))显示, 位于284.8 eV的吸收峰为样品表面的C污染引起的; 位于288.7 eV的吸收为峰样品中的(CO₃)²⁻. O 1s的XPS谱图如图4(c)所示, 位于529.9 eV的峰可归属于(BiO)₂CO₃中的Bi-O键, 530.9 eV处的峰归属于(CO₃)²⁻. N 1s的XPS谱图如图4(d)所示, 位于400.4 eV的峰可归属为N原子在水热过程中原位取代了O原子^[23,24], 这之前所报道一致^[21], 此外纯BOC样品的XPS测试结果并未检测到N, 而N掺杂之后, N元素的含量升至1.82%, 证明N原子掺杂进入BOC. 尿素分子在水热过程中分解产生氨基, 氨基是产物中掺杂N原子的唯一来源, N原子在(BiO)₂CO₃的生成过程中原位掺杂进入(BiO)₂CO₃晶格. 另外, 纯BOC样品的XPS分析中O元素含量为52.11%, N掺杂之后O元素的含量下降至50.29%. 氧含量的减少说明在N掺杂后, 有更多氧缺陷产生.

由图5(a)可知, BOC和NBOC这两种样品对紫外-可见光的光吸收不同. 纯BOC为白色, NBOC为淡黄色. N掺杂(BiO)₂CO₃对可见光的吸收较纯(BiO)₂CO₃强, 与其样品颜色一致. 通过BOC和NBOC样品的(*ahv*)^{1/2}对光能量变化关系图可以得到禁带宽度*E_g*. BOC与NBOC的禁带宽度分别为3.26和2.75 eV. 根据现有文献[26]报道, N原子可以通过电子轨道杂化原位取代(BiO)₂CO₃中的O原子, 降低(BiO)₂CO₃的禁带宽度. 由此可见, N掺杂可以使得(BiO)₂CO₃的禁带宽度变窄, 进而提升其可见光催化性能. 图5(b)为两种样品的PL图谱, N掺杂(BiO)₂CO₃的荧光强度比纯(BiO)₂CO₃低, 说明N掺杂之后使得光生电子与空穴的分离效率得到了一定程度的提升.

2.4 可见光催化净化NO的性能

为了考察所制备催化剂的性能, 将其应用于可见光催化去除空气中低浓度NO. 根据现有文献[23]

图2 (网络版彩色)BOC及NBOC的XRD图谱

Figure 2 (Color online) XRD patterns of BOC sample and NBOC sample

图3 电子显微镜图像. BOC(a)和NBOC(b)的SEM图像; NBOC的TEM(c)和HRTEM图像(d)

Figure 3 Electron microscope images. SEM images of BOC (a) and NBOC (b); TEM (c) and HRTEM (d) images of NBOC

图4 (网络版彩色)NBOC样品的XPS图谱. (a) Bi 4f; (b) C 1s; (c) O 1s; (d) N 1s

Figure 4 (Color online) XPS spectra of NBOC sample. (a) Bi 4f, (b) C 1s, (c) O 1s, and (d) N 1s

图5 BOC和NBOC的光学性质图谱。(a) BOC及NBOC的UV-vis DRS图,内插图为 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对光能量变化关系图;(b) PL荧光图谱
Figure 5 Spectra of optical properties of BOC and NBOC samples. (a) UV-vis DRS of BOC sample and NBOC sample. Insert in (a) shows the plot of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. photon energy of BOC sample and NBOC sample; (b) PL spectra of BOC sample and NBOC sample

可知, NO在可见光照条件下是稳定的。由图6可知, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的光催化去除率为 25.0%, 而 N 掺杂 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 对 NO 的去除率达到 38.0%, 可见 N 掺杂对于可见光活性的提升有显著效果。纯 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的禁带宽度较大, 不能被可见光激发。但是本研究中 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 分级微球在可见光下表现出一定的光催化活性, 可归因于分级结构的表面折射与散射效应^[27]。N 掺杂降低了 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的禁带宽度, 同时 N 原子的引入使得 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 表面产生更多的氧缺陷作为反应位点, 这些因素都为活性提升起到了作用^[28]。

2.5 光催化氧化NO的反应机理

(i) ESR活性自由基捕获分析。为了探索光催化反应过程中的主要自由基类型, 对BOC和NBOC样

图6 BOC及NBOC的可见光降解低浓度NO曲线图
Figure 6 Visible light photocatalytic activities of BOC sample and NBOC sample

品分别开展了甲醇溶液中DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 和水中的DMPO- $\cdot\text{OH}$ 捕获实验。由图7可知, 在可见光照射下两种样品中均可以明显捕获到DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 信号并且随着光照时间的推移明显增强。但是仅有NBOC样品可以捕获到随光照时间推移而显著增强的DMPO- $\cdot\text{OH}$ 信号。这表明对于BOC样品, $\cdot\text{O}_2^-$ 产生量大, 为其主要的活性基团(反应式(1)); $\cdot\text{OH}$ 产生量少, 未能检测到。对于NBOC样品, $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基的产生量均较大, 为其光催化反应过程中的主要活性物种(反应式(2)~(4))。

(ii) NO的吸附过程分析。运用原位红外的手段分析了样品的光催化过程。纯 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 样品对NO的吸附过程如图8(a)所示, 与NBOC样品相比, 各个峰位均未检测到明显的红外吸收峰; 通入 O_2 后, 亦未检测到有明显的峰位变化(图8(b)), 说明BOC样品的吸附能力明显弱于NBOC。BOC样品的比表面积为 $30 \text{ m}^2/\text{g}$, NBOC样品的比表面积为 $46 \text{ m}^2/\text{g}$, 比BOC高出50%以上, 这可能是导致BOC样品在吸附过程未能检测到NO吸附峰的主要原因之一。图8(c)所示为N掺杂 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 样品的NO吸附过程原位红外图谱, 表明N掺杂使得NBOC对NO有较强的吸附能力, 活化了NO吸附过程。924~807 cm^{-1} 波长范围内的峰可标定为各种振动形态的 NO_2^- , 即NO的O原子插入到 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 表面的O缺陷中, 然后N桥接在两相邻的O

图7 BOC和NBOC的ESR自由基捕获图谱. 可见光下($\lambda=420\sim450$ nm), BOC(a, c)和NBOC(b, d)捕获DMPO- $\text{O}_2\cdot$ (a, b)和DMPO-OH(c, d)
Figure 7 ESR spectra of radical adduct trapped by DMPO (DMPO- $\text{O}_2\cdot$ (a, b) and DMPO-OH (c, d) over the BOC (a, c) and NBOC (b, d) under visible light irradiation ($\lambda=420\sim450$ nm)

图8 样品吸附过程的原位红外图谱. BOC(a)及NBOC(c)样品的NO吸附过程原位红外图谱; BOC(b)及NBOC(d)样品的NO + O_2 共吸附过程原位红外图谱
Figure 8 The *in situ* FT-IR spectra of the adsorption process of NO (a) and NO+ O_2 (b) on the surface of NBOC

原子上形成O-N-O键后,如图9所示. 1217~1052 cm^{-1} 波数范围内的峰均可标定为各种振动形态的 NO_3^- ,为部分 NO_2^- 被 $\cdot\text{OH}$ 氧化后的产物. 由于未通 O_2 ,所以极少部分的 NO_2^- 被氧化, NO_3^- 的峰强也远低于 NO_2^- . 随着NO吸附时间的延长,1300~800 cm^{-1} 区间内的峰均呈现先迅速升高随后逐渐稳定的趋势,可见在NO吸附10~12 min后,样品进入吸附饱和状态,达到动态平衡,吸附量不再增加.

图8(d)为NBOC样品吸附NO 20 min后,在通入 O_2 后继续吸附10 min的反应过程. 从图中可以观察到一个有趣的现象, NO_2^- 波长段的峰均呈现下降趋势,而 NO_3^- 波长段的峰呈现上升趋势,这说明在通入 O_2 后 NO_2^- 逐渐被氧化为 NO_3^- ,但在NO+ O_2 共吸附10 min后NBOC样品表面 NO_2^- 的含量仍多于 NO_3^- .

(iii) 光催化氧化NO的反应过程分析. 图10(a)为BOC样品开灯光催化反应过程的原位红外图谱. 813及841 cm^{-1} 处的峰均可标定为 NO_2^- . 由于BOC样品在吸附过程中未能检测到明显的吸收峰,说明BOC样品只有光照后才能够将NO氧化(方程式(5)),同时有极少量NO被直接氧化成 NO_3^- (方程式(6)). 1013, 983以及930 cm^{-1} 这3个吸收峰可以标定为单齿

NO_3^- ,为 NO_2^- 氧化的产物(方程式(7));单齿 NO_3^- 不够稳定,吸收能量之后部分会转变成稳定性好的1278 cm^{-1} 处的双齿 NO_3^- 以及更加稳定的1298 cm^{-1} 处的桥接 NO_3^- .

NBOC的原位红外测试图谱如图10(b)所示. 与BOC相比较,最大的不同即出现了位于2132 cm^{-1} 峰位处的中间产物,该峰可以标定为 NO^+ ,是NO失去1个电子的产物, NO^+ 作为中间产物,改变了光催化氧化NO的反应路径,使得样品的催化活性得到提升. 开灯后,在1058 cm^{-1} 处出现了1个吸收峰,该峰可被标定为NO,说明在开灯之后,NBOC样品表面进一步吸附了NO. 少量NO被氧化为位于1203 cm^{-1} 处的 NO_2 ,另外一部分NO在光照环境下失去1个电子转化为 NO^+ (反应式(8)),随后 NO^+ 在 $\cdot\text{OH}$ 的作用下被氧化为位于862, 841, 以及811 cm^{-1} 处的 NO_2^- (反应式(9)),这三处的峰强相较于吸附平衡时有急剧的升高,同时也有少量 NO^+ 被直接氧化成 NO_3^- (反应式(10)). 随后 NO_2^- 被 $\cdot\text{OH}$ 氧化成位于996 cm^{-1} 处的单齿 NO_3^- (反应

图9 NBOC样品表面的NO吸附过程

Figure 9 The NO adsorption process on NBOC sample

图10 BOC(a)和NBOC(b)样品在光照下光催化反应过程的原位红外图谱

Figure 10 The *in situ* FT-IR spectra of the photocatalytic oxidation of NO on the surface of BOC (a) and NBOC (b)

式(11)). 与BOC样品一样, 单齿NO₃⁻转化为更加稳定的位于1278 cm⁻¹处的双齿NO₃⁻以及1298 cm⁻¹处的桥接NO₃⁻(表1).

NBOC样品的光催化反应过程中生成了中间产物NO⁺, 使得光催化氧化NO的反应路径与BOC样品不同. 从ESR图谱强度来看, NBOC的信号强度比BOC更强, 说明在反应过程中能够产生更多的·O₂⁻及·OH, 使其光催化过程的氧化性更强. 中间产物NO⁺的存在改变了光催化氧化NO的反应路径, 增加了最终产物NO₃⁻的产量, 与活性测试结果相符. 从XPS结果可知, N掺杂使得(BiO)₂CO₃表面的O原子被N原子所取代, 从而改变了其各原子间的化学键, 产生了更多的氧缺陷. 此外, NBOC样品的红外图谱NO吸附峰也可以证明有更多NO中O原子插入到了(BiO)₂CO₃的氧空穴中. 氧空位为活化NO提供了更多的活性反应位点, 使得光催化反应速率提高.

3 结论

通过一步水热法制备了(BiO)₂CO₃和N掺杂(BiO)₂-CO₃分级微球光催化剂. 采用原位红外动态研究了样

表 1 BOC及NBOC样品的NO光催化氧化过程中观察到的峰位及标定基团

Table 1 Assignments of the IR bands observed during photocatalytic NO oxidation processes over BOC and NBOC under visible light irradiation

波长(cm ⁻¹)	标定基团	参考文献
2132	NO ⁺	[29]
1298	桥接NO ₃ ⁻	[30]
1278	双齿NO ₃ ⁻	[31]
1203	NO ₂	[30]
1058	NO	[32]
1217~1052	NO ₃ ⁻	[33]
1030~930	单齿NO ₃ ⁻	[34]
924~807	NO ₂ ⁻	[35]

品NO吸附和可见光催化净化NO的反应过程, 提出相应的反应机理. 研究表明, N掺杂使得(BiO)₂CO₃光催化氧化NO的反应机理发生改变. 相比于(BiO)₂-CO₃, N掺杂(BiO)₂CO₃在光催化反应过程中生成了中间产物NO⁺, 改变了光催化氧化NO的反应路径, 提高了反应速率与效率. N原子原位取代了(BiO)₂CO₃表面的O原子, 改变了其表面化学键结构, 使NBOC样品表面拥有更多的氧缺陷作为反应位点, 活化了NO的吸附与转化. 本研究将原位红外运用于光催化氧化NO的反应机理研究, 为今后深入研究光催化机理提供了新的认识.

参考文献

- Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 2001, 293: 269–271
- Zhang J L, Wu Y G, Xing M G, et al. Development of modified N-doped TiO₂ photocatalyst with metals, nonmetals and metal oxides. *Energy Environ Sci*, 2010, 3: 715–726
- Yu C B, Bai Y, Chen J C, et al. Pt/Bi₂WO₆ composite microflowers: High visible light photocatalytic performance and easy recycle. *Sep Purif Technol*, 2015, 154: 115–122
- Yu C L, Zhou W Q, Liu H, et al. Design and fabrication of microsphere photocatalysts for environmental purification and energy conversion. *Chem Eng J*, 2016, 287: 117–129
- Zhang L W, Xu T G, Zhao X, et al. Controllable synthesis of Bi₂MoO₆ and effect of morphology and variation in local structure on photocatalytic activities. *Appl Catal B Environ*, 2010, 98: 138–146
- Yu J Q, Kudo A. Effects of structural variation on the photocatalytic performance of hydrothermally synthesized BiVO₄. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 2163–2169
- Dunkle S S, Suslick K S. Photodegradation of BiNbO₄ powder during photocatalytic reactions. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 10341–10345
- Wang X C, Maeda K, Thomas A, et al. Metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nat Mater*, 2009, 8: 76–80
- Zhang X, Ai Z H, Jia F L, et al. Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX (X=Cl, Br, I) nanoplate microspheres. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 747–753
- Bian Z F, Huo Y N, Zhang Y, et al. Aerosol-spray assisted assembly of Bi₂Ti₂O₇ crystals in uniform porous microspheres with enhanced photocatalytic activity. *Appl Catal B Environ*, 2009, 91: 247–253

- 11 Zheng Y, Duan F, Chen M Q, et al. Synthetic $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ nanostructures: Novel photocatalyst with controlled special surface exposed. *J Mol Catal A Chem*, 2010, 317: 34–40
- 12 Taylor P, Sundek S, Lopata V J. Structure, spectra and stability of solid bismuth carbonates. *Can J Chem*, 1984, 62: 2863–2873
- 13 Chen R, Man H S, Yan J, et al. Fabrication of bismuth subcarbonate nanotube arrays from bismuth citrate. *Chem Commun*, 2006, (21): 2265–2267
- 14 Chen R, Cheng G, Man H S, et al. Bismuth subcarbonate nanoparticles fabricated by water-in-oil microemulsion-assisted hydrothermal process exhibit anti-helicobacter pylori properties. *Mater Res Bull*, 2010, 45: 654–658
- 15 Yu C L, Zhou W Q, Zhu L H, et al. Integrating plasmonic Au nanorods with dendritic like $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ heterostructures for superior visible-light-driven photocatalysis. *Appl Catal B Environ*, 2016, 184: 1–11
- 16 Cheng H F, Huang B B, Yang K S, et al. Facile template-free synthesis of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ hierarchical microflowers and their associated photocatalytic activity. *ChemPhysChem*, 2010, 11: 2167–2173
- 17 Yu C L, Cao F F, Li X, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of novel PbWO_4 microspheres with hierarchical nanostructures and enhanced photocatalytic performance in dye degradation. *Chem Eng J*, 2013, 219: 86–95
- 18 Yu C L, Yang K, Xie Y. Novel hollow Pt-ZnO nanocomposite microspheres with hierarchical structure and enhanced photocatalytic activity and stability. *Nanoscale*, 2013, 5: 2142–2151
- 19 Dong F, Li Q Y, Ho W K, et al. The mechanism of enhanced visible light photocatalysis with microstructurally optimized and graphene oxide coupled $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 1915–1923 [董帆, 李秋燕, 何詠基, 等. 微结构优化与 GO 耦合大幅提高 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 可见光催化性能的机制. 科学通报, 2015, 60: 1915–1923]
- 20 Li X W, Zhang H J, Wen L, et al. Band structure analysis and visible light photocatalysis enhancement mechanism of *in situ* K-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2016, 61: 2707–2716 [李欣蔚, 张会均, 文莉, 等. 原位 K 掺杂 C_3N_4 的能带结构解析及其可见光催化性能增强机制. 科学通报, 2016, 61: 2707–2716]
- 21 Dong F, Zhao Z W, Sun Y J, et al. An advanced semimetal-organic Bi spheres- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanohybrid with SPR-enhanced visible-light photocatalytic performance for NO purification. *Energy Environ Sci*, 2015, 49: 12432–12440
- 22 Cui W, Li H, Sun Y J, et al. *In situ* immobilization of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ on structured ceramic foam and visible light photocatalytic air purification (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 3221–3229 [崔雯, 李茜, 孙艳娟, 等. 石墨型 C_3N_4 在泡沫陶瓷表面的原位负载及可见光催化空气净化应用. 科学通报 2015, 60: 3221–3229]
- 23 Cao X F, Zhang L, Chen X T, et al. Persimmon-like $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ microstructures: hydrothermal preparation, photocatalytic properties and their conversion into Bi_2S_3 . *Cryst Eng Comm*, 2011, 13: 1939–1945
- 24 Xiong T, Huang H, Sun Y, et al. *In-situ* synthesis of a C-doped $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ hierarchical self-assembly effectively promoting visible light photocatalysis. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 6118–6127
- 25 Dong F, Sun Y J, Fu M, et al. Novel *in situ* N-Doped $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ hierarchical microspheres self-assembled by nanosheets as efficient and durable visible light driven photocatalyst. *Langmuir*, 2012, 28: 766–773
- 26 Cong Y, Zhang J L, Chen F, et al. Preparation, photocatalytic activity, and mechanism of nano- TiO_2 co-doped with nitrogen and iron (III). *J Phys Chem C*, 2007, 111: 10618–10623
- 27 Yu J, Ma T, Liu S. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 aggregates by embedding carbon nanotubes as electron-transfer channel. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 3491–3501
- 28 Xiong T, Dong F, Wu Z B, et al. Enhanced extrinsic absorption promotes the visible light photocatalytic activity of wide band-gap $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ hierarchical structure. *RSC Adv*, 2014, 4: 56307–56312
- 29 Iwamoto M, Yahiro H, Mizuno N, et al. Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process. 1. Decomposition on excessively copper ion exchanged ZSM-5 zeolites. *J Phys Chem*, 1992, 96: 9360–9366
- 30 Hadjiivanov K, Knözinger H. Species formed after NO adsorption and NO + O_2 co-adsorption on TiO_2 : An FTIR spectroscopic study. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, 2: 2803–2806
- 31 Miyata H, Konishi S, Ohno T, et al. Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process. *Chem Soc Faraday Trans*, 1995, 91: 1557
- 32 Pozdnyakov D, Filimonov V, Katal K. Infrared spectroscopic study of the chemisorption of nitric oxide and nitrogen dioxide on metal oxides. *Kinet Katal*, 1973, 14: 760
- 33 Iwamoto M, Yahiro H, Mizuno N, et al. Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process. *J Phys Chem*, 1992, 96: 9360–9366
- 34 Hardwick J L, Brand J C D. Anharmonic potential constants and the large amplitude bending vibration in nitrogen dioxide. *Can J Phys*, 1976, 54: 80–91
- 35 Zhou Y, Zhao Z, Wang F, et al. Facile synthesis of surface N-doped $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$: Origin of visible light photocatalytic activity and *in situ* DRIFTS studies. *J Hazard Mater*, 2016, 307: 163–172

Summary for “(BiO)₂CO₃ 和 N 掺杂(BiO)₂CO₃ 分级微球可见光催化氧化 NO 机理的原位红外光谱”

***In situ* FT-IR investigation on visible light photocatalytic NO oxidation mechanism with (BiO)₂CO₃ and N-doped (BiO)₂CO₃ hierarchical microspheres**

DONG XingAn¹, HE WenJie¹, WANG Hong¹, SUN YanJuan¹, DONG Fan^{1*} & WU ZhongBiao²

¹ Chongqing Key Laboratory of Catalysis and New Functional Materials, College of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China;

² Key Laboratory of Polluted Environment Remediation and Ecological Health of Ministry of Education, Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

* Corresponding author, E-mail: dfctbu@126.com

With the rapid development of industry, air pollution has become a focused issue worldwide. As one of the major air pollutants, nitric oxide (NO) would lead to serious atmospheric problems such as acid rain, haze, and photochemical smog. Photocatalysis, as a green and effective technology, has become one of the most promising technologies for solving air pollution problems. As one of the typical photocatalyst, (BiO)₂CO₃ consists of alternating layers of [Bi₂O₂]²⁺ and CO₃²⁻ groups and has good optical absorption property, emerging as an attractive photocatalyst. In this work, (BiO)₂CO₃ and *in situ* N-doped (BiO)₂CO₃ hierarchical microspheres were fabricated by a one-pot hydrothermal method and applied to photocatalytic NO removal. The as-prepared samples were characterized by XRD, SEM, TEM, XPS, UV-vis DRS, PL and ESR. The photocatalytic NO oxidation process was monitored by *in situ* DRIFTS. The results indicated that the addition of urea has significant impact on (BiO)₂CO₃. The changed exposed facet influenced the morphological structure, band gap has narrowed and electronic-hole recombination rate of the as-prepared N doped (BiO)₂CO₃ has decreased. There are a lot of reports on photocatalytic NO oxidation, and the photocatalytic reaction mechanism for NO purification has been proposed for some photocatalysts with ·O₂⁻ and ·OH radicals as the main reactive species and nitrates as the final products. However, little is known about the reaction intermediates during photocatalysis. To reveal the reaction mechanism of photocatalytic NO oxidation, *in situ* DRIFTS investigation was applied to probe the reaction process. The photocatalytic NO oxidation mechanism was revealed based on the *in situ* DRIFTS and ESR results. With N doping, the reaction process and the free radicals which participated during the photocatalytic reaction process become different from the pure (BiO)₂CO₃ sample. For BOC, ·O₂⁻ is main active radical, but for NBOC, the active radical changed to ·OH. A new intermediate of NO⁺ was discovered during photocatalysis, which increased the efficiency of the reaction. Because of the N doping, the electronic structure of (BiO)₂CO₃ has been broken, which leads to the formation of more oxygen vacancy. The present work could provide new perspectives for advancing the photocatalysis efficiency, offer a new insight into the photocatalytic NO oxidation process and promote large-scale environmental applications of high-performance photocatalysts.

N doping, (BiO)₂CO₃, photocatalysis, *in situ* FT-IR, reaction mechanism

doi: 10.1360/N972017-00163