

## N-Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CdSe 量子点光催化氧化 NO 及原位红外光谱研究

刘 旻<sup>1</sup>, 于 珊<sup>1</sup>, 郑凯文<sup>1</sup>, 陈维维<sup>1</sup>, 董兴安<sup>2</sup>, 董 帆<sup>2</sup>, 周 莹<sup>1</sup>

(1. 西南石油大学 材料科学与工程学院, 新能源材料及技术研究中心, 成都 610500; 2. 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)

**摘 要:** 本实验成功制备了氮掺杂碳酸氧铋(N-Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, N-BOC)/硒化镉量子点(CdSe QDs)复合光催化剂, 并将其运用于光催化降解室内空气污染物一氧化氮(NO)。X射线衍射、透射电子显微镜和光电子能谱测试结果表明 N-BOC 光催化剂在保持原有纳米片结构和形貌的基础上成功负载了 CdSe QDs。光催化氧化 NO 实验结果显示 CdSe QDs 的引入可显著提高 N-BOC 的 NO 去除率, 并且二次毒副产物 NO<sub>2</sub> 生成率大幅度降低至 1%, 表明复合光催化剂具有极强的毒副产物抑制特性。固体紫外漫反射吸收光谱和发光光谱测试表明 CdSe QDs 拓宽并提升了 N-BOC 的光响应范围和能力, 并有效抑制了光生电子-空穴的复合效率。通过原位漫反射傅里叶变换红外光谱技术(DRIFTS)分析, 发现在 N-BOC/CdSe QDs 光催化氧化 NO 反应过程中没有 NO<sub>2</sub> 信号产生, 仅观测到 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 相关信号。机理分析表明超氧自由基(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)和光生空穴(h<sup>+</sup>)是体系中可能存在的活性物种, 实现了对 NO 到 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的彻底氧化。

**关 键 词:** 碳酸氧铋; 硒化镉量子点; 光催化; 一氧化氮; 原位漫反射傅里叶变换红外光谱

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## NO Photo-oxidation and *In-situ* DRIFTS Studies on N-doped Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CdSe Quantum Dot Composite

LIU Yang<sup>1</sup>, YU Shan<sup>1</sup>, ZHENG Kai-Wen<sup>1</sup>, CHEN Wei-Wei<sup>1</sup>, DONG Xing-An<sup>2</sup>, DONG Fan<sup>2</sup>, ZHOU Ying<sup>1</sup>

(1. The Center of New Energy Materials and Technology, School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. Chongqing Key Laboratory Catalysis and New Environmental Materials, College of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

**Abstract:** Photocatalyst of N-doped Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (N-BOC)/CdSe quantum dots (QDs) composite was successfully prepared for degradation of nitric oxide (NO), an indoor air pollutant. The results of X-ray diffraction, transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy showed that after combination with CdSe QDs structure and morphology of N-BOC remained the same as before combination. Photocatalytic degradation of NO showed that introduction of CdSe QDs significantly enhanced the removal ratio of NO. Moreover, the generating ratio of toxic byproduct NO<sub>2</sub> decreased to 1%, which indicated efficient inhibition for the toxic byproduct generation. From UV-Vis absorption spectroscopy and photoluminescence spectroscopy, the CdSe QDs showed promotion on light absorption, and inhibition of charged recombination of photo-induced carriers. More importantly, only signals of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> were captured in *in situ* DRIFTS measurements, whilst the signals from NO<sub>2</sub> could be barely detected during photocatalytic process. Superoxide radicals (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) and holes (h<sup>+</sup>) are considered to be possible active species in the

收稿日期: 2018-07-02; 收到修改稿日期: 2018-10-08

基金项目: 四川省杰出青年科技基金(2014JQ0017); 四川省青年科技创新研究团队(2016TD0011)

Sichuan Youth Science and Technology Foundation (2014JQ0017); Innovative Research Team of Sichuan Province (2016TD0011)

作者简介: 刘 旻(1992-), 男, 博士研究生. E-mail: 18251856797@163.com

通讯作者: 于 珊, 讲师. E-mail: yushan@mail.ipc.ac.cn; 周 莹, 教授. E-mail: yzhou@swpu.edu.cn

reaction, which dominate the oxidation process from NO to  $\text{NO}_3^-$ .

**Key words:** bismuth subcarbonate; cadmium selenide quantum dots; photocatalysis; nitric oxide; *in situ* DRIFTS

氮氧化物( $\text{NO}_x$ )主要来源于汽车尾气和煤炭燃烧,是一种典型的大气污染物。近年来,降解去除  $\text{NO}_x$  成为环境净化领域的研究热点。但传统处理技术,例如物理吸附、工业热催化和生物降解等不仅能耗高,代价大而且降解效率较低<sup>[1]</sup>。光催化技术以其安全高效的特点,而被广泛应用到气体净化领域。在众多金属氧化物中,钙钛矿型氧化物和非金属化合物具有一定 NO 去除效果<sup>[2-7]</sup>。但绝大多数光催化剂在氧化 NO 的同时会大量生成毒性更强的中间产物二氧化氮( $\text{NO}_2$ ),造成严重的二次污染,因而开发一种可抑制中间毒副产物的光催化剂成为新的挑战。

碳酸氧铋( $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ )作为一种典型 n 型半导体光催化剂,因具有稳定的理化性质和绿色环保等特点而备受关注<sup>[8-10]</sup>。然而  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  自身可见光响应性差,光生电子迁移率低等缺点严重降低了其光催化活性。为此,国内外学者采用形貌调控、掺杂等手段对  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  进行改性以期提升材料的光催化活性。例如,Chen<sup>[11]</sup>和 Cheng<sup>[12]</sup>等课题组利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为模板剂制备了多层花状  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ,提升了光的利用率。本课题组利用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)制备了表面 N 掺杂的  $\text{N-Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (N-BOC)纳米片,拓宽了材料的光响应范围并提升了其吸光性能<sup>[13]</sup>。然而 N-BOC 的光催化净化 NO 的效率仍然偏低,并且  $\text{NO}_2$  生成率高的问题也没有得到解决,因此需要对  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  进一步优化与改性。

硒化镉量子点(CdSe QDs)是一种典型的 II-VI 族半导体纳米晶,其较强的吸光特性和丰富的表面性质均可用于提升材料的光响应能力和电荷分离效率,在光催化制氢领域已有不少应用<sup>[14-16]</sup>。然而 CdSe QDs 在光催化氧化 NO 领域的应用却鲜有报道。

在前期 N-BOC 工作的基础上,本工作成功制备了 N-BOC/CdSe QDs 复合材料,并研究了材料可见光催化氧化 NO 活性及毒副产物  $\text{NO}_2$  的抑制情况。此外,本工作还利用原位漫反射傅里叶变换红外光谱技术(DRIFTS)对光催化氧化 NO 反应过程进行实时监测,并明确了最终产物以及该反应的机理和具体路径。

## 1 实验方法

### 1.1 N-BOC 和 CdSe QDs 的制备

实验药品纯度均为分析纯并且在使用过程中未

再进一步纯化。

**N-BOC 的制备** 利用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)制备片状 N-BOC,具体步骤如下:将 4.85 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶于 10 mL 的 1 mol/L  $\text{HNO}_3$  中,记为溶液 A。将 1 g CTAB 和 8.45 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  在 30 °C 下溶解于 90 mL 去离子水中,记为溶液 B。将溶液 A 逐滴加入到溶液 B 中,并搅拌反应 30 min,然后加入异丙醇抽滤,并用去离子水和乙醇清洗,60 °C 干燥收集备用。

**CdSe QDs 的制备** 以巯基丙酸(MPA)为配体制备 CdSe QDs,具体步骤如下:将 40 mg Se 粉,94.5 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  和 100 mL 去离子水加入到圆底烧瓶中,利用 Ar 排气并在 130 °C 下油浴加热反应 3.5 h 得到  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  溶液。再将 46 mg  $\text{CdCl}_2$  和 26  $\mu\text{L}$  巯基丙酸(MPA)溶于 190 mL 的去离子水中,调节该溶液 pH 到 11,再加入 10 mL  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  在 130 °C 下反应 3.5 h,冷却得到黄绿色量子点溶液。

**N-BOC/CdSe QDs 复合材料的制备** 采用搅拌法制备 N-BOC/CdSe QDs,具体步骤如下:称量 200 mg 的 N-BOC 分散于 60 mL 去离子水中,按照质量比 0.5%、1%和 2%分别加入 1、2 和 4 mg 的 CdSe QDs,室温下磁力搅拌 5 h,离心干燥并收集样品,分别命名为 N-BOC/CdSe QDs (0.5%, 1%, 2%)。

### 1.2 材料表征及分析方法

采用荷兰帕纳科公司生产的  $\chi'$ Pert 型 X 射线衍射仪表征样品的物相组成,靶材为铜靶,加速电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,角度扫描范围 10°~70°,扫描步长 0.05(°)/s。采用 200 kV 的 FEI Tecnai G2 20 型透射电子显微镜对产物形貌、微观尺寸、晶体结构和晶体取向进行分析。采用岛津公司生产的 UV-2600 紫外可见分光光度计测试样品的 UV-Vis 吸收光谱。采用 Nicolet-6700 型傅里叶变换红外光谱仪测试样品的红外光谱。采用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱分析仪测试样品的元素结合能和化学环境。

### 1.3 可见光催化氧化 NO 实验

采用图 1 所示的装置对材料进行光催化氧化 NO 测试。首先将测试样品(200 mg)放入光反应器中,检测气密性。连接氮氧化物检测器(美国赛默飞公司 42i-TL 型,载气为空气)并通入 NO 气体,待 NO 在材料表面达到吸附-脱附平衡后打开金卤灯光源进行测试,尾气通过碱性废液缸进行收集处理。实验

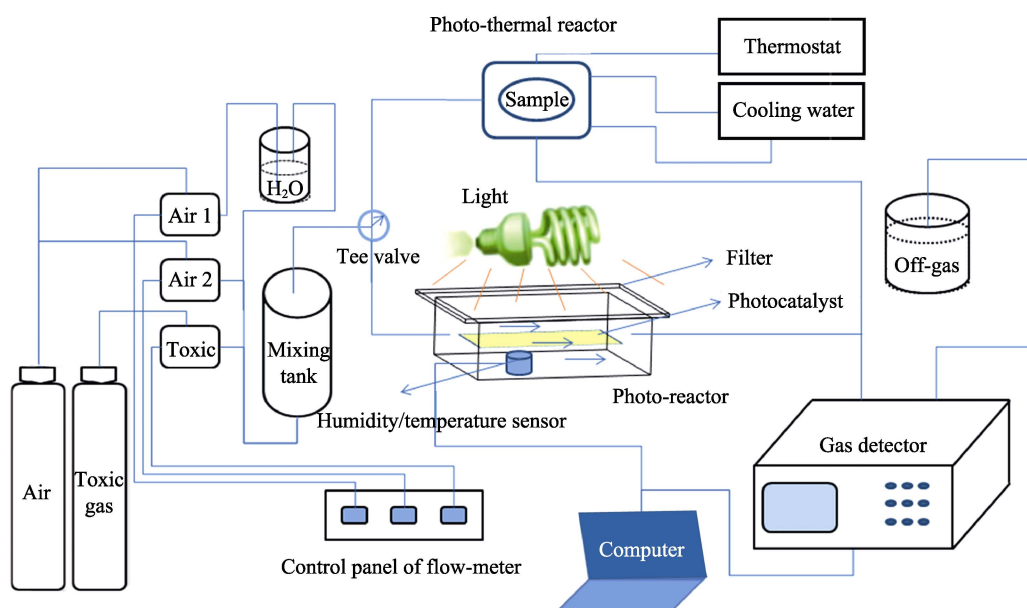


图1 光降解 NO 装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of photo-oxidation NO reaction equipment

数据采集模式为检测器自动取点采集, 每 1 min 收集 1 个数据点并对其进行定量分析。

#### 1.4 可见光催化氧化 NO 原位红外表征

原位红外光谱设备由傅里叶红外光谱仪 (TENSOR II)、漫反射检测器(Harrick)、氙灯光源 (MVL-210 Japan)和高温反应腔体组成。气体为高纯氮气、高纯氧气和浓度为 100 ppm (134 mg/m<sup>3</sup>)的一氧化氮气体。反应气体为 O<sub>2</sub>+NO, 气体总流速为 100 mL/min, 污染物浓度为 50 ppm (67 mg/m<sup>3</sup>)。

原位红外光谱具体测试步骤如下: 首先, 110 °C 下对样品进行 20 min 的氮气吹扫处理除去吸附于样品表面的 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 等。随后, 在暗场下通入混合反应气体进行吸附反应, 待吸附达到平衡后开灯进行光催化反应。关灯结束光催化反应后, 继续通入混合气体以研究反应生成物在样品表面的脱附性能。所有过程持续时间均为 20 min 并且每隔 2 min 记录一次原位红外实验数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 可见光催化氧化 NO 性能研究

采用图 1 所示装置进行可见光催化氧化 NO 测试, 通过 NO 去除率和 NO<sub>2</sub> 的生成率评价样品的催化活性<sup>[17]</sup>。图 2 分别展示了 N-BOC 和 N-BOC/CdSe QDs 的 NO 去除率, NO<sub>2</sub> 生成率以及 NO 循环测试结果。光照反应前, 预先通入 30 min 反应气体对样品进行吹扫处理, 使腔体 NO 浓度保持在 600 ppm (0.8 mg/m<sup>3</sup>)左右, 样品达到吸附-脱附平衡<sup>[18]</sup>。

如图 2(a)所示, 开光之后, 所有样品均迅速发生光催化反应且 5 min 内达到了最大去除率。相比未负载量子点的 N-BOC, 复合材料的光催化活性均有显著提升, 其中 N-BOC/CdSe QDs (1%)样品具有最高光催化活性, NO 去除率为 35%。然而, 样品活性随着量子点负载量的提升反而下降, 这是由于过量的 CdSe QDs 覆盖了催化剂的反应活性位点, 阻碍反应继续进行, 从而降低光催化活性<sup>[19-21]</sup>。

另一方面, NO<sub>2</sub> 作为光催化氧化 NO 的中间产物, 其毒性及环境危害性更大, 故其生成率被视为衡量材料光催化活性的重要标准之一<sup>[17]</sup>。如图 2(b)所示, 负载 CdSe QDs 之后材料的 NO<sub>2</sub> 生成率显著降低且均未超过 1%, 说明复合光催化剂可以很好地抑制毒副产物生成。这是因为量子点的引入促进了电子转移, 从而使其更多地参与到催化反应中, 提高了活性氧自由基浓度, 最终将 NO 深度氧化为 NO<sub>3</sub><sup>[18]</sup>。实验又选择 N-BOC/CdSe QDs (1%)样品进行循环测试, 结果如图 2(c)和(d)所示。由图可见, 全光谱下该样品循环稳定性十分优异, 然而在可见光下第二次循环时其光催化活性显著降低, 这是因为生成的氧化产物(NO<sub>3</sub>)等吸附在催化剂表面, 覆盖了反应活性位点, 这将在后面的原位红外测试中得到证实。用去离子水清洗催化剂表面吸附产物后, 体系的光催化活性即可恢复到之前的水平。

### 2.2 X 射线衍射图谱(XRD)

通过 X 射线粉末衍射对所制备样品的物相组成进行分析, 结果如图 3 所示。N-BOC 和 N-BOC/CdSe QDs(1%)的衍射峰与碳酸氧铋的标准卡片(JCPDS

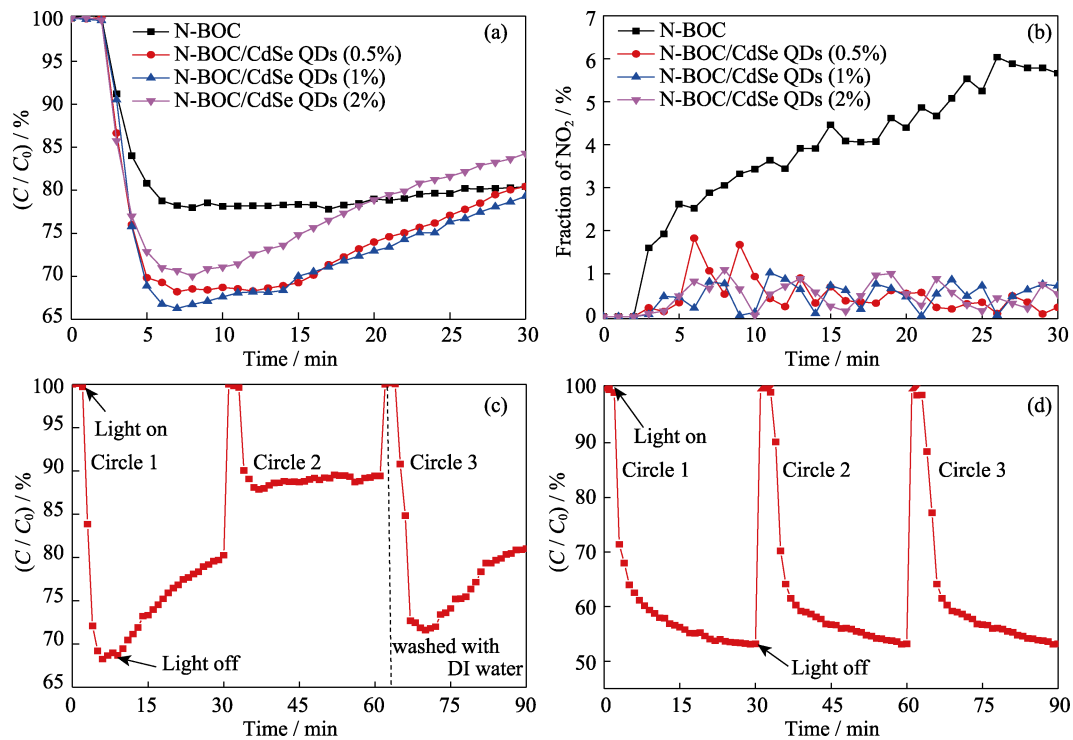


图 2 可见光下 N-BOC 和 N-BOC/CdSe QDs 的 NO 降解率(a), NO<sub>2</sub> 生成率(b), N-BOC/CdSe QDs (1%)样品的可见光(c)和全光谱下(d)NO 循环降解图

Fig. 2 Photocatalytic removal ratio of NO (a) and generation of NO<sub>2</sub> (b) in the presence of N-BOC and N-BOC/CdSe QDs under visible light irradiation ( $\lambda > 420$  nm), and photocatalytic recycling tests on N-BOC/CdSe QDs (1%) under visible light (c) and UV-Visible light (d) irradiation

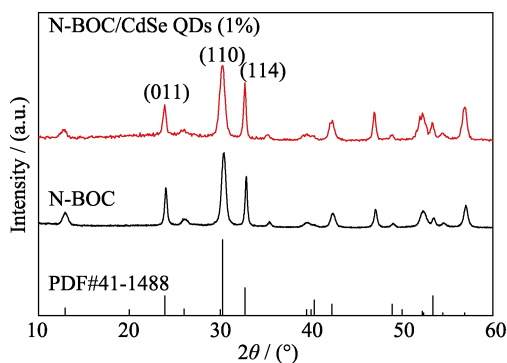


图 3 N-BOC 和 N-BOC/CdSe QDs(1%)的 XRD 图谱及其相应的 N-BOC 标准 PDF 卡片

Fig. 3 XRD patterns of N-BOC and N-BOC/CdSe QDs(1%) and their corresponding standard PDF card

41-1488)完全对应,  $2\theta = 12.9^\circ, 23.9^\circ, 30.3^\circ, 32.7^\circ, 42.3^\circ, 53.4^\circ$ 和  $56.9^\circ$ 处的特征峰分别对应(002), (011), (013), (110), (114), (020)和(123)晶面。负载 CdSe QDs 后, N-BOC 的 X 射线衍射峰位及峰强均未发生变化, 说明 CdSe QDs 未破坏 N-BOC 的晶体结构, 而 XRD 谱图中未出现 CdSe QDs 的衍射峰, 是由于量子点负载在材料表面以及负载比例较低(1%)。

### 2.3 形貌分析

对 N-BOC/CdSe QDs(1%)进行了 TEM 和 HRTEM 观察, 结果如图 4 所示。从 TEM 照片中可

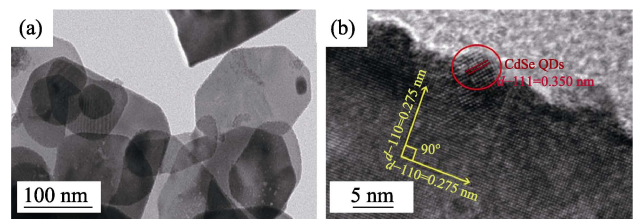


图 4 N-BOC/CdSe QDs(1%)的(a) TEM 和(b) HRTEM 照片  
Fig. 4 (a)TEM and (b)HRTEM images of N-BOC/CdSe QDs(1%)

以看出 N-BOC/CdSe QDs 呈现出均匀的 2D 片状形貌, 这与本课题组之前报道的工作相符合<sup>[18]</sup>。从 HRTEM 照片中可以清楚地看到互成  $90^\circ$  角的晶格条纹, 其晶面间距为  $0.275$  nm 对应 N-BOC 的(110)晶面, 进一步说明 CdSe QDs 的引入并未对 N-BOC 的形貌以及结构造成影响。从图 4(b)中可以清楚看到 CdSe QDs 的晶格条纹, 其晶面间距为  $0.35$  nm, 表明成功将 CdSe QDs 负载到 N-BOC 上。

### 2.4 元素化学环境与吸光性能研究

采用 X 射线光电子能谱表征 N-BOC/CdSe QDs 复合物中各元素的化学环境以及 CdSe QDs 和 N-BOC 之间可能存在的相互作用。图 5 为复合物 Bi 4f, O 1s 和 C 1s 的精细谱图, 对于纯 N-BOC, 元素结合能在  $159.1$  和  $164.4$  eV 处的峰分别为 Bi 4f<sub>5/2</sub> 和 Bi 4f<sub>7/2</sub> 的特征峰, 负载量子点后结合能分别增大了  $0.2$

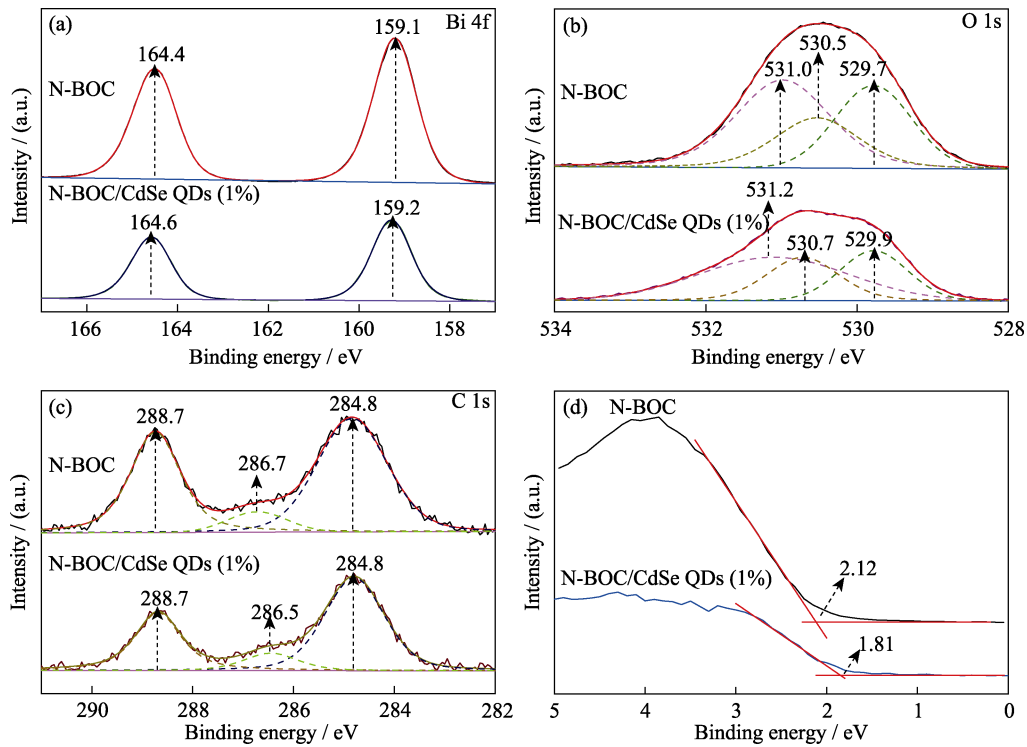


图 5 N-BOC 和 N-BOC/CdSe QDs(1%)的 XPS 的 Bi 4f (a), O 1s (b), C 1s (c)的精细谱和价带谱(d)  
 Fig. 5 High-resolution XPS spectra of Bi 4f (a), O 1s (b), C 1s (c), and valence band (d) of N-BOC and N-BOC/CdSe QDs (1%) sample

和 0.1 eV。图 5(b)是 O 1s 的精细谱, 结合能位于 531.0 eV 处的峰归属于 N-Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中的 Bi-O 键, 而位于 530.5 和 529.7 eV 结合能处的峰则来源于 N-BOC 表面的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>和 C-O 等基团<sup>[19]</sup>。负载量子点后, 氧元素的结合能增大了 0.2 eV。图 5(c)为 C 1s 的精细谱图, 结合能位于 284.8 eV 处的峰为外源性 C 峰, 可以认为是污染 C 造成的。而 288.7 eV 处的峰则源于 N-Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup><sup>[20-22]</sup>。结合上述分析可知, 量子点的引入并未对 N-BOC 光催化剂的结构和形貌造成显著影响, 仅在表面存在一定的相互作用。

为进一步了解 N-BOC/CdSe QDs 复合物光催化活性增强的原因, 分别测试了 CdSe QDs 和复合物的紫外吸收光谱, 如图 6 所示。首先, 通过吸收光谱确定 CdSe QDs 材料的吸收峰位置为 454 nm, 并根据公式(1)算出其带隙为 2.73 eV, 这与前期发表的工作一致<sup>[23]</sup>。对于 CdSe QDs 而言, 其电子的有效质量 ( $m_e=0.13 m_0$ )明显小于空穴的有效质量( $m_h=1.14 m_0$ ), 量子限域效应集中体现在导带向负方向的偏移上<sup>[24]</sup>。因此, 我们认为 CdSe QDs 的价带位置相对于体相材料不发生移动(1.1 V vs NHE), 结合带隙算出其相应的导带位置为-1.6 V(vs NHE)<sup>[25]</sup>。其次, 由图 6 看出, 纯 N-BOC 的吸收边位于 365 nm 处, 为其本征带边吸收。另外, 在实验过程中发现, 随着 CdSe QDs

负载量的增加, 复合物的颜色由白色逐渐变为深绿色表明其吸光性能有一定的增强, 当负载比例达到 2%时, 在可见光区 454 nm 处出现了典型的 CdSe QDs 特征吸收峰。值得注意的是, 虽然 CdSe QDs 提升了 N-BOC 在可见光范围内的吸光性能, 但是并未对其能带结构造成影响, 通过公式(1)计算得到复合物禁带宽度为 3.4 eV<sup>[26]</sup>。

$$ahv = A (hv - E_g)^n \quad (1)$$

公式中,  $a$  为吸收系数,  $hv$  为光能量,  $A$  为常数,  $E_g$  为禁带宽度, 间接带隙半导体  $n$  取 2, 直接带隙半导体  $n$  取 1/2。

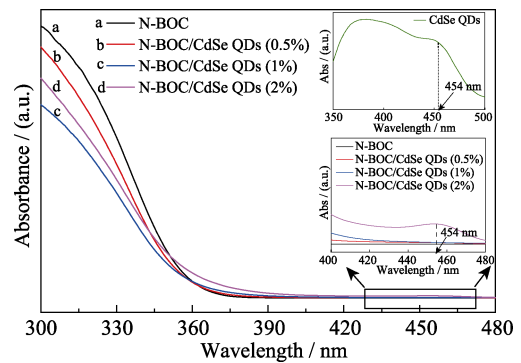


图 6 N-BOC 和 N-BOC/CdSe QDs 的紫外-可见漫反射光谱图  
 Fig. 6 UV-Vis DRS of N-BOC and N-BOC/CdSe QDs  
 Insets are the absorption spectrum of CdSe QDs dispersed in water (up) and enlarged spectra of N-BOC/CdSe QDs composite (down)



对 N-BOC 和 N-BOC/CdSe QDs(1%)样品进行了发光光谱测试以表征其电子-空穴分离效率,结果如图 7 所示。从图中看出,二者的谱图形状几乎一致且均在 350~500 nm 范围内有较宽泛的吸收峰。此外,相比 N-BOC,复合物的荧光强度明显降低,这说明仅有少量的电子参与到辐射复合的过程中,意味着 N-BOC 电子-空穴的分离效率得到了提升。此外,由紫外光谱和 X 射线光电子价带谱可知 N-BOC/CdSe QDs 的禁带宽度以及价带位置分别为 3.40 和 1.81 eV,从而得到导带位置为-1.59 eV。根据相关文献,相应的反应活性物种的氧化还原电位如表 1 所示,结合 N-BOC/CdSe QDs 的导价带位置,分析得知复合物光催化剂在热力学上满足反应所需条件,可生成超氧自由基或者直接将 NO 氧化<sup>[27-29]</sup>。

## 2.5 NO 氧化产物及反应机理研究

为探究光催化氧化 NO 的反应机理并实时监测催化剂表面的氧化产物,采用原位漫反射傅里叶变换红外光谱技术对其进行表征。图 8(a)为 N-BOC/CdSe QDs 在暗场下的吸附,位于 1180、1134 和 1092  $\text{cm}^{-1}$  波数处的特征峰对应 N-O 键的伸缩振动峰(各红外特征峰归属详见表 2),分别来源于  $\text{NO}^-$  以及表面吸附的 NO,表明催化剂表面确实吸附了污染物分子<sup>[15, 18, 30]</sup>。而其余逐渐增强的红外特征峰则是由生成的少量单齿亚硝酸根(949 和 978  $\text{cm}^{-1}$ ),单/双齿硝酸根(1024  $\text{cm}^{-1}$ )的伸缩振动引起的<sup>[31-35]</sup>。开光反应之后,位于 1134 和 1092  $\text{cm}^{-1}$  波数处的特征峰消失,同时在 1120 和

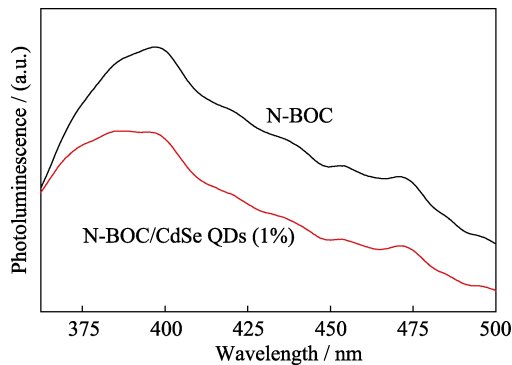


图 7 N-BOC 和 N-BOC/CdSe QDs 的荧光光谱图

Fig. 7 Photoluminescence spectra of N-BOC and N-BOC/CdSe QDs (1%)

Excitation wavelength: 280 nm

表 1 不同活性物种的氧化还原电位

Table 1 Redox potentials of different active species

Species	Redox potential (NHE)	
	Potential/eV	Ref.
$\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$	-0.28	[30]
$\text{NO}/\text{NO}_2$	0.94	[29]
$\text{NO}/\text{NO}_3^-$	1.03	[29]

1262  $\text{cm}^{-1}$  处分别出现了双齿亚硝酸根和单齿硝酸根的红外特征峰并且其强度随着时间延长而增强。其余红外特征峰则为单齿亚硝酸根(951  $\text{cm}^{-1}$ )、双齿

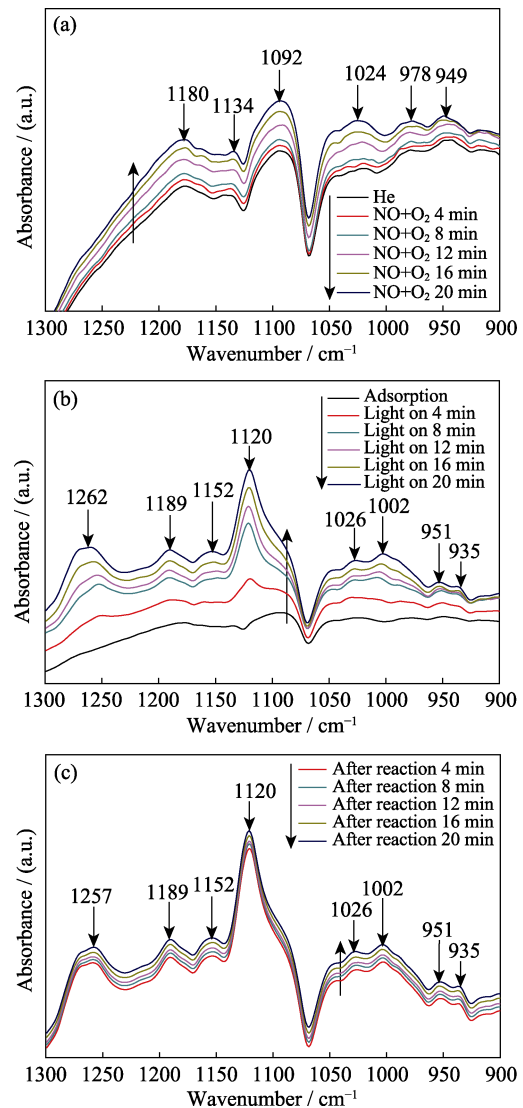


图 8 N-BOC/CdSe QDs (1%) 在暗场吸附(a), 光催化反应(b) 和脱附过程中的原位红外光谱图

Fig. 8 *In situ* DRIFTS of NO adsorption on N-BOC/CdSe QDs (1%) before (a), during (b) and after (c) visible light illumination

表 2 NO 吸附及光催化过程中关于红外峰的归属

Table 2 Assignments of the IR bands observed during NO adsorption and photocatalysis over N-BOC/CdSe QDs

Wavenumber/ $\text{cm}^{-1}$	Assignment	Ref.
935	Bidentate nitrite	[31]
949, 978	Monodentate nitrate	[32-35]
1002	Bridge nitrate	[32-35]
1024	Bidentate/monodentate nitrate	[8, 32-35]
1092, 1134	NO	[31]
1180	$\text{NO}^-$	[8,18]
1120	Bidentate nitrite	[18, 31]
1262	Monodentate nitrate	[18, 31]

硝酸根(935 cm<sup>-1</sup>)和桥位硝酸根(1002 cm<sup>-1</sup>)的伸缩振动峰<sup>[30]</sup>。具体而言, NO 分子首先吸附在催化剂表面, 受到光照后产生光生电子(e<sup>-</sup>)和空穴(h<sup>+</sup>)。一方面光生空穴可直接将 NO 氧化为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 另一方面电子与表面吸附氧结合生成超氧自由基(•O<sub>2</sub><sup>-</sup>), 进一步氧化 NO 和 NO<sup>-</sup>生成 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (式(2)~(5))。反应结束后, 在保持原有的条件下继续观察谱图变化, 发现位于 1120 和 1262 cm<sup>-1</sup> 等波数的红外特征峰并未消失, 表明 NO 的最终氧化产物为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 并且以单齿和双齿硝酸根配体的形式附着在催化剂表面, 覆盖了活性位点最终造成其光催化活性降低, 这与图2(c)光催化活性测试相吻合。详细的 NO 吸附、催化反应过程和最终产物形式如图 9 所示。

本实验中光催化氧化 NO 反应主要包含以下两步: 光生空穴直接氧化 NO 和超氧自由基氧化 NO。具体反应机理如图 10 所示, 净反应方程式如下<sup>[7]</sup>:

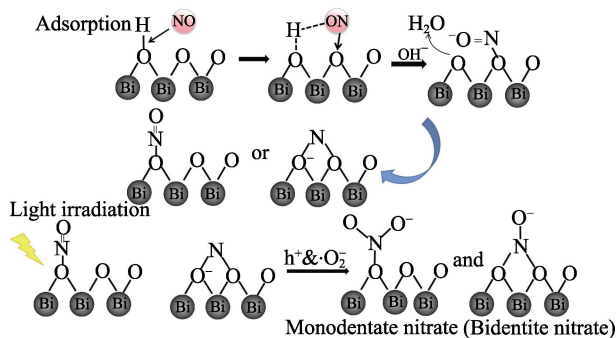
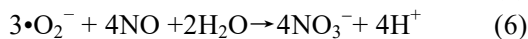
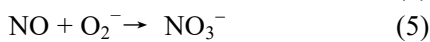
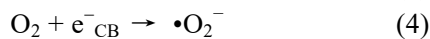
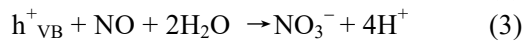
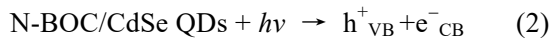


图 9 NO 吸附以及光催化氧化反应过程示意图

Fig. 9 Proposed processes of NO adsorption and photocatalytic NO oxidation

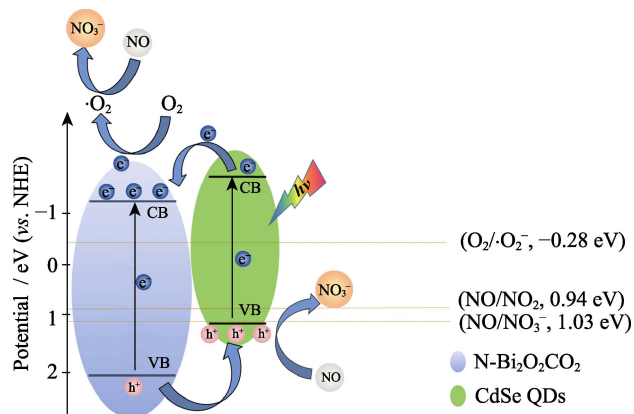


图 10 N-BOC/CdSe QDs 光催化氧化 NO 机理图

Fig. 10 Schematic representation of the mechanism for photodegrading NO by N-BOC/CdSe QDs

### 3 结论

实验成功制备了具有较高光催化活性的 N-BOC/CdSe QDs 复合材料, 并研究了该复合物的结构和表面形貌等。N-BOC/CdSe QDs 复合材料光催化降解 NO 的活性较 N-BOC 有明显提高, 且其毒副产物 NO<sub>2</sub> 的生成率不到 1%。通过原位红外光谱技术对 N-BOC/CdSe QDs 可见光催化氧化 NO 机理和产物进行了探索, 结果显示, 超氧自由基(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)和光生空穴(h<sup>+</sup>)共同实现了对 NO 的催化氧化, 同时也在原位红外光谱中未检测到 NO<sub>2</sub> 的特征信号, 表明 NO 被深度氧化为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 毒副产物 NO<sub>2</sub> 的生成得到了抑制。综上所述, 本研究结果可帮助人们更好地认识和理解光催化氧化 NO 的机理及过程。

### 参考文献:

- [1] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W Y, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 1995, **95**(1): 69–96.
- [2] ZHOU YING, LI WEI, ZHANG QIAN, *et al.* Non-noble metal plasmonic photocatalysis in semimetal bismuth films for photocatalytic NO oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, **19**(37): 25610–25616.
- [3] OLSSON L, PERSSON H, FRIDELL E, *et al.* A kinetic study of NO oxidation and NO<sub>x</sub> storage on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**(29): 6895–6906.
- [4] CAI SHI-YI, YU SHAN, WAN WEN-CHAO, *et al.* Self-template synthesis of ATiO<sub>3</sub> (A=Ba, Pb and Sr) perovskites for photocatalytic removal of NO. *RSC Advance*, 2017, **7**(44): 27397–27404.
- [5] OBRUBIA J A, PEREDA-AYO B, DE-LA-TORRE U, *et al.* Key factors in Sr-doped LaBO<sub>3</sub> (B=Co or Mn) perovskites for NO oxidation in efficient diesel exhaust purification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **213**(15): 198–210.
- [6] LUO JIAN-MING, DONG GUO-HUI, ZHU YUN-QING, *et al.* Switching of semiconducting behavior from n-type to p-type induced high photocatalytic NO removal activity in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **214**(5): 46–56.
- [7] WANG ZHEN-YU, HUANG YU, HO WEI-KEI, *et al.* Fabrication of Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions for efficiently photocatalytic NO in air removal: *in-situ* self-sacrificial synthesis characterizations and mechanistic study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **199**(15): 123–133.
- [8] ZHANG GUO-YING, SHEN XING-QI, YANG LI-MIN, *et al.* RGO/Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: one-step synthesis and photocatalytic property. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32**(11): 1202–1208.
- [9] WANG WEN-ZHONG, SHANG MENG, YIN WEN-ZONG, *et al.* Recent progress on the bismuth containing complex oxide photocatalysts. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **30**(10): 1009–1017.
- [10] LIU JIA-QIN, WU YU-CHENG. Recent advances in the high performance BiOX(X=Cl, Br, I) based photo-catalysts. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **27**(1): 11–18.
- [11] CHEN LANG, HUANG RUI, YIN SHUNG-FENG, *et al.* Flower-like Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: facile synthesis and their photocatalytic application in treatment of dye-containing wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **193-194**(15): 123–130.
- [12] MADHUSUDAN P, ZHANG JUN, CHENG BEI, *et al.* Photo-

- catalytic degradation of organic dyes with hierarchical  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  microstructures under visible-light. *CrysEngComm*, 2013, **15**(2): 231–240.
- [13] ZHOU YING, ZHAO ZI-YAN, WANG FANG, *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. *Journal of Hazardous Material*, 2016, **307**(15): 163–172.
- [14] HENSEL J, WANG GONG-MING, LI YAT, *et al.* Synergistic effect of CdSe quantum dot sensitization and nitrogen doping of  $\text{TiO}_2$  nanostructures for photoelectrochemical solar hydrogen generation. *Nano Letter*, 2010, **10**(2): 478–483.
- [15] JI YUN-FANG, GUO WEI, CHEN HUI-HUI, *et al.* Surface  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  redox shuttle enhancing photocatalytic  $\text{H}_2$  production in ultrathin  $\text{TiO}_2$  nanosheets/CdSe quantum dots. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**(48): 27053–27059.
- [16] CHEN YU-BIN, CHUANG CHI-HUNG, QIN ZHI-XIAO, *et al.* Electron-transfer dependent photocatalytic hydrogen generation over cross-linked CdSe/ $\text{TiO}_2$  type-II heterostructure. *Nanotechnology*, 2017, **28**(8): 84002.
- [17] ZHOU YING, ZHANG XIAO-JING, ZHANG QIAN, *et al.* Role of graphene on the band structure and interfacial interaction of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ /graphene composites with enhanced photocatalytic oxidation of NO. *Journal of Material Chemistry A*, 2014, **2**(39): 16623–16631.
- [18] LIU YANG, YU SHAN, ZHAO ZI-YAN, *et al.* N doped  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /graphene quantum dot composite photocatalyst: enhanced visible-light photocatalytic no oxidation and *in situ* drifts studies. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121**(22): 12168–12177.
- [19] PAN DENG-YU, JIAO JIN-KAI, LI ZHEN, *et al.* Efficient separation of electron-hole pairs in graphene quantum dots by  $\text{TiO}_2$  heterojunctions for dye degradation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, **3**(10): 2405–2413.
- [20] YU HUI-JUN, ZHAO YU-FEI, ZHOU CHAO, *et al.* Carbon quantum dots/ $\text{TiO}_2$  composites for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Journal of Material Chemistry A*, 2014, **2**(10): 3344–3351.
- [21] HUANG YU, AI ZHI-HUI, HO WEI-KEI, *et al.* Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of porous  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  microspheres and their visible-light-induced photocatalytic removal of NO. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(14): 6342–6349.
- [22] CEN WANG-LAI, XIONG TING, TANG CHI-YAO, *et al.* Effects of morphology and crystallinity on the photocatalytic activity of  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  nano/microstructures. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2014, **53**(39): 15002–15011.
- [23] YU SHAN, LI ZHI-JUN, FAN XIANG-BING, *et al.* Vectorial electron transfer for improved hydrogen evolution by mercaptopropionic acid-regulated CdSe quantum-dots- $\text{TiO}_2$ -Ni(OH) $_2$  assembly. *ChemSusChem*, 2015, **8**(4): 642–649.
- [24] NORRIS D J, BAWENDI M G. Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots. *Physical Review B*, 1996, **53**(24): 16338–16346.
- [25] NOZIK A J, MEMMING R. Physical chemistry of semiconductor-liquid interfaces. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, **100**(31): 13061–13078.
- [26] LIU WEN-JUN, CAI JING-YU, LI ZHAO-HUI, *et al.* Self-assembly of semiconductor nanoparticles/reduced graphene oxide (RGO) composite aerogels for enhanced photocatalytic performance and facile recycling in aqueous photocatalysis. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2015, **3**(2): 277–282.
- [27] SONG QIANG, LI LI, LUO HONG-XIANG, *et al.* Hierarchical nanoflower-ring structure  $\text{Bi}_2\text{O}_3/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  composite for photocatalytic degradation of Rhodamine B. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, **33**(7): 1161–1171.
- [28] ZHAO ZI-YAN, ZHOU YING, WANG FANG, *et al.* Polyaniline-decorated {001} facets of  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  nanosheets: *in situ* oxygen vacancy formation and enhanced visible light photocatalytic activity. *ACS Applied Material Interfaces*, 2015, **7**(1): 730–737.
- [29] BI JUN, WU YAN-BO, ZHAO HENG-YAN, *et al.* Preparation and photocatalytic properties of  $\text{La}_2\text{CoFeO}_6$  bamboo-like hollow nanofibers. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(10): 1031–1036.
- [30] YIN SHU, LIU BIN, ZHANG PEI-LIN, *et al.* Photocatalytic oxidation of  $\text{NO}_x$  under visible LED light irradiation over nitrogen-doped titania particles with iron or platinum loading. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(32): 12425–12431.
- [31] GE SU-XIANG, ZHANG LI-ZHI, *et al.* Efficient visible light driven photocatalytic removal of RhB and NO with low temperature synthesized  $\text{In}(\text{OH})_3\text{S}_3$  hollow nanocubes: a comparative study. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(7): 3027–3033.
- [32] WANG ZHEN-YU, GUAN WEI, SUN YAN-JUAN, *et al.* Water-assisted production of honeycomb-like g- $\text{C}_3\text{N}_4$  with ultralong carrier lifetime and outstanding photocatalytic activity. *Nanoscale*, 2015, **7**(6): 2471–247.
- [33] DONG XING-AN, ZHANG WEN-DONG, CUI WEN, *et al.* Pt quantum dots deposited on N-doped  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ : enhanced visible light photocatalytic NO removal and reaction pathway. *Catalysis Science & Technology*, 2017, **7**(6): 1324–1332.
- [34] MARTIROSYAN G G, AZIZYAN A. S, KURTIKYAN T S, *et al.* *In situ* FT-IR and UV-Vis spectroscopy of the low-temperature NO disproportionation mediated by solid state manganese(II) porphyrinates. *Inorganic Chemistry*, 2006, **45**(10): 4079–4087.
- [35] HADJIIVANOV K, AVREYSKA V, KLISSURSKI D, *et al.* Surface species formed after NO adsorption and  $\text{NO} + \text{O}_2$  coadsorption on  $\text{ZrO}_2$  and sulfated  $\text{ZrO}_2$ : an FT-IR spectroscopic study. *Langmuir*, 2002, **18**(5): 1619–1625.