

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{PPy}$ 界面氧空位构建及其可见光下 NO 氧化机理研究

伍凡¹, 赵梓俨¹, 黎邦鑫¹, 董帆², 周莹¹

(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: 半导体光催化技术具有低能耗和环境友好等优点, 在众多氮氧化物去除技术中具有较大的发展潜力。本研究在室温下成功制备了碳酸氧铋($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, BOC)/聚吡咯(PPy)光催化剂, 并在可见光下对一氧化氮(NO)进行光催化氧化去除。可见光催化 NO 氧化性能测试结果表明, BOC 复合 PPy 之后, 其 NO 去除率从 9.4% 提高到 20.4%, 毒副产物 NO_2 的生成率从 2% 降到接近零。这是因为在 BOC 和 PPy 界面氢键作用下, 在 BOC 和 PPy 界面形成了氧空位。光电流和交流阻抗测试表明氧空位的形成改善了 BOC 光子载流子分离和迁移过程, 从而提高其光催化活性。此外, BOC/PPy 光催化氧化 NO 机理分析表明, 氧空位促进 O_2 生成更多的 $\cdot\text{O}_2^-$, 进而与 $\cdot\text{OH}$ 共同作用, 提高 BOC 的 NO 氧化反应活性和安全性。

关键词: 碳酸氧铋; 聚吡咯; 光催化; 一氧化氮; 氧空位

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Interfacial Oxygen Vacancy of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{PPy}$ and Its Visible-light Photocatalytic NO Oxidation Mechanism

WU Fan¹, ZHAO Ziyang¹, LI Bangxin¹, DONG Fan², ZHOU Ying¹

(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: Photocatalysis technology possesses great potential in the field of oxidation of nitrogen oxides due to the low energy costs and little secondary pollution. Bismuth carbonate ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, BOC)/polypyrrole (PPy) was prepared at room temperature to remove NO under visible light irradiation. After being decorated with PPy, the NO removal efficiency of BOC is enhanced from 9.4% to 20.4% while the generation of NO_2 is reduced from 2% to approximately zero, which are attributed to the oxygen vacancy formed at the interface between BOC and PPy *via* interfacial hydrogen bonding. Photocurrent and electrochemical impedance spectra indicate that oxygen vacancies promote the separation and migration of photo-induced electrons and holes over BOC, hence improve its photocatalytic activity. Furthermore, the presence of oxygen vacancy promotes the formation of more $\cdot\text{O}_2^-$, and then improve the NO oxidation

收稿日期: 2019-06-10; 收到修改稿日期: 2019-10-02

基金项目: 国家自然科学基金石油化工联合基金(U1862111); 四川省国际科技合作与交流研发项目(2017HH0030); 四川省青年科技创新研究团队专项计划(2016TD0011); 四川省学术和技术带头人培养基金
National Natural Science Foundation Petrochemical Joint Fund (U1862111); Sichuan Provincial International Cooperation Project (2017HH0030); Innovative Research Team of Sichuan Province (2016TD0011); Sichuan Provincial Academic and Technical Leaders Training Funding

作者简介: 伍凡 ((1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: FanWuSWPU@163.com
WU Fan(1995-), male, Master candidate. E-mail: FanWuSWPU@163.com

通讯作者: 周莹, 教授. E-mail: yzhou@swpu.edu.cn
ZHOU Ying, professor. E-mail: yzhou@swpu.edu.cn

activity and safety of BOC together with $\cdot\text{OH}$.

Key words: bismuth carbonate; polypyrrole; photocatalysis; nitric oxide; oxygen vacancies

燃煤和汽车尾气中氮氧化物的排放,造成了酸雨、化学烟雾、温室效应等严重的环境问题。尽管热催化和选择性催化还原(SCR)等技术可以去除氮氧化物^[1-2],但这些技术对去除 ppb 级浓度的 NO 而言需要较高的成本。光催化技术以太阳光为直接驱动力,具有低能耗和无污染等特点,在解决环境污染和能源短缺等问题方面具有巨大的潜力。因此,通过光催化技术氧化 ppb 级浓度 NO 已得到广泛的研究^[3-6]。

碳酸氧铋($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, BOC)晶体结构是由带正电的 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层和带负电的碳酸根层交替重叠组成,层间由范德华力结合,因此在层间形成由 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 向负电层的内建电场,有利于光生电子和空穴在层间定向传输,从而有效分离光生载流子。因此,BOC 在光催化领域得到了广泛关注^[7-8]。但是对于 BOC 光催化剂而言,其禁带宽度较大(3.37 eV),在可见光下无光催化活性。

大量实验和理论计算证明,引入氧空位不仅可以改变材料的电子分布和电子传输过程^[9-12],而且可以拓宽材料的可见光区响应^[13]。如 TiO_2 表面形成氧空位以后,会导致形成未配对电子或者 Ti^{3+} 位点、改变电子或者空穴的传输过程,从而有利于提高其光催化性能^[14-16]。传统引入氧空位的方法包括:氢气热还原法^[17]、高能粒子轰击法^[18-19]和化学制备过程中原位生成等^[20-21],但这些方法往往需要消耗氢能、电能等,成本较高。(001)面 BOC 的 Bi-O 键键长约为 0.23 nm^[22],相比于锐钛矿中 Ti-O 键键长(0.195 nm)更长,因此, Bi-O 键对应的键能更小,更容易断裂。聚吡咯(PPy)作为一种常见的导电聚合物,广泛用于制备复合型光催化材料,如 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ^[23]、 TiO_2 ^[24]、 BiOCl ^[25-26]等光催化剂通过与 PPy 复合,其光催化性能均得到进一步提高,而活性提高的原因仍需进一步探究。

本工作在室温条件下通过 PPy 修饰 BOC 表面,并通过实验表征和光催化氧化 NO 活性评价,探究了界面氧空位对光催化活性的影响。

1 实验方法

1.1 材料合成方法

1.1.1 BOC 的合成

配制 1 mol/L HNO_3 溶液,取 10 mL 溶解 4.85 g

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 得到溶液 A。取 8.45 g Na_2CO_3 和 1 g CTAB 溶解于 90 mL 去离子水中得到溶液 B。待溶液 A 和 B 澄清后,在溶液 A 中逐滴滴加 B 溶液,30 °C 持续搅拌 30 min,然后依次用异丙醇和去离子水对白色悬浊液进行抽滤清洗,最后置于 60 °C 的烘箱内干燥 18 h 获得产物。

1.1.2 聚吡咯(PPy)的合成

1 mL 吡咯滴加到 100 mL 乙醇溶液中,温度保持在 0 °C (± 0.2 °C),搅拌 20 min 后逐滴滴加 20 mL 的 160 g/L 过硫酸铵(APS)溶液,持续搅拌 24 h。并依次用丙酮、乙醇和去离子水抽滤清洗 5 次,最后在 60 °C 干燥 24 h,并研磨回收。

1.1.3 BOC/PPy 的合成

取 200 mg 制备的 BOC 加入到体积分别为 20、30、40、50 和 60 mL 的 50 mg/L 的 PPy/四氢呋喃(THF)悬浊液中,超声分散 20 min 后搅拌 24 h。离心回收样品,在 60 °C 下干燥 18 h。加入 20 mL PPy/THF 溶液时,PPy (1 mg)与 BOC (200 mg)的质量比为 0.5%,将该样品命名为 BOC/PPy(0.5%)。将不同 PPy 含量的样品依据质量比分别命名为 BOC/PPy(0.75%)、BOC/PPy(1%)、BOC/PPy(1.25%)、BOC/PPy(1.5%)。

1.2 光催化氧化 NO 活性测试

光催化氧化 NO 是在文献[27]报道的反应装置中进行。将 200 mg 测试样品放入光反应器中,密封后连接氮氧化物检测器,并通入 NO 气体。待 NO 在材料表面达到吸脱附平衡后打开氙灯光源进行光催化性能测试。

1.3 材料表征及分析方法

采用 χ' 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。采用 JEOL JSM-7800F 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品形貌。采用 200 kV 的 FEI Tecnai G2 20 型透射电子显微镜(TEM)对产物形貌、微观尺寸进行分析。采用 Thermo ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱分析仪(XPS)测试样品的元素结合能和化学环境。采用 UV-2600 紫外-可见分光光度计(UV-Vis)测试样品的吸光性能。采用 Nicolet-6700 型傅里叶变换红外光谱仪(DRIFTS)测试样品的红外光谱。采用传统的三电极体系,利用电化学工作站(CHI660E)进行光电性能测试。采用 JESFA200 型电子自旋共振波谱仪(ESR)表征氧空位、 $\cdot\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ (捕获剂分别为 5,5-二甲基-1-吡哆啉-N-氧化物

(DMPO)/甲醇、DMPO/水)。采用 GSP-6 型湿度检测器测试光催化反应器内湿度值。紫外光电子能谱(UPS)利用 HeI (21.2 eV)作为单电子光源。

1.4 光催化 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)和高温反应腔体组成。气体为高纯氮气、高纯氧气和浓度为 1×10^{-4} 的 NO 气体。反应气体为 O_2 和 NO, 气体总流速为 100 mL/min, 污染物浓度为 5×10^{-5} 。

原位红外(DRIFTS)光谱具体测试步骤如下: 首先, 110 °C 下对样品进行 20 min 的氮气吹扫处理以除去吸附于样品表面的 H_2O 和 CO_2 等; 然后, 在暗场下通入混合反应气体进行吸附反应, 吸附平衡后开灯进行光催化反应; 关灯结束光催化反应后, 继续通入混合气体研究反应生成物在样品表面的脱附情况。

2 结果与讨论

2.1 材料的结构表征

通过 X 射线粉末衍射仪对合成的样品进行物相分析, 如图 1 所示, BOC 所有的衍射峰均与四方相 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (PDF#41-1488) 匹配。BOC 与 PPy 复合后,

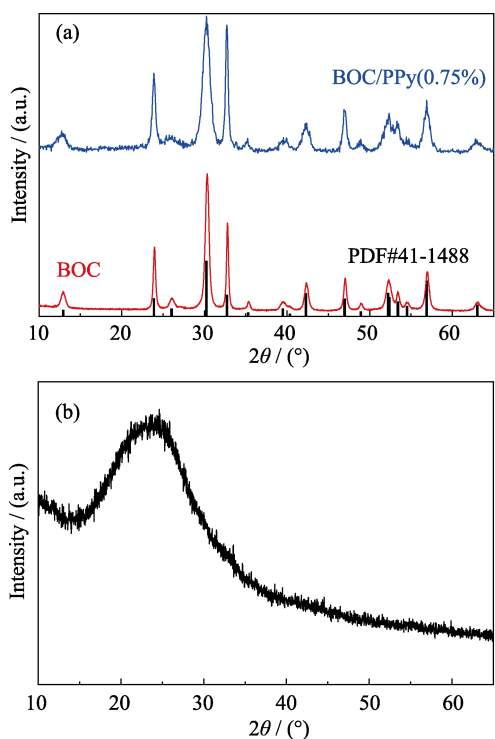


图1 BOC 和 BOC/PPy(0.75%) (a)和 PPy(b)的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of (a) BOC and BOC/PPy(0.75%), and XRD pattern of (b) PPy

衍射峰发生了明显的宽化, 说明复合后晶体结晶度下降, 这可能是因为 BOC 与 PPy 之间存在强相互作用。如图 1(b)所示, PPy 作为一种导电高分子材料, 结晶度较低, 并且在复合物中含量较低, 因此在图 1(a)中未发现 PPy 的衍射峰。

为了证明 PPy 的存在, 对样品进行红外光谱测试, 如图 2 所示。PPy 的红外光谱中, 1162 和 914 cm^{-1} 处吸收峰分别对应 C-N 伸缩振动和双极化结构特征吸收峰^[28-29]。在 BOC 的红外信号中, 1388、1068 和 846 cm^{-1} 处吸收峰归属于 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 结构中的 CO_3^{2-} ^[30]。而在 BOC/PPy(0.75%)中能同时检测到 PPy 和 BOC 的特征吸收峰。此外, 在 BOC/PPy(0.75%)吸收光谱的 400~700 nm 范围内出现了 PPy 的特征吸收峰(图 2(b)), 可见 PPy 成功负载到了 BOC 表面, 并拓宽了 BOC 在可见光区的光吸收性能^[31]。另外, BOC/PPy(0.75%)的吸收边相对于 BOC 出现了一定偏移, 说明 PPy 与 BOC 之间存在相互作用, 并且 PPy 未改变 BOC 的基本物相。

图 3 为样品的 SEM 和 HRTEM 照片, BOC 为纳米片状结构, 其尺寸范围为 30~300 nm; 复合 PPy 后, 纳米片尺寸变得更加均匀。BOC 和 BOC/PPy(0.75%)高分辨率透射电镜(HRTEM)照片中 0.27 nm 的晶面

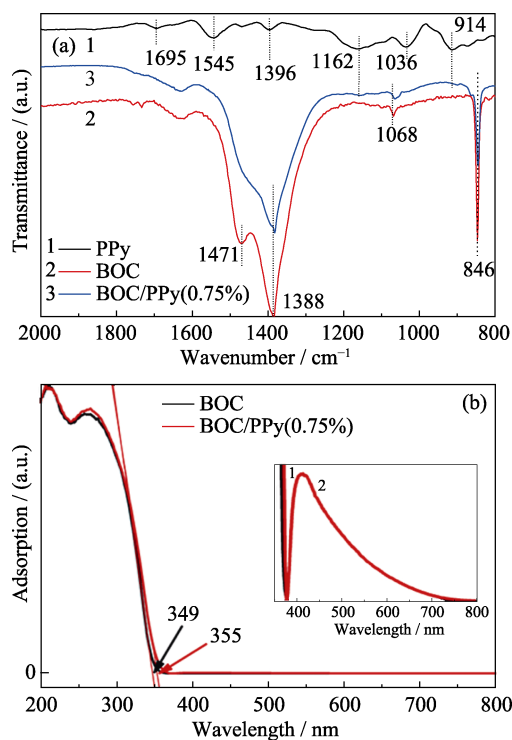


图2 (a) Ppy, BOC 和 BOC/PPy(0.75%)的 DRIFTS 谱图; (b) BOC 和 BOC/PPy(0.75%)的 UV-Vis 光谱图, 插图为 350~800 nm 的 UV-Vis 放大图谱

Fig. 2 (a) DRIFTS spectra of PPy, BOC and BOC/PPy(0.75%); (b) UV-Vis spectra and of BOC and BOC/PPy(0.75%) with insert showing the enlarged spectra from 350 nm to 800 nm

间距对应的是四方相 BOC 的(110) 晶面, 其晶面夹角为 90° , 说明复合 PPy 后并未影响 BOC 的晶体结构。因此, 所制备的 BOC 暴露面为氧原子密度较高的(001)面, 当 PPy 负载到 BOC 上后容易与其表面的氧原子发生相互作用。

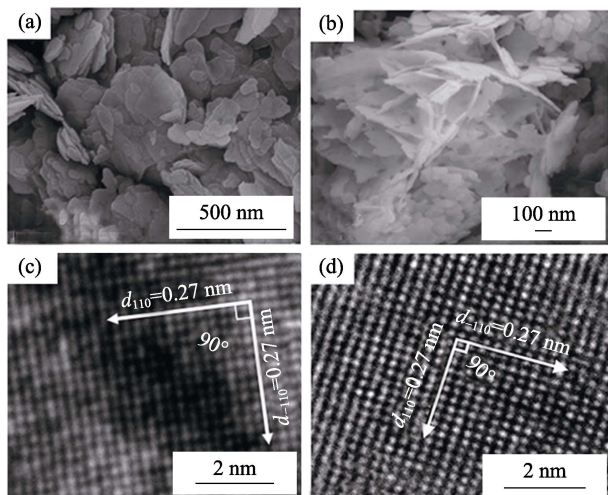


图3 BOC(a,c)和 BOC/PPy(0.75%) (c,d)的 SEM 和 HRTEM 照片
Fig. 3 SEM images of (a) BOC and (b) BOC/PPy(0.75%); HRTEM images of (c) BOC and (d) BOC/PPy(0.75%)

2.2 BOC 和 PPy 界面相互作用

为研究 BOC/PPy(0.75%)之间的相互作用, 对其进行 X 射线光电子能谱分析, 如图 4 所示。经过 C

峰(284.8 eV)校准后, 图 4 列出了 C1s、Bi4f、O1s 的 XPS 精细谱以及样品对应的价带谱。Bi4f 的精细谱中(图 4(a)), BOC 中 164.3 和 158.9 eV 两个峰位分别对应的是 Bi4f_{5/2} 和 Bi4f_{7/2}^[32], 而 O1s 精细谱中 532.3、530.9 和 529.7 eV 分别对应表面吸附的 H₂O 或羟基、碳酸根中的氧和 Bi-O 键中的氧(图 4(b))^[33]。显然 BOC 负载 PPy 后, Bi4f 和 O1s 的结合能均发生了明显偏移, 再次印证了 PPy 和 BOC 之间存在强烈的相互作用力, 并且该界面作用也改变了 BOC 表面[Bi₂O₂]²⁺层的电子分布情况。XPS 价带谱(图 4(d))显示 BOC 和 BOC/PPy(0.75%)的价带顶位置分别为 1.62 和 2.00 eV, BOC 价带主要由 O2p 轨道构成, 因此 BOC 表面极可能产生氧缺陷。

电子自旋共振(ESR)是一种常见的探测材料表面缺陷位的技术, BOC 和 BOC/PPy(0.75%)的 ESR 测试结果如图 5 所示。BOC 负载 PPy 之后在 $g=2.003$ 位置出现了较强的氧空位信号, 而 BOC 无信号产生^[34]。已有研究表明, 氧空位有利于优化光催化过程中载流子的迁移和分离, 从而提高反应速率^[35]。

2.3 材料的光电性能

利用电化学工作站测试表征样品的载流子分离和迁移能力, 如图 6 所示。图 6(a)显示, 无论在光场还是暗场条件下 BOC/PPy(0.75%)的阻抗曲线半径均小于 BOC, 说明 BOC/PPy(0.75%)比 BOC 具有更

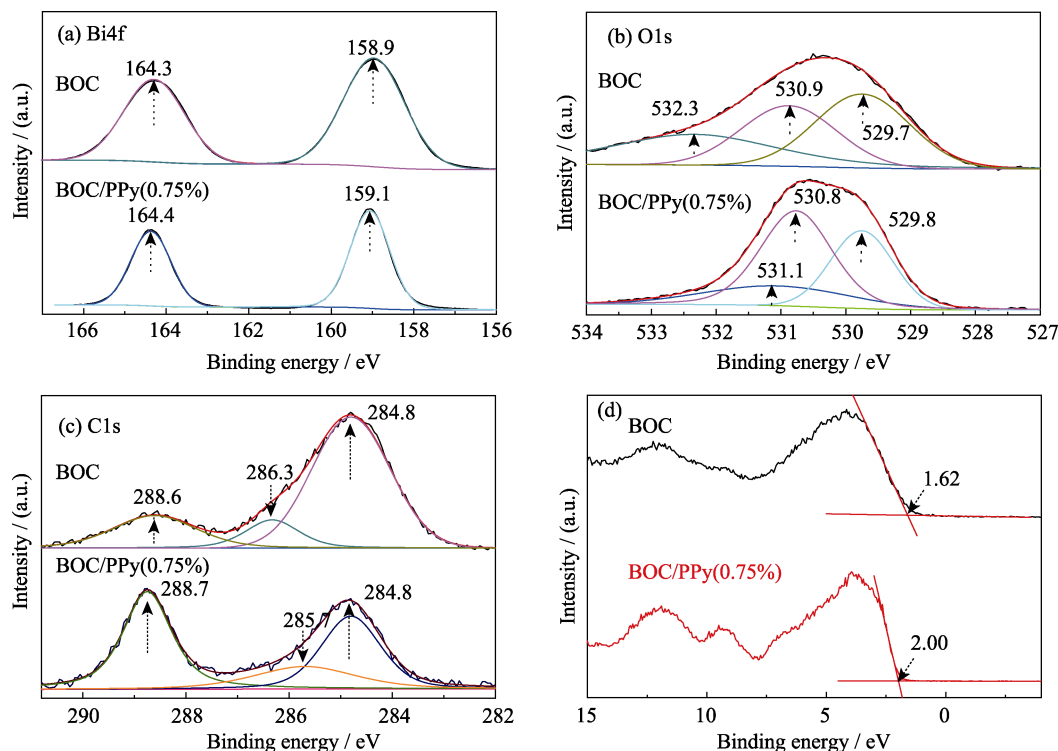


图 4 BOC 和 BOC/PPy(0.75%)的 XPS 结果
Fig. 4 XPS spectra of BOC and BOC/PPy(0.75%)
(a) C1s; (b) O1s; (c) Bi4f; (d) Valence band

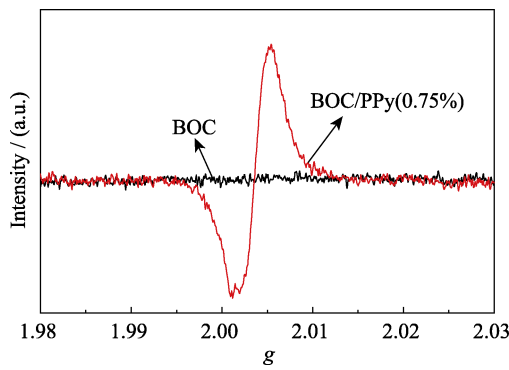


图 5 BOC 和 BOC/PPy(0.75%)的 ESR 图谱
Fig. 5 ESR spectra of BOC and BOC/PPy(0.75%) in the darkness

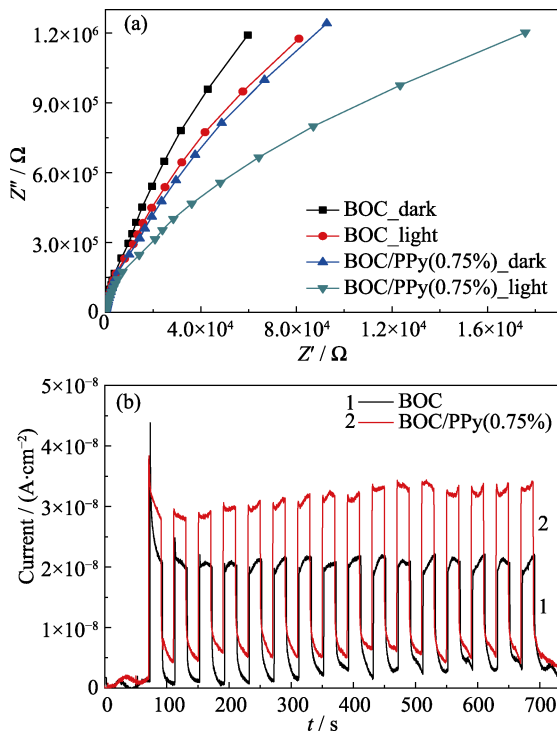


图 6 BOC 和 BOC/PPy(0.75%)的(a)交流阻抗测试(EIS)和(b)光电流测试结果
Fig. 6 (a) EIS measurements and (b) photocurrent of BOC and BOC/PPy(0.75%)

优异的界面电子传输和迁移过程^[36]。在可见光下, BOC 的光电流约为 $2.0 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, BOC/PPy(0.75%) 约为 $3.0 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, 因此 BOC/PPy(0.75%) 具有更高的载流子密度。由此可见, 相对于纯 BOC 来说, 引入氧空位后的 BOC 光生载流子的分离效率更高, 载流子密度更高, 光生载流子在界面的传输速度更快^[37]。

2.4 材料的活性评价

采用可见光催化氧化 NO 评价 PPy 负载 BOC 的催化活性。在光照之前, 所有样品均达到吸脱附平衡, 此时反应器内湿度值为 2.1%。如图 7 所示, 在可见光照射下, BOC 在 5 min 后的 NO 氧化效率约

9.4%, 当 PPy 负载质量比为 0.75% 时, NO 氧化效率达到最大, 约为 20.4%。在 NO 氧化过程中, NO₂ 生成率被作为评价 NO 氧化反应毒理性的一个重要标准^[3]。随着 PPy 的负载量增加, NO₂ 的生成率从 2% 逐渐减小到近乎为 0, 可见 PPy 负载不仅有利于 NO 氧化活性的提高, 而且有利于减少 NO₂ 生成。此外, 考察了气流的相对湿度对 BOC/PPy(0.75%) 光催化氧化 NO 性能的影响。如图 8 所示, 当相对湿度大于 60.7% 时, BOC/PPy(0.75%) 的光催化氧化 NO 性能明显降低。并且随着气流相对湿度的增加, NO₂

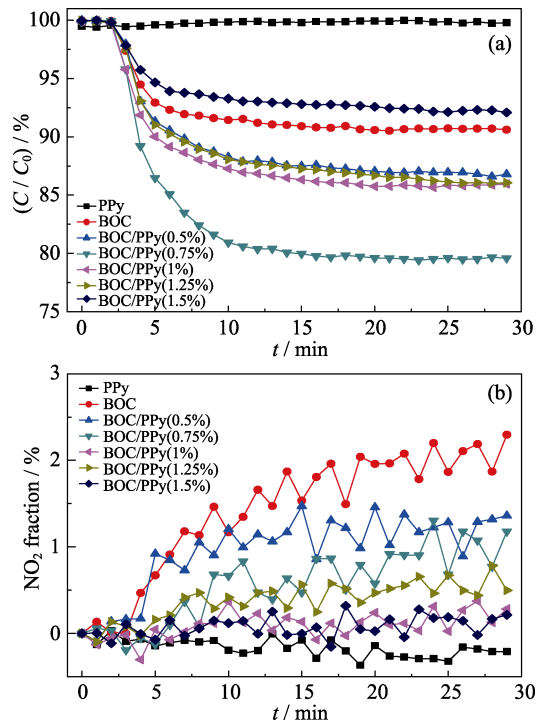


图 7 可见光下 BOC 和 BOC/PPy(0.75%) 对 NO 的氧化去除性能
Fig. 7 NO oxidation of BOC and BOC/PPy(0.75%) composites under visible light irradiation (>420 nm)
(a) Photocatalytic removal ratio of NO; (b) Generation of NO₂

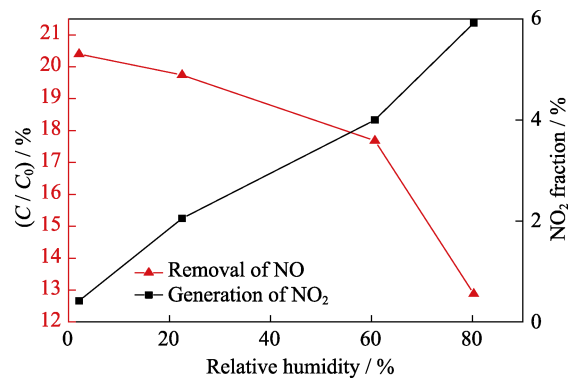


图 8 BOC/PPy(0.75%) 在不同湿度下可见光光催化氧化 NO 测试结果
Fig. 8 Influence of influent gas relative humidity on the photocatalytic NO oxidation of BOC/PPy(0.75%)

毒副产品的生成量出现明显增加。这可能是由于材料表面吸附的 H_2O 占据了光催化反应活性位点, 抑制了 NO 的吸附以及反应产物 NO_2 的进一步氧化, 从而影响其光催化性能。

2.5 原位红外表征

为了进一步考察 BOC/PPy(0.75%) NO 氧化反应机理, 采用原位红外光谱监测在 NO 吸附过程和催化过程中 BOC/PPy(0.75%) 表面物质的变化。红外光谱中相应的特征吸收峰信息如表 1 所列。

图 9(a) 为 BOC/PPy(0.75%) 在暗场下的吸附过程, 通入 NO 和 O_2 后, 单齿硝酸根(1262 cm^{-1}) 和桥键硝

表 1 NO 吸附和光催化氧化过程中红外吸收峰信息表
Table 1 Assignments of adsorption peaks in IR spectra during NO adsorption and photocatalytic oxidation

Wavenumber/ cm^{-1}	Assignment	Ref.
1262	Monodentate nitrate	[38]
1248	Bridge nitrate	[39]
1183	Nitrite	[40]
1159	NO^-	[40]
1091	Nitrite	[41]
1032, 1010	Bidentate nitrate	[38, 40]
984	Bridge nitrate	[42]

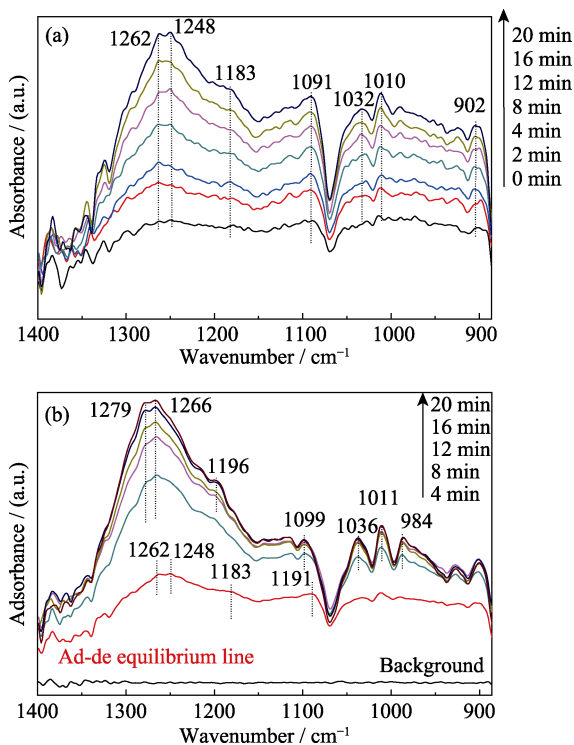


图 9 (a) NO 吸附过程和 (b) NO 光氧化过程中 BOC/PPy(0.75%) 的红外光谱图

Fig. 9 *In situ* DRIFTS of (a) NO adsorption and (b) photocatalytic reaction during the visible light irradiation on BOC/PPy(0.75%)

酸根(1248 cm^{-1}) 的吸收峰强度明显大于其他特征峰, 且逐渐增强, 说明 NO 和 O_2 吸附后在催化剂表面生成硝酸根和亚硝酸根^[38-42]。吸脱附平衡后开始光照, 从图 9(b) 可以看到, $1400\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 范围内单齿硝酸根(1262 cm^{-1}) 和桥键硝酸根(1248 cm^{-1}) 的特征峰的增强幅度远高于其他特征峰, 说明 NO 氧化产物主要为硝酸根。

2.6 反应活性物质

NO 氧化反应活性物种主要包含 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 两种含氧活性物种, 通过 ESR 对可见光光照后的活性物种进行测试。如图 10 所示, 与 BOC 相比, 光照后 BOC/PPy(0.75%) 的 $\cdot\text{O}_2^-$ 信号强度有所降低, 而 $\cdot\text{OH}$ 信号强度变大, 说明 BOC/PPy(0.75%) 光照后产生了更多的 $\cdot\text{OH}$ ^[43]。

2.7 反应机理探究

PPy 的 HOMO 和 LUMO 轨道分别为 1.05 和 -1.15 eV ^[44], $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ 对应能级位置为 -0.28 和 1.99 eV ^[45]。由 UV-Vis (图 2) 可知 BOC 的吸收边为 349 nm , 则其禁带宽度为 3.55 eV ($E_g=1240/\lambda$), 再由 UPS 价带谱(图 11) 获得价带位置 1.76 eV , 并计算出 BOC 的导带位置为 -1.79 eV , 最后构建出 PPy、BOC、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 构成的能带图(图 12)。BOC 不能被可见光激发^[22], 复合 PPy 之后 BOC 形成了氧空位, BOC 的价带电子可以被激发到氧空位

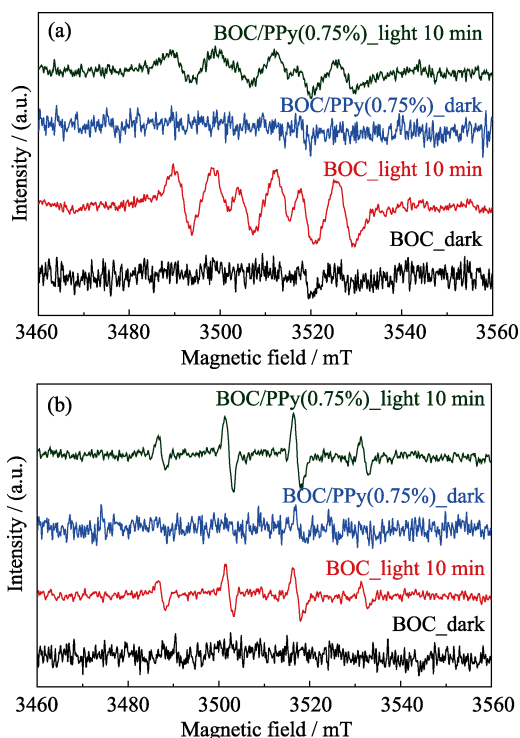


图 10 BOC 和 BOC/PPy(0.75%) 的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的 ESR 测试结果
Fig. 10 ESR spectra of (a) $\cdot\text{O}_2^-$ and (b) $\cdot\text{OH}$ of BOC and BOC/PPy(0.75%)

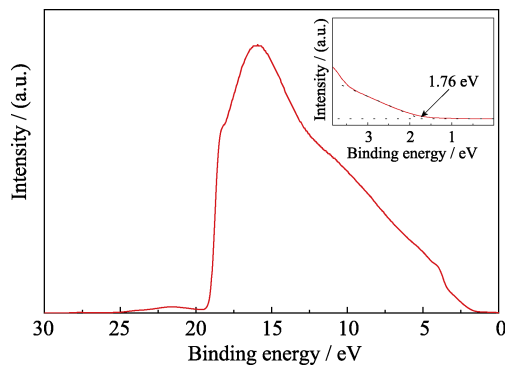


图 11 BOC 紫外光电子能谱图

Fig. 11 Ultraviolet Photoelectron Spectrum of BOC

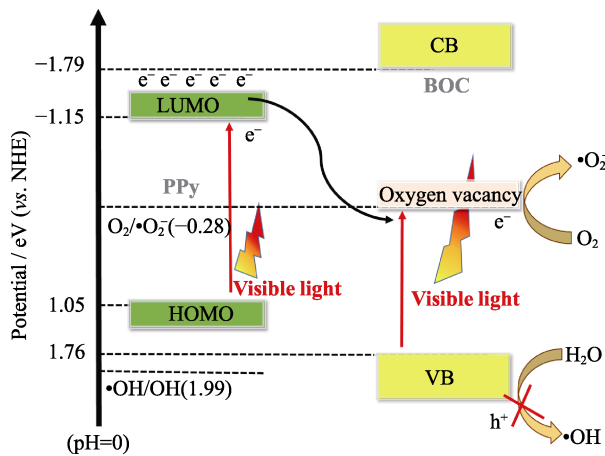


图 12 BOC/PPy(0.75%)的活性种形成过程示意图

Fig. 12 Radical generation processes of BOC/PPy(0.75%)

能级。氧空位捕获的电子可以直接与 O_2 反应, 生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 。基于含氧活性基团生成的反应过程^[3], BOC 的价带位置为 1.76 eV, 其 $\cdot\text{OH}$ 的生成不是来自于水与空穴的反应, 而是 $\cdot\text{O}_2^-$ 先形成 H_2O_2 , H_2O_2 与电子反应后生成 $\cdot\text{OH}$ 。同时, PPy 的电子被可见光所激发, 从 HOMO 轨道激发到 LUMO 轨道并转移到氧空位能级, 促进了电子与氧气反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 。此外, 在整个电子转移过程中, 部分生成的 $\cdot\text{O}_2^-$ 转化为 $\cdot\text{OH}$, 从而导致 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 分别呈现减少和增加的趋势, 如图 10 所示。 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成有利于 NO 被氧化为 NO_3^- ^[26], 从而减少毒副产物 NO_2 的生成。在可见光作用下, 由于氧空位的存在, 改善了电子分离和迁移过程, 生成的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 共同作用, 促进了 BOC 的 NO 氧化反应活性和安全性的提高。

3 结论

本研究通过低温合成法将 PPy 负载到 BOC 表面, 由于两者之间强的相互作用力, 在 BOC 与 PPy 界面处形成了氧空位。NO 光氧化评价实验表明, BOC/PPy 具有更高的 NO 去除率和更低的 NO_2 生成

率, 结合 ESR 表征结果, 这主要是由于光激发过程中产生的电子被氧空位捕获生成 $\cdot\text{O}_2^-$, 其中一部分 $\cdot\text{O}_2^-$ 通过与 H_2O_2 反应, 促进了反应过程中 $\cdot\text{OH}$ 的生成; 另一部分 $\cdot\text{O}_2^-$ 将 NO 直接氧化为 NO_3^- , 从而减少了 NO_2 的生成。本研究有利于理解和认识氧空位存在下催化剂光催化氧化 NO 的反应过程和机理。

参考文献:

- [1] AI Z H, HO W, LEE S, *et al.* Efficient photocatalytic removal of NO in indoor air with hierarchical bismuth oxybromide nanoplate microspheres under visible light. *Environmental Science Technology*, 2009, **43**: 4143–4150.
- [2] WANG HUA, SU YAN, ZHAO HUA XIN, *et al.* Photocatalytic oxidation of aqueous ammonia using atomic single layer graphitic- C_3N_4 . *Environmental Science and Technology*, 2014, **48**: 11984–11990.
- [3] LASEK J, YU YI-HUI, WU J C S. Removal of NO_x by photocatalytic processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2013, **14**: 29–52.
- [4] ASAHI R, MORIKAWA T, IRIE H, *et al.* Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: designs, developments, and prospects. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(19): 9824–9852.
- [5] KAPILASHRAMI M, ZHANG YAN-FENG, LIU YI-SHENG, *et al.* Probing the optical property and electronic structure of TiO_2 nanomaterials for renewable energy applications. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(19): 9662–9707.
- [6] LIU YANG, YU SHAN, ZHENG KAI-WEN, *et al.* NO photo-oxidation and *in-situ* DRIFTS studies on N-doped $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{CdSe}$ quantum dot composite. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(4): 425–432.
- [7] NI ZI-LIN, SUN YAN-JUAN, ZHANG YU-XIN, *et al.* Fabrication, modification and application of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ -based photocatalysts: a review. *Applied Surface Science*, 2016, **365**: 314–335.
- [8] LIU YUAN-YUAN, WANG ZE-YAN, HUANG BAI-BIAO, *et al.* Preparation, electronic structure, and photocatalytic properties of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ nanosheet. *Applied Surface Science*, 2010, **257**(1): 172–175.
- [9] NAKAMURA I, NEGISHI N, KUTSUNA S, *et al.* Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO_2 photocatalyst with visible light activity for NO removal. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, **161**(1): 205–212.
- [10] LAI KANG-RONG, WEI WEI, ZHU YING-TAO, *et al.* Effects of oxygen vacancy and N-doping on the electronic and photocatalytic properties of Bi_2MO_6 (M=Mo, W). *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, **187**(3): 103–108.
- [11] BILMES S A, MANDELBAUM P. Surface and electronic structure of titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, **104**(42): 9851–9858.
- [12] JING LI-QIANG, XIN BAI-FU, YUAN FU-LONG, *et al.* Effects of surface oxygen vacancies on photophysical and photochemical processes of Zn-doped TiO_2 nanoparticles and their relationships. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(36): 17860–17865.
- [13] NOWPTNY J. Titanium dioxide-based semiconductors for solar-driven environmentally friendly applications: impact of point defects on performance. *Energy Environmental Science*, 2008, **1**(5): 565–572.
- [14] NOWOTNY M K, SHEPPARD L R, BAK T, *et al.* Defect chemistry of titanium dioxide. application of defect engineering in processing of TiO_2 -based photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(14): 5275–5300.

- [15] WANG JIAN-CHUN, LIU PING, FU XIAN-ZHI, *et al.* Relationship between oxygen defects and the photocatalytic property of ZnO nanocrystals in nafion membranes. *Langmuir*, 2009, **25**(2): 1218–1223.
- [16] SCHAUB R, THOSTRUP P, LOPEZ, *et al.* Oxygen vacancies as active sites for water dissociation on rutile TiO₂(110). *Physical Review Letters*, 2001, **87**(26): 266104–266107.
- [17] CHEN XIAO-BO, LIU LEI, YU P Y, *et al.* Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. *Science*, 2011, **331**(6018): 746–750.
- [18] ERIKSEN S, EGDELL R G. Electronic excitations at oxygen deficient TiO₂(110) surfaces: a study by EELS. *Surface Science*, 1987, **180**(1): 263–278.
- [19] KNOTEK M L, FEIBELMAN P J. Ion desorption by core-hole Auger decay. *Physical Review Letters*, 1978, **14**(40): 964–967.
- [20] PANAYOTOV D A, MORRIS J R. Thermal decomposition of a chemical warfare agent simulant (DMMP) on TiO₂: adsorbate reactions with lattice oxygen as studied by infrared spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(35): 15684–15691.
- [21] WACHS I E, JEHNG J M, UEDA W. Determination of the chemical nature of active surface sites present on bulk mixed metal oxide catalysts. *Journal of Physical Chemistry*, 2005, **109**(6): 2275–2284.
- [22] ZHAO ZI-YAN, ZHOU YING, WANG FANG, *et al.* Polyaniline-decorated {001} facets of Bi₂O₂CO₃ nanosheets: *in situ* oxygen vacancy formation and enhanced visible light photocatalytic activity. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2015, **7**: 730–737.
- [23] ZHAO WEI, WANG YUN, WANG AI JIAN, *et al.* Novel Bi₂O₂CO₃/polypyrrole/g-C₃N₄ nanocomposites with efficient photocatalytic and nonlinear optical properties. *RSC Advances*, 2017, **7**(13): 7658–7670.
- [24] ULLAH H, TAHIR A A, MALLICK K. Polypyrrole/TiO₂ composites for the application of photocatalysis. *Sensors and Actuators B*, 2017, **241**: 1161–1169.
- [25] MOHD TARMIZI E Z, BAQIAH H, TALIB Z A. Facile synthesis and characterizations of polypyrrole/BiOCl hybrid composites. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017, **21**(11): 3247–3255.
- [26] ZHAO ZI-YAN, CAO YUE-HAN, DONG FAN, *et al.* The activation of oxygen through oxygen vacancy on BiOCl/PPy to inhibit toxic intermediates and enhance the activity of photocatalytic NO removal. *Nanoscale*, 2019, **11**: 6360–6367.
- [27] ZHANG QIAN, ZHOU YING, WANG FANG, *et al.* From semiconductors to semimetals: bismuth as photocatalyst for NO oxidation in air. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**: 11065–11072.
- [28] CHEN XUE FANG, HUANG YING, ZHANG KAI CHUANG, *et al.* Synthesis and high-performance of carbonaceous polypyrrole nanotubes coated with SnS₂ nanosheets anode materials for lithium ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **330**: 470–479.
- [29] LIU YI-XIN, MA HONG-MA, ZHANG YONG, *et al.* Visible light photoelectrochemical aptasensor for adenosine detection based on CdS/PPy/g-C₃N₄ nanocomposites. *Biosens and Bioelectronics*, 2016, **86**: 439–445.
- [30] DONG FAN, ZHENG AN-MIN, SUN YAN-JUAN, *et al.* One-pot template-free synthesis, growth mechanism and enhanced photocatalytic activity of monodisperse (BiO)₂CO₃ hierarchical hollow microspheres self-assembled with single-crystalline nanosheets. *CrystEngComm*, 2012, **14**: 3534–3544.
- [31] DENG FAN, MIN LU-JUAN, LUO XU-BIAO, *et al.* Visible-light photocatalytic degradation performances and thermal stability due to the synergetic effect of TiO₂ with conductive copolymers of polyaniline and polypyrrole. *Nanoscale*, 2013, **5**: 8703–8710.
- [32] MADHUSUDAN P, RAN JING-RAN, ZHANG JUN, *et al.* Novel urea assisted hydrothermal synthesis of hierarchical BiVO₄/Bi₂O₂CO₃ nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **110**: 286–295.
- [33] DONG FAN, SUN YAN-JUAN, FU MIN, *et al.* Novel *in situ* N-Doped (BiO)₂CO₃ hierarchical microspheres self-assembled by nanosheets as efficient and durable visible light driven photocatalyst. *Langmuir*, 2012, **28**: 766–773.
- [34] YE LI-QUN, DENG KE-JIAN, XU FENG, *et al.* Increasing visible-light absorption for photocatalysis with black BiOCl. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**: 82–85.
- [35] PAN XIAO-YANG, YANG MIN-QUAN, FU XIAN-ZHI, *et al.* Defective TiO₂ with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. *Nanoscale*, 2013, **5**: 3601–3614.
- [36] LEI FENG-CAI, SUN YONG-FU, LIU KA-TONG, *et al.* Oxygen vacancies confined in ultrathin indium oxide porous sheets for promoted visible-light water splitting. *Journal of American Chemical Society*, 2014, **136**: 6826–6829.
- [37] ZHOU YING, ZHANG QIAN, LIN YUAN-HUA, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of hierarchical Ag/Bi₂WO₆ composites: *in situ* growth monitoring and photocatalytic activity studies. *Science China Chemistry*, 2013, **56**: 435–442.
- [38] TANG NIAN, LIU YUE, WANG HAI-QIANG, *et al.* Mechanism study of NO catalytic oxidation over MnO_x/TiO₂ catalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**: 8214–8220.
- [39] KANTCHEVA M. Identification, stability, and reactivity of NO_x species adsorbed on titania-supported manganese catalysts. *Journal of Catalysis*, 2001, **204**: 479–494.
- [40] HADJIIVANOV K, AVREYSKA V, KLISSURSKI D, *et al.* Surface species formed after NO adsorption and NO+O₂ coadsorption on ZrO₂ and Sulfated ZrO₂: an FTIR spectroscopic study. *Langmuir*, 2002, **18**: 1619–1625.
- [41] LAANE J, OHLSEN J R. Characterization of Nitrogen Oxides by Vibrational Spectroscopy. John Wiley & Sons, Inc. 1980, **27**: 465–513.
- [42] CHEN MEI, WANG ZHI-HUA, HAN DONG-MEI, *et al.* Porous ZnO polygonal nanoflakes: synthesis, use in high-sensitivity NO₂ gas sensor, and proposed mechanism of gas sensing. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(26): 12763–12773.
- [43] LIU YANG, YU SHAN, ZHAO ZI-YANG, *et al.* N-doped Bi₂O₂CO₃/graphene quantum dot composite photocatalyst: enhanced visible-light photocatalytic NO oxidation and *in situ* DRIFTS studies. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121**: 12168–12177.
- [44] LI CAI, JIANG HUI, WANG LU-XI. Enhanced photo-stability and photocatalytic activity of Ag₃PO₄ via modification with BiPO₄ and polypyrrole. *Applied Surface Science*, 2017, **420**: 43–52.
- [45] WANG ZHEN-YU, GUAN WEI, SUN YAN-JUAN, *et al.* Water-assisted production of honeycomb-like g-C₃N₄ with ultralong carrier lifetime and outstanding photocatalytic activity. *Nanoscale*, 2015, **7**(6): 2471–2479.