文章编号: 1000-324X(2020)11-1255-08 **DOI:** 10.15541/jim20200024

BiOBr-BN 光催化氧化 NO 及其抑制毒副产物的机理研究

郑 倩[1,2], 曹玥晗[2], 黄南建[2], 董 帆[3], 周 莹[1,2]

(1. 西南石油大学 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 成都 610500; 2. 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; 3. 电子科技大学 基础与前沿研究院, 环境科学与技术研究中心, 成都 611731)

摘 要: 光催化去除一氧化氮(NO)是一种新兴的空气净化技术, 但极易生成毒副产物二氧化氮(NO_2), 限制了其实际应用。为解决这一问题, 本研究以氮化硼(BN)纳米片为模板, 用原位生长法在其表面形成溴氧铋(BiOBr)纳米片, 成功构建二维–二维(2D-2D)可见光催化剂 BiOBr-BN。根据 X 射线光电子能谱及第一性原理计算结果, BiOBr 通过界面作用将电子转移至 BN, 形成内建电场, 有效促进光生载流子的分离。BiOBr 作为 NO 氧化的活性面, 增强氧气(O_2)的吸附和活化, 抑制 NO_2 的生成。可见光催化氧化 NO 性能测试结果表明, 5%BiOBr 复合 BN 后, NO 去除率从 24.6%提高到 39.5%, NO_3^-的氧化选择性从 36.6%提高到 82.7%。

关 键 词: 溴氧铋; 氮化硼; 光催化; 一氧化氮; 毒副产物

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

BiOBr-BN Photocatalysts for Promoting Photocatalytic NO Oxidation and Inhibiting Toxic By-products

ZHENG Qian[1,2], CAO Yuehan[2], HUANG Nanjian[2], DONG Fan[3], ZHOU Ying[1,2]

(1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. The Center of New Energy Materials and Technology, School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China. 3. Research Center for Environmental Science & Technology, Institute of Fundamental and Frontier Sciences, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China)

Abstract: Photocatalysis has been regarded as an emerging and promising air purification technology. However, nitrogen dioxide (NO_2) as the by-product is easily generated in the process of photocatalytic NO oxidation, which is more toxic and harmful to human health than NO. To inhibit the generation of NO_2 and promote the deep oxidation of No into nitrate (NO_3^-), boron nitride (BN) nanosheets was used as templates and bismuth oxybromide (BiOBr) nanosheets were introduced by the *in-situ* growth method to fabricate the two dimensional-two dimensional (2D-2D) BiOBr-BN photocatalysts. After introducing the BN nanosheets, the thickness and diameter of BiOBr nanosheets greatly decrease. At the same time, the specific surface area of 5% BiOBr-BN increases nearly by 15 times compared with the pure BiOBr nanosheets, which could provide more active sites for the reaction. According to the photocatalytic NO removal tests, the composites present the higher photocatalytic activity than pure BiOBr nanosheets and BN

收稿日期: 2020-01-13; **收到修改稿日期:** 2020-04-07

基金项目: 国家自然科学基金石油化工联合基金(U1862111); 成都市国际科技合作项目(2017-GH02-00014-HZ); 西南石油大学第十九期(2019-2020 学年)大学生课外开放实验重点项目(KSZ19516)
National Natural Science Foundation of China (U1862111); International Collaboration Project of Chengdu City (2017-GH02-00014-HZ); College Students' Extracur-Ricular Open Experiment Project of SWPU, China (KSZ19516)

作者简介: 郑 倩(1996–), 女, 硕士研究生. E-mail: qianzhengswpu@163.com
ZHENG Qian(1996–), female, Master candidate. E-mail: qianzhengswpu@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

nanosheets. Among them, 5% BiOBr-BN sample reveals the best NO removal rate of 39.5%, which is higher than that of pure BiOBr nanosheets (24.6%) under visible light irradiation. More importantly, the NO_2 generation rate is suppressed from 16.4% to 7% and the oxidation selectivity of NO_3^- is increased from 36.6% to 81.5% compared with the pure BiOBr nanosheets. On the one hand, there is a strong interfacial interaction between BiOBr nanosheets and BN nanosheets, identifying by the X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Density Functional Theory (DFT) results. Hence, 0.98 e electrons transfer from BiOBr to BN through the interface area, resulting in the formation of built-in electric field. Benefiting from this, the recombination of photogenerated charge carriers is effectively inhibited. On the other hand, BiOBr as the active surface enhances the adsorption of O_2 and promotes its activation to superoxide radicals ($\bullet O_2^-$), which is proved by DFT and Electron Spin Resonance (ESR) results. As a result, the generation of toxic by-product NO_2 is effectively inhibited and NO can be directly oxidized into NO_3^-. These findings could provide a facial strategy for the design of 2D-2D photocatalysts and control of the separation of photo-generated electrons and holes.

Key words: bismuth oxybromide; boron nitride; photocatalysis; nitric oxide; toxic byproduct

一氧化氮(NO)是一种主要的大气污染物, 其大量排放会带来酸雨、光化学烟雾等一系列的环境问题[1-2]。光催化技术是利用太阳能解决这些环境问题的有效方法之一[3], 但是在光催化氧化 NO 过程中, 还会生成中间产物二氧化氮(NO_2), 其毒性和危害程度远远超过 NO[4-5]。目前, 文献报道的大多数光催化剂在氧化 NO 的同时都会产生大量毒副产物 NO_2 (NO_2 生成率: 12%~35%)[6-9], 因此构建有效抑制毒副产物 NO_2 生成的光催化剂至关重要[10-11]。

溴氧铋(BiOBr)是一种层状半导体光催化剂, 具有合适的能带位置和优异的可见光响应性能, 因而被广泛使用[12-16]。然而, 由于 BiOBr 光生空穴–电子对极易快速复合[17], 导致其光催化氧化 NO 活性不佳, 并易生成 NO_2, 从而极大地限制了其在光催化氧化 NO 中的应用。研究者们提出了多种方法来改善 BiOBr 的光催化性能, 如合成特定形貌的 BiOBr[18-20]、脱卤作用[21-23]、形成氧空位[24-25]以及构建复合材料[26-29]等。在二维–二维(2D-2D)复合材料中, 两种物质间以“面对面”的方式直接接触, 形成较大面积的接触界面并产生强的相互作用, 有效促进光生载流子的分离, 这对提升催化剂光催化氧化 NO 性能具有很大意义[30-32]。因此, 有必要引入一种具有大比表面积且稳定性良好的 2D 片状材料, 与 BiOBr 纳米片共同构建 2D-2D 复合催化剂。其中, 氮化硼(BN)作为一种典型的具有较大比表面积的 2D 层状材料, 其热学和化学性质稳定, 受到广泛关注。并且, BN 可用作催化剂的载体, 增强复合催化剂的稳定性和促进光生载流子的分离[12,21,33-35]。

基于以上考虑, 本工作在室温下通过搅拌将 Br^-锚定到 BN 纳米片上, 随后引入 Bi^{3+}原位生成 BiOBr 纳米片[32], 成功构建 2D-2D 复合催化剂 BiOBr-BN, 并研究了复合催化剂在可见光下氧化 NO 的效率以及毒副产物 NO_2 的生成情况。

1 实验方法

1.1 BN 的合成

采用高温煅烧合成实验所用 BN[36], 具体步骤为: 将 24 g 尿素和 2 g 硼酸搅拌均匀后, 平铺在磁舟中, 在 N_2 氛围中 900 ℃煅烧 5 h 后, 冷却至室温取出, 研磨得到白色 BN 粉末。

1.2 BiOBr、BiOBr-BN 的合成[32]

采用室温沉淀法合成不同复合量的 BiOBr-BN 催化剂, 具体步骤如下: 称取 0.595 g KBr (0.005 mol) 和一定量的BN, 分散到100 mL 去离子水中搅拌 1 h, 得到溶液 A。称取 2.425 g $Bi(NO_3)_3 \bullet 5H_2O$ (0.005 mol), 分散到 100 mL 醋酸溶液中(含 9 mL 醋酸), 搅拌 1 h, 得到溶液 B。将溶液 B 逐滴滴入溶液 A 中, 得到乳白色悬浊液, 持续搅拌 4 h。停止搅拌, 静置 1 h 后, 分别用去离子水和无水乙醇各洗涤 5 次, 在 60 ℃下过夜干燥, 得到乳白色样品。纯相 BiOBr 的制备过程同上, 不需添加 BN。根据 BiOBr 占 BN 的摩尔百分比, 分别将样品命名为: 5%BiOBr-BN、7.5%BiOBr-BN、10%BiOBr-BN、12.5%BiOBr-BN。各样品所对应的质量百分比如表 S1 所示。

BiOBr-BN 复合催化剂的形成过程示意图如图 S1 所示。以 BN 纳米片为模板, 首先使 Br^-充分均匀锚定在 BN 纳米片上, 随后向该溶液中加入 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $(BiO)^+$会立即与锚定在 BN 纳米片上的 Br^-形成 BiOBr 纳米片。并且 BiOBr 纳米片会

沿着 BN 纳米片表面生长, 形成 2D-2D 复合光催化剂 BiOBr-BN, 对应的结构示意图如图 S2 所示。

1.3　光催化氧化 NO 性能测试

采用自主搭建的装置(如图 S3 所示)对光催化氧化 NO 性能进行评价[37], 具体操作步骤如下: 取两个培养皿各装 100 mg 样品, 用 15 mL 水分散, 60 ℃烘干后放入反应器中, 进行密封。随后向反应器中通入 NO(流速为 11.3 L/min)和干燥空气(流速为 2 L/min), 待反应器中 NO 浓度达到平衡 500 μg/L 后, 打开金卤灯光源并加盖滤波片(λ>420 nm), 光强为 35.88 mW/cm^2, 进行光催化性能测试。

NO 氧化评价公式:

$$(1 - C/C_0) \times 100\% \tag{1}$$

NO_2 生成评价公式:

$$[(C_{NO_x} - C) - (C_{NO_x0} - C_0)]/C_{NO_x} \times 100\% \tag{2}$$

其中, C 代表实时 NO 浓度, C_0 代表初始 NO 浓度; C_{NO_x} 代表实时氮氧化物总浓度, C_{NO_x0} 代表初始氮氧化物总浓度[9]。

1.4　材料表征及分析方法

采用 X 射线衍射仪(XRD, χ′ Pert PRO MPD,荷兰)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。采用扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-7800F,日本)观察样品形貌, 采用透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai G2 20,美国)对产物的形貌和微观尺寸进行观察。采用 X 射线光电子能谱分析仪(XPS, Thermo ESCALAB 250Xi,美国)测试样品的元素结合能和化学态, 以 C1s 峰(284.8 eV)为标准校准。采用紫外–可见分光光度计(UV-Vis, UV- 2600, 日本)和荧光光谱仪(PL, F-7000, 日本)测试样品的光学性质。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet-6700,美国)测试样品的化学键组成。采用传统的三电极体系, 利用电化学工作站(CHI660E, 美国)测试光电性能。采用电子自旋共振波谱仪(ESR, JESFA200 型) 测试样品的活性物种(捕获剂为二甲基吡啶 N-氧化物(DMPO)/甲醇)。

1.5　第一性原理(DFT)计算

使用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 软件包进行计算[38], 使用广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA) 中 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)泛函进行计算[39]。收敛精度为 0.2 V/nm, 优化过程中能量收敛为 2.0×10^{-5} eV/atom, 截断能设置为 380 eV, k 点设置为 2×2×1, 真空层厚度设置为 1.5 nm。吸附能的计算公式定义为公式(3):

$$E_{ads} = E_{surface+molecule} - E_{surface} - E_{molecule} \tag{3}$$

其中, $E_{surface+molecule}$ 为 NO、O_2 气体分子吸附在 BiOBr、BN 表面的总能量, $E_{surface}$ 为 BiOBr、BN 表面的能量, $E_{molecule}$ 为 NO、O_2 气体分子的能量。

1.6　晶粒尺寸计算

利用 JADE 软件和谢乐公式计算各样品不同衍射晶面的晶粒尺寸, 从而获得平均晶粒尺寸。

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \tag{4}$$

其中, D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度; K 为谢乐常数, 当 β 为衍射峰半峰宽时, K=0.89, 若 β 为衍射峰的积分宽度, 则 K=1; θ 为衍射角; λ 为 X 射线波长, 为 0.154056 nm。

2　结果与讨论

2.1　可见光催化氧化 NO 性能研究

采用可见光催化氧化 NO 活性评价装置对 BN、BiOBr 及不同复合比例的 BiOBr-BN 进行性能测试, 并分析 BN 复合之后引起的光催化活性变化。在可见光(λ>420 nm)照射下, 不同样品 NO 浓度和 NO_2 生成量随光照时间变化如图 1(a, b)所示。纯相 BN 的 NO 去除率和 NO_2 生成率均为 0。纯相 BiOBr 在可见光照射 30 min 后的 NO 氧化效率为 24.6%, NO_2 生成率为 16.4%。当 BiOBr 与 BN 复合后, NO 氧化效率明显提升, 且 NO_2 生成率大大减少。其中,

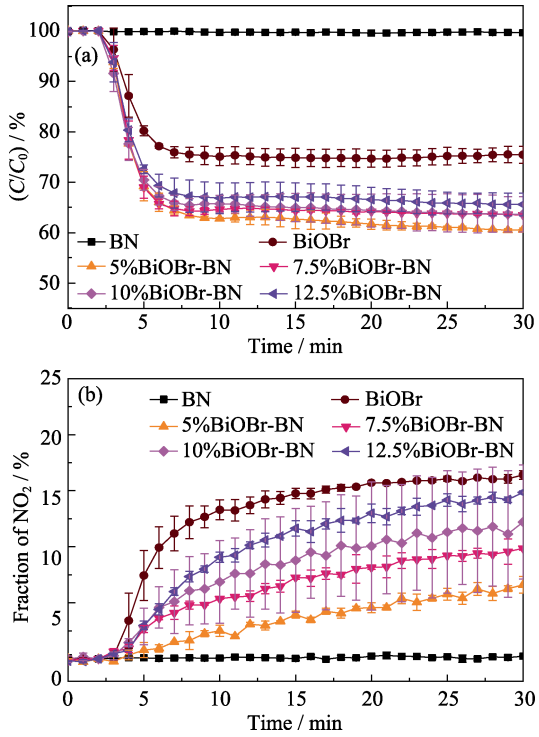

图 1　可见光下 BN、BiOBr 和 BiOBr-BN 复合样品的 NO 氧化性能(a)和 NO_2 生成率(b)

Fig. 1　Photocatalytic activities of BN, BiOBr and BiOBr-BN nanocomposites for NO oxidation (a) and NO_2 generation (b) under visible light irradiation

5%BiOBr-BN 的 NO 氧化效率达到最大，为 39.5%，NO_2 的生成率控制在 7%以内，说明引入 BN 不仅有效提升了 NO 氧化活性，而且大大抑制了 NO_2 生成。通过换算公式[4]将 NO_2 生成率换算为 NO_3^- 的选择氧化率，结果如表 S2 所示。相比纯相 BiOBr，5%BiOBr-BN 样品 NO_3^- 的氧化选择性提高了 46.1%，说明 BN 的复合有效提升了 NO_3^- 的氧化选择性。对 5%BiOBr-BN 进一步进行长时间光照测试，结果如图 S4 所示，发现该样品经 120 min 光照后，光催化氧化 NO 效率维持在 40.1%，说明 5%BiOBr-BN 在长时间光照下稳定性良好。因此，在后续研究中选取性能最好的 5%BiOBr-BN 样品作为研究对象，探索 BN 提升 BiOBr 性能的原因。

2.2 材料的结构与形貌

为了研究 BN 的引入对 BiOBr 晶体结构的影响，对合成的样品进行物相分析，结果如图 2 所示。图 2(a)中，BiOBr 出现的所有衍射峰均与四方晶型 BiOBr(PDF#09-0393)一一对应；图 2(b)中，样品在 2θ=26.7°和 43.7°处出现的两个特征峰分别对应 BN(002)和(101)晶面，说明实验成功制备了纯相 BiOBr 和纯相 BN。不同 BN 复合量 BiOBr-BN 样品的衍射峰一直与 BiOBr(PDF#09-0393) 一一对应，在图 2(a)中没有发现 BN 衍射峰，这是由于 BN 结晶度较低[34,40]。从图 2(a)还可以看出，引入 BN 使 BiOBr-BN 复合样品的衍射峰发生明显的宽化，且结晶度降低。根据谢乐公式(4)计算可得，纯相 BiOBr 平均晶粒尺寸约 53.5 nm，而 5%BN-BiOBr 的平均晶粒尺寸仅有 10.6 nm，说明 BiOBr 与 BN 复合后，样品平均晶粒尺寸减小。另外，随着 BN 复合比例的增加，BiOBr(110)晶面对应的衍射峰相对强度相比于(102)晶面逐渐增强，说明以 BN 纳米片为模板，在其表面原位生长 BiOBr 纳米片，对 BiOBr 纳米片的晶体生长方向产生影响，使其倾向于沿(110)晶面生长[32]。

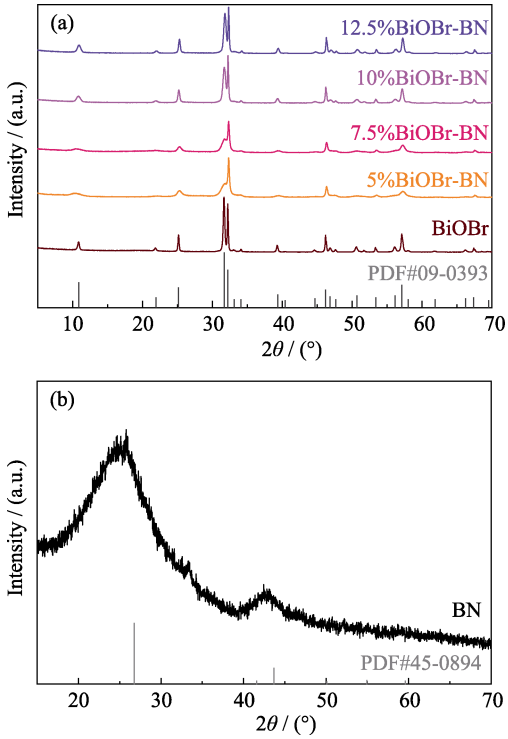

图 2 BiOBr, BiOBr-BN(a)和 BN(b)的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of pure BiOBr, BiOBr-BN composites (a), and pure BN (b)

为了进一步探究 BN 的复合对 BiOBr 结构与形貌的影响，对 BiOBr 和活性最好的 5%BiOBr-BN 样品进行进一步微观形貌结构分析，结果如图 3 所示，BN 的 SEM 照片如图 S5 所示。SEM 和 TEM 照片(如图 3(a~c))均显示出制备的 BiOBr 和 5%BiOBr-BN 样品呈片层状结构，BiOBr 是由大量光滑纳米片堆叠形成，纳米片的厚度在 40 nm 左右，直径在 2~3 μm；5%BiOBr-BN 样品纳米片的厚度比纯 BiOBr 大大减小，只有 20 nm 左右，且直径在 1 μm 左右，这与通过谢乐公式计算得到的结果一致。从 5%BiOBr-BN 的 TEM 照片(图 3(c))中还可以清晰地看到近乎透明的 BN 纳米片和带有晶格条纹的 BiOBr 纳米片。从 HRTEM 照片(图 3(d))可以明显看到 BN 与 BiOBr 之间存在明显界面，界面左边为带有晶格条纹的 BiOBr，其中晶格间距 0.27 nm 对应 BiOBr(110)晶面；界面右边为结晶度较低的 BN，没有出现明

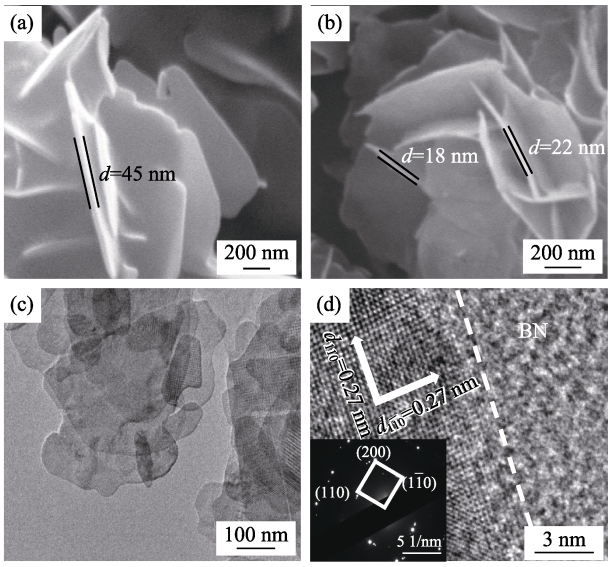

图 3 (a)BiOBr 和(b)5%BiOBr-BN 的 SEM 照片，5%BiOBr-BN 的(c)TEM 和(d)HRTEM 照片，插图为 SAED 图案

Fig. 3 SEM images of (a) pure BiOBr and (b) 5%BiOBr-BN, and (c) TEM, (d) HRTEM images and SAED (insert) pattern of 5%BiOBr-BN

显的晶格条纹。并且 SAED 图中没有发现属于 BN 的衍射环[36], 但可以明显看到属于 BiOBr 的规则且清晰的衍射点阵[28], 对应(200)面与(110)面之间的夹角为 45°。另外, 从 TEM-EDS 元素面分布图(如图 S6)可以看出, BiOBr 纳米片均匀分布在 BN 纳米片表面, 部分区域存在多个 BiOBr 纳米片堆叠的情况。XRD 和 SEM 的结果共同证实, 以 BN 为模板原位生长 BiOBr, 大大减小 BiOBr 纳米片的厚度。TEM 测试结果进一步证实 BiOBr 与 BN 成功复合, 并且与 BN 纳米片以面与面直接接触的形式形成界面。

2.3　表界面元素化学形态分析

BiOBr 和 5%BiOBr-BN 样品的红外光谱如图 4 所示, 在 BiOBr 的红外光谱中, 510 cm^{-1} 处吸收峰对应于$[Bi_2O_2]^{2+}$结构中的 Bi–O 键[12], 1634 cm^{-1} 处吸收峰对应 O–H, 3000~3500 cm^{-1} 之间的吸收峰对应于样品表面吸附的 H_2O 分子[29,41]; 在 5% BiOBr-BN 的红外光谱中, 除了存在上述三个峰, 在 790 和 1381 cm^{-1} 处还存在两个吸收峰, 分别对应于 BN 中 B–N–B 和 B–N 键的吸收峰[12,42-43]。红外光谱测试结果也证明 BiOBr 与 BN 成功复合。

为了探究复合后 BiOBr 与 BN 界面之间是否存在相互作用, 使用 XPS 能谱对材料表面的化学成分和元素化学形态进行分析, 如图 5 所示。图 5(a)为 BiOBr 和 5%BiOBr-BN 的扫描全谱, 5%BiOBr-BN

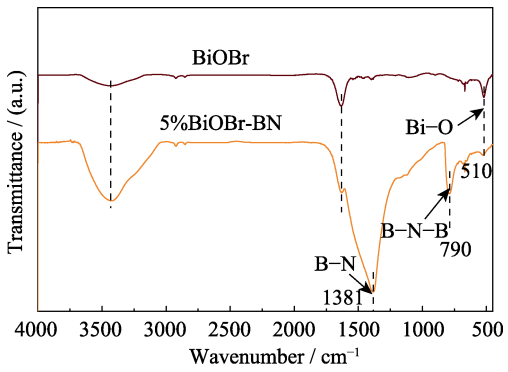

图 4　BiOBr 和 5%BiOBr-BN 的红外谱图

Fig. 4　FT-IR spectra of BiOBr and 5%BiOBr-BN

表面可以观察到 B、N、Bi、O、Br 五种元素。对其元素分布进行定量分析, 如表 S3 所示, 计算可得 BiOBr 占 BN 的 34.5mol%。此含量远大于理论值, 这是因为 BiOBr 在 BN 表面原位生长并暴露在表面。5%BiOBr-BN 样品表面成分分析进一步证实 BiOBr 与 BN 成功复合。

图 5(b~d)分别给出了 Bi4f、O1s、Br3d 的精细谱, B1s、N1s 的精细谱如图 S7 所示。对于纯 BiOBr, Bi4f 精细谱中位于 164.7 和 159.4 eV 的两个特征峰, 分别对应于 $Bi4f_{5/2}$ 和 $Bi4f_{7/2}$, 说明 Bi 以正三价的离子形式存在[12]; O1s 精细谱中位于 530.0 和 531.5 eV 处两个特征峰分别对应$[Bi_2O_2]^{2+}$结构中的 Bi–O 键

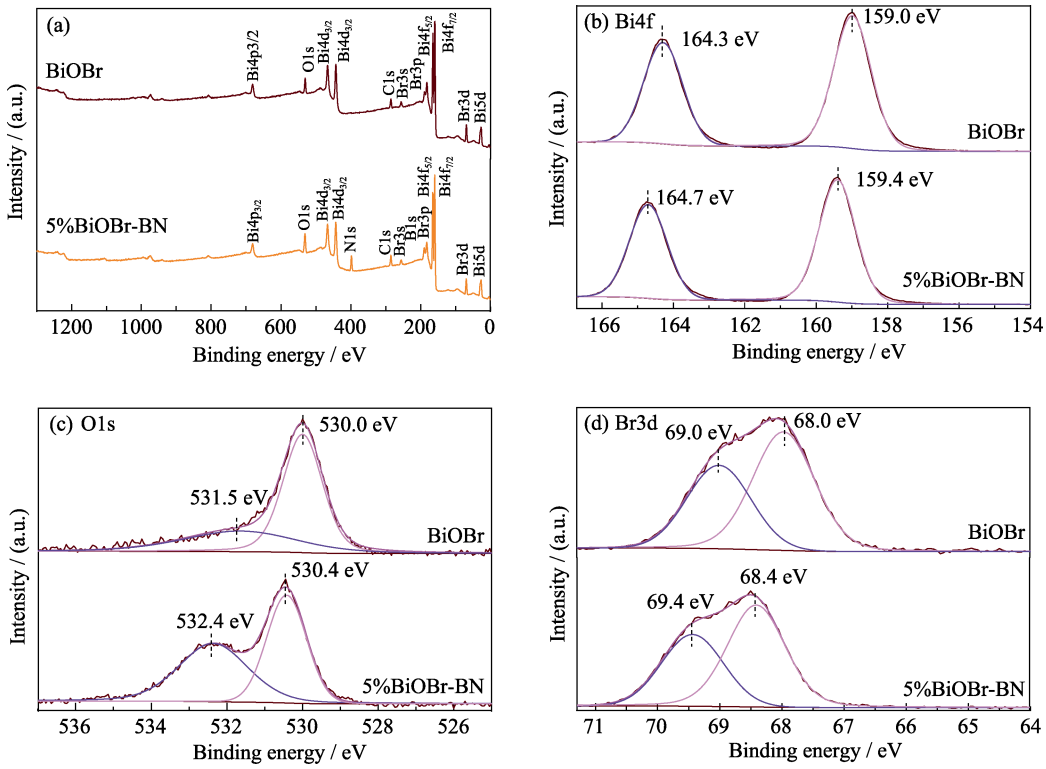

图 5　BiOBr 及 5%BiOBr-BN 样品 XPS 图谱

Fig. 5　XPS spectra of BiOBr and 5% BiOBr-BN composite

中的氧和材料表面吸附的 O–H 中的氧[12,26-27]; Br3d 精细谱中位于 68.0 和 69.0 eV 的特征峰分别对应纯相 BiOBr 的 $Br3d_{5/2}$ 和 $Br3d_{3/2}$[44]。相比于纯相 BiOBr, 5%BiOBr-BN 的 Bi4f、O1s、Br3d 精细谱特征峰位置均向结合能增大的方向移动, 表明 BN 与 BiOBr 界面之间存在强烈的相互作用, 并且 BiOBr 处于失电子状态。

结合 XPS 测试结果, 构建 BN(001)面(图 S8(a))与 BiOBr(001)面(图 S8(b))复合的模型(图 S8(c)), 通过 DFT 探究 BiOBr-BN 界面的电子转移情况。BiOBr-BN 界面差分电荷密度变化情况如图 6 所示, BiOBr-BN 界面存在电荷转移情况, 0.98 e 电子从 BiOBr 转移到 BN。XPS 与 DFT 结果共同证实, BiOBr 与 BN 界面存在强烈相互作用, BiOBr 失去电子带正电, 而 BN 得到电子带负电, 形成内建电场, 内建电场的方向从 BiOBr 指向 BN。

2.4 光催化机理

光催化反应过程主要涉及三个影响因素: (1)吸光性; (2)载流子分离; (3)表面反应[26]。为了探究 BN 与 BiOBr 复合对光催化氧化 NO 活性提升的原因, 首先研究了材料对光的吸收能力。BiOBr、BN 和 BiOBr-BN 复合样品的紫外–可见漫反射光谱如图 S9 所示。随着 BN 的引入, 复合样品的吸收边相较于纯 BiOBr 出现轻微蓝移, 但仍然处在可见光吸收范围, 说明材料对光的吸收能力并不是影响光催化氧化 NO 性能的主要因素。

光生载流子的复合率是影响光催化活性的一个重要因素, 而荧光光谱和瞬态光电流是评价催化剂光生载流子复合的有力手段[45], 本研究分别对 BiOBr 和 BiOBr-BN 复合样品进行荧光光谱和瞬态光电流分析, 如图 7 所示。在图 7(a)中, BiOBr-BN 复合样品的荧光峰强度比纯 BiOBr 明显降低, 说明

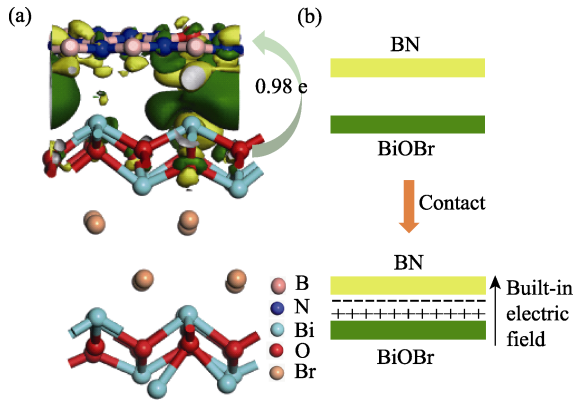

图 6 BiOBr-BN 界面差分电荷密度变化

Fig. 6 Charge density difference of BiOBr-BN

green implies "lose electrons", yellow implies "get electrons"

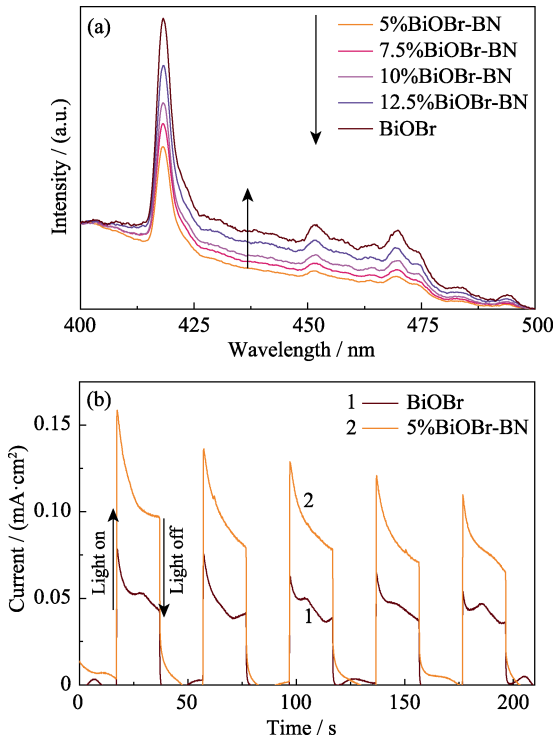

图 7 (a)BiOBr 和 BiOBr-BN 复合样品的荧光光谱图; (b)BiOBr 及 5%BiOBr-BN 样品光电流图

Fig. 7 (a) PL spectra of BiOBr and BiOBr-BN nanocomposites excited at 360 nm; (b) Transient photocurrent response for pure BiOBr and 5%BiOBr-BN

载流子的复合得到有效抑制。另外, BiOBr 和 5%BiOBr-BN 复合样品瞬态光电流如图 7(b)所示, 5%BiOBr-BN 复合样品光电流更强, 进一步表明 BiOBr 与 BN 复合后有效抑制了光生载流子的复合。由此证实, 引入 BN 有效促进了光生载流子的分离, 从而提升了其可见光催化氧化 NO 的性能。

气体吸附是表面反应的第一步[46], 比表面积大可以为反应提供更多的吸附位点, BiOBr 与 5%BiOBr-BN 样品比表面积测试结果如图 8 所示。由于 BN 的成功复合和 BiOBr 纳米片尺寸的减小, 5%BiOBr-BN 的比表面积(140.285 m^2/g)比纯相 BiOBr (9.018 m^2/g)增长了近 15 倍。由此证明, 5%BiOBr-BN 具有较大的比表面积, 可以为反应提供丰富的吸附位点, 有利于提高光催化活性[34]。

为了研究 BiOBr-BN 对气体的吸附情况, 还分别构建了 NO、O_2 在 BiOBr 和 BN 表面的吸附构型。如图 9 所示, 由计算结果可知 NO 在 BiOBr 表面吸附能为–5.16 eV, 而在 BN 面吸附能为–3.26 eV; O_2 在 BiOBr 表面吸附能为–7.08 eV, 而在 BN 面吸附能为–3.63 eV, 表明 NO 和 O_2 均更倾向于在 BiOBr 表面的吸附, 由此可见光催化氧化 NO 的反应是在 BiOBr 表面进行的。此外, 吸附在 BiOBr 表面 O_2

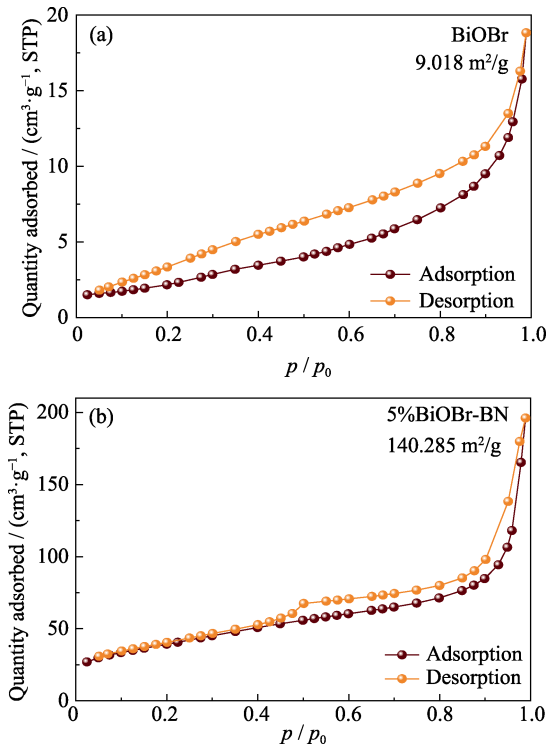

图 8　(a)BiOBr 和(b)5%BiOBr-BN 的氮气吸脱附等温曲线

Fig. 8　Nitrogen absorption-desorption isotherms of (a) BiOBr and (b) 5%BiOBr-BN

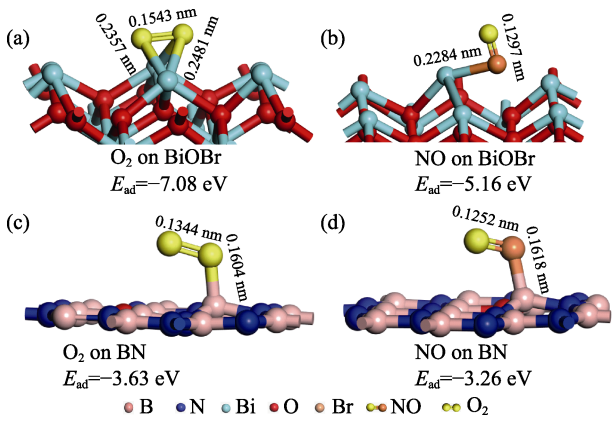

图 9　(a)O_2 和(b)NO 在 BiOBr 表面吸附构型; (c)O_2 和(d)NO 在 BN 表面吸附构型

Fig. 9　Optimized structure of (a) O_2 and (b) NO on BiOBr; optimized structure of (c) O_2 and (d) NO adsorbed on BN

的键长从 0.121 nm 增大到 0.154 nm，表明 BiOBr 可以活化 O_2。通过 ESR 对 5%BiOBr-BN 的活性物种进行测试(图 10)，发现光照 10 min 后，明显出现归属于•O_2^-的信号峰，表明 5%BiOBr-BN 样品能够活化 O_2 进而促进活性物种•O_2^-的产生。通过 DFT 和 ESR 结果共同证明 BiOBr-BN 对气体的有效吸附，且 BiOBr 可以活化 O_2 并生成•O_2^-，•O_2^-可以直接将 NO 氧化为 NO_3^-，从而有效抑制毒副产物 NO_2 的生成[22]。

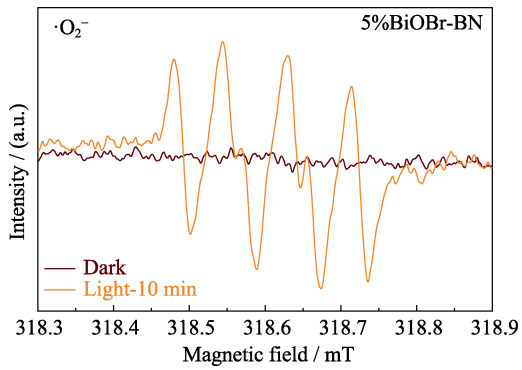

图 10　5%BiOBr-BN 样品的 DMPO(DMPO-•O_2^-)捕获自由基的 ESR 光谱

Fig. 10　DMPO spin-trapping ESR spectra recorded with 5%BiOBr-BN in methanol dispersion for DMPO-•O_2^-

3　结论

本研究在室温下，以 BN 纳米片为模板，采用原位生长法在其表面生成 BiOBr 纳米片，成功制备了 BiOBr-BN 复合催化剂。BN 的引入使 BiOBr 纳米片尺寸大大减小，有效增加了复合催化剂的比表面积，为反应提供更多活性位点。研究发现，BiOBr 与 BN 复合后形成界面，且界面间存在强相互作用。电子从 BiOBr 转移到 BN 上，形成内建电场，有效促进光生载流子的分离，从而增强 BiOBr-BN 复合催化剂光催化氧化 NO 性能并提高 NO_3^-的氧化选择性。这些发现为 2D-2D 光催化剂的设计，以及调控催化剂光生载流子的分离提供了新的思路。

补充材料:

相关的补充材料可以查询 https://doi.org/10.15541/jim20200024.

参考文献:

[1] GUO Q B, SUN T H, WANG Y L, *et al*. Spray absorption and electrochemical reduction of nitrogen oxides from flue gas. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47(16):** 9514–9522.

[2] LI G S, ZHANG D Q, YU J C, *et al*. An efficient bismuth tungstate visible-light-driven photocatalyst for breaking down nitric oxide. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44(11):** 4276–4281.

[3] WU F, ZHAO Z Y, LI B X, *et al*. Interfacial oxygen vacancy of $Bi_2O_2CO_3$/PPy and its visible-light photocatalytic NO oxidation mechanism. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(5):** 541–548.

[4] MA J Z, WANG C X, HONG H, *et al*. Enhanced photocatalytic oxidation of NO over g-C_3N_4-TiO_2 under UV and visible light. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2016, **184:** 28–34.

[5] LI K L, CUI W, LI J Y, *et al*. Tuning the reaction pathway of photocatalytic NO oxidation process to control the secondary pollution on monodisperse Au nanoparticles@g-C_3N_4. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **378:** 122184.

[6] ZHOU Y, ZHANG X J, ZHANG Q, *et al*. Role of graphene on the band structure and interfacial interaction of Bi_2WO_6/graphene composites with enhanced photocatalytic oxidation of NO. *Journal*

of Materials Chemistry A, 2014, **2:**16623–16631.

[7] WAN W C, YU S, DONG F, *et al*. Efficient C_3N_4/graphene oxide macroscopic aerogel visible-light photocatalyst. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4:** 7823–7829.

[8] ZHANG R Y, RAN T, CAO Y H, *et al*. Oxygen activation of noble-metal-free g-C_3N_4/α-$Ni(OH)_2$ to control the toxic byproduct of photocatalytic nitric oxide removal. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **382:** 123029.

[9] CAI S Y, YU S, WAN W C, *et al*. Self-template synthesis of $ATiO_3$ (A = Ba, Pb and Sr) perovskites for photocatalytic removal of NO. *RSC Advances*, 2017, **7:** 27397–27404.

[10] LIU Y, YU S, ZHENG K W, *et al*. NO photo-oxidation and *in-situ* DRIFTS studies on N-doped $Bi_2O_2CO_3$/CdSe quantum dot composite. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **324(4):** 425–432.

[11] ZOU Y Z, XIE Y, YU S, *et al*. SnO_2 quantum dots anchored on g-C_3N_4 for enhanced visible-light photocatalytic removal of NO and toxic NO_2 inhibition. *Applied Surface Science*, 2019, **496:** 143630.

[12] DI J, XIA J X, JI M X, *et al*. Advanced photocatalytic performance of graphene-like BN modified BiOBr flower-like materials for the removal of pollutants and mechanism insight. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2016, **183:** 254–262.

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

[14] LI J, YU Y, ZHANG L Z. Bismuth oxyhalide nanomaterials: layered structures meet photocatalysis. *Nanoscale*, 2014, **6(15):** 8473–8489.

[15] CHENG H F, HUANG B B, DAI Y. Engineering BiOX (X=Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications. *Nanoscale*, 2014, **6(4):** 2009–2026.

[16] DI J, XIA J X, LI H M, *et al.* Bismuth oxyhalide layered materials for energy and environmental applications. *Nano Energy*, 2017, **41:** 172–192.

[17] DI J, XIA J X, YIN S. A g-C_3N_4/BiOBr visible-light-driven composite: synthesis *via* a reactable ionic liquid and improved photocatalytic activity. *RSC Advances*, 2013, **3(42):** 19624–19631.

[18] CHEN J, GUAN M L, CAI W Z, *et al*. The dominant {001} facet-dependent enhanced visible-light photoactivity of ultrathin BiOBr nanosheets. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16(38):** 20909–20914.

[19] HUO Y N, ZHANG J, MIAO M, *et al*. Solvothermal synthesis of flower-like BiOBr microspheres with highly visible-light photocatalytic performances. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2012, **111:** 334–341.

[20] XIA J X, YIN S, LI H M, *et al*. Improved visible light photocatalytic activity of sphere-like BiOBr hollow and porous structures synthesized via a reactable ionic liquid. *Dalton Transactions*, 2011, **40(11):** 5249–5258.

[21] DING S S, MAO D J, YANG S G, *et al*. Graphene-analogue h-BN coupled Bi-rich $Bi_4O_5Br_2$ layered microspheres for enhanced visible-light photocatalytic activity and mechanism insight. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2017, **210:** 386–399.

[22] SHANG J, HAO W C, LV X J, *et al*. Bismuth oxybromide with reasonable photocatalytic reduction activity under visible light. *ACS Catalysis*, 2014, **4(3):** 954–961.

[23] XIAO X Y, JIANG J, ZHANG L Z. Selective oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde over semiconductors under visible light: the case of $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ nanobelts. *Applied Catalysis B Environmental*, 2013, **142:** 487–493.

[24] XIA J X, DI J, LI H T, *et al*. Ionic liquid-induced strategy for carbon quantum dots/BiOX (X= Br, Cl) hybrid nanosheets with superior visible light-driven photocatalysis. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, **181:** 260–269.

[25] LI H, SHANG J, AI Z H, *et al*. Efficient visible light nitrogen fixation with BiOBr nanosheets of oxygen vacancies on the exposed {001} facets. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137(19):** 6393–6399.

[26] AI Z H, HO W K, LEE S C. Efficient visible light photocatalytic removal of NO with BiOBr-graphene nanocomposites. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115(51):** 25330–25337.

[27] CHEN B, ZHOU L, TIAN Y H, *et al*. Z-scheme inverse opal CN/BiOBr photocatalysts for highly efficient degradation of antibiotics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, **21(24):** 12818–12825.

[28] CAO J, XU B Y, LUO B D, *et al*. Novel BiOI/BiOBr heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic properties. *Catalysis Communications*, 2011, **13(1):** 63–68.

[29] LIU X Q, CAI L. A novel double Z-scheme BiOBr-GO-polyaniline photocatalyst: study on the excellent photocatalytic performance and photocatalytic mechanism. *Applied Surface Science*, 2019, **483:** 875–887.

[30] XIA P F, ZHU B C, CHENG B, *et al*. 2D/2D g-C_3N_4/MnO_2 nanocomposite as a direct Z-scheme photocatalyst for enhanced photocatalytic activity. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, **6(1):** 965–973.

[31] CHENG H J, HOU J G, TAKEDA O, *et al*. A unique Z-scheme 2D/2D nanosheet heterojunction design to harness charge transfer for photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3(20):** 11006–11013.

[32] SUN Y J, ZHANG W D, XIONG T, *et al*. Growth of BiOBr nanosheets on C_3N_4 nanosheets to construct two-dimensional nanojunctions with enhanced photoreactivity for NO removal. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2017, **418:** 317–323.

[33] WANG B, DI J, XIA J X, *et al*. Graphene-like BN/BiOBr composite: synthesis *via* a reactable ionic liquid and enhanced visible light photocatalytic performance. *Materials Technology*, 2016, **31(8):** 463–470.

[34] LIU D, JIANG Z F, ZHU C Z, *et al*. Graphene-analogue BN-modified microspherical BiOI photocatalysts driven by visible light. *Dalton Transactions*, 2016, **45(6):** 2505–2516.

[35] CAO Y H, WANG F, WEI S Q, *et al*. The role of potassium in the activation of oxygen to promote nitric oxide oxidation on honeycomb-like h-BN(001) surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, **20(41):** 26777–26785.

[36] CAO Y H, ZHANG R Y, ZHOU T L, *et al*. B-O bond in ultrathin boron nitride nanosheets to promote photocatalytic carbon dioxide conversion. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12(8):** 9935–9943.

[37] ZHANG Q, ZHOU Y, WANG F, *et al*. From semiconductors to semimetals: bismuth as a photocatalyst for NO oxidation in air. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2(29):** 11065–11072.

[38] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, *et al*. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14(11):** 2717–2744.

[39] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, **77(18):** 3865–3868.

[40] HE W H, WANG Y W, FAN C M, *et al*. Enhanced charge separation and increased oxygen vacancies of h-BN/OV-BiOCl for improved visible-light photocatalytic performance. *RSC Advances*, 2019, **9:** 14286–14295.

[41] LI W T, ZOU Y B, GENG X, *et al*. Constructing highly catalytic oxidation over BiOBr-based hierarchical microspheres: importance of redox potential of doped cations. *Molecular Catalysis*, 2017, **438:** 19–29.

[42] LIAN G, ZHANG X, TAN M, *et al*. Facile synthesis of 3D boron nitride nanoflowers composed of vertically aligned nanoflakes and fabrication of graphene-like BN by exfoliation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2011, **21(25):** 9201–9207.

[43] ZHI C Y, BANDO Y, TANG C C, *et al*. Immobilization of proteins on boron nitride nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127(49):** 17144–17145.

[44] KANAGARAJ T, THIRIPURANTHAGAN S, PASKALIS S, *et al*. Visible light photocatalytic activities of template free porous graphitic carbon nitride-BiOBr composite catalysts towards the mineralization of reactive dyes. *Applied Surface Science*, 2017, **426:** 1030–1045.

[45] ZHOU M, WANG S B, YANG P J, *et al*. Boron carbon nitride semiconductors decorated with CdS nanoparticles for photocatalytic reduction of CO_2. *ACS Catalysis*, 2018, **8:** 4928−4936

[46] ZHANG R Y, HUANG Z A, LI C J, *et al*. Monolithic g-C_3N_4/reduced graphene oxide aerogel with *in situ* embedding of Pd nanoparticles for hydrogenation of CO_2 to CH_4. *Applied Surface Science*, 2019, **475:** 953–960.

补充材料:

BiOBr-BN 光催化氧化 NO 及其抑制毒副产物的机理研究

郑 倩[1,2], 曹玥晗[2], 黄南建[2], 董 帆[3], 周 莹[1,2]

(1. 西南石油大学 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 成都 610500; 2. 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; 3. 电子科技大学 基础与前沿研究院, 环境科学与技术研究中心, 成都 611731)

表 S1　BiOBr-BN 样品的含量

Table S1　Contents of BiOBr-BN composites

	5%BiOBr-BN	7.5%BiOBr-BN	10%BiOBr-BN	12.5%BiOBr-BN
BiOBr/mol	0.005	0.005	0.005	0.005
BiOBr/g	1.5244	1.5244	1.5244	1.5244
BN/mol	0.1	0.067	0.05	0.04
BN/g	2.482	1.6547	1.241	0.9928
Mass percentage	61.41%	82.11%	122.82%	153.53%

表 S2　BiOBr-BN 样品的氧化选择性

Table S2　Oxidation selectivity of BiOBr-BN samples

Sample	Generation rate of NO_2/%	Nitrate selectivity/%	Sample	Generation rate of NO_2/%	Nitrate selectivity/%
5%BiOBr-BN	6.6	81.5	12.5%BiOBr-BN	14.8	64.7
7.5%BiOBr-BN	9.9	79.8	BiOBr	16.4	36.6
10%BiOBr-BN	12.2	82.8	BN	0	0

NO_2 的生成率根据换算公式: $\{1 - [(C_{NO_x} - C) - (C_{NO_{x_0}} - C_0)] / (C_0 - C)\} * 100\%$

其中, C 代表实时 NO 浓度, C_0 代表初始 NO 浓度; C_{NO_x} 代表实时氮氧化物(NO 和 NO_2 的统称)总浓度, $C_{NO_{x_0}}$ 代表初始氮氧化物总浓度

表 S3　5% BiOBr-BN 样品的表面化学组成

Table S3　Surface chemical composition of 5%BiOBr-BN composite

Element	B	N	O	Br	Bi
at%	31.68	22.73	22.07	12.57	10.95

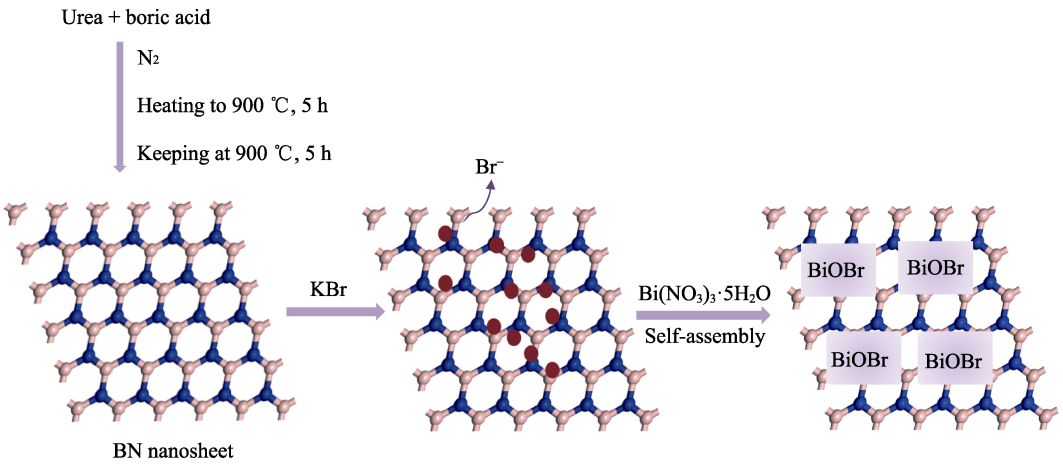

图 S1　BiOBr-BN 样品的形成过程示意图

Fig. S1　Schematic illustration of the formation process of BiOBr-BN composites

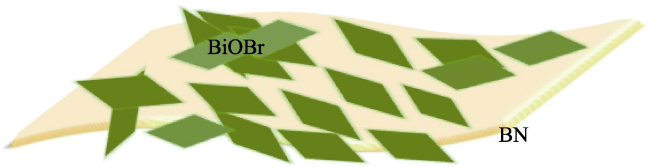

图 S2　BiOBr-BN 复合样品的结构示意图

Fig. S2　Structure schematic of the as-prepared BiOBr-BN nanocomposites

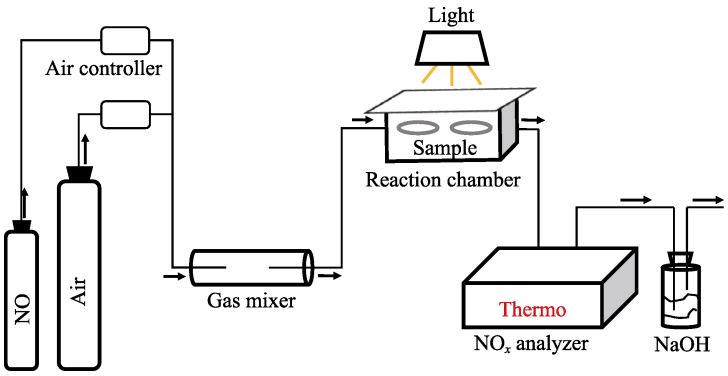

图 S3　光催化氧化 NO 实验装置图

Fig. S3　Experimental setup for photocatalytic oxidation of NO

可见光催化氧化 NO 性能评价装置由实验室自主搭建，如图 S2 所示。将负载有催化剂的玻璃圆盘放置于光催化反应器内，随后向反应器中通入 NO(流速为 11.3 L/min)和干燥空气(流速为 2 L/min)。通过美国赛默飞公司 NO_x 分析仪(Thermo Scientific 42i-TL)测定反应器出口处 NO_x 浓度。待反应器内样品 NO_x 吸脱附平衡后(NO 浓度维持在 500×10^{-9} 左右)，打开金卤灯光源，加盖滤波片(λ>420 nm)，光强为 35.88 mW/cm^2，进行光催化性能测试。NO_x 分析仪每隔 1 min 进行采样检测并记录。

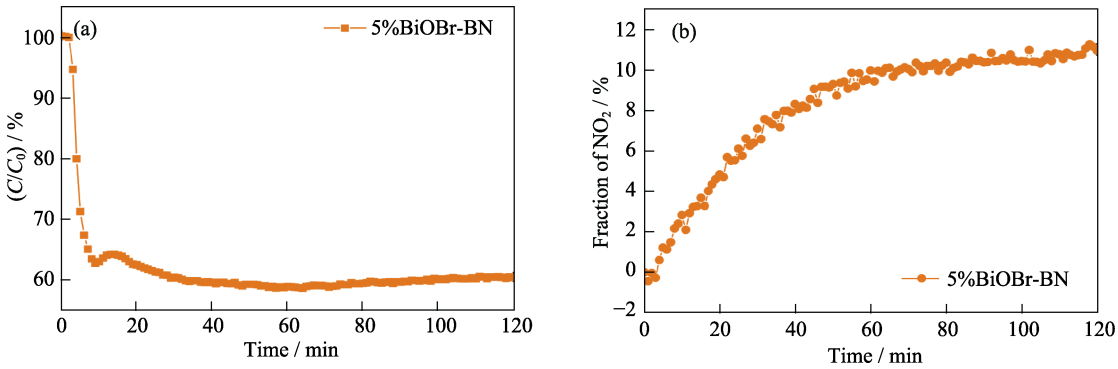

图 S4　可见光下 5%BiOBr-BN 的 (a) NO 氧化活性和(b) NO_2 生成率长时间活性测试

Fig. S4　Long time test of (a) NO oxidation and (b) NO_2 generation over 5%BiOBr-BN under visible light irradation

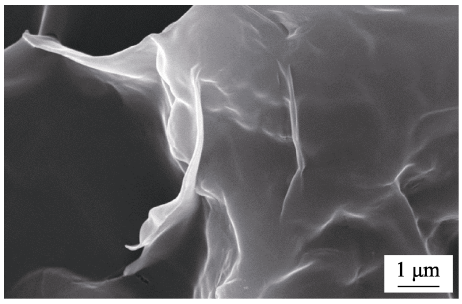

图 S5　BN 的 SEM 照片

Fig. S5　SEM image of BN

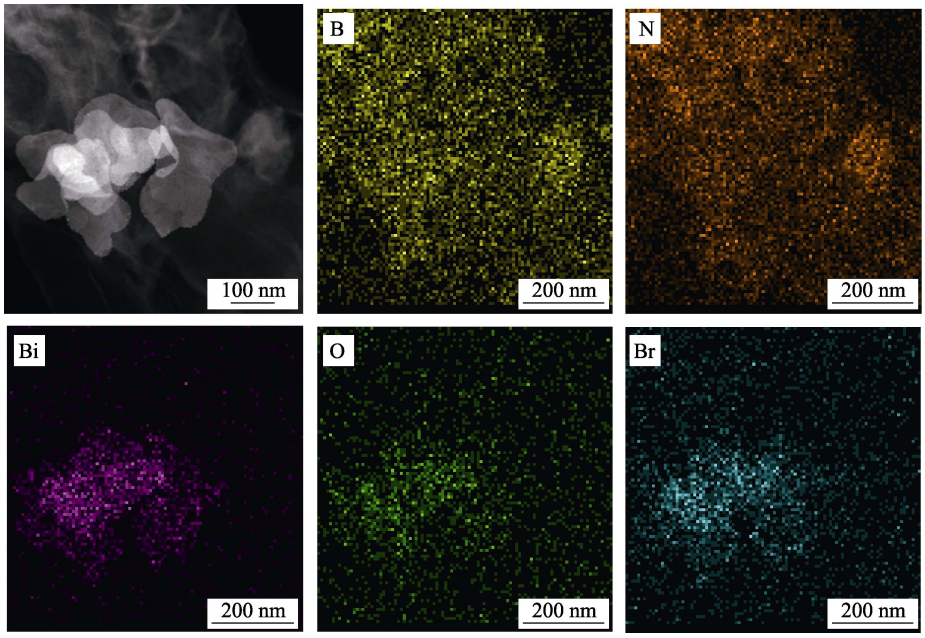

图 S6　5%BiOBr-BN 的 TEM-EDS 元素分布图

Fig. S6　TEM-EDS element mappings of the as-prepared 5%BiOBr-BN

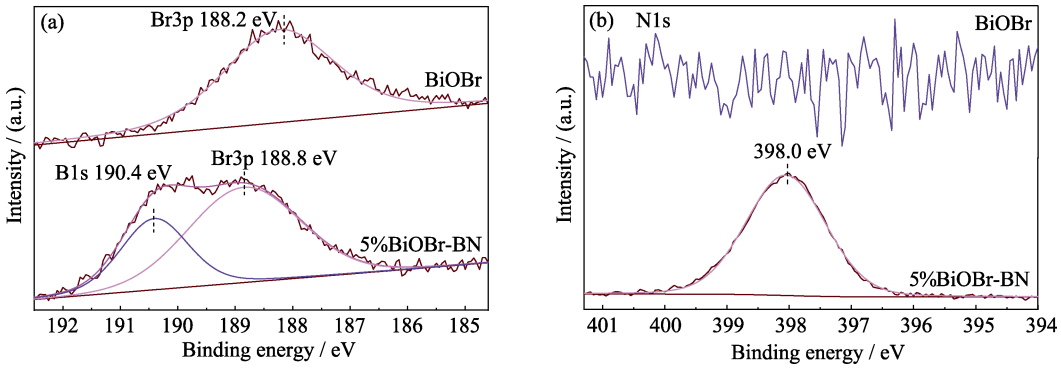

图 S7　BiOBr 及 5%BiOBr-BN 样品 XPS 图谱

Fig. S7　XPS spectra of the BiOBr and 5%BiOBr-BN composite

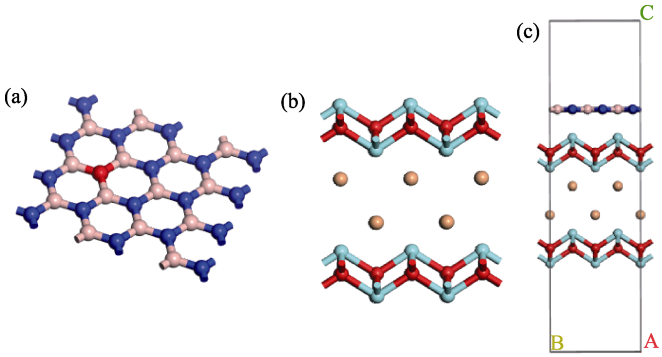

图 S8　BiOBr-BN 结构计算模型

Fig. S8　Model structure of BiOBr-BN

(a) BN; (b) BiOBr; (c) BiOBr-BN

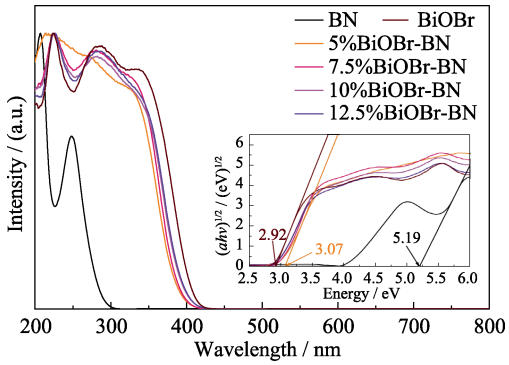

图 S9　BiOBr、BN 和 BiOBr-BN 复合样品的紫外-可见漫反射光谱

Fig. S9　UV-Vis diffuse reflectance spectra of BiOBr, BN and BiOBr-BN nanocomposites

理论禁带宽度可以通过公式: $(\alpha h\nu)^{1/n}=A(h\nu-E_g)$计算得到, 其中, α 为吸光系数, h 为普朗克常数, ν 为频率, A 为常数, E_g 为半导体禁带宽度。指数 n 与半导体类型直接相关: 直接带隙半导体 n 为 1/2; 间接带隙半导体 n 为 2。