

MgAl-LDH 强化 Bi 单质等离子体光催化性能的机制

吕晓书, 曹嘉真, 李欣蔚, 曹继武, 张贤明, 董帆*

重庆工商大学废油资源化技术与装备教育部工程研究中心, 催化与环境新材料重庆市重点实验室, 环境与资源学院, 重庆 400067

* 联系人, E-mail: dfctbu@126.com

2018-05-26 收稿, 2018-07-08 修回, 2018-07-09 接受, 2018-08-07 网络版发表

国家万人计划青年拔尖人才项目、国家自然科学基金(21777011, 21501016, 51478070)、环境与能源催化重庆市高校创新团队建设计划(CXTDG201602014)、重庆市基础科学与前沿技术研究重点项目(cstc2017jcyjBX0052)、重庆市基础研究与前沿技术研究项目(cstc2015jcyjA20007)、重庆工商大学科研启动项目(2016-56-01)和重庆工商大学新产品与技术开发课题(1556028)资助

摘要 通过液相超声辅助组装的方式将铋纳米球(Bi-NPs)均匀负载于层状氢氧化镁铝(MgAl-LDH)纳米片上, 成功合成Bi@MgAl-LDH复合光催化剂. 该催化剂在光照射下, 可通过Bi单质等离子体效应连续高效氧化空气中ppb(十亿体积气体中所含污染物体积)浓度量级的NO(去除效率可稳定在56%). 采用X射线衍射仪(XRD)、电子扫描显微镜(SEM)和紫外可见漫反射光谱(UV-vis DRS)等手段对催化剂物相、形貌、化学组成和光学性质进行了表征分析, 结合电子顺磁共振(ESR)氧化自由基捕获实验并采用原位红外光谱技术对光催化氧化NO过程进行动态监测发现, 虽然MgAl-LDH作为载体没有与Bi球形成异质结结构, 但其表面富含丰富的氢氧根离子, 能与Bi球上光激发产生的空穴快速结合, 形成·OH自由基; 而光生空穴的快速消耗又能降低其与光生电子的复合, 增强光电分离, 促进超氧自由基形成, 通过这两方面的协同作用增强了Bi球对NO的光催化氧化效果. 更重要的是, LDH具有独特的水分子记忆效应, 在光催化过程中被消耗的氢氧根离子可通过吸附空气中水分而不断补充, 促使催化活性的稳定高效. 本文的研究结果为Bi单质基等离子体直接光催化降解气相污染物性能强化提供了新的策略, 同时对光催化反应机制的研究提出了新的思路.

关键词 Bi 单质, 表面等离子体效应, MgAl-LDH, 光催化, 原位红外光谱

光催化为多相催化中最活跃的分支之一, 设计合成高效光催化剂是关键^[1-3]. 等离子光催化剂是基于金属表面等离子体共振效应理论对太阳能高效利用的一类新型光催化剂^[4]. 当等离子金属受到特定频率的光激发时, 表面自由电子会随之产生光共振作用, 对入射光产生很强的吸收作用. 等离子金属表面吸收入射光后产生具有高能量的活泼电子称为热电子^[5-7]. 在光催化空气环境净化应用中, 等离子金属光激发生成热电子和相应的空穴可被表面的O₂, OH⁻和H₂O捕获生成具有高反应能的活性自由基参与污染物氧化还原反应. 然而, 等离子光催化剂产生的电

子-空穴对也有可能在迁移途径中消耗掉激发态的能量, 失去活性. 目前, 贵金属Au和Ag是发现性能较好的等离子体光催化剂. 近年来, 研究者设计了大量Au和Ag基等离子体光催化材料, 包括Ag-半导体体系^[8]、多层Au/TiO₂薄膜^[9]、Au-Pd纳米结构^[10]、Ag@AgX等离子光催化体系^[11,12]等, 但由于贵金属价格昂贵, 使得该技术的规模化应用受到限制, 而寻找非贵金属等离子光催化材料是解决该问题的有效途径.

Dong等人^[13]发现非贵金属Bi单质拥有独特的等离子光催化活性, 可直接作为光催化剂紫外线照射

引用格式: 吕晓书, 曹嘉真, 李欣蔚, 等. MgAl-LDH 强化 Bi 单质等离子体光催化性能的机制. 科学通报, 2018, 63: 2620-2630

Lü X S, Cao J Z, Li X W, et al. Mechanism of MgAl-LDH-induced enhancement in the plasmonic photocatalytic performance over bismuth nanospheres (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 2620-2630, doi: 10.1360/N972018-00518

下可用于空气中连续流ppb(十亿体积气体中所含污染物体积)浓度的NO去除。然而,裸露的Bi颗粒通常会受到化学稳定性差的影响,这妨碍了它们对等离子效应(SPR)反应的利用。此外,在Bi金属中通过SPR产生的热载流子不能超过几十纳米的距离,光电复合严重,通过辐射散射失去能量^[14],使得光催化活性难以达到很高的水平。为了提高Bi单质的性能,本文将尝试引入层状氢氧化镁铝(MgAl-LDH)作为载体。LDHs为一种层状阴离子材料,其化学结构通式为: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ^[15-17], 其中 M^{2+} , M^{3+} 分别为二价和三价的阳离子, A^{n-} 为层间阴离子。LDHs具有结构独特、结构多样性、稳定性高、制备方法简单、吸附性能好的特点,在新型载体催化剂的设计和合成中具有很大的潜力。由于LDHs具有较高的比表面积、良好的热稳定性^[18],同时也是一种理想的吸附剂和离子交换剂,在吸附Cr(VI)^[19], CO₂^[20,21], 磷酸盐^[22]等方面都有不错的吸附性能。微观结构上看, MgAl-LDH的层面上含有丰富的羟基^[23,24], 可作为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)生成的前驱体, 因此MgAl-LDH的引入应该可强化氧化剂自由基的生成, 促进光催化反应。

基于此, 本文采用湿化学还原法制备具有均匀尺寸和形貌的单质Bi纳米球(Bi-NPs), 并通过液相超声辅助组装方式将单质Bi纳米球均匀地负载于MgAl-LDH纳米片表面, 合成高催化性能的等离子体复合光催化剂(Bi-NPs@LDH), 该催化剂在紫外线照射下可连续高效降解空气中ppb浓度级的NO(降解效率可稳定在56%)。进一步地, 通过X射线衍射仪(XRD)、电子扫描显微镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)、紫外可见漫反射光谱(UV-vis DRS)和结合电子顺磁共振(ESR)等表征手段对催化剂微观结构和光学性质以及氧化自由基的捕获进行了分析, 并对LDH-MgAl强化Bi球光催化效果的机理进行了研究; 同时通过原位红外光谱技术对光催化氧化NO过程的动态监测, 对催化剂表面的NO的氧化反应路径进行了分析。

1 实验

(i) 催化剂的制备。单分散性Bi-NPs的制备: 称取0.632 g氯化铋, 0.4 g氢氧化钠和1.104 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶于100 mL乙二醇中, 该溶液在油浴锅中190℃加热搅拌2 h, 反应结束后冷却至室温, 用乙醇洗涤2次得到Bi-NPs。Bi-NPs最终分散于乙醇中

待用。

MgAl-LDH的制备: 称取1.024 g六水硝酸镁, 0.75 g九水硝酸铝和1.8 g尿素于100 mL聚四氟乙烯反应釜中, 加入去离子水70 mL, 磁力搅拌10 min使溶液充分混合。而后将反应釜置于120℃的烘箱内反应24 h, 反应完毕自然冷却, 并对所得样品依次水洗、乙醇洗各2次; 随后放置于恒温60℃干燥得到六边形片状的MgAl-LDH样品。

Bi@MgAl-LDH的制备: 称取0.1 g制备好的MgAl-LDH样品于100 mL水中, 超声1.0 h至完全分散, 逐滴滴加至新鲜制备的Bi-NPs乙醇分散液, 超声2 h后依次用水合肼和乙醇各洗2次, 洗去表面活性剂^[25], 即得Bi@LDH复合光催化剂。水合肼的加入主要用以去除Bi球表面多余的PVP。样品的制备流程示意图如图1所示。

(ii) 样品表征。采用XRD(SHIMADZU, 日本)分析晶型结构; SEM(JEOL model JSM-6490, 日本)分析微观形貌; XPS(Thermo ESCALAB 250, 美国)分析化学组成; UV-vis DRS(UV-2700, SHIMADZU, 日本)分析光学性质; 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; 在室温下用荧光分光光度计(Edinburgh Instruments, FLSP-920, 英国)记录时间分辨荧光发射光谱。

(iii) 吸附实验。本实验采用GB 6287-86 分子筛静态水吸附测定方法测试MgAl氧化物固溶体(MgAl-LDO, 由MgAl-LDH在高温下脱水制备而得)吸附水的容量。称取1.5 g试样MgAl-LDH 2份(准确至0.1g)置于2只瓷坩埚中。将盛有试样的瓷坩埚放入箱式电阻炉内, 500℃焙烧2 h, 此时MgAl-LDH脱去层间水形成MgAl-LDO。取出瓷坩埚, 在室温干燥器内冷却约20 s, 分别将试样倒入已称重(准确至0.2 mg)的称量瓶内, 轻轻盖上瓶盖并立即置于真空干燥器内。在真空干燥器内冷却试样至室温后取出称量瓶, 立即在分析天平上称重(准确至0.2 mg)。轻轻摇动称量瓶内的试样, 使试样铺成均匀的一层, 然后打开称量瓶盖, 置于盛有氯化钠饱和水溶液的干燥器中。干燥器放在鼓风干燥箱内, 开启鼓风机箱温控制在(35±1)℃, 恒温吸附24 h。打开干燥器盖, 立即盖上称量瓶盖, 取出称量瓶称量(准确至0.2 mg)。静态水吸附量可根据下述公式计算:

$$m_{\text{ad}} = (m_3 - m_2) / (m_2 - m_1) \times 100\%, \quad (1)$$

式中, m_{ad} 为静态水吸附量(%), m_1 为称量瓶重(g), m_2

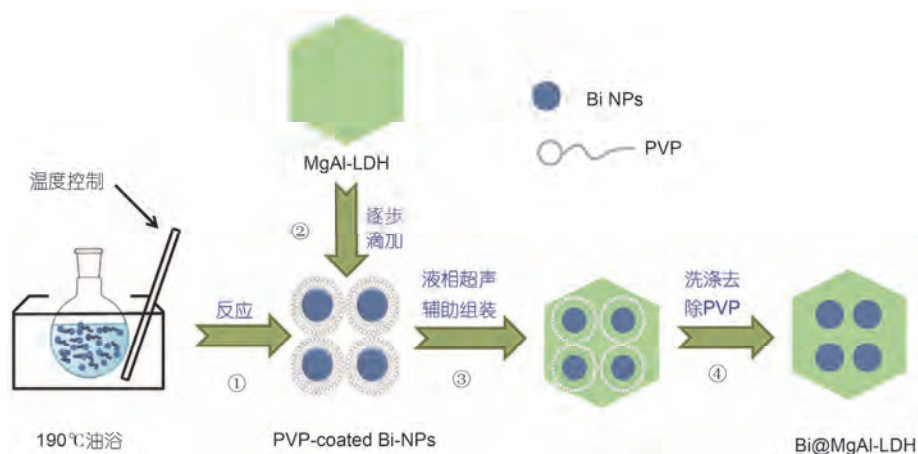


图1 Bi@MgAl-LDH复合光催化剂制备示意图

Figure 1 Schematic description of the preparation procedure for Bi@MgAl-LDH

为称量瓶重加焙烧后试样重(g), m_3 为称量瓶重加吸水后试样重(g).

(iv) 光催化降解NO活性评价. 本实验通过在连续流反应器中去除低浓度NO的能力来评价催化剂的可见光催化活性. 分别定量称取含有0.1 g单质Bi球的样品于2个小烧杯中, 向烧杯中加入无水乙醇30 mL并超声分散5 min, 分散完毕后的样品转移至直径12 cm的玻璃圆盘中, 随后置于恒温40℃烘箱中干燥. 干燥后催化剂样品负载于玻璃圆盘表面. 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15 W紫外灯光源(波长范围为在280~320 nm). 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)均匀混合而成的低浓度NO气体, 反应器出口连接有NO_x分析仪(42i-TL, Thermo Scientific), 待NO浓度稳定后打开光源. NO_x分析仪每分钟采样一次并检测记录NO_x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 , 即可根据下述公式计算出光照后NO的降解效率 η :

$$\eta = (1 - C/C_0) \times 100\%. \quad (2)$$

(v) 原位红外监测表征光催化氧化NO反应历程. 原位红外测试仪器由Tensor II FTIR分光仪(Bruker, 德国)配备原位反射反应仓(Harrick, 美国)组成. 将光催化剂置于反应仓内, 首先利用加热装置在100 mL/min的氦气环境下, 在60℃下对样品热处

理以去除吸附在催化剂表面的碳水化合物、水、二氧化碳以及其他吸附气体. 随后等待冷却至室温, 继续在氦气环境下扫描背景; 然后关闭氦气并通入50 mL/min的NO与50 mL/min的O₂混合气体进反应仓吸附, 每2 min记录一次数据记录20 min; 再用紫外光源(MLV-210, Optpe, 日本)照射样品, 每2 min记录一次数据, 测量20 min; 最后关闭光源, 在10 min内每2 min记录一次数据. 红外光谱扫描范围为4000 cm⁻¹至600 cm⁻¹, 其中800 cm⁻¹至2000 cm⁻¹波数段可用于分析解释光催化剂表面吸附及光催化氧化NO过程.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

图2为Bi-NPs, MgAl-LDH与Bi@LDH样品(含45%质量百分数的LDH)的XRD分析图谱, 其中, Bi-NPs和MgAl-LDH样品的特征衍射峰位置分别与单质Bi标准卡(JCPDS No. 85-1329)和水滑石标准比色卡(JCPDS No. 70-2151)的峰位一致, 无其他杂峰出现, 表明成功合成了高纯度的Bi-NPs和MgAl-LDH. Bi@LDH样品的XRD图谱同时显示单质Bi和MgAl-LDH相态的特征衍射峰且无其他杂峰出现, 表明成功合成了Bi@LDH复合光催化剂. 同时, XRD结果也说明液相超声辅助负载法不会影响Bi单质和MgAl-LDH的物相结构.

2.2 形貌分析

图3(a), (b)为MgAl-LDH样品的SEM图, 可观察

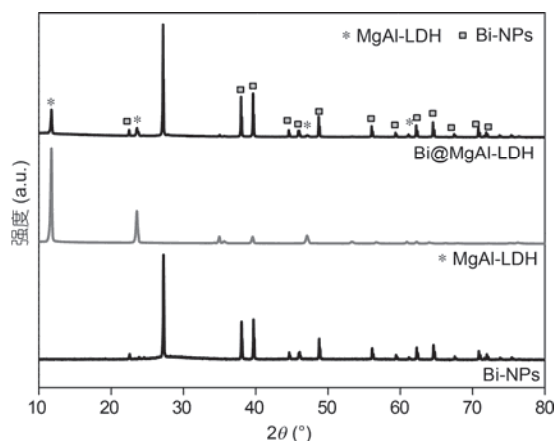


图2 Bi-NPs, MgAl-LDH和Bi@MgAl-LDH的XRD图谱
Figure 2 XRD patterns of the Bi-NPs, MgAl-LDH and Bi@MgAl-LDH sample

到MgAl-LDH呈六边形薄片状,且形貌均一,表面光滑,棱角鲜明,六形边长900~1000 nm,厚度100~200 nm. 图3(c), (d)为Bi@MgAl-LDH复合光催化剂的SEM图,结果显示尺寸均一的Bi球(200~300 nm)均匀分布在MgAl-LDH纳米片的表面,且MgAl-LDH的形貌在负载前后并未发生变化,表明通过将事先合成的Bi球和MgAl-LDH在液相超声协助下组装合成

复合光催化剂不会改变形貌结构.

2.3 化学形态分析

为了进一步探究复合催化剂的化学组成,分别对样品所含的Bi, Al, Mg, O 4种特征元素的XPS谱图进行了分析. 图4(a)表明, Bi@LDH样品中158.72和163.99 eV处2个明显的峰位证明Bi 4f峰中只有Bi³⁺的存在;而经过表面刻蚀后,在161.82和156.5 eV处检测到了2个新的峰,分别属于Bi⁰[26,27]. 根据文献[1], Bi单质容易在表面形成一层氧化铋薄层避免Bi单质进一步被氧化而起到保护作用. 图4(b)~(d)分别对比了MgAl-LDH和Bi@MgAl-LDH样品中Mg, Al和O不同元素的XPS图谱,发现Al 2p, Mg 1s, O 1s的电子结合能位置均未偏移,说明单质Bi的存在并未改变LDH内元素Mg, Al和O的化合价即表明Bi球和载体MgAl-LDH间并没有共价作用,排除了两形成异质结的可能性.

2.4 可见光催化净化NO的性能研究

样品的光催化性能通过其在280 nm紫外光照下对连续流反应器中NO的去除率来评估. 图5(a)分别

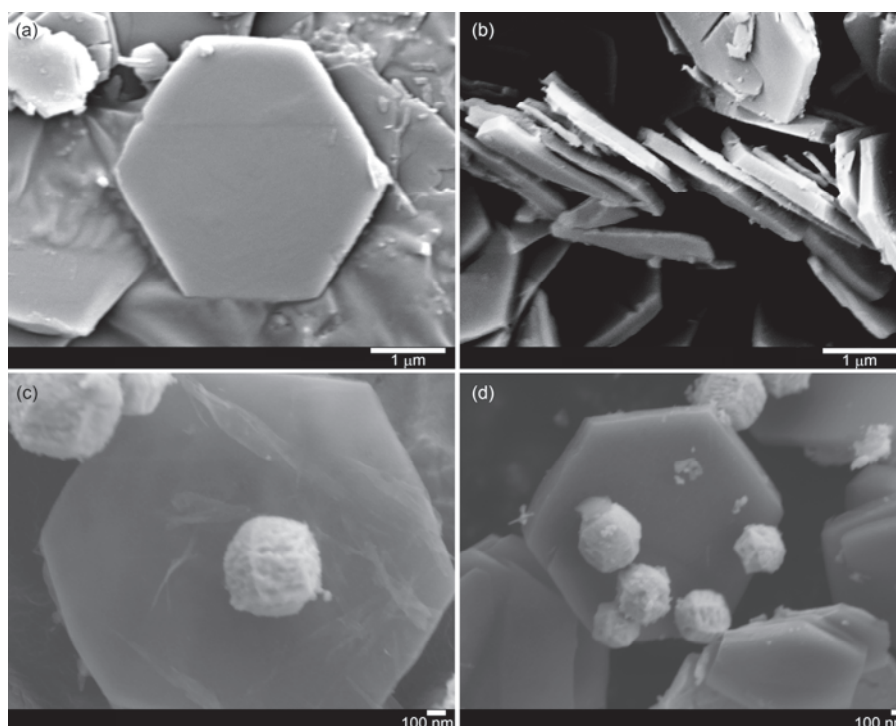


图3 MgAl-LDH(a, b)和Bi@MgAl-LDH(c, d)的SEM图
Figure 3 SEM images of MgAl-LDH (a, b) and Bi@MgAl-LDH (c, d)

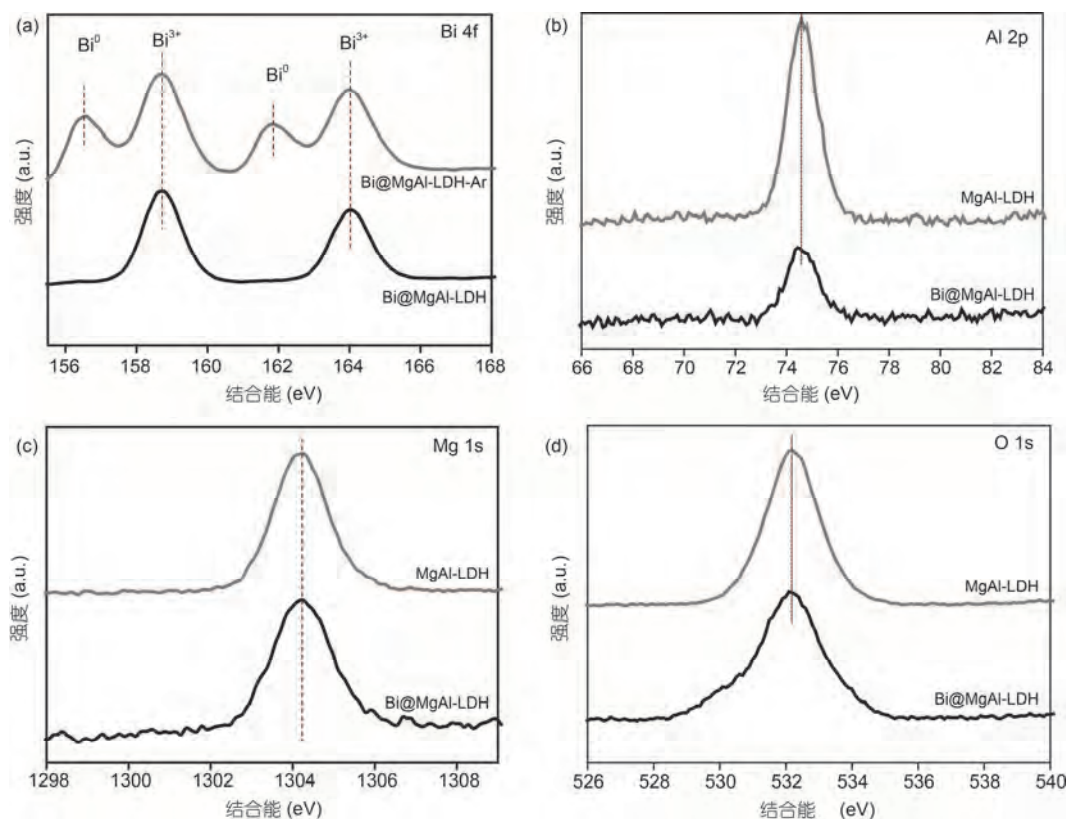


图4 MgAl-LDH和Bi@MgAl-LDH X射线光电子能谱。(a) Bi 4f; (b) Al 2p; (c) Mg 1s; (d) O 1s

Figure 4 XPS spectra of MgAl-LDH and Bi@LDH. (a) Bi 4f; (b) Al 2p; (c) Mg 1s; (d) O 1s

对比了未经洗涤处理的Bi-NPs(表面存在着表面活性剂PVP)、经过洗涤处理的Bi-NPs(表示为Bi-NPs-HW, PVP被水合肼洗涤脱除)、MgAl-LDH和Bi@MgAl-LDH复合光催化剂的催化活性. 纯MgAl-LDH样品在紫外灯照射下去除率只有13%, 与纯紫外照射(10%)相差无几, 表明LDH在280 nm紫外光照射下无催化活性. Bi-NPs的光催化在未经洗涤处理的活性只有22.3%且不稳定, 而经洗涤处理的Bi-NPs-HW的去除率为43.0%, 该结果表明表面活性剂PVP的去除对提升Bi-NPs的活性和稳定性非常重要. Bi@MgAl-LDH复合光催化剂经洗涤活化后对NO的去除率可达到56%, 且表现较高的稳定性, 可见LDH的引入可显著增加Bi-NPs的紫外光光催化活性. 图5(b)进一步研究了Bi-NPs和Bi-NPs@LDH复合光催化剂的稳定性, 分别在紫外光照射下做了5次循环活性测试, 结果表明两种催化剂的稳定性均较好, LDH的引入不会降低单质Bi球的稳定性. 图5(c)对比了稳定性测试前后Bi@MgAl-LDH的XRD图谱, 结果显示两者XRD图线中的衍射峰的数量、位置和强度并没有发生很大的变

化, 说明Bi@MgAl-LDH在光催化氧化NO过程中物相是稳定的.

2.5 紫外-可见漫反射光谱和禁带宽度

MgAl-LDH, Bi-NPs和Bi@MgAl-LDH样品的光吸收特性通过UV-vis DRS光谱来分析. 由图6(a)可知, MgAl-LDH的光吸收区主要分布在240 nm波长以下, 而Bi-NPs的吸收光区可从紫外区延伸至可见光区350 nm处. Bi-NPs的紫外-可见光吸收特性源于其具有较强的表面等离子体效应. Bi@LDH光催化剂的光吸收特性与Bi-NPs的非常类似, 说明LDH的引入并不会改变Bi球的光吸收强度.

图6(b)通过LDH样品的 $(ah\nu)^{1/2}$ 对光能量变化关系图得到禁带宽度 E_g 为4.48 eV, 表明对应波长小于277 nm以下的光才能激发纯相MgAl-LDH产生热载流子, 该结果正好解释为什么MgAl-LDH在280 nm紫外光照射下没有催化活性. 图6(c)为MgAl-LDH的XPS价带谱, XPS价带谱显示了价带的态密度分布, 可以据此推算出价带位置, 由图6(c)可以确定,

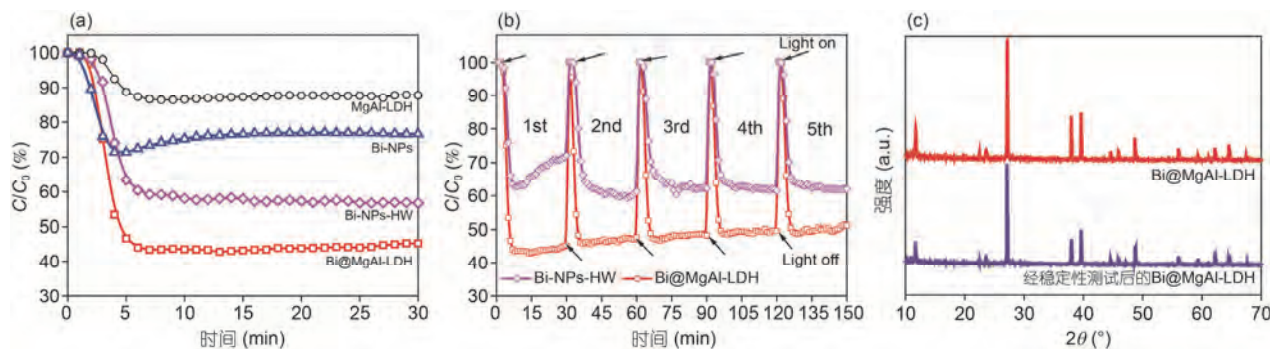


图5 (网络版彩色)光催化活性和稳定性表征. (a) 紫外光照射下, Bi-NPs, Bi-NPs-HW, MgAl-LDH及Bi@MgAl-LDH光催化降解NO活性图; (b) Bi-NPs-HW和Bi@MgAl-LDH光催化稳定性测试; (c) 稳定性测试前后Bi@MgAl-LDH的XRD图谱比较

Figure 5 (Color online) Photocatalytic activity and stability. (a) Photocatalytic activities of Bi-NPs, Bi-NPs-HW, MgAl-LDH, Bi@MgAl-LDH in NO removal under UV light illumination; (b) photocatalytic durability test for Bi-NPs-HW and Bi@MgAl-LDH; (c) the XRD patterns of Bi@MgAl-LDH before and after the durability test

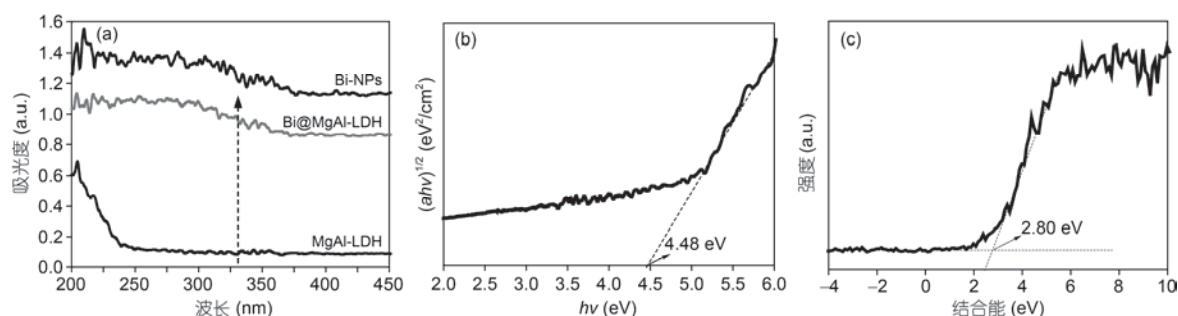


图6 光学性质和能带结构表征. (a) 光催化剂 Bi-NPs, MgAl-LDH, Bi@MgAl-LDH的紫外可见漫反射光谱图; (b) MgAl-LDH的 $(ah\nu)^{1/2}$ 与光能量变化关系图; (c) MgAl-LDH的XPS价带谱

Figure 6 Optical properties and band structure. (a) UV absorption spectra of Bi-NPs, MgAl-LDH and Bi@MgAl-LDH; (b) the plot of $(ah\nu)^{1/2}$ vs. photon energy for MgAl-LDH, and (c) VB XPS analysis for MgAl-LDH

MgAl-LDH的价带位置是2.80 eV, 根据禁带宽度, 可以推算出导带位置为-1.68 eV.

2.6 ESR活性自由基捕获分析

为了探究光催化反应过程中的产生的自由基类型, 对Bi-NPs, MgAl-LDH和Bi@MgAl-LDH样品开展了在甲醇溶液中的DMPO- O_2^- 和水中的DMPO- OH 捕获实验. 由图7可知, 在紫外光照射下, 样品MgAl-LDH上并没有检测到任何的自由基, 这是由于MgAl-LDH禁带宽度过大, 280 nm波长的紫外光照射下难以形成热载流子去诱导产生自由基. Bi-NPs样品可明显检测到 O_2^- , 但未检测到 OH ; 而在Bi@MgAl-LDH样品上则同时检测到了 O_2^- 和 OH , 且信号很强, 表明MgAl-LDH的引入可诱导 OH 的产生^[28]. 根据此结果, 我们推断 OH 和 O_2^- 自由基是参与光催化反应过程的主要活性物种.

为了进一步研究电子转移效果, 利用四甲基哌啶氮氧化物(TEMPO)作为电子捕获剂, 通过观察添加TEMPO后电子的ESR信号变化来描述光生电子的活性^[29,30], 结果如图7(c)所示. 在黑暗中, Bi-NPs, MgAl-LDH和Bi@MgAl-LDH有3个光谱为1:1:1峰, 而这些信号峰值相对较强且稳定; 当加入TEMPO后, 仅明显观察到Bi-NPs@LDH样品ESR信号强度的降低, 这表明仅Bi-NPs@LDH产生的光生电子能与TEMPO结合生成TEMPOH. 也就是说, 随着外部光源的激发, 从Bi-NPs@LDH样品中产生的活性电子相比于Bi-NPs和LDH有显著增强, 这有利于光催化反应中NO的去除.

从以上结果看, LDH的加入既可诱使 OH 的产生, 又可加强光生电子的活性. 考虑到 OH 的产生源于光生空穴与空气中的水分或材料表面的氢氧根离子(OH^-)反应生成:

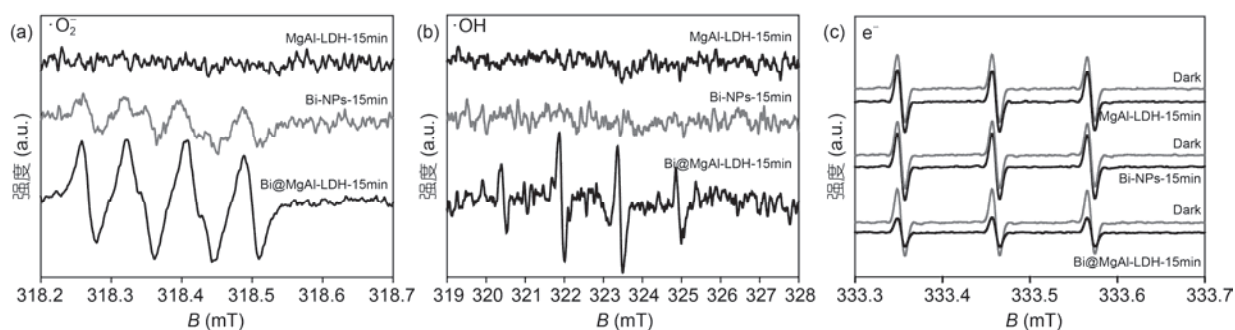
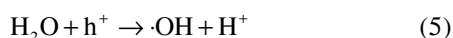
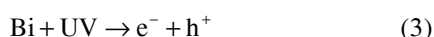


图7 280 nm紫外光下Bi-NPs, MgAl-LDH和Bi@MgAl-LDH的ESR自由基捕获图. (a) DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$; (b) DMPO- $\cdot\text{OH}$; (c) TEMPO- e^-

Figure 7 ESR spin-strapping of Bi-NPs, MgAl-LDH and Bi@MgAl-LDH for DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ (a), DMPO- $\cdot\text{OH}$ (b), and TEMPO- e^- radicals (c) under a UV irradiation at wavelength of 280 nm



LDH表面富含氢氧根(OH^-), 因此我们认为MgAl-LDH强化 $\cdot\text{OH}$ 的产生是源于其表面丰富的 OH^- 离子. 为了论证这一点, 通过加热的方法将MgAl-LDH转化为氧化物(MgAl-LDO), 在保证其形貌不变的情况下消除表面的 OH^- 离子, 然后测试Bi@MgAl-LDO的光催化活性发现, 其NO降解率大大降低(图8). 但有趣的是, 随着反应的进行, Bi@MgAl-LDO的活性有所回升, 这可能是由于MgAl-LDO具有对水分子的记忆效应, 其能较容易地吸附空气中的水分子而转化为MgAl-LDH, 使得活性有所提升.

为了测试MgAl-LDO吸附水的能力, 采用GB

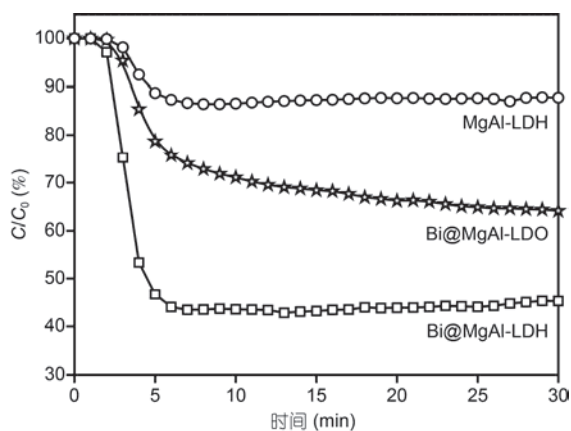


图8 MgAl-LDH, Bi@MgAl-LDO及Bi@MgAl-LDH的光催化活性对比图

Figure 8 Photocatalytic performances of MgAl-LDH, Bi@MgAl-LDO and Bi@MgAl-LDH under UV light illumination

6287-86分子筛静态水吸附测定方式进行分析, 数据表明前6 h吸附水的能力最强, 吸附6 h后吸附重量可达到自身的12%, 随后吸附变得缓慢, 吸附24 h后容量为15.5%并基本保持不变, 该结果说明MgAl-LDO具有良好的吸附水的能力, 转化为氢氧化物. LDH对于水的记忆效应同时也预示着在反应中被空穴消耗的氢氧根离子能通过吸收水分的方式及时补充, 以维系光催化的连续高效. 为了进一步探究LDH的加入加强光生电子活性的原因, 测试了样品Bi-NPs, MgAl-LDH, Bi@MgAl-LDH的时间分辨荧光寿命图谱, 结果如图8(a)所示. 辐射寿命可通过拟合衰变光谱来确定, 相比于Bi-NPs的荧光寿命0.6539 ns, 样品Bi-NPs@LDH的荧光寿命0.8036 ns较长, 说明MgAl-LDH的引入可延长Bi单质中的光生电子寿命, 同时Bi@MgAl-LDH的光致发光光谱的强度减弱, 说明单质Bi中的光生电子-空穴对复合率降低. 结合自由基的数据来看, Bi@MgAl-LDH产生的光生电子明显增多且电子寿命变长, 羟基自由基的数量明显增多, 这说明在紫外光激发下, Bi单质内部产生了光生电子空穴对, 空穴迅速与LDH表面的氢氧根结合生成羟基自由基, 由于空穴的定向迁移, 使得活性电子数增多, 因此电子传递至Bi单质表面, Bi单质表面的光生电子被氧气俘获, 通过链式反应生成更多的超氧自由基.

2.7 光催化氧化NO过程的原位红外光谱研究

原位红外检测样品光催化机理时, 一般分为吸附和开灯反应2个阶段, 样品Bi@MgAl-LDH紫外光催化氧化NO的原位红外图谱如图10所示. 在吸附过程中(未开灯), 当NO和 O_2 通入4 min后, 观察到位于

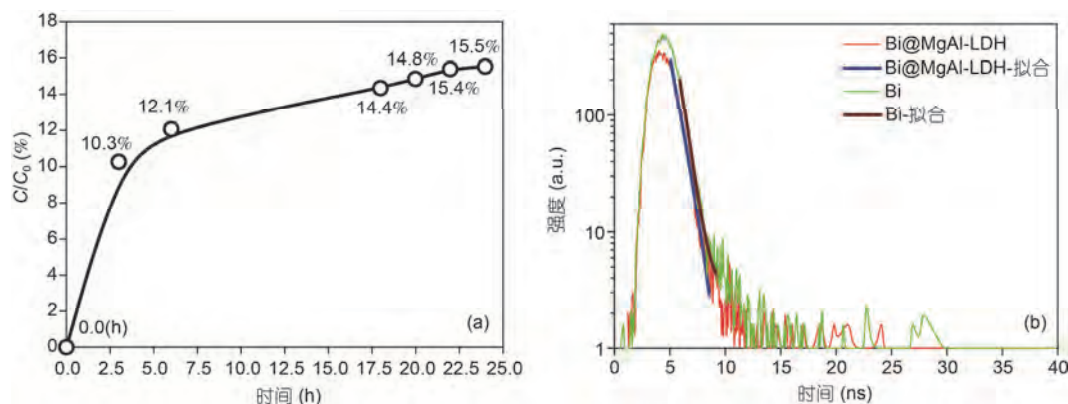
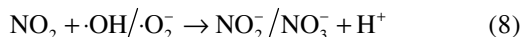


图9 (a) MgAl-LDO样品在 35℃条件下的吸附水能力测试; (b) Bi-NPs和Bi@MgAl-LDH中光生电子时间分辨荧光寿命图谱
Figure 9 (a) The capacity of MgAl-LDO in water absorption at 35℃; (b) ns-level time resolved PL of Bi-NPs and Bi-NPs@MgAl-LDH

1175和840 cm^{-1} 处有峰生成, 这2个峰归属于 NO_2^- . 位于1387 cm^{-1} 处的峰可归属于 NO_3^- 的单配位基, 说明在没有光照条件下NO和 O_2 同时存在时, 少量NO与 O_2 反应转化为 NO_2^- (反应式(7)或(8)), 极少量与 O_2 反应先形成 NO_3^- 的单配位基(反应式(8)或(9)).



在紫外光照射下, 840和1142 cm^{-1} 的 NO_2^- 峰增强, 同时在1025 cm^{-1} 处新增加了1个归属于单齿 NO_3^- 的峰, 1270 cm^{-1} 处增加了1个归属于双齿 NO_3^- 的峰. 说明光照条件下产生了具有氧化能力的自由基与NO反应形成 NO_2^- 和 NO_3^- , 但是由于单齿 NO_3^- 不够稳定, 吸收能量后会转变成稳定性好的双齿 NO_3^- . 然而在长时间光照下, 观察到1709和1615 cm^{-1} 处出现逐渐增大的吸收峰, 可以分别归属为Bi-NO或 BiO_x -NO基团,

说明Bi单质表面形成无定形氧化层且开灯之后金属Bi单质和Bi的氧化层对NO吸附的峰变强, 说明长时间光照后样品Bi@MgAl-LDH的光生载流子转移速度有所变慢, 导致吸附在金属Bi表面的NO未能及时被进一步氧化, 但是由于Bi的氧化层较薄, BiO_x -NO的峰并不是很明显. 随着光照时间的增加, 1270 cm^{-1} 处的吸收峰明显增强, 说明最终氧化产物主要为双齿硝酸盐. 表1总结了各个波长位置对应的物种类别.

2.8 MgAl-LDH强化Bi紫外光催化氧化NO机理

为了揭示MgAl-LDH强化Bi-NPs光催化降解NO机理, 首先探讨了Bi-NPs和MgAl-LDH的能带结构. 根据MgAl-LDH的禁带宽度(图6(b))和价带谱图(图6(c)), 确定MgAl-LDH的 E_{VB} 和 E_{CB} 的边界能量分别在2.80和-1.52 eV. 而金属Bi的费米能级为-0.17 eV, LDH导带位置比Bi单质负1.35 eV, 如此大的差距使得金属Bi上产生的热电子难以转移到LDH的导带, 因此两者难以形成有效的异质结, Bi-NPs和MgAl-

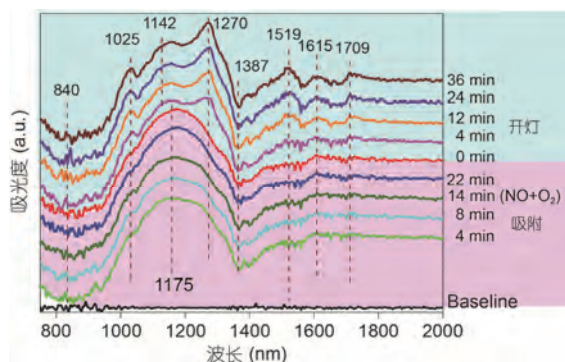


图10 Bi@MgAl-LDH样品紫外光催化氧化NO反应过程原位红外图谱
Figure 10 *In situ* DRIFTS spectra of the photocatalytic oxidation of NO over Bi@MgAl-LDH

表1 紫外光条件下Bi@MgAl-LDH光催化氧化NO观察到的峰位及标定基团

Table 1 Assignments of the IR bands observed during photocatalytic NO oxidation over Bi@MgAl-LDH under UV irradiation

波长(cm^{-1})	标定基团	参考文献
1709	M(金属)-NO	[31]
1615	MO(金属氧化物)-NO	[31]
1519, 1387	NO_3^- 的单配位基	[32]
1270	双齿 NO_3^-	[33]
840, 1142, 1175	NO_2^-	[34,35]
1025	单齿 NO_3^-	[36]

LDH之间不存在电子的定向迁移.

排除了异质结效果, Bi@MgAl-LDH的光催化活性的增强可归因于以下因素的协同效应. (1) Bi-NPs的SPR效应. SPR效应促使Bi@MgAl-LDH样品对紫外光有强烈的吸收, 是Bi单质具有光催化效果的原因(图6(a)); (2) MgAl-LDH表面含有丰富的氢氧根离子, 能与Bi表面的光生空穴快速结合形成 $\cdot\text{OH}$, 而光生空穴的快速消耗又会减弱其与光生电子的复合, 增强光生电子的利用率, 促进超氧自由基的形成, 两者同时促进Bi活性的提高. 同时LDH具有独特的水分子记忆效应, 在光催化过程中被消耗的氢氧根离子又可通过吸收空气中的水分而恢复, 促使催化活性的稳定高效.

根据以上的讨论, 图11给出了Bi@MgAl-LDH光催化高效降解NO的过程示意图. 在紫外光照射下, Bi球@MgAl-LDH表面的Bi纳米球在SPR效应作用下内部产生光生电子和空穴对, 空穴迅速与MgAl-LDH表面的氢氧根离子反应产生 $\cdot\text{OH}$, 而光生电子则迅速迁移至Bi纳米颗粒的表面与 O_2 结合生成 $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{O}_2^-$ 具有强氧化性. 整个过程中, $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是氧化污染物的主要自由基物种, 将NO彻底矿化为 NO_3^- . MgAl-LDH的存在, 既可提供丰富的氢氧根, 又可通过快速消耗空穴促进光生电子和空穴的分离, 增加载流子寿命, 因此是一种较有效的光催化强化助剂.

3 结论

通过简易的水热法分别合成单分散的单质Bi纳

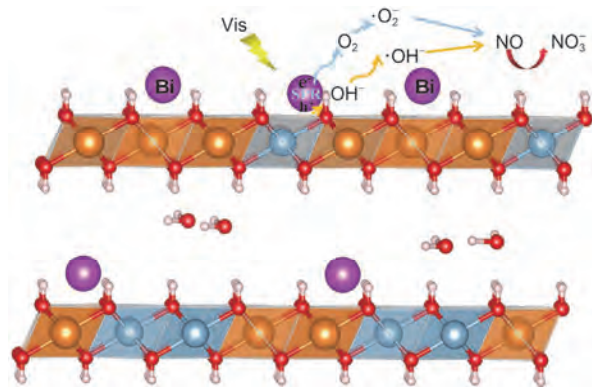


图11 Bi@MgAl-LDH的光催化机理示意图

Figure 11 Photocatalytic NO oxidation mechanism over Bi@MgAl-LDH composite

米球和MgAl-LDH纳米片, 再通过液相超声辅助组装的方法将Bi-NPs均匀负载于MgAl-LDH纳米片表面, 合成Bi球@MgAl-LDH复合光催化剂. MgAl-LDH的加入可显著增强单质Bi球的紫外光催化活性, 使之能连续高效地氧化空气中ppb浓度数量级的NO. MgAl-LDH的强化效果来源于其表面丰富的氢氧根离子, 能迅速消耗Bi球表面光生空穴, 生成强氧化性的羟基自由基; 同时光生空穴的快速消耗能有效抑制光生载流子复合, 提高电子-空穴复合效率. 对反应过程的原位红外监测分析发现, Bi球@MgAl-LDH光催化氧化NO的主要终产物为稳定的双齿硝酸盐, 表明该催化剂对NO氧化的矿化程度高. 本文提供了一种增强光催化剂效果的普适新策略, 可有效推动环境光催化技术的发展.

参考文献

- Jiang G, Li X, Lan M, et al. Monodisperse bismuth nanoparticles decorated graphitic carbon nitride: Enhanced visible-light-response photocatalytic NO removal and reaction pathway. *Appl Catal B Environ*, 2017, 205: 532–540
- Dong S Y, Cui Y R, Wang Y F, et al. Designing three-dimensional acicular sheaf shaped BiVO_4 /reduced graphene oxide composites for efficient sunlight-driven photocatalytic degradation of dye wastewater. *Chem Eng J*, 2014, 249: 102–110
- Dong S Y, Ding X H, Guo T, et al. Self-assembled hollow sphere shaped Bi_2WO_6 /RGO composites for efficient sunlight-driven photocatalytic degradation of organic pollutants. *Chem Eng J*, 2017, 316: 778–789
- Awazu K, Fujimaki M, Rockstuhl C, et al. A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 1676–1680
- Dong S Y, Pi Y Q, Li Q L, et al. Solar photocatalytic degradation of sulfanilamide by BiOCl /reduced graphene oxide nanocomposites: Mechanism and degradation pathways. *J Alloy Compd*, 2016, 663: 1–9
- Dheur M C, Greffet J J, Messin G, et al. Wave-particle duality of single surface plasmon polaritons. *Nat Phys*, 2018, 5: 3035–3038
- Chang D E, Sørensen A S, Demler E A, et al. A single-photon transistor using nanoscale surface plasmons. *Nat Phys*, 2007, 3: 807–812
- Jiang G M, Wang K F, Li J Y, et al. Electrocatalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over palladium nanoparticles and its pH-mediated tug-of-war with hydrogen evolution. *Chem Eng J*, 2018, 348: 26–34

- 9 Mubeen S, Hernandezsosa G, Moses D, et al. Plasmonic photosensitization of a wide band gap semiconductor: Converting plasmons to charge carriers. *Nano Lett*, 2011, 11: 5548–5552
- 10 Wang F, Li C, Chen H, et al. Plasmonic harvesting of light energy for Suzuki coupling reactions. *ChemInform*, 2013, 44: 5588–5601
- 11 Wang P, Huang B B, Zhang X Y, et al. Highly efficient visible-light plasmonic photocatalyst Ag@AgBr. *Chem Eur J*, 2009, 15: 1821–1824
- 12 Wang P, Huang B, Lou Z, et al. Synthesis of highly efficient Ag@AgCl plasmonic photocatalysts with various structures. *Chem Eur J*, 2010, 16: 538–544
- 13 Dong F, Xiong T, Sun Y, et al. A semimetal bismuth element as a direct plasmonic photocatalyst. *Chem Comm*, 2014, 50: 10386–10389
- 14 Clavero C. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices. *Nat Photon*, 2014, 8: 95–103
- 15 Peng H H, Chen J, Jiang D B, et al. Merging of memory effect and anion intercalation: MnO_x-decorated MgAl-LDO as a high-performance nano-adsorbent for the removal of methyl orange. *Dalton Trans*, 2016, 45: 10530–10538
- 16 Sideris P J, Nielsen U G, Gan Z, et al. Mg/Al ordering in layered double hydroxides revealed by multinuclear NMR spectroscopy. *Science*, 2008, 321: 113–117
- 17 Wang Q, O'Hare D. Recent Advances in the synthesis and application of layered double, hydroxide (LDH) nanosheets. *Chem Rev*, 2012, 112: 4124–4155
- 18 Yang W, Kim Y, Liu P K T, et al. A study by *in situ* techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg-Al-CO₃, layered double hydroxide. *Chem Eng Sci*, 2002, 57: 2945–2953
- 19 Dudek B, Kuśtrowski P, Białas A, et al. Influence of textural and structural properties of Mg, Al and Mg, Zn, Al containing hydrotalcite derived oxides on Cr(VI) adsorption capacity. *Mater Chem Phys*, 2012, 132: 929–936
- 20 Wang Q, Hui H T, Guo Z, et al. Morphology and composition controllable synthesis of Mg-Al-CO₃, hydrotalcites by tuning the synthesis pH and the CO₂, capture capacity. *Appl Clay Sci*, 2012, 55: 18–26
- 21 Zhang P, Lu J, Duan X, Progress in layer-by-layer assembly method of nanocomposite film based on layered double hydroxides (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 3454–3464 [张平, 陆军, 段雪. 层状复合金属氢氧化物纳米复合薄膜的层层组装. 科学通报, 2015, 60: 3454–3464]
- 22 Zhang M, Gao B, Yao Y, et al. Phosphate removal ability of biochar/MgAl-LDH ultra-fine composites prepared by liquid-phase deposition. *Chemosphere*, 2013, 92: 1042–1047
- 23 Li Y, Bao W L, Wu H Y, et al. Delaminated layered double hydroxide delivers DNA molecules as sandwich nanostructure into cells via a non-endocytic pathway. *Sci Bull*, 2017, 62: 686–692
- 24 Tong Z, Shichi T, Takagi K. Oxidation catalysis of a manganese(III) porphyrin intercalated in layered double hydroxide clays. *Mater Lett*, 2003, 57: 2258–2261
- 25 Zhang G, Kirk B, Jauregui L A, et al. Rational synthesis of ultrathin n-type Bi₂Te₃ nanowires with enhanced thermoelectric properties. *Nano Lett*, 2012, 12: 56–60
- 26 Pan C S, Zhu Y F. New type of BiPO₄ oxy-acid salt photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of dye. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 5570–5574
- 27 He W J, Zhang W D, Lei B, et al. The reaction pathway of plasmonic photocatalytic NO oxidation on Bi-metal/BiPO₄ (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 189–200 [何文杰, 张文东, 雷奔, 等. Bi 单质/BiPO₄ 等离子体可见光催化净化 NO 的反应机理. 科学通报, 2018, 63: 189–200]
- 28 Dong F, Li Q, Sun Y, et al. Noble metal-like behavior of plasmonic Bi particles as a cocatalyst deposited on (BiO)₂CO₃ microspheres for efficient visible light photocatalysis. *ACS Catal*, 2014, 4: 4341–4350
- 29 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 [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]
- 30 He R, Cao S, Zhou P, et al. Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts. *Chin J Catal*, 2014, 35: 989–1007
- 31 Debeila M A, Coville N J, Scurrall M S, et al. The effect of calcination temperature on the adsorption of nitric oxide on Au-TiO₂: Drifts studies. *Appl Catal A Gen*, 2005, 291: 98–115
- 32 Ramis G, Busca G, Lorenzelli V, et al. Fourier transform infrared study of the adsorption and coadsorption of nitric oxide, nitrogen dioxide and ammonia on TiO₂ anatase. *Appl Catal*, 1990, 64: 243–257
- 33 Tsyntarski B, Avreyska V, Kolev H, et al. FT-IR study of the nature and reactivity of surface NO_x, compounds formed after NO adsorption and NO+O₂, coadsorption on zirconia- and sulfated zirconia-supported cobalt. *J Mol Catal A Chem*, 2003, 193: 139–149
- 34 Iwamoto M, Yahiro H, Tanda K, et al. Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process. I. Decomposition on excessively copper-ion-exchanged ZSM-5 zeolites. *J Phys Chem*, 1991, 95: 3727–3730
- 35 Hadjiivanov K I. Identification of neutral and charged N₂O_y surface species by IR spectroscopy. *Catal Rev*, 2000, 42: 71–144
- 36 Kantcheva M. Identification, stability and reactivity of NO_x species adsorbed on titania-supported manganese catalysis. *J Catal*, 2001, 204: 479–494

Summary for “MgAl-LDH 强化 Bi 单质等离子体光催化性能的机制”

Mechanism of MgAl-LDH-induced enhancement in the plasmonic photocatalytic performance over bismuth nanospheres

Xiaoshu Lü, Jiazhen Cao, Xinwei Li, Jiwu Cao, Xianming Zhang & Fan Dong*

Engineering Research Center for Waste Oil Recovery Technology and Equipment, Ministry of Education, Chongqing Key Laboratory of Catalysis and New Environmental Materials, College of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China

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

The rapid development of industry, automobiles and manufacturing has emitted an ever-growth amount of the atmospheric gas pollutants to the atmosphere, such as nitric oxide (NO_x), sulfur oxide (SO_x), volatile organic compounds (VOC) and particle matters (PM). NO is deemed as one critical air pollutant as it is the leading origins of several environmental issues, such as the acidic rain, haze, and photochemical smog. To eliminate its environmental risk, it is highly desired to develop one effective, cost-effective and environmental-friendly technology to detect, regulate and remove them. Till now, various technologies have been developed, including the selective physical/chemical adsorption, heterogeneous catalytic reduction/oxidation and photocatalysis, to show high efficiency in separation, conversion and detoxification of NO. Among them, photocatalysis is receiving an ever-increased attention by its high efficiency, low cost and green feature (this technology enables the direct utilization of solar light to trigger the generation of highly active oxidative free radicals for pollutant degradation and mineralization). In the development of photocatalytic technology, the core part is the design and synthesis of highly effective and durable photocatalyst. Plasmonic metal with a unique localized surface plasmon resonance (LSPR) feature have now emerged as one appealing class of photocatalysts with wide applications in environmental remediation and energy conversion. In the plasmonic metal-directed photocatalysis, the surface electrons of plasmonic metal oscillate resonated with the incident photon, giving rise to the generation of hot carriers for catalytic redox reactions. However, most of the current LSPR-directed photocatalysis is limited to the noble metal (Au and Ag). Very recently, the earth-abundant bismuth metal (Bi) was confirmed to show a unique LSPR feature in visible light region, and more importantly, can serve as a direct plasmonic photocatalyst in ppb-level NO removal from a gas flow under UV illumination. However, bare Bi particles do not show enough redox capability as the hot carriers produced via LSPR in Bi metal cannot travel over distances longer than tens of nanometers. In this study, we attempt to introduce the MgAl-layered double hydroxide (MgAl-LDH) to intensify photocatalytic efficiency of the Bi metal. A facile liquid-phase ultrasound-assisted assembly approach was firstly used to synthesize the Bi@MgAl-LDH nanocomposite, in which Bi-NPs are uniformly supported on MgAl-LDH nanosheets. This composite can efficiently and steadily photocatalyze the removal of ppb-level NO from a continuous air flow under ultraviolet light irradiation via the plasmonic effect Bi metal. The removal efficiency reaches 43% for Bi@MgAl-LDH, much higher than the bare Bi-NPs (43%). The combined study of the composite phase/morphology/structure, its optical property, band structure and ESR oxidation radical capture experiments reveal that MgAl-LDH cannot form a heterojunction with Bi-NPs, and the enhanced photocatalysis on Bi@MgAl-LDH originates from the abundant hydroxide ions (OH^-) on the surface of MgAl-LDH. These OH^- can quickly capture the photoexcited holes to generate $\cdot\text{OH}$ radicals, and simultaneously promote the electron-hole separation by consuming the holes, both of which can raise the utilization efficiency of the photoexcited hot carriers and provide sufficient oxidative radicals for NO oxidation. Additionally, MgAl-LDH has a unique water molecule memory effect, and the OH^- that is consumed in photocatalysis can be replenished by adsorbing water from the air, leading to a stable photocatalytic performance. The reaction pathway study of the photocatalytic NO oxidation over Bi@MgAl-LDH by *in-situ* DRIFTS reveals that NO is completely mineralized into nitrate. The present work should contribute to a deeper understanding of the photocatalytic mechanism and then the design of robust catalysts for air purification.

bismuth, surface plasmon resonance, MgAl-LDH, photocatalysis, *in situ* DRIFTS

doi: 10.1360/N972018-00518