

doi:10.11835/j.issn.2096-6717.2019.120



Bi/BiOI 可见光催化氧化去除 NO 的性能

幸小卜¹, 王鑫雅², 徐长长², 董帆²

(1. 重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400045;

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:催化机理是催化反应过程中的一大重要问题。为研究可见光催化氧化去除 NO 的反应机理, 提高大气中 NO 去除效率, 将 BiOI 中的 Bi³⁺ 部分还原为金属 Bi 沉积在 BiOI 纳米片表面, 合成 Bi/BiOI 纳米级微球光催化剂。通过一系列表征分析发现, 金属 Bi 沉积在 BiOI 表面后, 催化剂的微观结构和光学性质都有明显变化。与纯相的 BiOI 相比, 制备的 Bi/BiOI 催化剂对气态 NO 表现出更优异的可见光催化去除活性。通过金属 Bi 的表面等离子体共振, 引起高效可见光吸收和电子空穴对分离。同时, 运用原位红外光谱动态监测 Bi/BiOI 光催化氧化 NO 的反应过程, 结合自由基捕获结果, 从分子层面揭示其反应产物, 并结合表面等离子体共振提出 Bi/BiOI 光催化作用机理。

关键词: Bi/BiOI; 光催化; 表面等离子体效应; NO 原位红外

中图分类号: TU753 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2019)06-0181-08

Photocatalytic activity for NO removal via the construction of Bi/BiOI photocatalyst

Xing Xiaobu¹, Wang Xinya², Xu Changchang², Dong Fan²

(1. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China;

2. College of Environment and Resources; Chongqing Key Laboratory of Catalysis and New Functional Materials, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, P. R. China)

Abstract: The catalytic mechanism is an important issue in catalytic reaction process. In order to enhance the photocatalytic efficiency of NO removal, we fabricate the Bi/BiOI nanos-pHERE photocatalyst via the in situ reduction of Bi³⁺ on the BiOI surface. Through a series of characterization analysis, we found the microstructure and optical properties of the catalyst changed significantly after the metal Bi was deposited on the surface of BiOI. Compared with pure BiOI, the prepared Bi/BiOI catalyst exhibited better photocatalytic activity for the removal of gaseous NO. Highly efficient visible light absorption and electron-hole pair separation are induced by surface plasmon resonance (SPR) of metal Bi. Meanwhile, by applying the in situ Diffuse Reflection Fourier Transform Infrared Spectrum (DRIFTS) and ESR spectra dynamically monitor the reaction process of Bi/BiOI photocatalytic oxidation of NO. Combining with the results of free radical capture, the reaction products were revealed from the molecular level. The mechanism of photocatalytic oxidation of NO by Bi/BiOI was proposed based on surface plasmon resonance (SPR).

Keywords: Bi/BiOI; photocatalysis; SPR; NO in situ DRIFTS

收稿日期: 2019-03-20

作者简介: 幸小卜 (1997-), 女, 主要从事大气污染控制工程研究, E-mail: 605278625@qq.com。

董帆 (通信作者), 男, 教授, 博士, E-mail: dfctbu@126.com。

Received: 2019-03-20

Author brief: Xing Xiaobu (1997-), main research interest: air pollution control project, E-mail: 605278625@qq.com。

Dong Fan (corresponding author), professor, PhD, E-mail: dfctbu@126.com。

能源短缺和环境污染是当今人们所面临的重大挑战,因此,利用太阳能解决能源问题和环境问题备受重视。自1972年Fujishima等^[1]报道TiO₂为电极光催化分解H₂O以来,人们对光催化进行了一系列探索。研究显示,导致光催化技术无法得到有效应用的主要因素是其可见光利用效率和光量子效率较低^[2]。当前,光催化剂的研究工作主要集中于对TiO₂材料进行元素掺杂、半导体复合和加氢处理等手段;另一方面则是开发新型可见光催化材料,将响应范围拓展至可见光范围内。如钛酸铋、钨酸铋、钒酸铋、铌酸铋、卤氧化铋、钼酸铋、碳酸氧铋及其他一些比较复杂的Bi基半导体催化剂^[3-10]。

相关研究表明,Au、Ag、Pd等贵金属表面沉积的半导体,可以通过表面等离子共振(SPR)和肖特基效应有效提高电荷分离效率^[11-14]。由于贵金属价格昂贵,一些具有类贵金属性质的廉价非贵金属开始被人们所青睐。Bi单质作为一种非贵金属等离子体,具有类贵金属的表面等离子效应。Bi单质不仅能够促进光吸收,同时,能有效促进光生电荷迁移,从而提高光催化活性^[15-18]。研究者在铋单质表面沉积调控光催化材料的微观结构与催化性能等方面取得了显著进展。例如,董帆等^[19]通过将纳米Bi球引入g-C₃N₄体系,运用Bi单质的SPR效应成功提升了材料的可见光催化性能;熊婷等^[20]将纳米Bi线负载到BiOI纳米片上,利用SPR效应、切面和氧缺陷的协同作用,成功提高了材料的可见光催化性。目前,关于NO光催化的研究主要集中在对光催化材料的形貌调控、电子结构优化、催化剂负载以及引入助催化剂等方面,而关于光催化反应过程中吸附、氧化以及中间产物变化等方面的研究相对较少。

BiOX(X=Cl、Br、I)是一类高度各向异性的层状结构半导体,因其特有的层状结构、适合的禁带宽、化学稳定性好以及高的催化活性而备受青睐。一方面,BiOX具有足够的空间来极化相应的原子和轨道,能有效地分离电子-空穴对。另一方面,BiOX是间接跃迁禁带宽,受激电子必须穿过一定的k层才能被价带所激发,避免了光生电子与空穴复合^[21]。同时,BiOX光催化剂具有很高的稳定性,借助于掺杂改性其光催化性能可得到进一步改善。研究发现,未经改性的BiOI禁带宽度(1.5~1.7 eV)在可见光下几乎不具有光催化能力,这是由于光生电子与空穴分离效率不高,或由于其价带氧化能力

较弱所致^[22-23]。

研究采用室温沉淀法制备了Bi/BiOI分级微球,引入Bi单质,通过等离子体共振扩展催化剂对可见光的吸收范围,同时,激发肖基特结^[24-25]迁移BiOI上的光生电子,有效提高光生电子与空穴的分离效率,并将制得的催化剂运用于净化大气污染物NO。通过一系列表征技术对催化剂的微观结构进行分析,本研究重点运用原位红外光谱对样品在可见光照射下催化氧化NO进行动态监测,并对其反应机理进行了分析。

1 实验

1.1 原料和制备方法

制备纯的BiOI。称取碘化钾0.166 g,加入30 mL去离子水中,搅拌至溶解。将1 mmol Bi(NO₃)₃·5H₂O放于有磁力搅拌子的100 mL烧杯中,加入去离子水30 mL,搅拌至溶解。把配置好的碘化钾溶液滴加至硝酸铋溶液中,搅拌20 min,静置20 min。最后,用离心法分离出产物,将所得固体样品用水、乙醇各洗3次,于60 °C烘箱中烘干。

制备Bi/BiOI。称取1 g PVP加入至100 mL去离子水中,搅拌至溶解。再加入2 mmol BiOI,搅拌20 min。然后,在此悬浮液中滴加入一定浓度的NaBH₄溶液30 mL,搅拌1 h,静置1 h。最后,用离心法分离出产物,将所得固体样品用水、乙醇各洗2次,于40 °C烘箱中烘干,得到的样品记为Bi/BiOI。

1.2 特征描述

通过X射线衍射对样品的晶体结构进行分析(XRD,model D/max RA,Rigaku Co,日本),扫描电子显微镜(SEM,JEOL model JSM-64900)和透射电子显微镜(TEM,jem-2010,日本)对样品的形貌结构进行了检测。利用紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS,UV2550PC,SHIMADZU,日本)和荧光光谱(PL,F-7000,HITACHI,日本)分析样品的光化学性质。采用X射线光电子能谱分析仪(XPS,Thermo ESCALAB 250,美国)分析样品化学组成。采用电子自旋共振(ESP,FLsp920,英国)分析样品在光催化反应中的主要活性自由基。

1.3 可见光光催化活性评价

在连续流动反应器中,通过去除ppb级NO来评价样品的气相光催化性能。称取样品0.20 g,放入直径为12 cm的玻璃圆盘中,加入30 mL乙醇,经超声

分散均匀后,于 60 °C 下烘干备用。冷却后将负载有催化剂的玻璃圆盘(2 个)放入光催化反应器内。反应器容积为 4.5 L(30 cm × 15 cm × 10 cm),由不锈钢和覆盖在其上方的石英玻璃制成。石英玻璃正上方放置一个光源(150 W),并在光源外加滤光片将波长小于 420 nm 的紫外光过滤。采用相对湿度为 60% 的标准空气和质量浓度为 125 mg/m³ 的 NO 标准气体,标准空气和 NO 流速分别控制在 2.4 L/min 和 15 mL/min。气流经过气体搅拌器预混合后,通入反应器中,连接到 NO_x 分析仪(Thermo Scientific, 42i-tl),待 NO 气体在样品表面达到吸附-脱附平衡后开光源,NO_x 分析仪每隔 1min 进行监测并记录。氮氧化物的去除率(η)见式(1)。

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

式中: C 为开灯后反应器出口处的 NO 浓度; C_0 为达到吸附-脱附平衡时的 NO 浓度。

1.4 光催化净化 NO 原位红外研究

采用红外光谱仪(IENSO II FTIR, Bruker, 德国),将催化剂放置于红外漫反射室(Harrick, 德国)内进行原位测量分析。该红外漫反射室有 3 个窗口,包括 2 个进行红外测试的窗口和 1 个用可见光原(MVL-210, 日本)进行光照的石英窗口。首先,将光催化剂样品放入红外漫反射室内,使用氦气(100 mL/min)去除残留的碳氢化合物、H₂O 和 CO₂。将通气一段时间后的实时红外光谱作为背景基线光谱。然后,将反应混合物(50 mL/min NO, 50 mL/min O₂)通入红外漫反射室,用催化剂进行吸附 20 min。接下来,使用可见光光源(MUA-210)对催化剂照明 1 h,每 8 min 探测到实时 FT-IR 光谱,同时,气流量保持不变(50 mL/min NO, 50 mL/min O₂)。最后,每 2 min 用相同的气体流量记录下 FT-IR 光谱。红外扫描范围为 600 ~ 4 000 cm⁻¹,对催化剂上发生的光催化氧化过程进行分析。

2 实验分析与讨论

2.1 晶体结构分析

图 1 为 BiOI 与 Bi/BiOI 的 XRD 图谱。其中, BiOI 与标准卡(PDF # 41-1488) 比对后非常吻合,表示生成产物为 BiOI 晶体。而在加入 NaBH₄ 作为还原剂生成的 Bi/BiOI 样品中,代表 BiOI 的衍射峰

强度明显减弱,并在 XRD 图谱中检测到一种新的物相,即 Bi 单质(PDF # 85-1330)。通过 XRD 分析表明成功合成纯度较高的 BiOI 和金属 Bi 表面沉积的 Bi/BiOI。

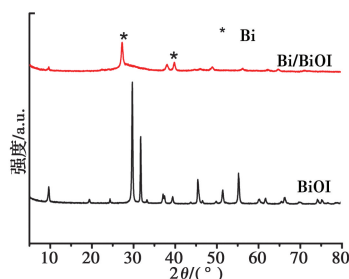


图 1 BiOI 及 Bi/BiOI 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of BiOI sample and Bi/BiOI sample

2.2 形貌分析

通过扫描电镜(SEM)可以直观观察制备样品的形貌特征。图 2(a)、(b)为 BiOI 样品的 SEM 图,可以观察到制备的 BiOI 由约 55 nm 厚纳米薄片组成的微球花状结构,其直径大约 2~3 μm。由图 2(c)可知, Bi/BiOI 也具有分级微球花状结构,但其形态与 BiOI 相比较更松散。Bi/BiOI 表面均匀分布了细小颗粒,结合 XRD 测试结果,研究得出成功将铋单质负载到了 BiOI 表面。为进一步观察样品的微观结构,将样品进行 TEM 表征,如图 2(d)所示,可测得宽度为 0.277 nm 的晶格条纹,接近于 BiOI(001)晶面理论值 0.283 nm。TEM 和 XRD 的结果都表明, Bi 成功掺杂到 BiOI 纳米片上并自组装形成 BiOI 微球花状结构。

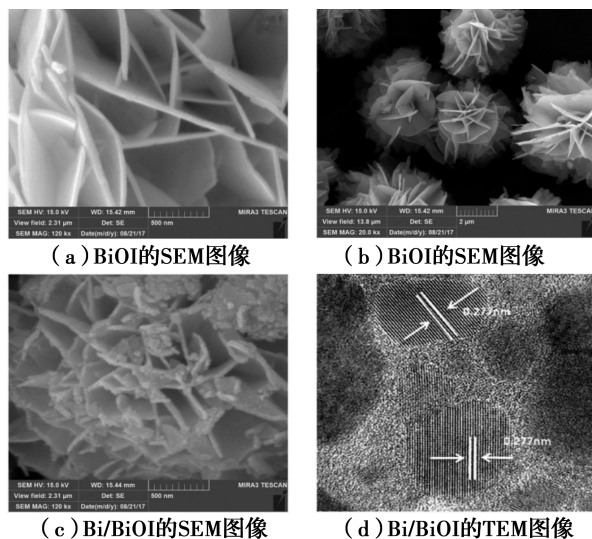


图 2 电子显微镜图像

Fig. 2 Electron microscope images

2.3 XPS 化学组成分析

X 射线光电子能谱(XPS)对制备样品的元素组成进行表征,结果如图 3 所示。测量光谱表明所制备的样品中共存有 Bi、O、I 和 C 元素,其中,C 为无定形碳。除此之外,无其他元素的峰值,这表明制备的样品具有较高纯度。

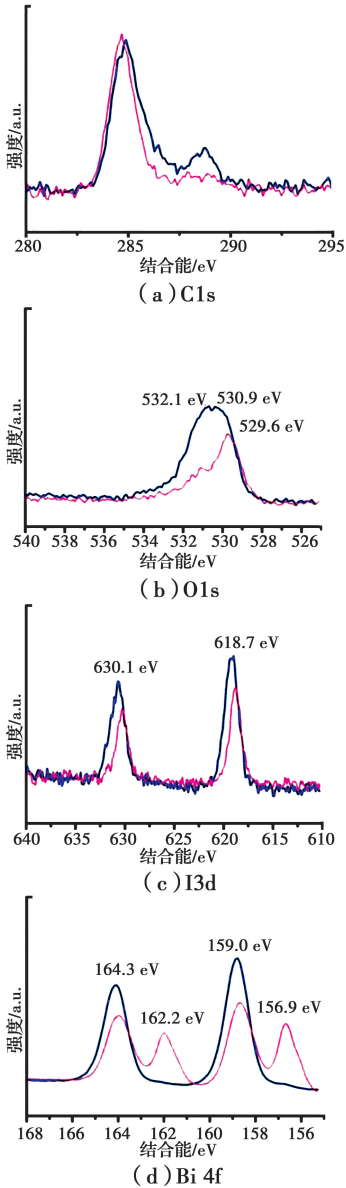


图 3 BiOI 及 Bi/BiOI 的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of BiOI sample and Bi/BiOI sample

图 3 为 BiOI 及 Bi/BiOI 样品的 XPS 图谱。其中,图 3(a)显示的吸收峰是由样品表面或 XPS 仪器本身的外来 C 元素决定。图 3(b)显示, O1s 在 529.6、530.9、532.1 eV 3 个峰值处进行拟合,表明样品中有 3 种不同的 O,峰值 529.6 eV 处是由 BiOI 表面的 Bi-O 键所引起^[26]。另外两个峰值分别为

530.9、532.1 eV,这与 BiOI 和其他组分如 OH、H₂O 和碳酸盐吸附在表面有关^[27]。I 3d 的 XPS 谱如图 3(c)所示,吸收峰出现在结合能为 630.1 eV(I 3d_{3/2})和 618.7 eV(I 3d_{5/2})周围,这表明样品中的 I 呈-1 价^[28]。图 4(d)中,159.0、164.3 eV 两个吸收峰为 Bi 4f 原子最高轨道能级所产生,分别归属于 Bi 4f_{7/2} 和 Bi 4f_{5/2},说明 BiOI 样品中 Bi 元素化学价为三价^[29]。样品 Bi/BiOI 中检测出现在 156.9 eV (Bi 4f_{7/2})和 162.2 eV (Bi 4f_{5/2})结合能处的峰为 Bi 金属^[30],说明样品表面的 Bi³⁺ 被还原生成 Bi⁰。

2.4 光学性质分析

UV-Vis 漫反射光谱可以表征样品光学吸收结果,如图 4(a)所示。BiOI 在可见光范围内有较强吸收,其吸收边缘在约 525 nm,根据式(2)可计算出制得的 BiOI 对应的带隙宽度约为 1.68 eV。

$$\Delta E_g = 1240/\lambda \quad (2)$$

值得注意的是,引入 Bi 单质金属后,Bi/BiOI 几乎有完整的吸收光谱,特别是在可见光范围(450~800 nm)有强烈的吸收。这种由于 Bi 金属引起的对整个可见光区域的吸收可归结于形成了表面等离子体共振^[31-32]。从图 4(b)可以看出,BiOI 的 PL 峰主要出现在 465~550 nm 处,Bi/BiOI 样品的荧光强度比纯的 BiOI 低,说明 Bi 金属沉积后光电荷分离效率提升,使得光生电子与空穴的分离效率提高。

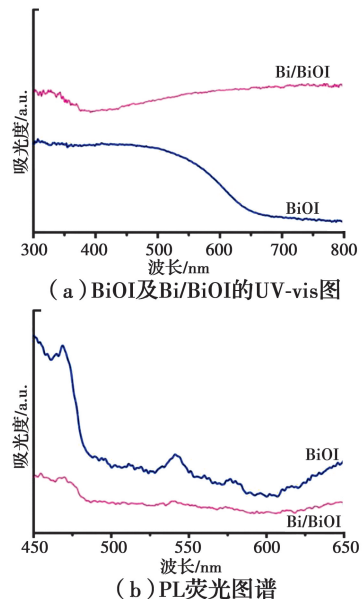


图 4 BiOI 及 Bi/BiOI 的光学性质图

Fig. 4 Spectra of optical properties of BiOI and Bi/BiOI sample

2.5 可见光催化活性分析

研究所制备样品在可见光照射下去除目标污染物 NO 的性能,结果如图 5 所示。从图中可知,BiOI 的光催化活性较低,可见光照射 30 min 对 NO 的去除效率只有 1.38%,计算得到其反应速率常数 k_1 (min^{-1}) = 3.8368×10^{-4} 。可归因于 BiOI 分级微球结构对可见光具有表面折射与反射效应。然而,通过加入 PVP 和 NaBH_4 溶液还原后制得的 Bi/BiOI 表现出较好的光催化性能,可见光照射 30 min 时对 NO 的去除效率为 51.42%。将 Bi 引入后得到的 Bi/BiOI 样品显示出活性的增强,得到其反应速率常数 k_2 (min^{-1}) = 0.0239。

活性的显著提高可归因于金属 Bi 单质的引入改变了其电子结构,促进了光生载流电子的分离^[33],同时,Bi 单质的引入使得 BiOI 表面产生更多氧缺陷作为反应位点,具有更强的氧化能力^[34],增强了其光催化活性,证实了 Bi 单质的引入对催化剂活性增强起着关键作用。

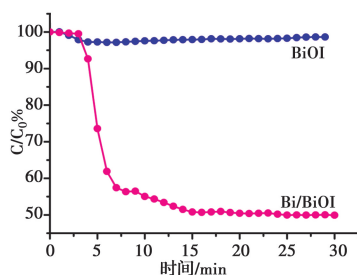


图 5 BiOI 及 Bi/BiOI 的可见光降解低浓度 NO 曲线图

Fig. 5 Visible light photocatalytic activities of BiOI and Bi/BiOI for low concentration NO removal

2.6 光催化氧化 NO 的反应机理

2.6.1 ESR 活性自由基捕获分析 为进一步探究光催化反应过程中产生的自由基类型及特征,在可见光下($\lambda=420\sim 450\text{ nm}$),将 BiOI 和 Bi/BiOI 样品分别展开了测试。在 DMPO-ESR 用乙醇分散捕获 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基(图 6(a))和水分散捕获 $\cdot\text{OH}$ 自由基(图 6(b)),在可见光照射下两种样品中均明显捕获到 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 信号。对比图 6(a)、(b)可发现,在相同照射条件下,Bi/BiOI 样品的信号峰更为显著,明显增强,这表明 Bi 金属促进电荷分离,使 Bi/BiOI 样品中 O_2^- 自由基和 $\cdot\text{OH}$ 自由基的数量得以明显上升。同时,由图 6(c)可知,Bi/BiOI 样品在可见光照射下电子捕获剂信号峰明显变弱,说明

电子捕获剂被消耗得多,电子生成得多,这可归结于 Bi 单质强化了电子与空穴的分离,阻止光生电子与空穴复合。图 6(d)显示出的单线态氧也是活性物种之一,结合图 6(a)、(b),可推测 Bi/BiOI 样品中信号明显增强的原因可归结于产生氧缺陷,增加了活性位点,活性提高。这与活性测试中显示的结果相吻合。

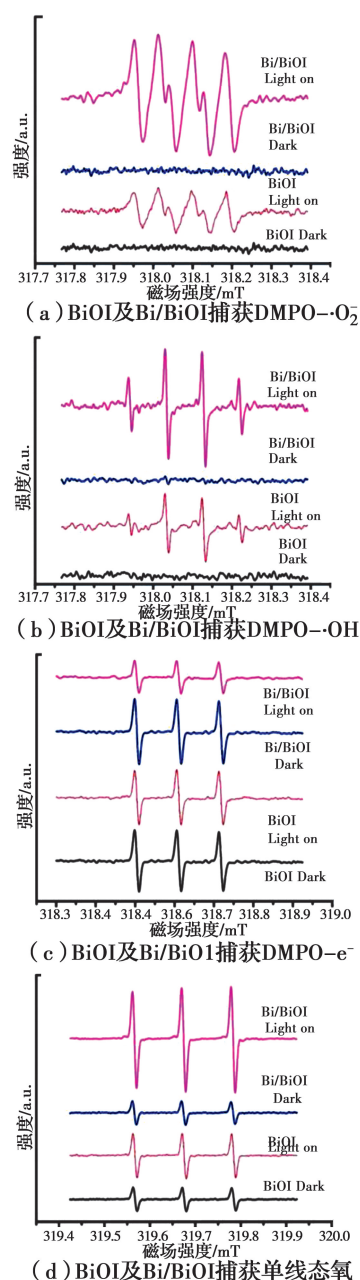


图 6 BiOI 及 Bi/BiOI 样品的 ESR 自由基捕获图谱

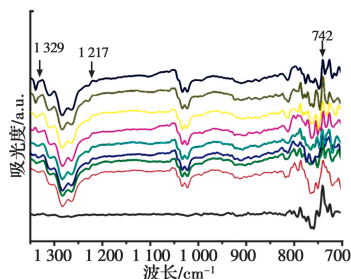
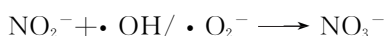
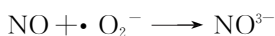
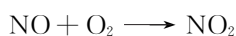
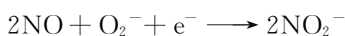
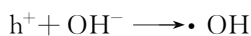
Fig. 6 ESR spectra of radical adduct trapped by DMPO

2.6.2 原位红外光谱分析 采用原位红外技术直接监测 NO 在 BiOI 和 Bi/BiOI 样品表面的吸附和反应产物,分析得到 NO 氧化机理。BiOI 在无光

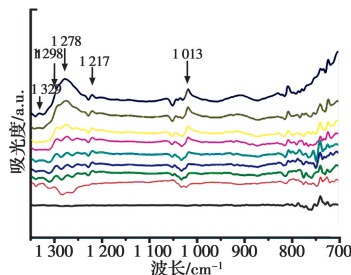
照条件下对 NO 的吸附过程如图 7(a)所示,通入 O₂ 后随着吸附时间增加,1 320~742 cm⁻¹ 波长范围内 NO 的吸收峰呈现后逐渐趋于稳定^[35],742 cm⁻¹ 处出现的红外峰归属于 NO₂^[36],表明 NO 被氧化为 NO₂。在可见光照射 20~40 s 后,NO₃⁻ 波长段 1 278~1 052 cm⁻¹^[35] 的峰呈现上升趋势。1 013 cm⁻¹ 可以标定为单齿 NO₃⁻,对比图 7(a)和图 7(b)发现 1 217 cm⁻¹ 的吸收峰增强。这说明在可见照射下 BiOI 具有一定催化降解 NO 的能力。

相同条件下,对 Bi/BiOI 样品进行测试,在无光照条件下,Bi/BiOI 样品对 NO 吸附过程如图 7(c)所示,说明 Bi/BiOI 样品的吸附能力明显强于 BiOI,表明 Bi 掺杂使得样品对 NO 有较强的吸附能力。在 1 275~800 cm⁻¹ 区间内的吸收峰均呈现出先迅速升高,后逐渐稳定的趋势,10~12 min 后,样品吸附达到饱和状态,吸附量不再增加。950~800 cm⁻¹ 波长范围内的峰可标定为各种振动形态的 NO₂⁻,为 NO 的 N 桥接在两相邻的 O 原子上形成 O—N—O 键后所形成。在 1 237~1 058 cm⁻¹ 波数范围内的峰可标定为各种振动形态 NO₃⁻,此现象可能与氧缺陷激发产生的活性自由基有关,是 NO₂⁻ 被 ·OH 氧化后的产物。

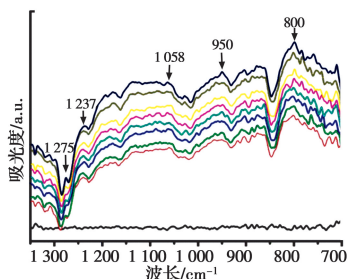
图 7(d)为 Bi/BiOI 样品吸附 NO 20 min 后,在可见光照射下进行光催化氧化反应。从图中可以观察到,NO₃⁻ 波长段的峰呈现上升趋势,有活性基团诱导迅速产生 NO₃⁻,随着可见光的照射,在波数 1 329 cm⁻¹ 和 1 217~1 052 cm⁻¹ 中检测到吸收峰,可标定为单齿亚硝酸盐和双齿亚硝酸盐^[37]。由于单配位基 NO₃⁻ 不够稳定,在吸收能量后部分会转变成稳定性更好的 1 278 cm⁻¹ 处的双配位基 NO₃⁻^[35]。同 BiOI 相比,硝酸盐相关物种的吸收峰明显增强,这与 Bi/BiOI 的活性测试结果相吻合。其光催化反应主要过程为



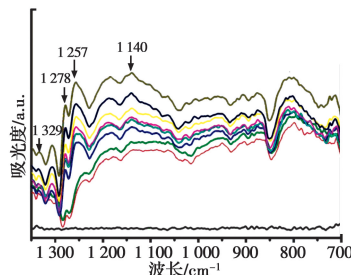
(a) BiOI 样品的 NO 吸附过程



(b) BiOI 样品在可见光照射下降解 NO



(c) Bi/BiOI 样品的 NO 吸附过程



(d) Bi/BiOI 样品在可见光照射下降解 NO

图 7 原位红外图谱

Fig. 7 The in situ FT-IR spectra

3 结论

通过沉淀法制备了 BiOI 和 Bi 沉积 Bi/BiOI 纳米级微球。研究表明,在可见光下,Bi 沉积使得 BiOI 光催化性能更佳。相比于 BiOI,Bi/BiOI 电子的传递速率增强,促进强电子与空穴分离。改性后的样品在光催化反应过程中生成更多活性自由基,改变了光催化氧化 NO 的反应路径,从而有效提高催化反应效率。运用原位红外动态监测,对样品吸附 NO 和在可见光照射下催化净化 NO 的反应过程进行研究,从分子层面揭示了相应的反应机理,为今后深入研究光催化机理提供了新的认识。

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Photolysis-decomposition of water at the surface of an irradiated semiconductor [J]. *Nature*, 1972, 238: 238-245.
- [2] ZHANG J L, WU Y M, XING M Y, et al. Development of modified N doped TiO₂ photocatalyst with metals, nonmetals and metal oxides [J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(6): 715.
- [3] BIAN Z F, HUO Y N, ZHANG Y, et al. Aerosol-spray assisted assembly of Bi₂Ti₂O₇ crystals in uniform porous microspheres with enhanced photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 91(1/2): 247-253.
- [4] YU C L, ZHOU W Q, LIU H, et al. Design and fabrication of microsphere photocatalysts for environmental purification and energy conversion [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 287: 117-129.
- [5] YU J, KUDO A. Effects of structural variation on the photocatalytic performance of hydrothermally synthesized BiVO₄ [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(16): 2163-2169.
- [6] DUNKLE S S, SUSLICK K S. Photodegradation of BiNbO₄ powder during photocatalytic reactions [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(24): 10341-10345.
- [7] ZHANG X, AI Z H, JIA F L, et al. Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX (x = Cl, Br, I) nanoplate microspheres [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(3): 747-753.
- [8] ZHANG L W, XU T G, ZHAO X, et al. Controllable synthesis of Bi₂MoO₆ and effect of morphology and variation in local structure on photocatalytic activities [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 98(3/4): 138-146.
- [9] ZHENG Y, DUAN F, CHEN M Q, et al. Synthetic Bi₂O₂CO₃ nanostructures: Novel photocatalyst with controlled special surface exposed [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 317(1/2): 34-40.
- [10] SHIMODAIRA Y, KATO H, KOBAYASHI H, et al. Photophysical properties and photocatalytic activities of bismuth molybdates under visible light irradiation [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(36): 17790-17797.
- [11] TOUDERT J, SERNA R, JIMÉNEZ DE CASTRO M. Exploring the optical potential of nano-bismuth: tunable surface plasmon resonances in the near ultraviolet-to-near infrared range [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(38): 20530-20539.
- [12] BAI X J, ZONG R L, LI C X, et al. Enhancement of visible photocatalytic activity via Ag@C₃N₄ core-shell plasmonic composite [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147: 82-91.
- [13] NALBANDIAN M J, GREENSTEIN K E, SHUAI D M, et al. Tailored synthesis of photoactive TiO₂ Nanofibers and Au/TiO₂ nanofiber composites: structure and reactivity optimization for water treatment applications [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(3): 1654-1663.
- [14] WANG X C, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light [J]. *Nature Materials*, 2009, 8(1): 76-80.
- [15] DONG F, LI Q Y, SUN Y J, et al. Noble metal-like behavior of plasmonic Bi particles as a cocatalyst deposited on (BiO)₂CO₃ microspheres for efficient visible light photocatalysis [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(12): 4341-4350.
- [16] ZHAO Z W, ZHANG W D, SUN Y J, et al. Bi Cocatalyst/Bi₂MoO₆ microspheres nanohybrid with SPR-promoted visible-light photocatalysis [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(22): 11889-11898.
- [17] DONG F, XIONG T, SUN Y J, et al. A semimetal bismuth element as a direct plasmonic photocatalyst [J]. *Chem Commun*, 2014, 50(72): 10386-10389.
- [18] NI Z L, ZHANG W D, JIANG G M, et al. Enhanced plasmonic photocatalysis by SiO₂@Bi microspheres with hot-electron transportation channels via Bi-O-Si linkages [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(7): 1174-1183.
- [19] DONG F, ZHAO Z W, SUN Y J, et al. An advanced semimetal-organic Bi spheres-g-C₃N₄ nanohybrid with SPR-enhanced visible-light photocatalytic performance for NO purification [J]. *Environmental Science &*

- Technology, 2015, 49(20): 12432-12440.
- [20] DONG F, XIONG T, YAN S, et al. Facets and defects cooperatively promote visible light plasmonic photocatalysis with Bi nanowires @ BiOCl nanosheets [J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 344: 401-410.
- [21] 王磊, 张新欣, 薛芒, 等. 分级微球 BiOI 的制备及其可见光光催化性能[J]. *大连工业大学学报*, 2017, 36(3): 180-184.
- WANG L, ZHANG X X, XUE M, et al. Preparation of BiOI hierarchical microspheres photocatalysts and their visible-light-driven photocatalytic properties [J]. *Journal of Dalian Institute of Light Industry*, 2017, 36(3): 180-184. (in Chinese)
- [22] LI Y Y, WANG J S, YAO H C, et al. Efficient decomposition of organic compounds and reaction mechanism with BiOI photocatalyst under visible light irradiation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 334(1/2): 116-122.
- [23] HAHN N T, HOANG S, SELF J L, et al. Spray pyrolysis deposition and photoelectrochemical properties of n-type BiOI nanoplatelet thin films [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(9): 7712-7722.
- [24] 于洪涛, 全燮. 纳米异质结光催化材料在环境污染控制领域的研究进展[J]. *化学进展*, 2009, 21(2): 406-419.
- YU H T, QUAN X. Nano-heterojunction photocatalytic materials in environmental pollution controlling [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(2): 406-419. (in Chinese)
- [25] CUI Y M. Recent progress of TiO₂ photocatalyst with precious metals loading [J]. *Precious Metals*, 2007, 28(3): 62-70.
- [26] WANG W J, HUANG B B, MA X C, et al. Efficient separation of photogenerated electron-hole pairs by combination BiOIO₃ nanoplates [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19: 14777-14780
- [27] XING T, ZHANG H J, ZHANG Y X, et al. Ternary Ag/AgCl/BiOIO₃ composites for enhanced visible-light-driven photocatalysis [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36: 2155-2163.
- [28] MORGAN W E, VAN WAZER J R, STEC W J. Inner-orbital photoelectron spectroscopy of the alkali metal halides, perchlorates, phosphates, and pyrophosphates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1973, 95(3): 751-755.
- [29] LI H P, HU T X, DU N, et al. Wavelength-dependent differences in photocatalytic performance between BiOBr nanosheets with dominant exposed (0 0 1) and (0 1 0) facets [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 187: 342-349.
- [30] LI J, YU Y, ZHANG L Z. Bismuth oxyhalide nanomaterials: layered structures meet photocatalysis [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(15): 8473-8488.
- [31] TOUDERT J, SERNA R, JIMÉNEZ DE CASTRO M. Exploring the optical potential of nano-bismuth: tunable surface plasmon resonances in the near ultraviolet-to-near infrared range [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(38): 20530-20539.
- [32] DONG F, XIONG T, SUN Y J, et al. A semimetal bismuth element as a direct plasmonic photocatalyst [J]. *Chem Commun*, 2014, 50(72): 10386-10389.
- [33] ZHANG K, ZHANG D Q, LIU J, et al. A novel nanoreactor framework of iodine-incorporated BiOCl core-shell structure: enhanced light-harvesting system for photocatalysis [J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(2): 700-707.
- [34] ZHANG X, ZHANG L Z. Electronic and band structure tuning of ternary semiconductor photocatalysts by self doping: the case of BiOI [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(42): 18198-18206.
- [35] DONG X G, 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 [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2017, 62(22): 2534-2543.
- [36] KLINGENBERG B, VANNICE M A. NO adsorption and decomposition on La₂O₃ studied by DRIFTS [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, 21(1): 19-33.
- [37] ZHOU Y, ZHAO Z Y, WANG F, et al. Facile synthesis of surface N-doped Bi₂O₂CO₃: Origin of visible light photocatalytic activity and in situ DRIFTS studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 307: 163-172.