

基于氯自由基链式反应的臭氧 可见光消除研究

赵子旺¹, 丛树睿², 王春宇¹, 周术元¹, 彭 猛³, 王 磊¹, 许嘉钰³

(1. 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 102205;
2. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640; 3. 清华大学环境学院, 北京 100084)

摘要 随着地球大气中臭氧(O₃)浓度的逐年升高, 臭氧已成为大气污染治理的一个重要污染物. 羟基自由基光催化反应对臭氧消除性能偏低, 仅提高羟基自由基产量的改性方法已不适用于臭氧光催化消除. 本文以Bi₂WO₆为基础, 先后进行了Fe掺杂以及TiO₂负载, 制备了一系列Fe-Bi₂WO₆@TiO₂复合材料, 并对复合材料进行了物性表征及臭氧催化活性测试. 结果表明, Fe-Bi₂WO₆@TiO₂材料具有典型的包覆结构, 表现出可见光响应并激发了氯自由基的生成. 氯自由基作为消除O₃的活性物种, 驱动了一种类似“臭氧层空洞效应”的光化学反应机制, 即表面氯化的TiO₂受光激发产生氯自由基, 引发链式反应, 大幅提升了臭氧分解的性能. Fe-Bi₂WO₆@TiO₂对O₃的消除率最大为93%. 氯自由基的引入以及复合材料可见光响应的拓展, 可大幅提升光催化臭氧消除能力.

关键词 氯自由基; 可见光响应; 光催化; 臭氧; 包覆结构

中图分类号 O641 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240187

Study of Ozone Elimination via Chlorine Radical Chain Reaction Under Visible Light

ZHAO Ziwan¹, CONG Shurui², WANG Chunyu¹, ZHOU Shuyuan¹,
PENG Meng³, WANG Lei^{1*}, XU Jiayu^{3*}

(1. State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, Beijing 102205, China;
2. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
3. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract The concentration of ozone(O₃) in our atmosphere has increased, which makes O₃ a crucial pollutant in the prevention of air pollution. The photocatalytic reaction based on hydroxyl radical has low ozone elimination performance, and the modification method that only increases the production of hydroxyl radical is not suitable for ozone photocatalytic elimination. In this paper, a series of Fe-Bi₂WO₆@TiO₂ composites were prepared by Fe doping and TiO₂ supporting successively based on Bi₂WO₆. A series of physical properties characterization and ozone catalytic activity tests were carried out for the composites. The results show that Fe-Bi₂WO₆@TiO₂ has a typical coating structure, exhibits visible light response, and stimulates the formation of chlorine radicals. Chlorine radicals act as active species for eliminating O₃, driving a photochemical reaction mechanism similar to the "ozone hole effect", that is, the surface chlorinated TiO₂ was photoexcited to produce chlorine radicals, triggering a chain reaction, and greatly

收稿日期: 2024-04-12. 网络首发日期: 2024-07-15.

联系人简介: 王 磊, 男, 博士, 工程师, 主要从事光催化功能材料方面的研究. E-mail: wanglei16@tsinghua.org.cn

许嘉钰, 女, 博士, 高级工程师, 主要从事大气污染模拟、环境对策与评价及模式开发方面的研究.

E-mail: jiayu_tsinghua@163.com

基金项目: 国民核生化灾害防护国家重点实验室基金(批准号: SKLNBC 2022-03)资助.

Supported by the Foundation of State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, China (No. SKLNBC 2022-03).

improving the ozone decomposition performance. The maximum elimination rate of O_3 by $Fe-Bi_2WO_6@TiO_2$ is 93%. The introduction of chlorine radical and the expansion of visible light response of the composite can greatly improve the photocatalytic ozone elimination ability.

Keywords Chlorine radical; Visible light responsive; Photocatalysis; Ozone; Coating structure

尽管臭氧(O_3)在大气层中对地球起到至关重要的保护作用,但在近地面它却属于主要的有害空气污染物之一^[1-4]. 2012年,我国修订实施的《环境空气质量标准》首次增加 O_3 控制指标,将臭氧纳入大气污染防治行动计划^[5]. O_3 具有强氧化性,可以严重损伤细胞,引起呼吸系统和皮肤疾病^[6-8],即使 0.20 mg/m^3 的低浓度 O_3 也会引起皮肤刺痛、咳嗽、流泪等不适症状. 我国发布的《室内空气质量标准》规定^[9],室内空气中 O_3 的含量不得超过 0.16 mg/m^3 . 近年来我国的 SO_2 , CO , NO_2 和 $PM_{2.5}$ 水平逐年下降,而 O_3 水平却有所上升. 特别是在夏季,珠三角、京津冀和长三角等地区 O_3 正在逐步取代颗粒物成为大气的主要污染物,且全国主要城市的 O_3 年平均浓度也在不断上升,对我国的大气污染防控策略提出了新的挑战^[10-12].

光催化在环境治理方面发挥着重要作用,其中,以 TiO_2 为代表的光催化材料对 O_3 的消除是研究热点^[13-16]. 1981年,Agustin等^[17]首次在 TiO_2 表面观察到了光催化分解 O_3 的现象. 通过电子顺磁共振(EPR)研究^[18,19],证实了光生羟基自由基是 O_3 转化的主要活性物种. Ohtani等^[20]和王晓辉^[21]通过对比不同晶型 TiO_2 的 O_3 消除性能,证实晶型对 O_3 的光催化去除率有较大影响. 通过 TiO_2 改性提高其 O_3 去除率也是该方向的研究重点,董芳等^[22]、杨冬梅等^[23,24]和Yu等^[25]研究发现,Au, Ag和Pt等金属负载于 TiO_2 后均能提高 O_3 消除效率. 以上研究均表明,光催化对 O_3 的消除是一种有效的方法,然而这些研究激发光源均限定为紫外光,且现有的基于羟基自由基的改性手段对 O_3 转化率的提升十分有限.

Bi_2WO_6 是一种由 WO_6 八面体片和 $(Bi_2O_2)^{2+}$ 片层经过层层堆砌而成的典型钙钛矿结构,具有非对称的极化效应和强大的内建电场,有利于电子和空穴的迁移^[26,27]. 研究表明,采用不同制备方法可以得到不同禁带宽度的 Bi_2WO_6 ($E_g=2.8\sim 3.3\text{ eV}$)^[28];控制合成条件,可以调控 Bi_2WO_6 的微观形貌(如颗粒、花朵状以及超薄纳米片等),改善其光响应范围,提高光电子激发能力^[29,30]. Zhu等^[31]分别用Mg, Cu和Zn对 Bi_2WO_6 进行掺杂改性,结果表明,金属掺杂使催化剂的导带和价带之间引入杂质能级,使光响应能力和光催化性能进一步提升. Huang等^[32]研究了Ce和F离子共掺杂对 Bi_2WO_6 的影响,认为两种离子分别起到光电子迁移和杂质能级引入的作用,提高了 Bi_2WO_6 在可见光条件下的光电子效率. Wang等^[33]利用g- C_3N_4 包覆 Bi_2WO_6 形成核壳状异质结构,实现了g- C_3N_4 和 Bi_2WO_6 的双激发,在可见光和全光谱条件下对苯酚均可以表现出良好的光降解活性.

氯自由基与羟基自由基均具有强氧化性,在污染治理方面发挥着重要作用^[34-36]. 本文以 Bi_2WO_6 为基础,首先进行Fe掺杂,以优化能带结构和载流子迁移性能;随后以此为核心构建包覆型 $Fe-Bi_2WO_6@TiO_2$ 异质结,最后进行表面氯化. 探讨了表面氯化的复合材料在可见光吸收的激发能力及其对 O_3 的消除性能. 结果表明, $Fe-Bi_2WO_6@TiO_2$ 复合材料具有可见光激发性能,拓展了光催化材料的可见光响应性能,同时产生的氯自由基提升了 O_3 消除能力. 研究结果为新型光催化材料的开发提供了新思路,也为光催化在 O_3 消除领域的应用提供了可能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛酸四丁酯($C_{16}H_{36}O_4Ti$),分析纯,美国Sigma-Aldrich公司;钨酸钠(Na_2WO_4)、硝酸铋 $[Bi(NO_3)_2]$ 、四水合氯化亚铁($FeCl_2\cdot 4H_2O$)、乙醇(CH_3CH_2OH)和盐酸(HCl),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水(电阻率 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$).

JEM-F200型透射电子显微镜(TEM)和JEM-F200 X射线能谱分析仪(EDS,日本JEOL公司);Ultima IV型X射线衍射仪(XRD,日本Rigaku公司);UH4150型紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS,日本Hitachi公司);FSK1000型荧光光谱仪(PL,英国Edinburgh公司);PAR VMP3型电化学工作站

(美国 AMETEK 公司).

1.2 实验过程

1.2.1 材料的制备 采用两步法合成 Fe-Bi₂WO₆@TiO₂ 包覆型异质结复合材料:

(1) Fe-Bi₂WO₆ 核心的制备采用改进的水热法^[37]. 将 Na₂WO₄ (0.33 g) 和 Bi(NO₃)₃ (0.97 g) 混合, 并加入到 60 mL 去离子水中, 经超声波分散 5 min, 随后持续搅拌 1 h. 之后加入 9.83 mg FeCl₂·4H₂O, 剧烈搅拌 30 min. 将混合液转移至 100 mL 高压反应釜中, 于 180 °C 保持 24 h. 然后离心提取沉淀, 依次用水洗涤 2 次和乙醇洗涤 1 次后, 于 50 °C 烘干, 即得到铁含量(质量分数)为 2% 的 Fe-Bi₂WO₆, 记为 FBWO.

(2) TiO₂ 壳层的合成采用钛酸四丁酯溶剂热法. 将 FBWO (0.1 g) 加入到 40 mL 乙醇中, 并超声波分散 5 min, 随后搅拌 30 min, 记为溶液 A. 分别将 22.4, 47.2 和 75.4 mg 钛酸四丁酯加入到 20 mL 乙醇中, 经超声波分散 5 min, 记为溶液 B. 将 B 溶液在剧烈搅拌的条件下逐滴加入到 A 溶液中, 继续搅拌 1 h, 最后加入 5 mL 去离子水. 将混合液转移至 100 mL 高压反应釜中, 于 160 °C 保持 12 h. 经离心提取沉淀, 依次用水洗涤 2 次和乙醇洗涤 1 次后, 于 50 °C 烘干, 再于 450 °C 焙烧 3 h, 即得到 FBWO@TiO₂ 复合材料, 记为 FBWO@TX, 其中 X=5, 10, 15, 表示复合材料中 TiO₂ 的质量分数分别为 5%, 10% 和 15%.

最后, 利用等体积浸渍法, 用盐酸对 FBWO@TX 和 TiO₂(T) 表面进行氯化改性, 全程避光浸泡 24 h, 随后在 70 °C 下烘干, 所得样品分别记为 FBWO@TXC 和 TC.

1.2.2 复合材料对臭氧可见光催化性能测试 考察了 FBWO@TX 系列复合材料在可见光条件下的臭氧去除性能, 反应条件为: 臭氧初始浓度为 107 mg/m³, 催化剂装填量为 0.2 g, 相对湿度为 50%.

测试了 FBWO@T5, FBWO@T5C 和 TC 分别在 1%, 25%, 50%, 75% 和 96% 5 种相对湿度条件下的臭氧可见光转化率, 用于考察材料的抗湿性能.

在 75% 相对湿度条件下进行 4×24 h 长周期催化反应, 考察复合材料的活性稳定性.

2 结果与讨论

2.1 复合材料的表征

由于包覆型异质结的特殊结构, 核心半导体受激发后, 载流子需要从内部迁移至外层界面才能通过异质结进一步传输到 TiO₂ 能带, 因此对核心半导体的电荷迁移性提出了较高的要求. 以 FBWO 为核心构建包覆型复合结构 FBWO@TX, 并对其微观形貌、晶型结构、光吸收与能带结构等进行了表征.

采用 TEM 对 FBWO@T5 和 FBWO@T5C 的形貌结构进行表征, 结果分别如图 1(A) 和 (B) 所示. 由图 1(A) 可以观察到, FBWO@T5 片层周围有许多小球包覆, 通过对片层和小球状部位的晶格间距进行测量, 小球状结构处晶格间距为 0.362 nm, 对应于 TiO₂, 内部片层处晶格间距为 0.274 nm, 对应于 Bi₂WO₆ [图 1(A) 插图]. 图 1(B) 为 FBWO@T5C 的 TEM 照片. 可见, 酸化后仍有小球包覆片层的结构,

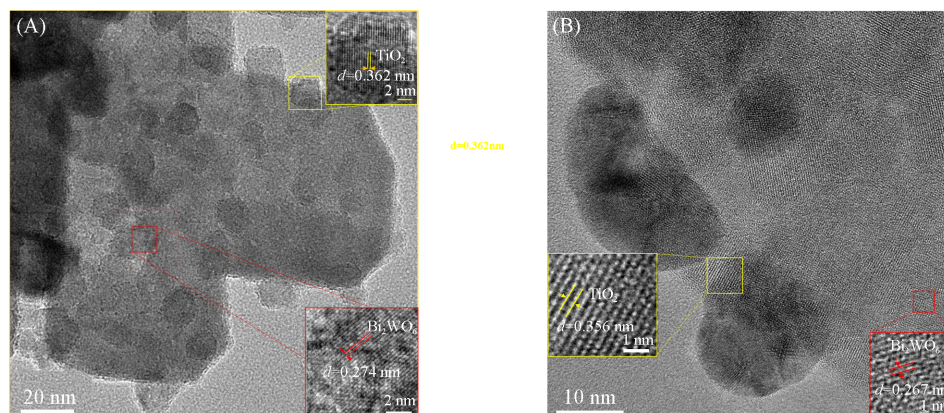


Fig. 1 TEM images of FBWO@T5(A) and FBWO@T5C(B)

Inset: selected area electron diffraction(SAED).

小球处晶格间距为0.356 nm, 对应于TiO₂, 内部片层处晶格间距为0.274 nm, 对应于Bi₂WO₆.

FBWO@T5的EDS元素分布图如图2所示. 可见, Fe, W, O和Bi均匀分布在整個片层材料中, 元素Ti则主要分布在小球状结构处, 因此可以确定核心部分为FBWO, 外侧小球分布的则是TiO₂, 证明已成功制备了FBWO@TX包覆型复合材料.

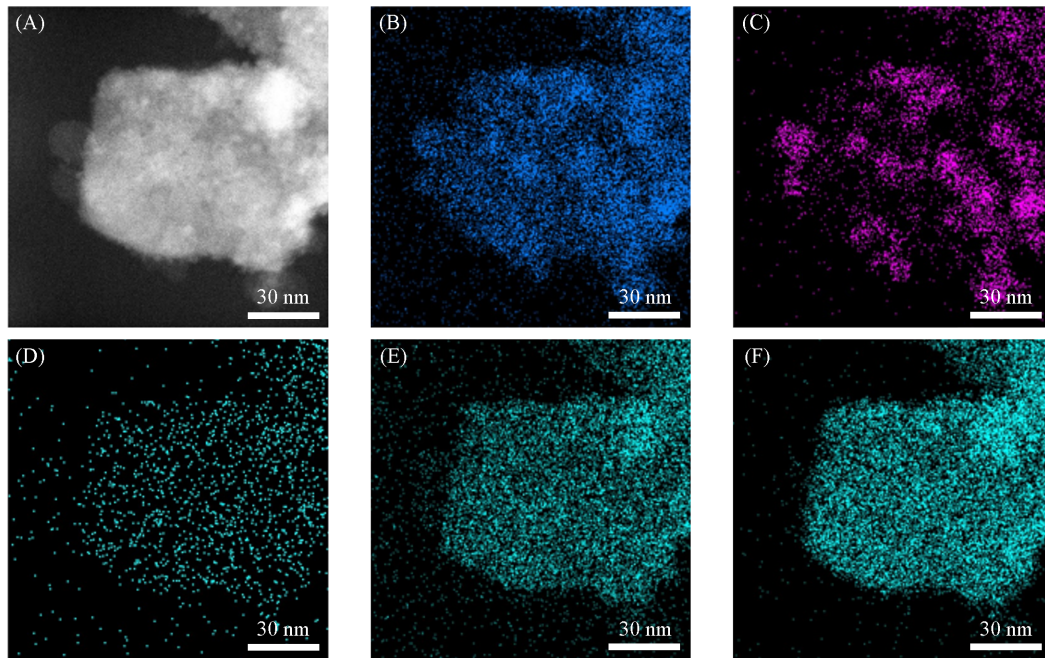


Fig. 2 TEM image(A) and EDS element mapping images(B—F) of FBWO@T5
(B) O; (C) Ti; (D) Fe; (E) W; (F) Bi.

FBWO@T5C的EDS元素分布图显示, Cl, Fe, W, O以及Bi元素均匀分布在整個结构中, 但Ti也呈现出分散的趋势, 表明酸化后可能对TiO₂小球结构产生了一定的影响(图3).

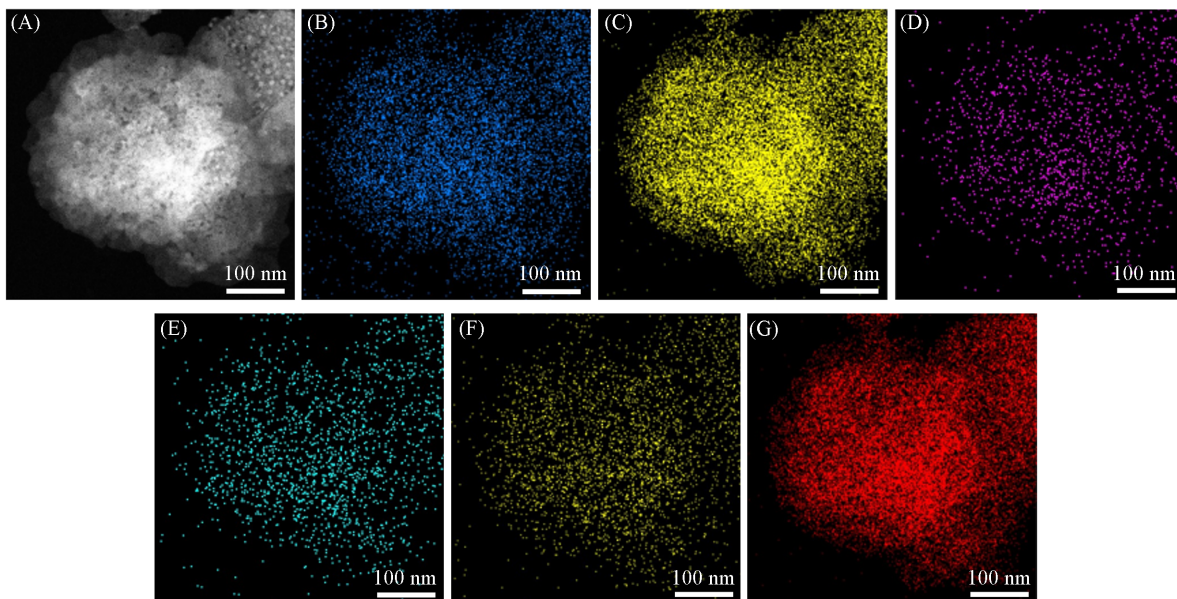


Fig. 3 TEM image(A) and EDS element mapping images(B—G) of FBWO@T5C
(B) O; (C) Cl; (D) Ti; (E) Fe; (F) W; (G) Bi.

对所制备样品FBWO, FBWO@T5以及FBWO@T5C进行晶型结构测试. 如图4所示, 掺杂铁后所得的FBWO整体仍以Bi₂WO₆为主体; 在负载TiO₂后FBWO@T5中主要特征峰仍以Bi₂WO₆为主体, TiO₂

特征峰仍然存在但是强度较弱,这是因为整体中 TiO_2 含量较低所致;经过酸化后得到的 FBWO@T5C 整体的特征峰仍以 Bi_2WO_6 为主体,但也出现了一定的杂质峰(如 BiOCl),表明酸化后可能会对材料晶型种类产生一定的影响。

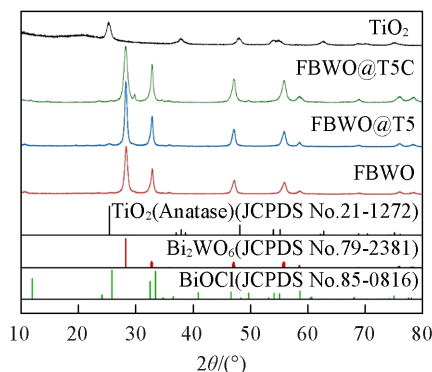


Fig. 4 XRD patterns of TiO_2 , FBWO, FBWO@TX, and FBWO@T5C

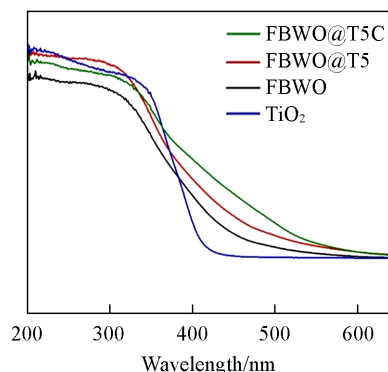


Fig. 5 UV-Vis DRS spectra of TiO_2 , FBWO, FBWO@TX and FBWO@T5C

复合材料的UV-Vis DRS谱图如图5所示。 TiO_2 的光吸收带边约为400 nm, FBWO约为460 nm, 对应禁带宽度(E_g)分别为3.1和2.7 eV, 后者对可见光波段具有响应,是复合材料中光吸收的主体部分。FBWO与 TiO_2 复合后,FBWO@T5的光吸收性能相对 TiO_2 大幅提升,吸收带边红移至450 nm以上,接近FBWO的460 nm。 TiO_2 对可见光没有响应能力,复合材料的可见光波段吸收全部来自于FBWO。尽管FBWO作为材料内核,有 TiO_2 壳层包覆,但复合材料依旧能够表现出较高的可见光吸收能力,表明 TiO_2 消光能力较差,在一定厚度条件下,可以保证可见光的透过。 TiO_2 的引入为FBWO的空穴迁移和表面氯与臭氧反应提供了吸附位点,但另一方面会影响内部FBWO在可见光下的载流子激发,因此 TiO_2 含量是FBWO@TX结构设计的关键点。表面氯化后的复合材料FBWO@T5C对光的吸收性能与FBWO@T5无明显差别,表明复合材料的氯化不会明显影响材料对光的吸收性能。

图6为FBWO和 TiO_2 的Mott-Schottky曲线。经计算,FBWO的平带电位约为0.10 eV [vs. Ag/AgCl (0.30 eV vs. NHE)],由此可得到其导带电位(E_{CB})为0.20 eV (vs. NHE),价带电位 $E_{VB}=2.90$ eV (vs. NHE)。与 TiO_2 相比,FBWO具有略高的价带电位。二者形成异质结后,FBWO价带的光生空穴可以沿着电势减小的方向转移至 TiO_2 价带;同时FBWO导带电位显著高于 TiO_2 导带,因此,光生电子无法向 TiO_2 迁移,达到载流子分离的目的。

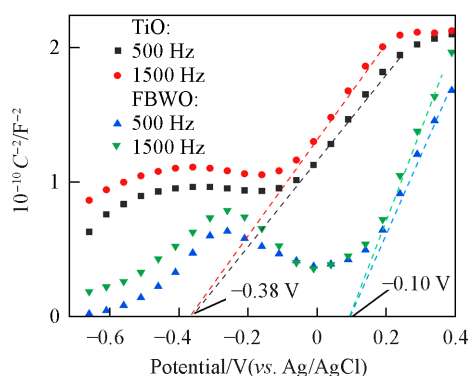


Fig. 6 Mott-Schottky curves of FBWO and TiO_2

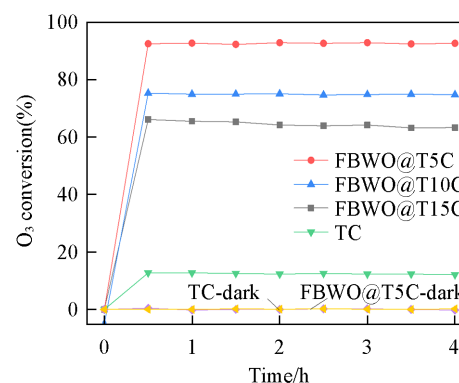


Fig. 7 Effect of composite ratio on ozone removal rate of FBWO@TxC

2.2 复合材料对臭氧的可见光催化活性

2.2.1 复合结构对可见光活性的提升作用 以FBWO为核心制备了不同 TiO_2 含量的FBWO@TxC,研究了 TiO_2 含量对可见光催化活性的影响,结果如图7所示。由于 TiO_2 在400 nm附近会有少量激发,因

此TC可以表现出一定的光催化能力,臭氧转化率约为15%. 相同条件下,异质结中的FBWO使材料具备更好的可见光响应,使表面氯化在可见光条件下的效果得到提升,光催化活性顺序为FBWO@T5C>FBWO@T10C>FBWO@T15C. 当TiO₂含量为5%时,臭氧转化率达到最高(93%); TiO₂含量为10%时,转化率降至74%;当含量继续提升至15%,臭氧转化率降至63%. TiO₂壳层可以吸收紫外光实现电子跃迁,而本研究中FBWO@TX以可见光为激发光源,核心FBWO是光激发主体部分, TiO₂不吸收可见光而仅作为载流子迁移受体以及氯基团的载体,因此壳层含量直接影响内部的可见光吸收,对FBWO@TX活性的影响较大,过多的TiO₂会阻碍可见光吸收,减弱FBWO光激发. 结合UV-Vis DRS分析结果可知, TiO₂含量从5%增加至15%后,可见光吸收出现显著下降,这就导致了臭氧转化率持续降低.

2.2.2 反应湿度对光催化活性的影响 测试了FBWO@T5, FBWO@T5C和TC分别在1%, 25%, 50%, 75%和96% 5种相对湿度(RH)下的臭氧可见光转化率,考察了复合材料的抗湿性能,结果如图8所示. 结果表明,FBWO@T5C表现出最优的活性稳定性,相对湿度75%时的降解率依然能够维持在90%以上,在96%极高湿度条件下,降解率降至80%左右. 相比之下,FBWO@T5在相对湿度50%时即出现失活的现象,相对湿度75%时转化率为22%,相对湿度96%时降至10%以下.

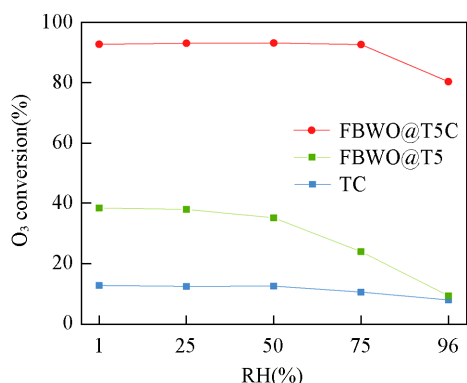


Fig. 8 Effect of reaction humidity on ozone removal rates of FBWO@T5C, TC and FBWO@T5

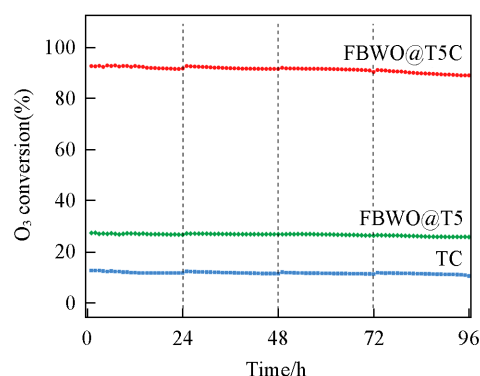


Fig. 9 4×24 h long period reaction of FBWO@T5C, TC and FBWO@T5 to ozone

2.2.3 催化剂的活性稳定性 在75%相对湿度条件下进行了4×24 h长周期催化反应,考察了催化剂的活性稳定性,结果如图9所示. 测试的材料在长周期的可见光反应中,均保持了较为稳定的催化效率. FBWO@T5C在4次循环中臭氧转化率从93%降至89%,96 h性能损失约为4%. 在相同条件下,FBWO@T5转化率从27%降至25%,活性损失仅为2%; TC的转化率从13%降至9%,活性损失约为4%. 这可能是由于可见光激发能量较弱,因此表面空穴含量低,仅能将少量氯基团转化为自由基参与反应,因此表现为可见光活性偏低,但表面氯的损失率大幅下降,催化活性可以维持较长的反应周期.

2.2.4 催化剂的固体荧光特性 所制备的FBWO具有较好的可见光吸收特性,吸收带边约为460 nm,对应禁带宽度约为2.7 eV. 固体荧光可用于定性说明载流子激发和复合的程度,解释FBWO及其复合物FBWO@TX在可见光催化性能上的差异. 如图10所示,纯FBWO在420 nm处存在一个明显的发射峰,这表明FBWO生成的电子和空穴极易复合,分离效率偏弱是其活性低下的主要原因. 同等条件下,其与TiO₂复合形成的异质结材料FBWO@T5C发射的荧光则明显弱化,这表明异质结复合结构使得光生载流子得到有效的分离,催化能力得以大幅度提升.

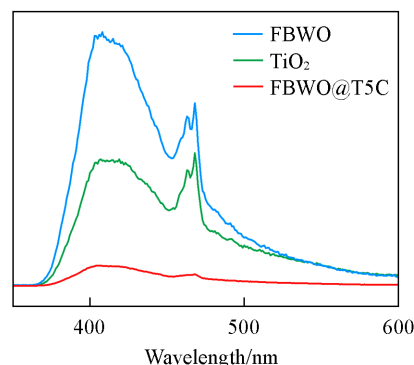


Fig. 10 Fluorescence intensity of FBWO, TiO₂ and FBWO@T5C

2.2.5 催化剂的光电特性 研究异质结构的光激发和电荷迁移对于理解可见光催化行为的增强机制十分必要. 荧光光谱已经证实了FBWO具有较好的可见光激发性能, 可以产生大量光生载流子, 然而内部复合导致其难以迁移至材料表面, 催化活性较低. 利用光电流和交流阻抗测试进一步讨论FBWO, TiO_2 和FBWO@T5C在可见光条件下的载流子激发性能和内部阻抗引起的电荷迁移性能. 如图11所示, FBWO和FBWO@T5C在可见光条件下可以产生光生电子, 因此可以检测到明显的光电流信号. 二者信号强度相当, 表明FBWO和FBWO@T5C的光电子主要来自于FBWO的光激发, 而复合材料中 TiO_2 壳层的主要功能在于提供载流子迁移路径, 对于可见光激发的贡献较少. 另一方面, 纯 TiO_2 在可见光下的光电流强度较弱, 证明其在可见光波段的光响应较差, 与UV-Vis DRS结果相符.

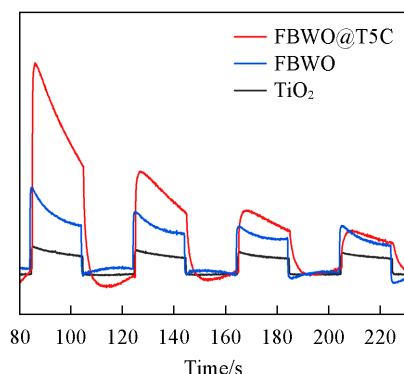


Fig. 11 Photocurrent intensity of FBWO, TC, and FBWO@T5C

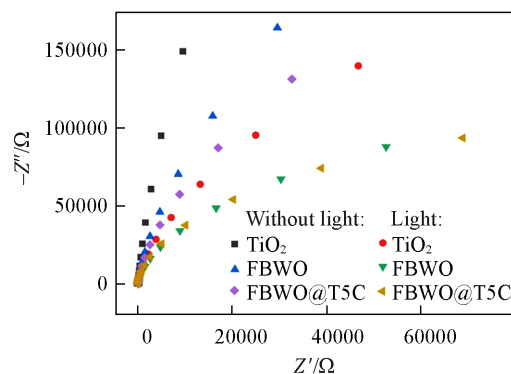


Fig. 12 Electrochemical impedance spectra of TiO_2 , FBWO and FBWO@T5C with light and without light

交流阻抗测试结果如图12所示. 可见, 在避光条件下, 3种材料均具有较大的圆弧半径, 表明无光条件下, 这些材料界面具有较大的等效电阻. 在可见光照射时, FBWO和FBWO@T5C的圆弧半径大幅减小, 表明二者具备良好的可见光光电响应能力. 此外, 复合材料的等效电阻小于单体FBWO, 证明在光催化过程中FBWO@T5C的光生载流子易于由内部向界面迁移, 电子-空穴的复合率低于后者. TiO_2 在光照条件下, 等效电阻呈现减小的趋势, 但依然远高于FBWO和FBWO@T5C. 因此, 利用可见光响应FBWO构建包覆型FBWO@T5C复合材料可以有效促进光生电荷的分离, 进而大幅提升可见光催化性能.

2.2.6 催化剂的光生自由基性能 利用EPR, 先后以5,5-二甲基吡咯啉-1-氮-氧化物(DMPO)和*N*-叔丁基- α -苯基硝酮(PBN)为捕获剂, 对比研究了FBWO@T5C及TC在可见光照射下生成的自由基活性物种. 图13为可见光条件下检测到的自由基信号. 由图13(A)可见, 光照5 min, FBWO@T5C出现明显的四重峰羟基自由基特征信号^[38], 证明复合材料具有可见光激发且生成光生自由基的能力. 图13(B)为相同条件下FBWO@T5C产生的超氧自由基, FBWO的导带电位高于 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ 的氧化还原电位, 因此其导

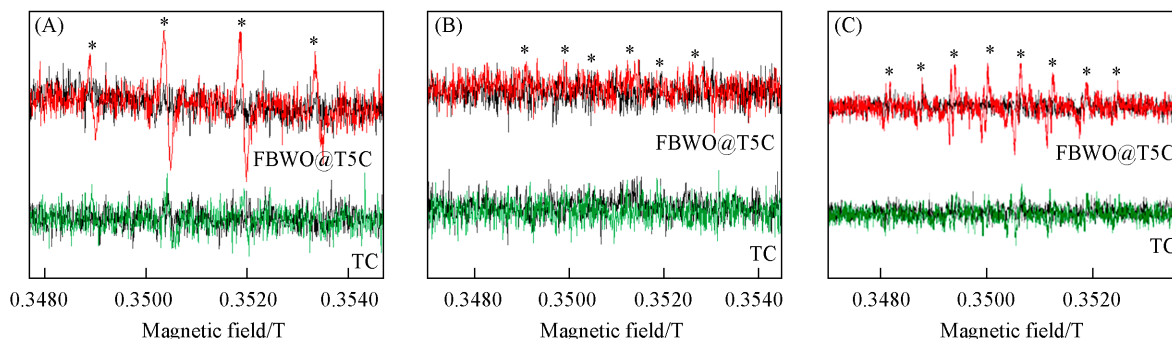
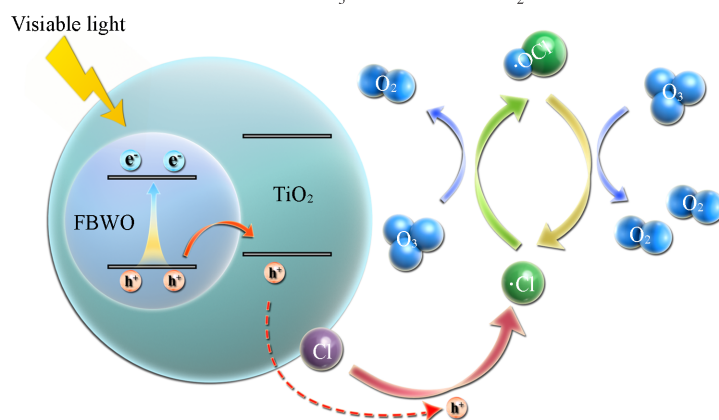
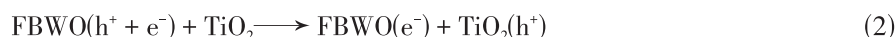


Fig. 13 EPR spectra of FBWO@T5C and TC
(A) Hydroxyl radical; (B) superoxide radical; (C) chlorine radical.

带光电子无法将吸附氧转化为超氧自由基,同时TC在可见光条件的激发能力较弱,因此二者均无法捕获到明显的超氧自由基特征信号.图13(C)为利用PBN为捕获剂在光照8 min后FBWO@T5C体系捕获的八重峰信号,证明在可见光下该复合材料可以生成氯自由基,作为对比,TC在相同条件下均未捕获到明显的自由基信号,直接证实了TC在可见光下难以激发产生光催化活性物种.

2.3 光催化机理

基于以上研究结果,可以推导出FBWO@TxC复合异质结的可见光激发以及臭氧的可见光消除机理,如Scheme 1所示.在可见光照射下,FBWO激发产生的光电子由价带跃迁至导带,并在价带中形成空穴[式(1)];由于FBWO的价带位置低于TiO₂,因此FBWO的价带空穴会通过异质结沿着电势减小的方向注入TiO₂价带[式(2)].由此复合材料中的光生电子和空穴分别在FBWO和TiO₂中富集,从而实现了载流子的分离.TiO₂价带空穴转移至表面后,与氯基团结合生成氯自由基[式(3)],进而驱动自由基链式反应,实现臭氧的高效消除[式(4)和式(5)].用于产生氯自由基的光生空穴是由可见光激发而来,实现了可见光条件下的臭氧光催化消除.



Scheme 1 Visible light excitation and ozone-catalyzed reaction mechanism of FBWO@TxC

3 结 论

对Bi₂WO₆以及TiO₂材料进行了针对性设计,构建了半导体包覆异质结,其能够提高光生载流子分离效率、优化光激发条件,达到了可见光激发的效果.设计的Fe-Bi₂WO₆@TiO₂复合材料经表面氯化后,在可见光激发下能够产生氯自由.氯自由基作为消除O₃的活性物种,驱动一种类似于“臭氧层空洞效应”的氯自由基链式反应,能够大幅提升O₃消除性能.本研究中复合材料的设计以及对O₃光催化转化机理、包覆结构与光响应构效关系的探究,能为新型光催化材料在O₃消除领域的开发提供新思路.

参 考 文 献

- [1] Ren G. Z., *China Environ. Manage. (Jilin)*, **2002**, (3), 2(任贵正.中国环境管理(吉林), **2002**, (3), 2)
- [2] Lippmann M., *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **1989**, 39(5), 672—695
- [3] Armeth A., Harrison S. P., Zaehle S., Tsigaridis K., Menon S., Bartlein P. J., Feichter J., Korhola A., Kulmala M., O'Donnell D., Schurgers G., Sorvari S., Vesala T., *Nat. Geosci.*, **2010**, 3(8), 525—532
- [4] Zheng D. Y., Huang X. J., Guo Y. H., *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **2022**, 29(38), 57808—57822
- [5] GB 3095-2012, Ambient Air Quality Standards, Ministry of Environmental Protection, People's Republic of China, **2016**(GB 3095-2012, 环境空气质量标准, 中华人民共和国环境保护部, **2016**)
- [6] Todor B., Vladimir G., Metody A., Rakovsky S., *Interdiscip. Toxicol.*, **2014**, 7(2), 47—59

- [7] Lu X., Hong J. Y., Zhang L., Cooper O. R., Schultz M. G., Xu X., Wang T., Gao M., Zhao Y., Zhang Y., *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, 5(8), 487—494
- [8] Mirowsky J. E., Carraway M. S., Dhingra R., Tong H. Y., Neas L., Diaz-Sanchez D., Cascio W., Case M., Crooks J., Hauser E. R., Dowdy Z. E., Kraus W. E., Devlin R. B., *Environ. Health*, **2017**, 16(1), 126
- [9] GB/T 18883-2022, Standards for Indoor Air Quality, State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China, **2023**(GB/T 18883-2022, 室内空气质量标准, 国家市场监督管理总局、中国国家标准化管理委员会, **2023**)
- [10] Cheng Y. K., Dao H. X., Zhang Y. H., Qiao L. P., Ma Y. G., An J. Y., Huang C., *Environ. Sci.*, **2023**, 44(2), 719—729(程育恺, 戴海夏, 张蕴晖, 乔利平, 马英歌, 安静宇, 黄成. 环境科学, **2023**, 44(2), 719—729)
- [11] Chen J., Peng J. L., Xu Y. S., *Environ. Sci.*, **2021**, 42(9), 4071—4082(陈菁, 彭金龙, 徐彦森. 环境科学, **2021**, 42(9), 4071—4082)
- [12] China Environmental Monitoring Station, *2019 China Ecological Environment Status Bulletin*, 2020-06-08(中国环境监测总站. 2019 中国生态环境状况公报, 2020-06-08)
- [13] Kirill M. B., Lavalley J. C., Tsyganenko A. A., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99(25), 10294—10298
- [14] Andrew M., Soo K. L., Anne L., *J. Photochem. Photobiol.*, **2003**, 155, 199—205
- [15] Ding Y. H., Zhang X. L., Chen L., Wang X., Zhang N., Liu Y., Fang Y., *J. Solid State Chem.*, **2017**, 250, 121—127
- [16] Sun Y. H., *Preparation of Au@Ag/TiO₂ and Photocatalytic Decomposition of Gaseous Ozone*, Henan University, Zhengzhou, **2009** (孙彦红. Au@Ag/TiO₂ 催化剂的制备及其光催化消除臭氧的研究, 郑州: 河南大学, **2009**)
- [17] Agustin R. G., Javier S., Guillermo M., *Zeitschrift Für Phys. Chem.*, **1981**, 126251—257
- [18] Nicolas M., Ndour M., Ka O., D'Anna B., George C., *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43, 7437—7442
- [19] Hernández-Alonso M. D., Coronado J. M., Maira A. J., Soria J., Loddo V., Augugliaro V., *Appl. Catal. B*, **2002**, 39(3), 257—267
- [20] Ohtani B., Zhang S. W., Nishimoto S. I., Kagiya T., *J. Chem. Soc. Fara. Trans.*, **1992**, 88(7), 1049—1053
- [21] Wang X. H., *Study on the Elimination of Ozone by Photocatalysis and Thermalcatalysis*, Henan University, Zhengzhou, **2004**(王晓辉. 光催化与热催化消除臭氧的研究, 郑州: 河南大学, **2004**)
- [22] Dong F., Yang D. M., Zhang M., Yang J. J., *Chin. J. Catal.*, **2007**, 28(11), 958—962(董芳, 杨冬梅, 张敏, 杨建军. 催化学报, **2007**, 28(11), 958—962)
- [23] Yang D. M., He P. K., Dong F., Zhang M., Yang J. J., *Chin. J. Catal.*, **2006**, 27(12), 1122—1126(杨冬梅, 贺攀科, 董芳, 张敏, 杨建军. 催化学报, **2006**, 27(12), 1122—1126)
- [24] He P., Zhang M., Yang D., Yang J., *Surf. Rev. Lett.*, **2006**, 13(1), 151—155
- [25] Yu C. L., Chia H. L., *Environ. Prog.*, **2008**, 27(4), 496—502
- [26] Ge L., Han C., Liu J., *Appl. Catal. B*, **2011**, 108/109, 100—107
- [27] Zhang N., Ciriminna R., Pagliaro M., Xu Y. J., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43(15), 5276—5287
- [28] Xu J., Wang W., Sun S., Wang L., *Appl. Catal. B*, **2012**, 111, 126—132
- [29] Yang L., Liu B., Liu T., Ma X., Li H., Yin S., Sato T., Wang Y., *Sci. Rep.*, **2013**, 25(36), 5075—5080
- [30] Zhang L., Zhu Y., *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, 2(4), 694—706
- [31] Zhu F. Y., Lv Y. Z., Li J. J., Ding J., Xia X. H., Wei L. L., Jiang J. Q., Zhang G. S., Zhao Q. L., *Chemosphere*, **2020**, 252, 126577
- [32] Huang H., Liu K., Chen K., *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 14379—14387
- [33] Wang Y. Y., Jang W. J., Luo W. J., Chen X. J., Zhu Y. F., *Appl. Catal. B*, **2018**, 237, 633—640
- [34] Wang L., Kang K., Han H., Peng M., Wang D. S., Xu J. Y., *Technol. Water Treat.*, **2022**, 48(3), 70—73, 78(王磊, 康凯, 韩浩, 彭猛, 王德生, 许嘉钰. 水处理技术, **2022**, 48(3), 70—73, 78)
- [35] Wang L., Han H., Zhang K., Peng M., Wang D. S., Xu J. Y., *Acta Scientiae Circumstantiae*, **2022**, 42(04), 383—389(王磊, 韩浩, 张琨, 彭猛, 王德生, 许嘉钰. 环境科学学报, **2022**, 42(04), 383—389)
- [36] Wang L., Han H., Zhu L. F., Peng M., Kang J., Wang D. S., Xu J. Y., *Acta Scientiae Circumstantiae*, **2021**, 41(07), 2758—2765(王磊, 韩浩, 朱凌甫, 彭猛, 康健, 王德生, 许嘉钰. 环境科学学报, **2021**, 41(07), 2758—2765)
- [37] Fu H., Zhang L., Yao W., Zhu Y. F., *Appl. Catal. B*, **2006**, 66, 100—110
- [38] Obregon S., Colon G., *Appl. Catal. B*, **2013**, 140, 299—305

(Ed.: Y, K, S)