

半导体光催化技术净化氮氧化物研究进展

姚 婕^{1,2}, 张宇飞², 王雅文¹, 陈美娟³, 黄 宇², 曹军骥²

1. 太原理工大学 化学与化工学院, 太原 030024

2. 中国科学院地球环境研究所 中国科学院气溶胶化学与物理重点实验室, 西安 710061

3. 西安交通大学 人居环境与建筑工程学院, 西安 710049

摘 要: 氮氧化物(NO_x)是形成臭氧和二次气溶胶的重要前体物之一, 开发高效的 NO_x 控制技术对我国大气污染防治具有重要意义。光催化技术作为一种新型的高级氧化技术, 对环境浓度水平的空气污染物具有良好的去除效果, 是当前研究的热点。本文总结了近年来光催化材料对污染物 NO_x 催化降解的研究进展, 包括: (1) 讨论了 NO_x 光催化氧化去除机理; (2) 详细综述了提高光催化材料性能的三大主要措施: 增强催化剂的光吸收效率, 提升载流子分离和迁移效率以及构筑表面活性位; (3) 阐述了半导体光催化技术在净化空气方面的应用, 并指出光催化技术在去除 NO_x 方面的发展前景。

关键词: NO_x ; NO 光催化氧化去除机理; 光催化剂

Research and development on nitrogen oxides removal by semiconductor photocatalysis

YAO Jie^{1,2}, ZHANG Yufei², WANG Yawen¹, CHEN Meijuan³, HUANG Yu², CAO Junji²

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China

2. Key Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China

3. School of Human Settlements and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

Abstract: Background, aim, and scope In recent years, the haze phenomenon is more serious in China, especially in some typical cities. This phenomenon has a serious impact on climate, air quality and human health. Nitrogen oxides (NO_x) is one of the main components of haze. And NO_x (NO , NO_2) generated from the combustion of fossil fuels have attracted lots of attentions, which can lead to a wide variety of atmospheric environmental problems, like acid rain, haze, photochemical smog and so on. The exhaust emissions of motor vehicle and combustion of fossil fuels are the culprit, which causing air pollution in urban environment. Therefore, taking effective measure and technical of control NO_x levels in the atmosphere, which has an important practical significance to improve air quality of our country. Using solar energy to solve environment problem has attracted increasing attention. Photocatalysis technology can direct use solar energy to remove contaminants at room temperature. Therefore, photocatalysis is considered to potential technology for air purification. **Materials and methods** This

收稿日期: 2017-04-17; 录用日期: 2017-08-28

Received Date: 2017-04-17; Accepted Date: 2017-08-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41401567, 41573138)

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China (41401567, 41573138)

通信作者: 黄 宇, E-mail: huangyu@ieecas.cn; 王雅文, E-mail: wangyawen@tyut.edu.cn

Corresponding Author: HUANG Yu, E-mail: huangyu@ieecas.cn; WANG Yawen, E-mail: wangyawen@tyut.edu.cn

引用格式: 姚 婕, 张宇飞, 王雅文, 等. 2017. 半导体光催化技术净化氮氧化物研究进展 [J]. 地球环境学报, 8(6): 492–505.

Citation: Yao J, Zhang Y F, Wang Y W, et al. 2017. Research and development on nitrogen oxides removal by semiconductor photocatalysis [J]. Journal of Earth Environment, 8(6): 492–505.

paper reviews studies about the developments on NO_x removal by semiconductor photocatalysis, focusing on photocatalytic mechanism, modifications of photocatalyst, practical application and the development prospects in removal of NO_x . **Results** When the semiconductor material is activated with light of wavelength equal to or greater than the band gap energy. The electrons of semiconductor valence band are stimulated transition to its conduction band, at the same time, the same number of holes left in valence band, thus creating electronic-hole pairs. **Discussion** According to the recognized photocatalytic model, the charge carrier diffuse to the surface of catalysis. On the one hand, the holes with oxidizing ability can directly react with NO_x . On the other hand, the holes also react with water molecules adsorbed onto the semiconductor surface to form $\text{OH}\cdot$. The electrons can react with oxygen molecules to generate $\cdot\text{O}_2^-$. The $\text{OH}\cdot$ and $\cdot\text{O}_2^-$ have strong oxidizing, which can oxidize nitric oxides. According to our investigation, in the case of sufficient oxygen, the purpose of photocatalysis is to transform NO into NO_3^- via the formation of intermediate (NO_2 , HNO_2). In the current study, The NO photocatalytic oxidation main mechanism for photocatalysts went through three states ($\text{NO} \rightarrow \text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$). The development of high efficient photocatalytic is incomparably important to the practical application of photocatalysis technology. There are three methods to improve photocatalyst performance. (1) Enhancing the light absorption efficiency of photocatalyst. i. By narrow band gap semiconductor sensitization broad band gap semiconductor, can broaden the optical response of photocatalytic materials to improve the photocatalytic efficiency. ii. And that, Metal or nonmetal doped-semiconductor can form impurity level, which can reduce the band gap of photocatalytic materials to improve the absorption of light. (2) Promoting the separation and migration efficiency of charge carrier. i. Manufacture heterojunction, and the built-in electric field can promote the separator and migration of photo-production electron-hole pair. ii. The electron of catalyst spontaneously migrate to metal, which enhance the migration and separation of carrier. (3) Increasing the surface active sites. i. Synthesizing catalysis of special morphology, which can increase specific surface area and reaction sites to improve the photocatalytic performance. ii. Synthesizing catalysis with high active exposure crystal faces or surface defects. Above modification strategies can effectively regulate the band structure, interface properties, specific surface area and active site of the material, which can improve the light absorption ability, electronic-hole separation efficiency and surface reaction rate of semiconductor photocatalyst. **Conclusions** Semiconductor photocatalysis is a promising technology for low concentration air purification, with strong oxidation ability, no energy consumption, no secondary pollution etc. Therefore, it drew great attention from researchers and developed rapidly. However, the current photocatalytic technology is not yet mature. So there are still some problems on the theory research and practical application. **Recommendations and perspectives** The depth exploration of photocatalysis mechanism and the development of high efficient photocatalyst will be the focus of the future development direction.

Key words: NO_x ; NO photocatalytic oxidation mechanism; photocatalyst

近年来,我国冬季出现的大范围、持续重度灰霾天气引发了民众以及国内外社会的广泛关注。高浓度细粒子($\text{PM}_{2.5}$)的存在,是导致大气能见度降低、灰霾持续发生的关键因素。研究表明,我国典型城市重霾污染中二次有机气溶胶(Secondary organic aerosol, SOA)对 $\text{PM}_{2.5}$ 的形成具有重要贡献,平均占比为30%—77%(Huang et al, 2014)。其中,氮氧化物(简称 NO_x , 主要指 NO 和 NO_2)是形成二次有机气溶胶的重要前体物之一,广泛来源于各种工业燃煤、生物质燃烧及机动

车尾气排放等人类活动。氮氧化物的过量排放破坏了自然界正常的氮循环过程,它不仅参与酸雨的形成,还参与光化学烟雾的形成并导致臭氧等二次污染物产生,对人体皮肤及呼吸系统产生强烈刺激及伤害作用。因此,采取有效的管理和技术措施加强氮氧化物控制,是改善我国空气质量的重要举措(Xu et al, 2015; Zhang et al, 2015; Pan et al, 2016)。目前我国针对大气环境中的 NO_x 污染主要采取的是源头控制技术,如对火电厂烟气排放炉加装选择性催化还原装置(Selective

catalytic reduction, SCR), 提高烟气脱硝率; 对机动车加装三元尾气催化净化装置等 (Ellmers et al, 2015; Chen et al, 2016; Castellanos and Marie 2017; France et al, 2017)。这些技术已实现工业化应用, 主要运用于发电厂、工业锅炉等, 但这仅适用于高浓度污染的源头控制, 且在处理过程中存在氨泄漏的风险 (Li et al, 2016)。随着我国工业化进程持续加快以及城市机动车持有量逐年递增, 源头控制技术已然无法满足我国环境空气质量标准的要求。因此, 在加强源头减排的同时, 也应积极开发合适的新技术手段处理已排放至大气环境中的 NO_x , 为雾霾控制、 $\text{PM}_{2.5}$ 达标开辟新的途径。

纳米光催化技术是一种新型高效的环境友好净化策略, 它通过太阳能作为能量输入, 在纳米半导体催化材料表面产生强活性物种, 诱发光氧化-还原反应, 实现环境污染物的去除。与传统技术相比, 光催化反应可以在常温常压下实现污染物的转化或降解去除, 二次污染少, 因此在大气污染控制方面具有巨大的应用潜力 (Fujishima and Honda, 1972)。美国、日本及欧洲等发达国家, 先后投入大量科研经费开展光催化净化技术的基础和应用研究。 TiO_2 以其廉价易得、低毒稳定、催化活性高等优势, 成为目前光催化环境净化领域应用最多的材料。但是, 目前光催化材料研究主要处于实验室研究阶段, 在实际应用方面仍然存在一些亟待解决的问题。比如, NO_x 光催化氧化机理尚不清楚, 材料对太阳能利用率低、量子效率低等技术难点需要不断攻克。

本文通过对光催化氧化去除 NO_x 机理, 半导体光催化材料降解 NO_x 的研究进展以及半导体光催化技术在净化空气方面的应用等方面进行概述, 以期光催化氧化去除 NO_x 技术的研究和应用提供支撑。

1 光催化氧化去除 NO_x 机理

半导体光催化材料的电子能带结构包含: 充满电子的价带、未被电子填充的导带以及代表电子能量势垒的禁带。目前对光催化剂机理过程较普遍的认识是 (图1): 在太阳光照射下, 半导体吸收足够大的能量, 价带上的电子通过势垒被激发跃迁到导带, 同时在价带留下相同数量的空穴, 从而形成电子-空穴 (载流子) 对。由于半导体能带的不连续性, 高活性电子 (e^-) 和空穴

(h^+) 得到分离, 通过扩散的方式迁至催化剂表面。价带上的空穴 (h^+) 可以与半导体表面吸附的水分子反应产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基。同时, 导带上的电子可以和氧气发生反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基。 TiO_2 光催化剂在氧气存在下的光催化过程系列反应见式 (1) — (4) (Dalton et al, 2002; Lasek et al, 2013; Wang et al, 2016; Giannakopoulou et al, 2017)。

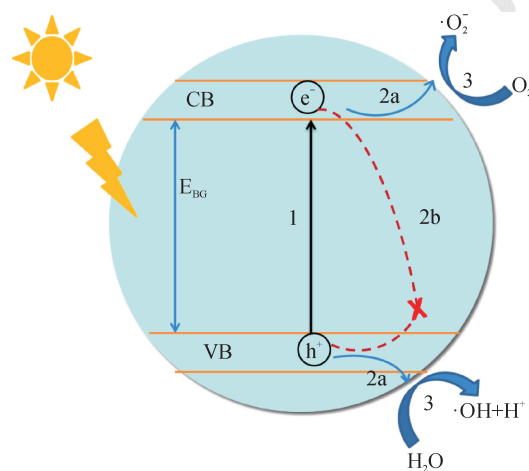


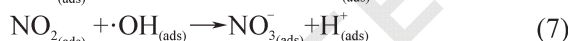
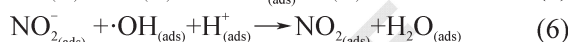
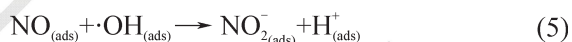
图1 光催化剂主要反应机理: (1) 电子-空穴对的产生; (2a) 载流子分离, 迁移到表面反应位点; (2b) 电子-空穴对复合位点; (3) 活性位点上的表面化学反应
Fig.1 Mechanism of photocatalysis with main reaction: electrone-hole pair generation (1), charge separation and migration to surface reaction sites (2a) and to recombination sites (2b) and surface chemical reaction on active sites (3)

通常借助捕获剂捕获活性物种实验以及电子顺磁共振技术 (ESR) 检测光催化过程中活性物种的存在。Ding et al (2016) 添加空穴、电子、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 捕获剂 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、叔丁醇和对苯醌确定催化过程中的活性物种及其贡献。实验结果表明, $\cdot\text{OH}$ 自由基的氧化作用对 Bi_2MoO_6 催化去除 NO 的过程至关重要, 而 $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -0.5 光催化氧化 NO 过程主要有 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基参与。Huang et al (2016a) 通过 ESR 技术证明, $\cdot\text{OH}$ 自由基是 $\text{Bi}_2\text{O}_3/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 光催化氧化去除 NO 过程的主要活性物种, 过程中无 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基的产生。催化剂不同, 催化过程参与的活性物种不同, 从而直接影

响 NO_x 催化去除途径。

电子和空穴在迁移过程中易在催化剂内部或表面直接复合, 或者被体相或表面晶格缺陷俘获, 导致能量以光或热的形式逸散。因此, 光生载流子表面反应与电子-空穴对复合过程之间的竞争影响光催化效率。一般认为, 延长载流子寿命, 提高载流子界面迁移速率可提高光催化剂的量子产率。对于具体的光催化材料和催化降解过程, 需要考虑材料的电子结构等因素。

光催化氧化 NO 转化为 NO_3^- , 过程中会生成 NO_2 和 HNO_2 , 即为 $\text{NO} \rightarrow \text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ (Lasek et al, 2013; Papailias et al, 2017)。光催化过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基和 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基是一类氧化能力很强的活性物种, 无选择性的将 NO_x 彻底氧化去除。光生空穴 (h^+) 也可以直接与催化剂表面吸附的 NO_x 发生氧化还原反应。活性物种与 NO_x 作用过程见式 (5)~(8)。



光催化氧化 NO_x 过程中, 终产物硝酸盐附着在催化剂表面, 当在催化剂表面沉积过量时会降低催化剂的活性, 因此需要通过水洗涤方式移除硝酸盐 (式 (9)) (Dalton et al, 2002; Wang et al, 2007), 而洗涤下来的硝酸盐很容易被植被和微生物吸收利用, 在自然界形成氮循环, 生成的硝酸几乎没有酸性, 完全可以被空气中的粉尘中和成无害物质, 因此不会对周围水体和环境的 pH 造成不良影响。



目前关于光催化净化机制的研究大多还停留在“推测多于证据”的阶段。Luévano-Hipólito (2013, 2014) 等人在光催化去除 NO_x 方面做了大量工作, 设计开发了具有高去除效率的 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 和 WO_3 光催化剂, 通过对中间产物 NO_2 的实时监测, 推测出 $\text{NO} \rightarrow \text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ 的光催化去除过程。Zhang et al (2017) 采用在线 NO_2 监测技术以及离子色谱定量反应后催化剂表面的主要氧化产物 (NO_3^-), 推测 NO 在 $\text{LaFeO}_3\text{-SrTiO}_3$ 催化去除的过程中的具体形态转化: $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ 。

研究者通过原位表征手段 (比如原位红外) 进行 NO_x 光催化氧化机理的探索。Cui et al (2017) 运用原位红外 (*in situ* FTIR) 探究了 $\text{Ag/AgCl-(BiO)}_2\text{CO}_3$ 三元复合体系对 NO 的光催化氧化。实验表明, 随着光照时间的推移, NO_2 、亚硝酸离子、硝基物种、硝酸盐的特征峰强度随之变化, 证明光催化剂产生的活性物种可以诱导 NO 以及中间产物最终转化为 NO_3^- ($\text{NO} + 2 \cdot\text{HO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NO}_2 + \cdot\text{HO} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+$)。催化材料表面原子和 NO 的相互作用不同, 去除 NO_x 的机理也不尽相同。Wu and Cheng (2006) 利用原位红外 (*in situ* FTIR) 光谱研究了紫外灯照射下 NO 在 TiO_2 以及过渡金属负载 TiO_2 光催化剂表面上的反应机理。图 2 和图 3 分别演示了 NO 在 TiO_2 表面上的吸附以及光催化去除机理。原位红外结果表明, TiO_2 对 NO 的吸附过程中出现了 NOH , 双齿和单齿硝酸盐, 双齿亚硝酸盐, TiOO^- 和其他的表面过氧化物。Wu and Cheng (2006) 分析认为, NO 率先进攻 TiO_2 表面的 OH 基团, 然后被表面活性氧氧化成为单齿亚硝酸盐。氧空位和表面过氧化物诱导单齿亚硝酸盐转化为双齿亚硝酸盐以及 TiOOH 。随着光照时间的推移, 中间产物的红外振动特征峰强度变化。 TiO_2 光催化氧化去除 NO 的过程如下: 在紫外光照射下光生电子-空穴对产生, 空穴被表面过氧 $\text{Ti}(\text{O}_2)$ 捕获转化成为超氧 $\text{TiOO}\cdot$ 。被吸附的双配位亚硝酸盐被 $\text{TiOO}\cdot$ 氧化成为双齿和单齿硝酸盐。Zhou et al (2016) 采用原位红外探讨了 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 吸附以及光催化氧化 NO 的过程。图 4 为 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 光催化剂对 NO 的吸附以及光催化氧化过程。通过对中间产物特征峰沿程强度的对照, 推断吸附以及光催化氧化的过程如下: NO 优先进攻 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 催化剂表面的 OH 基团, 随后被表面活性氧氧化成为单齿亚硝酸盐。由于 Bi-O 键的结合能使氧空位形成, 进而诱导单齿亚硝酸盐转化为双齿亚硝酸盐。可见光照射下, 电子-空穴对生成, 空穴和表面吸附的 $\text{H}_2\text{O}/$ 羟基基团反应生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 同时电子被 O_2 捕获生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基。最后, 表面吸附的双齿亚硝酸盐被这些氧化物氧化成为双齿和单齿硝酸盐。综上所述, 光催化去除 NO_x 的一般机理过程为 $\text{NO} \rightarrow \text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ 。但因表面原子与 NO 的成键方式不同, 不同催化剂去除 NO_x , 产生的中间产物也不同。采用原位技术 (譬如原位红外)

对催化过程中间产物的监测和研究有利于明晰催化过程中材料表界面的性质变化及 NO 的沿程形

态转化途径,对光催化材料的改性研究具有建设性的指导意义。

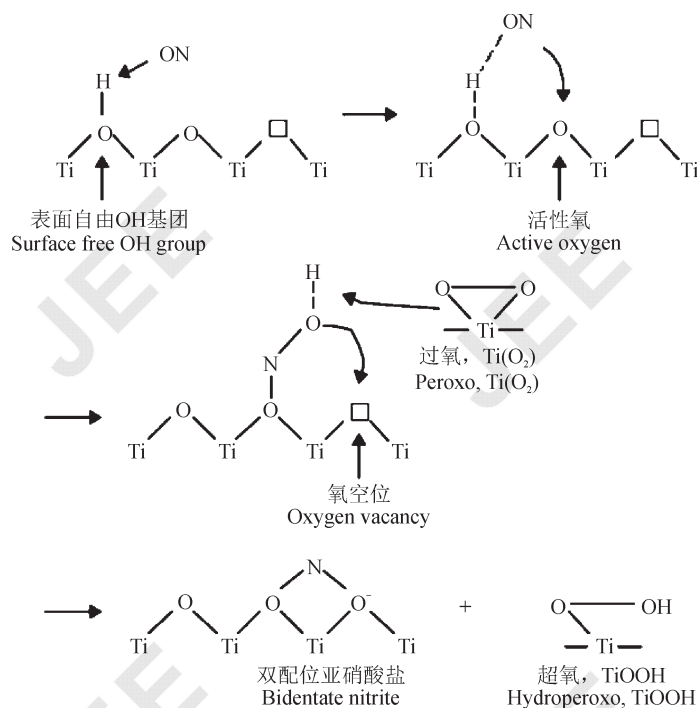


图2 TiO_2 对 NO 的吸附机理 (Wu and Cheng, 2006)

Fig.2 The possible mechanism of NO adsorption on TiO_2 (Wu and Cheng, 2006)

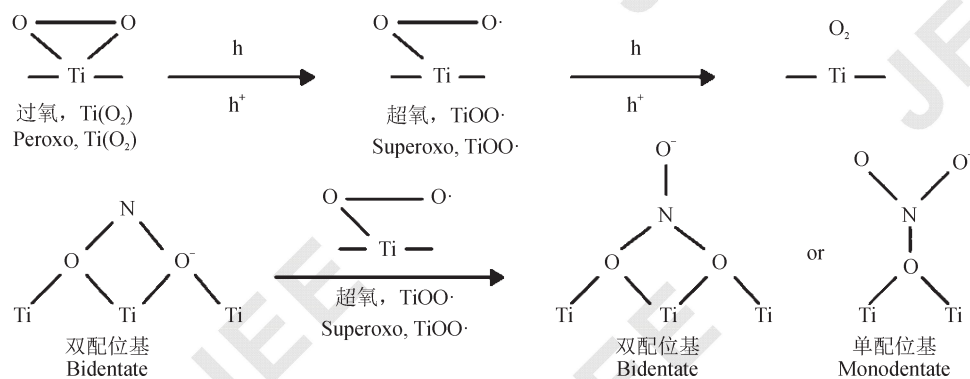


图3 TiO_2 对 NO 的光催化氧化机理 (Wu and Cheng, 2006)

Fig.3 The possible mechanism of photocatalytic NO oxidation on TiO_2 (Wu and Cheng, 2006)

2 半导体光催化材料降解 NO_x 的国内外研究进展

半导体光催化技术利用自然光或者人造光在室温条件下净化低浓度空气污染物,是一种绿色可行的技术。目前,在 NO_x 去除方面应用比较好的光催化材料包括:金属氧化物 (TiO_2 、 ZnO 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 等),三元化合物(钒酸类、钼酸类、钨酸类等)和一些含氧卤化物 (BiOCl 、

BiOBr 等)。本文总结了近3年(2015—2017年)用于 NO_x 光催化氧化去除的性能良好的半导体光催化材料(表1)。众所周知,太阳能利用率低以及量子效率低等缺点严重制约光催化材料的发展与应用。众多研究者致力于设计与开发高效能光催化材料。一般提高光催化材料催化性能的思路主要基于材料的光吸收率、载流子分离及迁移效率、表面催化活性位,以下会对其进行详细的阐述。

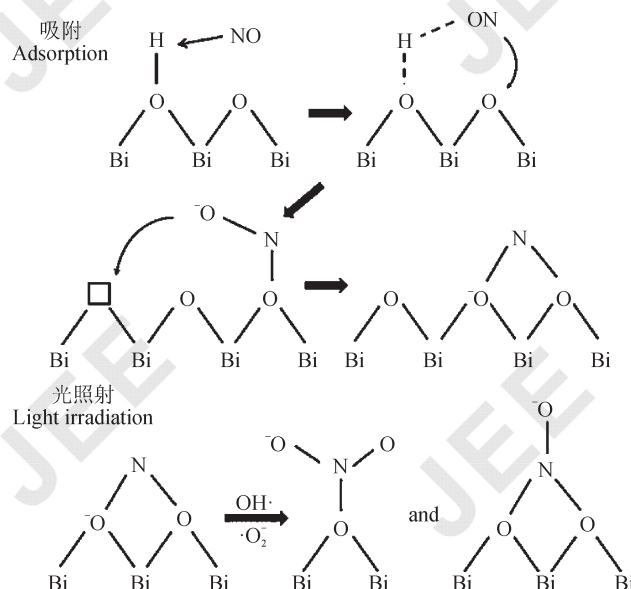


图4 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 对 NO 的吸附以及光催化氧化过程 (Zhou et al, 2016)

Fig.4 Proposed processes of NO adsorption and photocatalytic oxidation on $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (Zhou et al, 2016)

2.1 增强催化剂的光吸收效率

入射光的能量大于或等于光催化材料的带隙能量时才能激发价带电子产生有效跃迁, 因此光催化剂的光吸收效率与半导体光催化剂的能带结构紧密相关。传统的半导体催化材料如 TiO_2 、 ZnO 等具有较大的禁带带隙, 导致了它们表现出较低的光转化效率。譬如, TiO_2 的禁带宽度为 3.2 eV, 只能利用 5% 到达地球表面的太阳光, 使得太阳光利用率低下。因此, 国内外研究人员趋向于拓宽催化材料的光响应范围以提高光利用率。

(1) 窄带隙半导体光催化剂敏化宽带隙半导体光催化剂, 拓宽光催化材料的光致激发波长范围来提高光催化效率。利用复合半导体光催化剂的互补性质, 扩展可见光响应范围, 提高空穴-电子分离效率, 使复合光催化剂比单一光催化剂表现出更好的催化活性。Ma et al (2016) 以商业 P25 和三聚氰胺为原材料经过煅烧成功制备出 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 复合物。紫外可见漫反射 (DRS) 结果表明 (图 5), $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 复合物的光吸收相较于 TiO_2 (无可见光吸收) 发生红移, 提高了对可见光的利用, 扩展了光响应范围, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 复合物在可见光照射下表现出良好的去除 NO_x 的光催化性能 (27%), 远高于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (7%) 以及 TiO_2 (17%)。Xiong et al (2015) 通过对

BiOI/O_3 体系引入 Ag/AgCl 增强了 BiOI/O_3 对可见光的吸收, 同时提高了光生载流子的有效分离率。 $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{BiOI/O}_3$ 在可见光照射下去除 NO 效率高达 64%, 远高于 Ag/AgCl (30%) 和 BiOI/O_3 (13%)。

(2) 通过金属或者非金属掺杂形成杂质能级来调控光催化材料的禁带宽度, 提高材料对可见光的吸收能力 (Li et al, 2015a, 2015b)。一般认为, 掺杂离子可以为光催化剂提供新的给体能级或者受主, 或者和半导体中原生能级发生杂化形成掺杂能级, 从而影响半导体的光吸收性能。Sofianou et al (2015) 关于 Mn^{4+} 掺杂锐钛矿 TiO_2 的 DFT 计算表明: Mn^{4+} 掺杂导致 TiO_2 的禁带宽度变窄, 光吸收带红移。He et al (2017) 报道, 由于 C 的掺杂, C- TiO_2 材料的光吸收边带红移至可见光区, 有利于提高材料光催化性能。

2.2 提升载流子分离和迁移效率

由于半导体能带的不连续性, 光生电子-空穴对得以分离, 迁移至催化剂表面反应位点进行氧化还原反应。然而, 光生电子-空穴对复合过程也同时发生, 导致光生载流子密度减少, 影响光催化性能。时间分辨光谱研究结果表明, 电子-空穴被捕获和复合的速率极快, 显著降低了光催化活性 (Michael et al, 1995)。因此, 提高光生载流子的分离与迁移至关重要。

表 1 用于 NO_x 去除的光催化剂Tab.1 Examples of photocatalysts used for the photodegradation of NO_x in air

光催化剂 Photocatalyst	污染物 Pollution	主要产物 Main products	反应条件 Reaction conditions	最大效率或选择性 Max. eff. Or selectivity	参考文献 Reference
CaCO ₃ 修饰 g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ CaCO ₃ modified g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	NO	NO ₂ , NO ₃ ⁻	1 mg·L ⁻¹ , 3 L·min ⁻¹ , 相对湿度为 50%, 紫外光 (10 W·m ⁻²) 1 mg·L ⁻¹ , 3 L·min ⁻¹ , relative humidity is 50%, UV light with intensity 10 W·m ⁻²	30.2%	Papailias et al, 2017
TiO ₂ / 石墨烯 TiO ₂ /graphene	NO	NO ₂ , NO ₃ ⁻	1 mg·L ⁻¹ , 3 L·min ⁻¹ , 相对湿度为 50%, 紫外光 (10 W·m ⁻²), 可见光 (7000 lux) 1 mg·L ⁻¹ , 3 L·min ⁻¹ , relative humidity is 50%, UV light with intensity 10 W·m ⁻² , visible light with intensity 7000 lux	紫外光: 52.28% 可见光: 29.34% UV light: 52.28% Visible light: 29.34%	Trapalis et al, 2016
Ag-(BiO) ₂ CO ₃	NO	NO ₂ , NO ₃ ⁻	550 μg·L ⁻¹ , 3.3 L·min ⁻¹ , 相对湿度为 60%, 商业卤钨灯 (420—800 nm) 550 μg·L ⁻¹ , 3.3 L·min ⁻¹ , relative humidity is 60%, commercial tungsten halogen lamp (420—800 nm)	可见光: 52.8% Visible light: 52.8%	Feng et al, 2017
Ag 修饰 g-C ₃ N ₄ Ag decoration g-C ₃ N ₄	NO	NO ₂ , NO ₃ ⁻	600 μg·L ⁻¹ , 相对湿度为 50%, 可见光范围 (420—780 nm) 600 μg·L ⁻¹ , relative humidity is 50%, visible light region (420—780 nm)	54.3%	Sun et al, 2015a
多孔 ZnO/TiO ₂ 薄膜 Porous ZnO/TiO ₂ films	NO	NO ₂ , NO ₃ ⁻	1 mg·L ⁻¹ , 3 L·min ⁻¹ , 相对湿度为 58%, 紫外灯 (10 W·m ⁻²) 1 mg·L ⁻¹ , 3 L·min ⁻¹ , relative humidity is 58%, UV light with intensity 10 W·m ⁻²	量子效率 (mol/einstein) : NO: (1.61±0.10)×10 ⁻² , NO ₂ : (0.90±0.06)×10 ⁻² , NO _x : (0.69±0.16)×10 ⁻² Mean value of the photonic efficiencies (mol/einstein): NO: (1.61±0.10)×10 ⁻² , NO ₂ : (0.90±0.06)×10 ⁻² , NO _x : (0.69±0.16)×10 ⁻²	Todorova et al, 2015
多孔 ZnWO ₄ 微球 Porous ZnWO ₄ microspheres	NO	NO ₂ , NO ₃ ⁻	400 μg·L ⁻¹ , 3 L·min ⁻¹ , 相对湿度为 70%, 波长 (200—1100 nm) 400 μg·L ⁻¹ , 3 L·min ⁻¹ , relative humidity is 70%, wavelength (200—1100 nm)	40%	Huang et al, 2016b
Bi/(BiO) ₂ CO ₃	NO	NO ₂ , NO ₃ ⁻	600 μg·L ⁻¹ , 相对湿度为 50%, 商业卤钨灯 (420—800 nm) 600 μg·L ⁻¹ , relative humidity is 50%, commercial tungsten halogen lamp (420—800 nm)	37.2%	Sun et al, 2015b
赤铁矿 (α-Fe ₂ O ₃) Hematite(α-Fe ₂ O ₃)	NO	NO ₂ , NO ₃ ⁻	100 μg·L ⁻¹ , 0.3 L·min ⁻¹ , 相对湿度为 50%±5%, 人造太阳光 (紫外光和可见光强度分别为 25 W·m ⁻² and 580 W·m ⁻²) 100 μg·L ⁻¹ , 0.3 L·min ⁻¹ , relative humidity is 50%±5%, artificial sunlight (25 W·m ⁻² and 580 W·m ⁻² , which are UV and visible irradiances, respectively)	NO _x (17%)	Sugrañez et al, 2015

(待续 To be continued)

(续表 1 Continued Tab.1)

光催化剂 Photocatalyst	污染物 Pollution	主要产物 Main products	反应条件 Reaction conditions	最大效率或选择性 Max. eff. Or selectivity	参考文献 Reference
Pt/WO ₃ -载体 (陶瓷, 沸石分子筛, 活性炭, 氧化铝) Pt/WO ₃ -carrier (ceramics, zeolite molecular sieves, activated carbon, and alumina)	NO	N ₂ O, NO ₂ , N ₂ , O ₂	500 W Hg-弧光灯 (紫外灯), 500 W 氙灯 (模拟太阳光), 500 W 氙灯滤除小于 420 nm 的光 (可见光) 500 W Hg-arc lamp (UV light), 500 W Xe lamp (simulated sunlight), a 500 W Xe lamp with a cutoff filter of 420 nm (visible light)	90% (模拟太阳光) 90% (Simulated sunlight)	Dong et al, 2016b
多孔类石墨烯 g-C ₃ N ₄ Porous graphene-like g-C ₃ N ₄	NO	NO ₂ , NO ₃ ⁻	600 μg·L ⁻¹ , 2.4 L·min ⁻¹ , 相对湿度为 50% 商业卤钨灯滤除小于 420 nm 的光 600 μg·L ⁻¹ , 2.4 L·min ⁻¹ , relative humidity is 50%, artificial sunlight with a cutoff filter of 420 nm	33.9%	Dong et al, 2015
钙钛矿 LaFeO ₃ /SrTiO ₃ 复合物 Perovskite LaFeO ₃ /SrTiO ₃ composite	NO	NO ₂ , HNO ₂ , NO ₃ ⁻	400 μg·L ⁻¹ , 3 L·min ⁻¹ , 相对湿度为 30%±5%, 可见光 (≥420 nm) 400 μg·L ⁻¹ , 3 L·min ⁻¹ , relative humidity is 30%±5%, visible light (≥420 nm)	40%	Zhang et al, 2017
Ag/AgCl-(BiO) ₂ CO ₃ 三元复合物 Ternary Ag/AgCl/(BiO) ₂ CO ₃ composites	NO	NO ₃ ⁻	500 μg·L ⁻¹ , 相对湿度为 50%, 150 W 商业卤钨灯滤除小于 420 nm 的光 500 μg·L ⁻¹ , relative humidity is 50%, 150 W commercial tungsten halogen lamp with a cutoff filter of 420 nm	56%	Cui et al, 2017
Bi/g-C ₃ N ₄	NO	NO ₂ , NO ₂ , NO ₃ ⁻	500 μg·L ⁻¹ , 2.4 L·min ⁻¹ , 相对湿度为 50%, 150 W 商业卤钨灯滤除小于 420 nm 的光 500 μg·L ⁻¹ , 2.4 L·min ⁻¹ , relative humidity is 50%, 150 W commercial tungsten halogen lamp with a cutoff filter of 420 nm	60.8%	Jiang et al, 2017
TiO ₂ 纳米管 Titanate nanotubes	NO, NO ₂	NO ₃ ⁻	(9.75±0.25) mL·L ⁻¹ , 400 cm ³ ·min ⁻¹ , 相对湿度为 50%±5%, 紫外灯 (1.25 mW·cm ⁻²) (9.75±0.25) mL·L ⁻¹ , 400 cm ³ ·min ⁻¹ , relative humidity is 50%±5%, UV-A irradiation of 1.25 mW·cm ⁻²	NO _x 前 1 小时移除 100%, 第四个小时移除 74% NO _x removal was 100% for the first hour and 74% at the 4th hour	Nguyen and Bai, 2015
Au-TiO ₂ , Pt-TiO ₂	NO	NO ₂ , NO ₃ ⁻	500 μg·L ⁻¹ , 1.2 L·min ⁻¹ , 不同湿度, 可见光 (≥420 nm) 500 μg·L ⁻¹ , 1.2 L·min ⁻¹ , different degrees of humidity, Visible light (≥420 nm)	90%	Hernández-Rodríguez et al, 2017
石墨烯 / TiO ₂ Graphene / TiO ₂	NO		800 μg·L ⁻¹ , N ₂ , O ₂ , NO 的流速分别为 324 mL·min ⁻¹ , 100 mL·min ⁻¹ , 47 mL·min ⁻¹ , 相对湿度为 50%, LED 灯 (360—365 nm) 800 μg·L ⁻¹ , The flow rates of the N ₂ , O ₂ and NO gas were controlled at 324 mL·min ⁻¹ , 100 mL·min ⁻¹ , 47 mL·min ⁻¹ , respectively. relative humidity is 50%, LED lamp (360—365 nm)	81.4%	Yang et al, 2017

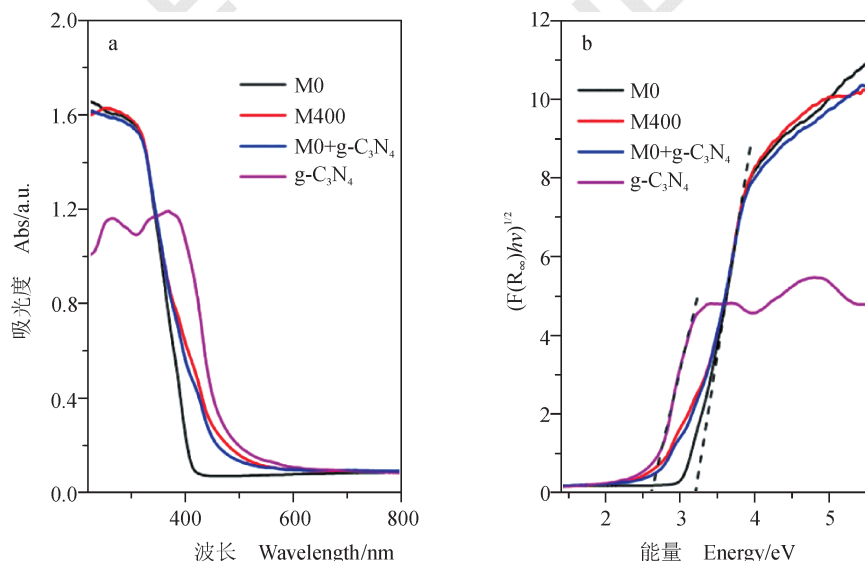


图 5 M0, M400, M0+g-C₃N₄ 和 g-C₃N₄ 的 (a) 紫外可见漫反射光谱以及 (b) $(ah\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 作图求禁带宽度 (Ma et al, 2016)

Fig.5 (a) UV-vis diffuse reflectance spectra and (b) plots of $(ah\nu)^{1/2}$ versus photon energy ($h\nu$) of the M0, M400, M0+g-C₃N₄ and g-C₃N₄ (Ma et al, 2016)

(1) 构建异质结或者异相结, 形成内建电场能够促进光生电子-空穴对分离与迁移 (Zhu et al, 2016; Peng et al, 2017; Zhang et al, 2017)。Wang et al (2016) 利用 g-C₃N₄ 自牺牲提供 CO₃²⁻ 基团, 通过一步水热法巧妙地合成了厚度可控的 Bi₂O₂CO₃/g-C₃N₄ 层状异质结纳米盘。瞬态光电流响应实验以及电化学阻抗实验证明了: 通过形貌调控和异质结协同催化作用, Bi₂O₂CO₃/g-C₃N₄ 异质结光催化剂的载流子分离效率以及迁移率远高于 Bi₂O₂CO₃ 和 g-C₃N₄, 对 NO 的去除效果显著增

强。Z 型光催化异质结克服了传统异质结光催化材料光生电子-空穴对氧化还原能力低的缺点, 最大限度发挥光催化材料的还原氧化能力 (Li et al, 2015a; Liu et al, 2017)。Zhang et al (2016) 报道, 表面功能化的 mpg-C₃N₄ 与 PdCl₂ 结合可以有效提高 NO 的去除效率和稳定性, 同时有效抑制有毒中间产物 NO₂ 的生成。mpg-C₃N₄/PdCl₂ 光催化系统中电荷的传输模式类似于 Z 型光催化异质结体系 (图 6), 促使电荷有效分离, 促进 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基的产生, 使 PdCl₂/mpg-CN 表现出卓越的光催化活性。

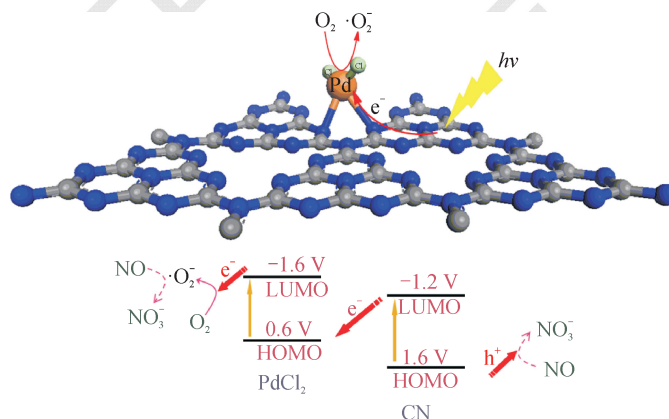


图 6 PdCl₂/mpg-CN 分子固态光催化剂在可见光照射下可能的光催化机理 (Zhang et al, 2016)
Fig.6 Possible photocatalytic mechanism of PdCl₂/mpg-CN molecular/solid-state hybrid photocatalyst under visible light irradiation (Zhang et al, 2016)

(2) 贵金属沉积。通常贵金属可作为电子捕获中心, 提高光生载流子的迁移和分离效率。一般情况下, 金属内的电子不受光照因素的影响可以自由移动, 因此金属的费米能级低于半导体。根据能量最低原理, 半导体表面沉积某些贵金属 (Ag、Au、Pt 等) 时, 电子从半导体导带上转移至费米能级较低的金属上, 直到二者达到匹配形成肖特基势垒, 有效阻止电子和空穴的复合。Zhang et al (2014) 将 Au 量子点均匀分散在 TiO_2 光催化剂的表面上, Au/ TiO_2 在可见光下对 NO 去除表现出高超的光催化活性以及耐久稳定性 (Zhang et al, 2014)。这主要归功于 Au 量子点的局域等离子体共振效应。Au 量子点在可见照射下敏化 TiO_2 催化剂, 既降低了电子-空穴对复合率, 同时也促进了 NO 分子的活化。Sun et al (2015a) 也曾有过此类报道, Ag 纳米颗粒分散在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片表面, 其实验结果表明, Ag/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 不仅可以提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的光催化活性, 而且可以将 NO 彻底转化为 NO_3^- 。Sun 解析催化效率的提高原因有两点: 一是由于 Ag 纳米粒子的等离子体共振效应, 拓宽了光响应范围; 二是 Ag 的费米能级低于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的导带位置, 光生电子从 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的导带迁移到 Ag 纳米粒子上, 促进电子-空穴对有效分离。Dong et al (2016) 通过一步水热法原位合成 Pd/ Pd^{2+} 共同修饰的 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 微球, 改性后的材料 NO 去除效率从 23.4% 大幅度提高到 51.4%。DFT 理论计算表明, Pd^{2+} 的掺杂减小了 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 的禁带宽度, 增强可见光吸收能力, Pd 的沉积促进了载流子的分离与转移, 可见光活性显著提高。表面光电压谱及瞬态光电流密度结果与理论计算结果一致。

2.3 构筑表面活性位

光催化反应是表面化学反应, 表面活性位点以及材料尺寸大小 (有效比表面积) 影响催化性能与机制。

(1) 合形成貌特殊, 大比表面积的光催化材料, 提高光催化性能 (Dong et al, 2011a, 2011b; Huang et al, 2016a, 2016b)。对于气固相光催化反应, 大比表面积有利于低浓度气态污染物富集, 增加表面反应概率。其中, 介孔材料可以提供高的比表面积, 丰富的活性位点, 有利于光催化活性的提高 (Li et al, 2014a, 2014b; Miao et al, 2016)。Guo et al (2013) 巧妙的利用乙醇与乙酸酯化反应缓慢释放的水分子作为成核

中心完成异丙醇钛的水解, 成功合成由纳米颗粒组装的介孔 TiO_2 球。 N_2 吸附-脱附等温线表明光催化材料的平均孔大小为 3.4 nm 左右。由于其独特的形貌, 大的比表面积以及可见光吸收性能, 介孔 TiO_2 球表现出极好的 NO_x 光催化去除效率。同样的, Dong et al (2011b) 成功制备出由单晶纳米片自组装的三维中空微球, 材料包括中空和大孔结构。其认为这样的结构有利于反应分子的有效运输和对光的吸收, 进而促进光催化效率的提高。Dong et al (2011a) 通过超声喷雾热分解法制备出中空结构的 PbWO_4 。光催化测试结果表明, 中空 PbWO_4 球对 NO 去除效率有显著提高作用, 这主要归功于其独特的空腔结构增强了对光的利用率, 小尺寸、大比表面积、大孔体积增加了表面反应的概率。

(2) 合成高指数晶面暴露材料, 制造表面缺陷。光催化反应第二步即光生电子-空穴在光催化剂内部和界面的迁移过程, 因而光催化剂的晶面和缺陷对光催化剂性能影响甚广。光催化剂不同晶面上粒子排布各异, 致使光催化剂的吸附特性和光生载流子的复合率也不同, 因此材料的光催化活性和选择差异也很大。Ou et al (2016) 通过碱性溶剂热的方法将石墨烯与高活性 (040) 面暴露的 3D 花状 BiVO_4 材料复合, 石墨烯的引入促进了 3D BiVO_4 晶体优先沿着 (040) 面生长。有实验和理论证明 (Li et al, 2014a), (040) 面高指数暴露的 BiVO_4 光催化活性最优。由于光生电子富集在 BiVO_4 的 (040) 面上, BiVO_4 与石墨烯之间的相互作用加速富集电子优先转移到石墨烯上, 降低了电子-空穴对复合的几率, BVO/rGONS 复合物相对于 BiVO_4 表现出优良的光催化活性。Nowotny (2008) 报道, 缺陷的存在可以调节光吸收能力及光催化活性。光催化剂的性质, 包括电子结构、电荷转移、表面性质等, 都与氧空位息息相关 (Liu et al, 2009)。晶格缺陷是光催化反应的活性位点 (Ahmed et al, 2016), 但过多的缺陷可能成为电子-空穴的复合中心, 进而影响光催化剂的性能。Ma et al (2014) 采用低温方法成功制备出具有氧缺陷的 TiO_2 光催化剂并将其应用于光催化去除 NO_x 。 TiO_2 -200 表现出较高的光催化活性, 一方面是因为大的比表面积为 NO 的光催化氧化反应以及产物的吸附提供更多的位点; 另一方面, 第一原理密度泛函理论计算证明氧空位的存在导致禁带宽度变窄, 拓宽了可

见光响应范围,有效的促进电荷分离。

通过上述这些改性策略,有效调控材料的能带结构、表界面性质、比表面积以及活性位点等,从而提高半导体光催化剂对光的吸收能力,扩展其光响应范围;改善电子-空穴的分离效率;增加活性位点、高活性面等来增加表面反应概率,赋予半导体光催化材料高效净化 NO_x 的性能。

3 光催化材料去除 NO_x 的实际应用

在理论和实验的基础上,科学家们也在不断探索提高光催化材料性能的新材料和新方法。光催化去除 NO_x 发展的最终目标是将其运用到大气污染控制方面。日本已经开始研究光催化材料在城市尺度环境中的净化性能(Maggos et al, 2007)。在美国、欧洲等一些发达国家和地区也已经开始开展室内空气净化方面的研究。将光催化材料应用在建筑物外墙以及道路结构的外层,可实现被动空气净化与建材功能一体化。光催化技术已不仅仅止步于实验室研究,已经开始真正活跃在室内和室外空气净化中。

3.1 光催化技术在室内的应用

人一生中超过一半的空气摄入量是室内空气(Sundell, 2004),大多数与环境相关的病都与室内空气质量相关。因此,室内空气质量尤为重要。Maggos et al (2007)选择室内停车场作为 TiO_2 涂料去除室内空气污染物效率的评估场。停车场天花板的表面涂抹白色丙烯酸 TiO_2 涂层,封闭的停车场充满汽车排放的废气。当系统达到稳态后,紫外灯照5 h。最终实验结果表明,光催化去除 NO 和 NO_2 的效率分别达19%,20%,光催化技术具有显著去除 NO_x 的能力,也说明了多相催化剂可以作为改善空气质量的一种工具。Chen and Chu (2011)将 TiO_2 光催化材料用于混凝土地面 NO_x 净化,引起广泛关注。参与者设计采用活性炭(AC)做载体,利用活性炭的吸附性能对空气中低浓度 NO_x 进行吸附,进而被 TiO_2 光催化剂氧化去除。研究者将该材料涂在混凝土地面中来评估材料对 NO_x 的净化效果。首先开展了大量实验优化室内 NO_x 净化性能的评估条件。在最佳条件下模拟的实验结果表明,被修饰的室内混凝土地面拥有良好的净化能力、自我重生和重复能力,去除 NO 和 NO_2 的效率分别达37.40%和25.84%。同步室外监测结果表明,光催化氧化是一种有效的,适合大

规模空气净化的技术。

3.2 光催化技术在室外的应用

自 TiO_2 光催化剂被用于去除车辆排放的氮氧化物废气并取得良好效果后,许多公司将 TiO_2 光催化材料用在铺路材料上。2015年, TiO_2 铺路石已开始在市面上售用(Spasiano et al, 2015)。Guerrini and Corazza (2008)已于1996年第一次将含有 TiO_2 的水泥用在“教会2000”教堂的三大象征帆上。Chen et al (2007)设计并开展了涂覆有光催化涂料的人行道上 NO_x 去除的实验,测试结果表明,在人工日光灯照射下(3×50 w日光灯具),含有 TiO_2 的水泥混凝土的 NO 催化转化率达到90%以上。Hamada et al (2004)将 TiO_2 材料用在飞机场(包括东京国际机场(羽田机场)和石垣国际机场(冲绳县)), NO_x 去除效率大约为10%—30%。Guerrini (2012)用真空喷涂技术将光催化涂料喷涂在意大利罗马市中心一个长347.70 m,宽17 m,高8.5 m的隧道内(翁贝托I隧道),监测数据表明,含有光催化剂的水泥涂料对隧道中 NO_x 的有显著净化作用。

4 结论及展望

综上所述,光催化技术是一项新型的空气质量控制技术,该技术利用太阳能做激发源,绿色环保,无二次污染,能有效去除低浓度空气污染物,为大气污染控制提供了一条行之有效的思路。但是,目前光催化技术还不成熟,仍处于实验室研究阶段,在理论基础及实际应用方面仍然有许多问题亟待克服。

因此,对光催化技术的研究未来应该集中在两个方面:(1)对光催化机理以及光催化氧化去除 NO_x 机理有待深入研究。现阶段对中间产物,尤其是对活性物种的鉴定主要依靠推断。采用先进的原位表征手段来解析光照情况下催化剂表面发生的沿时物理化学反应过程,明确催化材料结构与催化性能的关系,有助于指导开发高效光催化材料,对光催化技术在工业上的应用也有重要的意义。(2)新材料、新方法的开发对于材料在实际应用方面至关重要。粉体光催化半导体不易回收,因此发展粉体材料固载技术,开发高效光催化薄膜宏量制备技术成为现阶段光催化研究的方向。同时,光催化技术与其他大气质量控制技术协同作用,也将逐渐成为光催化技术未来的发展方向。

参考文献

- Ahmed G, Hanif M, Zhao L, et al. 2016. Defect engineering of ZnO nanoparticles by graphene oxide leading to enhanced visible light photocatalysis [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 425: 310–321.
- Castellanos I, Marie O. 2017. An operando FT-IR study of the NO_x SCR over Co-HFER and Fe-HFER using acetylene as a reducing agent [J]. *Catalysis Today*, 283: 54–65.
- Chen D H, Li K Y, Robert Y. 2007. Photocatalytic coating on road pavements/structures for NO_x abatement [R]. Durham, Raleigh, Chapel Hill: Research Triangle Park, 27711: 1–17.
- Chen H, Chen D Z, Fan S, et al. 2016. SNCR De-NO_x within a moderate temperature range using urea-spiked hydrazine hydrate as reductant [J]. *Chemosphere*, 161: 208–218.
- Chen M, Chu J W. 2011. NO_x photocatalytic degradation on active concrete road surface—from experiment to real-scale application [J]. *Journal of Cleaner Production*, 19(11): 1266–1272.
- Cui W, Li X, Gao C, et al. 2017. Ternary Ag/AgCl-(BiO)₂CO₃ composites as high-performance visible-light plasmonic photocatalysts [J]. *Catalysis Today*, 284: 67–76.
- Dalton J S, Janes P A, Jones N G, et al. 2002. Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach [J]. *Environmental Pollution*, 120: 415–422.
- Ding X, Ho W, Shang J, et al. 2016. Self doping promoted photocatalytic removal of NO under visible light with Bi₂MoO₆: Indispensable role of superoxide ions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 182: 316–325.
- Dong F, Huang Y, Zou S C, et al. 2011a. Ultrasonic spray pyrolysis fabrication of solid and hollow PbWO₄ spheres with structure-directed photocatalytic activity [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115: 241–247.
- Dong F, Lee S C, Wu Z, et al. 2011b. Rose-like monodisperse bismuth subcarbonate hierarchical hollow microspheres: one-pot template-free fabrication and excellent visible light photocatalytic activity and photochemical stability for NO removal in indoor air [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 195: 346–354.
- Dong F, Li P, Zhong J, et al. 2016a. Simultaneous Pd²⁺ doping and Pd metal deposition on (BiO)₂CO₃ microspheres for enhanced and stable visible light photocatalysis [J]. *Applied Catalysis A: General*, 510: 161–170.
- Dong F, Li Y, Wang Z, et al. 2015. Enhanced visible light photocatalytic activity and oxidation ability of porous graphene-like g-C₃N₄ nanosheets via thermal exfoliation [J]. *Applied Surface Science*, 358: 393–403.
- Dong P, Xu N, Xu Y, et al. 2016b. A study of Pt/WO₃-carrier catalysts for photocatalytic purification of NO gas [J]. *Catalysis Communications*, 84: 142–146.
- Ellmers I, Pérez Vélez R, Bentrup U, et al. 2015. SCR and NO oxidation over Fe-ZSM-5 – The influence of the Fe content [J]. *Catalysis Today*, 258: 337–346.
- Feng X, Zhang W, Deng H, et al. 2017. Efficient visible light photocatalytic NO_x removal with cationic Ag clusters-grafted (BiO)₂CO₃ hierarchical superstructures [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 322(A): 223–232.
- France L J, Yang Q, Li W, et al. 2017. Ceria modified FeMnO_x—Enhanced performance and sulphur resistance for low-temperature SCR of NO_x [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 206: 203–215.
- Fujishima A, Honda K. 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 37–38.
- Giannakopoulou T, Papailias I, Todorova N, et al. 2017. Tailoring the energy band gap and edges' potentials of g-C₃N₄/TiO₂ composite photocatalysts for NO_x removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 310: 571–580.
- Guerrini G L, Corazza F. 2008. First Arab International Conference and Exhibition on The Uses of White Cement [C]. Cairo: 28–30.
- Guerrini G L. 2012. Photocatalytic performances in a city tunnel in Rome: NO_x monitoring results [J]. *Construction and Building Materials*, 27(1): 165–175.
- Guo C, Wu X, Yan M, et al. 2013. The visible-light driven photocatalytic destruction of NO_x using mesoporous TiO₂ spheres synthesized via a “water-controlled release process” [J]. *Nanoscale*, 5(17): 8184–8191.
- Hamada H, Komure K, Takahashi R, et al. 2004. RILEM International Symposium on Environment-Consious Materials and Systems for Sustainable Development [C]. Koriyama: 361–366.
- He D, Li Y, Wang I, et al. 2017. Carbon wrapped and doped TiO₂ mesoporous nanostructure with efficient visible-light photocatalysis for NO removal [J]. *Applied Surface Science*, 391: 318–325.
- Hernández-odríguez M J, Pulido-Melián E, Garcia-Santiago D, et al. 2017. NO photooxidation with TiO₂ photocatalysts modified with gold and platinum [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 205: 148–157.

- Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, et al. 2014. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China [J]. *Nature*, 514 (7521): 218–222.
- Huang Y, Gao Y, Zhang Q, et al. 2016b. Hierarchical porous ZnWO_4 microspheres synthesized by ultrasonic spray pyrolysis: Characterization, mechanistic and photocatalytic NO_x removal studies [J]. *Applied Catalysis A: General*, 515: 170–178.
- Huang Y, Wang W, Zhang Q, et al. 2016a. *In situ* fabrication of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ nanoplate heterojunctions with tunable optical property and photocatalytic activity [J]. *Scientific Reports*, 6: 23435. DOI: 10.1038/srep23435.
- Jiang G, Li X, Lan M, et al. 2017. Monodisperse bismuth nanoparticles decorated graphitic carbon nitride: Enhanced visible-light-response photocatalytic NO removal and reaction pathway [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 205: 532–540.
- Lasek J, Yu Y H, Wu J C S. 2013. Removal of NO_x by photocatalytic processes [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 14: 29–52.
- Li H, Sun Y, Cai B, et al. 2015a. Hierarchically Z-scheme photocatalyst of Ag@AgCl decorated on BiVO_4 (040) with enhancing photoelectrochemical and photocatalytic performance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170/171: 206–214.
- Li R, Han H, Zhang F, et al. 2014a. Highly efficient photocatalysts constructed by rational assembly of dual-cocatalysts separately on different facets of BiVO_4 [J]. *Energy & Environmental Science*, 7(4): 1369–1376.
- Li W, Li M, Zhang L, et al. 2016. Enhanced NO_x removal performance and microbial community shifts in an oxygen-resistance chemical absorption–biological reduction integrated system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 290: 185–192.
- Li W, Wu Z, Wang J, et al. 2014b. A perspective on mesoporous TiO_2 materials [J]. *Chemistry of Materials*, 26(1): 287–298.
- Li X, Liu P, Mao Y, et al. 2015b. Preparation of homogeneous nitrogen-doped mesoporous TiO_2 spheres with enhanced visible-light photocatalysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 164: 352–359.
- Liu G, Yang H G, Wang X W, et al. 2009. Enhanced photoactivity of oxygen-deficient anatase TiO_2 sheets with dominant {001} facets [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(52): 21784–21788.
- Liu G, You S, Huang H, et al. 2017. A novel Z-scheme $\text{BiPO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)$ heterojunction structured hybrid for synergistic photocatalysis [J]. *Chemosphere*, 171: 702–709.
- Luévano-Hipólito E, Martínez-de la Cruz A, Yu Q L, et al. 2013. Photocatalytic removal of nitric oxide by $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ prepared by co-precipitation method [J]. *Applied Catalysis A: General*, 468: 322–326.
- Luévano-Hipólito E, Martínez-de la Cruz A, Yu Q L, et al. 2014. Precipitation synthesis of WO_3 for NO_x removal using PEG as template [J]. *Ceramics International*, 40(8): 12123–12128.
- Ma J, Wang C, He H. 2016. Enhanced photocatalytic oxidation of NO over g- $\text{C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ under UV and visible light [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 184: 28–34.
- Ma J, Wu H, Liu Y, et al. 2014. Photocatalytic removal of NO_x over visible light responsive oxygen-deficient TiO_2 [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(14): 7434–7441.
- Maggos T, Bartzis J G, Liakou M, et al. 2007. Photocatalytic degradation of NO_x gases using TiO_2 -containing paint: a real scale study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 146(3): 668–673.
- Miao R, Luo Z, Zhong W, et al. 2016. Mesoporous TiO_2 modified with carbon quantum dots as a high-performance visible light photocatalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 189: 26–38.
- Michael R Hoffmann, Scot T Martin, Wonyong Choi, et al. 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. *Chemical Reviews*, 95: 69–96.
- Nguyen N H, Bai H. 2015. Effect of washing pH on the properties of titanate nanotubes and its activity for photocatalytic oxidation of NO and NO_2 [J]. *Applied Surface Science*, 355: 672–680.
- Nowotny M K, Sheppard L R, Bak T, et al. 2008. Defect chemistry of titanium dioxide. Application of defect engineering in processing of TiO_2 -based photocatalysts [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(14): 5275–5300.
- Ou M, Zhong Q, Zhang S, et al. 2016. Graphene-decorated 3D BiVO_4 superstructure: Highly reactive (040) facets formation and enhanced visible-light-induced photocatalytic oxidation of NO in gas phase [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 193: 160–169.
- Pan Y, Wang Y, Zhang J, et al. 2016. Redefining the importance of nitrate during haze pollution to help optimize an emission control strategy [J]. *Atmospheric Environment*, 141: 197–202.

- Papailias I, Todorova N, Giannakopoulou T, et al. 2017. Photocatalytic activity of modified g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposites for NO_x removal [J]. *Catalysis Today*, 280: 37–44.
- Peng Y, Wang K K, Liu T, et al. 2017. Synthesis of one-dimensional Bi₂O₃-Bi₂O_{2.33} heterojunctions with high interface quality for enhanced visible light photocatalysis in degradation of high-concentration phenol and MO dyes [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 203: 946–954.
- Sofianou M V, Tassi M, Psycharis V, et al. 2015. Solvothermal synthesis and photocatalytic performance of Mn⁴⁺-doped anatase nanoplates with exposed {001} facets [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 162: 27–33.
- Spasiano D, Marotta R, Malato S, et al. 2015. Solar photocatalysis: materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170/171: 90–123.
- Sugrañez R, Balbuena J, Cruz-Yusta M, et al. 2015. Efficient behaviour of hematite towards the photocatalytic degradation of NO_x gases [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165: 529–536.
- Sun Y, Xiong T, Ni Z, et al. 2015a. Improving g-C₃N₄ photocatalysis for NO_x removal by Ag nanoparticles decoration [J]. *Applied Surface Science*, 358: 356–362.
- Sun Y, Zhao Z, Dong F, et al. 2015b. Mechanism of visible light photocatalytic NO_x oxidation with plasmonic Bi cocatalyst-enhanced (BiO)₂CO₃ hierarchical microspheres [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(16): 10383–10390.
- Sundell J. 2004. On the history of indoor air quality and health [J]. *Indoor Air*, 14(7): 51–58.
- Todorova N, Giannakopoulou T, Pomoni K, et al. 2015. Photocatalytic NO_x oxidation over modified ZnO/TiO₂ thin films [J]. *Catalysis Today*, 252: 41–46.
- Trapalis A, Todorova N, Giannakopoulou T, et al. 2016. TiO₂/graphene composite photocatalysts for NO_x removal: A comparison of surfactant-stabilized graphene and reduced graphene oxide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180: 637–647.
- Wang H, Wu Z, Zhao W, et al. 2007. Photocatalytic oxidation of nitrogen oxides using TiO₂ loading on woven glass fabric [J]. *Chemosphere*, 66(1): 185–190.
- Wang Z, Huang Y, Ho W, et al. 2016. Fabrication of Bi₂O₂CO₃/g-C₃N₄ heterojunctions for efficiently photocatalytic NO in air removal: In-situ self-sacrificial synthesis, characterizations and mechanistic study [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 199: 123–133.
- Wu J, Cheng Y. 2006. *In situ* FTIR study of photocatalytic NO reaction on photocatalysts under UV irradiation [J]. *Journal of Catalysis*, 237(2): 393–404.
- Xiong T, Zhang H, Zhang Y, et al. 2015. Ternary Ag/AgCl/BiOIO₃ composites for enhanced visible-light-driven photocatalysis [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 36(12): 2155–2163.
- Xu L, Guo H, Boyd C M, et al. 2015. Effects of anthropogenic emissions on aerosol formation from isoprene and monoterpenes in the southeastern United States [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(1): 37–42.
- Yang Y, Li Y, Wang J, et al. 2017. Graphene-TiO₂ mesoporous spheres assembled by anatase and rutile nanowires for efficient NO photooxidation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 699: 47–56.
- Zhang D, Wen M, Zhang S, et al. 2014. Au nanoparticles enhanced rutile TiO₂ nanorod bundles with high visible-light photocatalytic performance for NO oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147: 610–616.
- Zhang L, Liu L, Zhao Y, et al. 2015. Source attribution of particulate matter pollution over North China with the adjoint method [J]. *Environmental Research Letters*, 10(8): 084011. DOI: 10.1088/1748-9326/10/8/084011.
- Zhang Q, Huang Y, Peng S, et al. 2017. Perovskite LaFeO₃-SrTiO₃ composite for synergistically enhanced NO removal under visible light excitation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 204: 346–357.
- Zhang Z Z, Xu M K, Ho W K, et al. 2016. Simultaneous excitation of PdCl₂ hybrid mesoporous g-C₃N₄ molecular/solid-state photocatalysts for enhancing the visible-light-induced oxidative removal of nitrogen oxides [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 184: 174–181.
- Zhou Y, Zhao Z, Wang F, et al. 2016. Facile synthesis of surface N-doped Bi₂O₂CO₃: Origin of visible light photocatalytic activity and *in situ* DRIFTS studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 307: 163–172.
- Zhu X, Zhang F, Wang M, et al. 2016. A shuriken-shaped m-BiVO₄/ {001}-TiO₂ heterojunction: synthesis, structure and enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis A: General*, 521: 42–49.