

目录

太阳能催化转换与人工光合作用	17
Theoretical design of two-dimensional visible light driven photocatalysts for overall water splitting	20
半导体光催化材料结构调控的思考与探索	22
S-scheme 异质结产氢光催化剂与原位电子转移机理研究	24
可定制化的人工碳循环	26
薄膜太阳能电池的机遇	28
水滑石基纳米光催化材料合成太阳燃料及高附加值化学品	30
Recent Progress and Future Prospects of Photothermal Catalysis	32
有机半导体可见光催化光解水产氢及肿瘤去除研究	34
光催化中的缺陷诱导增强效应	37
光催化的挑战与应对策略	38
分子氧的光电催化选择性还原产 $\cdot\text{OH}$ 及环境应用	39
双波段 UV 光解-催化氧化 VOCs: 基础到应用	40
环境光催化灭活病原微生物及有害微藻机制研究	41
(光) 电活性膜净水效能与机制研究	42
基于原位羟基化的光催化反应调控	43
卤代有机化合物光催化转化机制	44
环境功能纳米材料的制备及其在污水治理和析氢等领域的应用	45
几种新型单原子中心在环境光催化反应中的作用和机制	46
光催化 CO_2 加氢催化剂的理性设计及性能研究	47
MOFs 基复合材料的制备及可见光催化性能研究	48
太阳能催化氧活性物种选择性生成及其应用	49
二维层状材料光催化自芬顿降解抗生素及建筑表面保护研究	50
氧空位介导的光化学合成	51
贵金属冶炼废水的减量和深度处理中的光催化原理	52
Z 型和 S 型异质结光生电荷传输和作用动力学行为探究	53
二维核壳结构及三维石墨烯凝胶体系	54
异质结电子界面光催化材料	55
金属卟啉修饰光催化剂促进 CO_2 还原与 H_2O 氧化	56
生物质光催化转化制合成气研究	57
原位强化双氧水生成协同光电催化降解有机物及能量回收	58
新型宽光谱响应光催化材料的设计、合成及其环境和能源光催化的性能及机理研究	59
聚合物光催化合成双氧水及其净水应用	60
光催化分解水过程中助催化剂作用机制的研究	61
高效光热催化 CO_2 还原及太阳能至化学能转化	62
Bi 等离子激元光催化剂的生长机制及还原 CO_2 性能研究	63
酚醛树脂可见光催化剂-双氧水生产潜力之星?	64
MOFs 基催化剂对 VOCs 的吸附-光催化降解性能及机理研究	65
通过调控吸附位点选择性光催化降解草甘膦方法及机理研究	66
钛基金属有机凝胶衍生 C 掺杂 TiO_2 对水中 MCs 光催化降解	67

CdS/Uio-66-NH ₂ 光催化还原 U(VI)性能研究及作用机理.....	68
高效溴氧铋基上转换光催化材料的构建与性能调控.....	69
活性物种的光化学调控及其去除有机物机理.....	70
纳米粒子 Au 助力立方相钛酸锌高效催化甲烷无氧偶联.....	71
钨酸铋/含硫氮杂钴卟啉复合光催化剂光催化氧化葡萄糖的研究.....	72
The strong interaction and confinement effect of Ag@NH ₂ -MIL-88B for improving the conversion and durability of photocatalytic Cr(VI) reduction in the presence of a hole scavenger.....	73
可见光响应及高级氧化催化体系探索.....	74
Fe(III)络合物锚定三嗪共价有机框架(CTFs)制备及光助活化过一硫酸盐研究.....	75
钴离子催化位点调控增进类 Fenton 反应去除水体污染物.....	76
有机半导体光催化分离铀的表面反应机理.....	77
2D/2D g-C ₃ N ₄ -基异质结光催化 CO ₂ 还原级联反应研究.....	78
基于聚合氮化碳材料的高级氧化催化剂的设计合成.....	79
原生羧基化碳物种对氧缺陷纳米 TiO ₂ 光催化降解性能的强化.....	80
BiVO ₄ 薄膜的原位制备及其可见光光催化性能研究.....	81
抗生素光催化降解改性的策略及从 TiO ₂ 到钙钛矿基光催化剂研究.....	82
卤氧化铋激子效应调控及其光催化性能增强.....	83
分子工程构建 D-A 型茈萘基共轭聚合物光催化海水提铀性能研究.....	84
新型 NH ₂ -MIL-101(Fe)/ZnIn ₂ S ₄ 异质结光催化剂构建及可见光高效去除污染物.....	86
铁单原子/富碳氮化碳光芬顿催化剂高效去除水中有机污染物.....	87
分子工程策略合成环戊二烯单元嵌入的富孔 g-C ₃ N ₄ 纳米片及其高效光催化氧化性能研究.....	88
g-C ₃ N ₄ 光催化耦合高铁酸盐氧化降解抗生素.....	89
光催化选择性脱氯降解氯酚.....	90
光催化对贵金属清洁提取的机理研究.....	91
元素碳在黑碳非均相光化学中作用的研究.....	92
一种高效稳定三维 {001}TiO ₂ /Ti 光电极的构筑及其光电催化降解邻苯二甲酸二甲酯的机制研究.....	93
联吡啶基共价有机框架化合物光催化合成 H ₂ O ₂	94
非金属 PI-g-C ₃ N ₄ 膜的制备及可见光氧化有机污染物研究.....	95
多相催化界面原子位点构筑与调控策略.....	96
单原子修饰金属有机框架材料 (MOFs) 的设计合成及其光催化性能研究.....	97
纳米光/常温催化环境空气净化技术研究与应用.....	98
光催化降解及资源利用新兴污染物的研究.....	100
Pt 纳米颗粒在甲烷光活化中的尺寸效应.....	101
规模化仿生光催化水处理的实践与探索.....	102
光催化剂内建电场调控高效酚类污染物降解研究.....	103
光催化协同助催化芬顿反应降解有机污染物的研究.....	104
半导体氧化物光热催化.....	105
过渡金属基助催化剂的光还原法合成及其光催化应用.....	106
一锅沉积-沉淀制备具有肖特基结构的 Au-Cu@TiO ₂ 纳米空盒嵌入型光开关用于增强光催化和选择性吸附活性.....	107
直接 Z 型异质结光降解反应动力学和机理研究.....	108
锌锡水滑石表面羟基调控及其高效光催化氧化苯系物.....	109

氧空位和界面调控促进介孔异质结对抗生素的光催化降解.....	110
PTCDA 复合调节内部电场增强 PTA 光催化产氢及抗生素降解.....	111
三层 MOF 双功能光催化剂的构建及光催化氧化还原体系的耦合.....	112
光热效应促进甲醇在 Co-基催化剂上的光热催化降解及机理研究.....	113
光催化 NO _x 净化及资源化: 氮源的高效循环利用	114
Rational Design of Peroxymonosulfate Activation and Photoinduced Catalysis Tandem Systems for Artificial Conversion of Solar Light to Chemical Energy	115
Rational Design of Spinel Derived Nanocomposites towards Environmental and Energetic Applications.....	116
氮化碳光催化剂的改性策略及其降解水中抗生素和灭活细菌的机理研究.....	117
g-C ₃ N ₄ /蛭石复合材料制备及其光催化降解性能研究	118
The enhancement of photocatalytic activity of nonuniform nitrogen-doped mesoporous Nb ₂ O ₅ spheres by prolonging the lifetime of photo-generated holes	119
高效光解 H ₂ S 制氢用金属硫化物的设计及构建	120
磷掺杂富碳缺陷气泡状-三维多孔 g-C ₃ N ₄ 光催化降解石油烃研究	121
混合配体构建羟基修饰 UiO-66 光催化还原 Cr(VI): 有/无酒石酸性能及机理分析.....	122
g-C ₃ N ₄ 能带和电子结构调控及其在废水中产氢性能研究.....	123
碳纤维基纳米复合光催化剂的构筑及其在净化污水中的应用	124
理性筛选共价有机框架的链接方式以及共价耦合 MXene 以提高光催化裂解水的性能.....	125
上转换效应作用于半导体光催化性能研究	126
Cu 修饰的 Ti 基 MOF 协同卤素自由基光催化氧化 NO _x	127
氧空位介导加速光生载流子在 GQDs/TiO ₂ 0D/2D 异质结的迁移及光催化协同去除 Cr(VI)和 RhB 的研究.....	128
模拟太阳光下聚丙烯腈的光催化活性	129
气固相光芬顿技术应用于去除低浓度气体污染物 NO _x	130
微波制备 Ti-PTC/rGO 复合材料及其光催化 NO 氧化性能研究	131
g-C ₃ N ₄ /COFs 异质结构建及可见光催化性能研究	132
氧空位增强 N 掺杂 KNbO ₃ 催化剂光催化氧化 NO	133
宽光谱响应型 CN75/NH ₂ -MIL-53(Fe) p-n 异质结的制备及光催化性能研究.....	134
氧空位及 Cu 掺杂对可见光驱动 TiO ₂ (B)催化氧化甲醛性能的影响	135
NO ⁺ 中间体在可见光下促进 Fe 掺杂 BaSnO ₃ 的 NO 深度氧化	136
合成后修饰构建 MOFs 同质结增强可见光催化活性	137
多功能 TMPs 调控卤氧化铋增强光催化有氧化性能研究	138
钒酸铋装载双助催化剂光催化降解草甘膦的研究	139
Photothermal Synergistic Catalytic Reactions: An Investigation Using CeO ₂ as an Example	140
The stability and photocatalytic hydrogen production activity of Zn _{0.2} Cd _{0.8} S were improved by rhomboid Ni-MOF derived Ni ₂ P.....	141
Pt 负载 Zn ₃ In ₂ S ₆ 光催化产 H ₂ 载流子转移机制的研究.....	142
ZnO 晶面和缺陷对有机污染物光催化臭氧化的协同作用	143
BiOBr/La-MOFs 复合材料的合成及其光催化性能的研究.....	144
CeO ₂ 晶面效应诱导的氧缺陷调控光催化臭氧化矿化苯酚的研究	145
三元复合材料 AgBr-Ag-BiVO ₄ 的制备及光催化杀菌性能研究.....	146
不同形貌 Bi-MOFs/BiPO ₄ 复合物的设计及其在光催化反应中的应用.....	147

生物炭复合 ZnO 在紫外光条件下高效降解环丙沙星	148
北京城市 PM2.5 表面光诱导的 SO ₂ 摄取和氧化	149
Fe ³⁺ 掺杂超薄 VO ₂ 纳米带光催化剂促进过二硫酸盐高效活化降解抗生素	150
钛酸铋氮掺杂光催化降解农药	151
Dy 单原子负载 TiO ₂ 光催化剂的制备及其降解草甘膦的研究	152
针铁矿在可见光下活化过氧化氢降解头孢拉定: pH 依赖性和光辅助效应	153
pH 介导 BiVO ₄ /BiPO ₄ 偶极子控制和草甘膦电子云分布改变的光催化降解过程中选择性断键 机制研究	154
光活化的氧化石墨烯用于催化还原二氧化碳和六价铬	155
新型烷氧基官能化 PDI 超分子的可控制备及光催化性能研究	156
缺陷型氮化碳复合材料制备及光降解性能研究	157
具有上转换和直接 Z 型异质结协同效应的 Yb ³⁺ /Er ³⁺ -BiOI/Bi ₂ O ₄ 宽光谱光催化剂	158
黑碳在水中非均相光化学老化的研究: 溶解性有机物的释放	159
CuBi ₂ O ₄ /Zn ₃ V ₂ O ₈ 复合光催化材料高效去除水体中四环素性能	160
PVDF 负载 TiO ₂ 的光催化膜的制备及性能研究	161
一维复合光催化剂的构建及其可见光催化性能研究	162
超薄供体-受体聚合物纳米片用于高效光催化降解盐酸四环素	163
单原子镍锚定的共价有机聚合物与超薄氮化碳构筑的范德华异质结用于高效的光催化还原 反应	164
III-V 族半导体 InP 光腐蚀抑制及光催化分解水研究	165
多酸分子催化剂光催化水分解以及二氧化碳还原研究	166
氮化碳基高效电荷分离光催化剂体系的构建	167
原位生成 ZnIn ₂ S ₄ /Mo ₂ TiC ₂ 肖特基结用于加速光催化析氢动力学: 局部配位与电子结构调 控	169
聚合物氮化碳光催化全分解水	170
钙钛矿光催化性能研究	171
晶格出溶法构筑强界面耦合半导体/助催化剂光解水材料及其构效关系	172
金属硫化物缺陷调控人工光合成	173
卟啉及其聚合物的合成、表征与光(电)催化产氢或 CO ₂ 还原性能	174
聚合物光催化剂的分子结构设计	175
晶态氮化碳材料制备及光催化分解水产氢研究	176
周期大孔结构材料在太阳能光催化制氢中的应用	177
光化学能转换功能材料	178
ABO ₂ 型铜铁矿光催化材料的设计与开发	179
非贵金属光催化分解水产氢析氢助剂的设计及其机理研究	180
人工光合成-光催化全分解水及二氧化碳还原研究	181
表面缺陷与晶格应变协同作用增强 TiO ₂ 光催化制氢	182
面向光催化产氢的多物理场耦合原位 XPS 技术	183
光电催化	184
氮化钽基光电催化分解水产氢	185
高效二维复合光催化材料	186
金属单原子-氧基团修饰氮化碳的合成及光催化水氧化性能	187
结晶氮化碳可见光及近红外光活性的调控策略	188
基于分子催化剂的人工光合成研究	189

第十七届全国太阳能光化学与光催化学术会论文集
内蒙古呼和浩特 2023 年 07 月 28~31 日

半导体复合材料的设计与提升光(电)催化性能的研究	190
缺陷态 Ti^{3+} 在非贵金属光催化水分解产氢的研究	191
1T 相硫化物和 Ti_3C_2 MXene 作为助催化剂用于改善光催化性能.....	192
太阳能分解水制氢	193
纳米介孔二氧化钛相结的可控构筑及其光催化性能研究.....	194
硫化物复合光催化体系的设计及光催化分解水性能研究.....	195
镍基磷化物助催化剂的可控制备及性能.....	196
可规模化太阳能光催化分解水制氢探索研究.....	197
有机光电化学储能材料.....	198
各向异性异质结与体相光催化.....	199
非晶态 $FeOOH$ 修饰光控氧空位 $BiOBr$ 复合材料的制备及其光催化分解水析氧性能研究.....	200
基于 D-A 型机制的碳环/氮化碳纳米管全有机材料的构筑及其光催化全解水性能研究.....	201
构建 2D/2D $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/CuInS_2$ 复合光催化剂及其在可见光下光解水制氢性能.....	202
构筑和解析高效光电化学合成氨行为.....	203
半导体材料的电子态调控与光催化性能研究.....	204
三维纳米结构非贵金属电催化剂分解碱性水/海水研究.....	205
全光谱驱动光催化制氢体系的开发及其机理研究.....	206
有机-无机钙钛矿材料光(电)催化合成太阳燃料研究.....	207
$ZnIn_2S_4@CuCo_2S_4$ 在喹诺酮类抗生素废水中回收氢能.....	208
构筑 $TiO_2/FePS_3$ 梯形异质结促进高效光催化制氢.....	209
多组分纳米纤维体系中载流子动力学的有效级联调制及其高效光催化产氢性能研究.....	210
活体能源材料.....	211
可见光与金属协同催化的不对称合成.....	212
催化剂表界面化学结构调控助力光催化精准有机合成.....	213
氮化碳结构调控增强可见光催化选择性有机合成.....	214
$PdAu$ 双金属催化剂光催化选择性转化.....	215
光催化一锅 PROTACs 偶联新反应研究.....	216
光转化 CO_2 : 从 C_1 到 C_{2+} 产物选择性调控.....	217
面向地外生存的月球人工光合成材料与系统研究.....	218
基于活性位点工程的光热催化 CO_2 转化.....	219
高选择性光催化双氧水的合成及应用.....	220
基于氮化碳基光催化材料的光催化耦合反应体系构建.....	221
有机高分子光催化材料与器件.....	222
人工光合成稳定同位素氘标记药物.....	223
人工光固氮体系的理性构筑与拓展初探.....	224
高效光催化 CO_2 还原催化剂研发及其反应机理研究.....	225
基于 MOF/COF 调控的 CO_2 转化为可再生燃料.....	226
金属纳米团簇功能化用于小分子活化研究.....	227
有机分子电催化转化.....	228
晶态多孔材料光催化 CO_2 还原.....	229
基于金属氧化物的醇分子光催化选择性氧化.....	230
细菌生物被膜驱动的半人工光合作用体系.....	231
CuO/TiO_2 异质结复合催化剂的构筑及其在气固相光催化甲醇制备甲酸甲酯反应研究.....	232

S-型异质结 Cs ₃ PMo ₁₂ /CC 在光催化“双通道”合成 H ₂ O ₂ 中的应用.....	233
碳材料负载 Cu 基复合光催化剂及其还原 CO ₂ 制甲醇	233
光催化甲烷选择性氧化	235
Interface and Defect Engineering of a Hollow TiO ₂ @ZnIn ₂ S ₄ Heterojunction for Highly Enhanced CO ₂ Photoreduction Activity	236
光催化氯化甲烷体系的探索与调控	237
可见光铈催化塑料降解	238
介观尺度光催化材料构筑新策略	239
人工光合成体系的催化功能基元调控	240
光催化还原二氧化碳材料的设计及极化增强效应	241
二氧化碳还原光/电催化剂	242
Functional Tetrapyrrole-based Covalent Organic Frameworks: Preparation and Applications	244
光催化材料表面活性位点的构建及性能研究	245
富铋卤氧铋新型异质结的构筑及光催化 CO ₂ 还原性能研究	246
位点调控对氮化碳光催化 CO ₂ 还原的影响	247
Co ₃ O ₄ 调节中间体的稳定性以促进 CH ₄ 光催化转化为 CH ₃ OH	248
共价有机骨架材料的合成及光催化研究	249
全解水光催化材料与多功能器件	250
光催化半导体异质结材料设计及光诱导载流子动力学研究	251
电催化材料的缺陷调控和表面重构	252
高熵纳米材料的制备科学及其在能源转化中的应用研究	253
光催化反应环境效应研究	254
尖晶石材料结构与性能调控	255
MOF based Heterojunction synergistically boost Phtothermal/Photocatalytic CO ₂ Reduction	256
2D COFs 光催化产氢材料的表界面调控	257
光热测试过程中温场分布对其测量准确性的影响	258
法拉第结光生电荷存储与人工光合作用暗反应制氢	259
光催化材料的结构设计与性能调控	260
钙钛矿型氮氧化物光催化材料的设计与改性	261
连续光激发催化高需能反应	262
光催化 CO ₂ 还原原子级活性位点设计与性能研究	263
光催化甲烷直接氧化制高值化学品	264
单原子 Pt 增强超声-光催化降解对硝基苯酚	265
在 Nb ₂ O ₅ 表面光热协同分解 CO ₂	266
光电催化表界面原位动态变化机制研究	267
Atomically Dispersed Metals on Carbon Nitrides for Self-cleaning and Solar Water Disinfection	268
BiVO ₄ -Cu ₂ O 串联光电池催化分解水性能研究	269
氮化碳固体界面化学调制及光催化小分子转化	270
Ni-Ga-Zn 催化剂常压催化二氧化碳加氢制甲醇研究	271
钼负载高结晶氮化碳的制备及在光热催化双戊烯脱氢中的应用	272
电催化反应中的表界面环境及其调控	273

硝氮类污染物光电催化及高值利用	274
柔性半导体复合纳米纤维薄膜的电纺构筑及其压电光催化性能的研究	275
Pd/M _a ZrO _x (M _a =Sr, SrMn)固溶体催化剂光-热协同催化 CO ₂ 逆水煤气反应的研究	276
基于氧空位增强氢溢流效应提升 OV _s -rich Ru/W ₁₈ O ₄₉ 光催化氨合成性能研究	277
光构建缺陷诱导金属负载提升光催化性能	278
光生电荷载流子全利用研究	279
新型介孔超颗粒光催化剂	280
S 型异质结光催化剂的构筑及其性能研究	281
高活性 TiO ₂ 空心微球的制备与光催化空气净化性能	282
吸附-光催化协同技术处理环境污染物研究	283
光催化/酶催化的协同杀菌治疗	284
基于药效基团光催化降解的抗生素毒性削减机制研究	285
通过钛氧簇的功能改造实现 4-氯苯酚的高效光电催化降解	286
杂环共价有机聚合物光催化剂研究	287
能源材料的模拟设计	288
钙钛矿量子点/介孔材料复合光催化剂的设计构筑与性能研究	289
Cu-Fe bimetallic MOF enhanced selectivity of photocatalytic CO ₂ reduction for product CO	290
光热耦合催化 CO ₂ 加氢材料	291
超薄材料-单原子界面提高光电催化性能及机制	292
S 型异质结光催化剂的构建与性能增强机理研究	293
共价有机框架中的激子效应调控及其光催化性能研究	294
MOF 复合催化剂活性位调控与光催化性能研究	295
基于晶面异质结和反蛋白石结构光催化/热催化材料的制备及其应用研究	296
新型茚酰亚胺基有机半导体光催化剂	297
液相等离子体与光协同催化制备 H ₂ O ₂ 的研究	298
敏化中心微环境的化学调控	299
生物模板合成 TiO ₂ 光催化及其降解水中抗生素性能研究	300
g-C ₃ N ₄ 纳米片的制备与光催化性能增强机制	301
碳基材料及其复合异质结构增强光活化-类酶活性	302
二维金属氧化物半导体的开发及光催化甲烷选择性氧化的研究	303
稳定高效的双壳层氧化亚铜空心结构光还原 CO ₂ 催化剂的构建	304
新型铬酸铋基光催化材料制备及应用	305
规模化仿生光催化水处理的实践与探索	306
金属氧化物纳米阵列光电催化性能的优化策略	307
稳定非金属等离体光催化材料构建	308
共价有机骨架基光催化剂的设计合成及其选择性氧化性能研究	309
MOFs 基光催化材料促进光生载流子分离和迁移	310
元素红磷光催化剂的制备与应用	311
等离基元光催化剂的表界面调控及机制	312
原子级分散铜基材料催化碳基小分子制甲醇	313
锡基材料的表面改性及光催化应用	314
碳网络介导光催化剂微结构调控与太阳燃料合成研究	315
Cu ₂ O 基梯形异质结薄膜材料光催化 CO ₂ 转化性能研究	316

单颗粒光谱成像与光催化机制研究.....	317
光电催化废弃碳资源定向转化.....	318
Cu-Fe bimetallic MOF enhanced selectivity of photocatalytic CO ₂ reduction for product CO	319
助催化剂微环境调变助力光催化产氢及二氧化碳还原研究.....	320
基于三嗪基的共价有机框架的光催化性能研究.....	321
法拉第结：光电化学表界面新概念.....	322
纳米压电材料驱动高效机械能/光能-化学能转换.....	323
半导体光催化中小极化子的研究.....	324
可见光下钛酸锶对醇的选择性氧化.....	325
二氧化钛表面的负载 Pt 纳米簇调控及其光催化性能.....	326
基于半导体—金属界面电子转移的光催化固定床反应器设计.....	327
半导体材料光生电荷动力学研究.....	328
内富集锰生物碳活化分子氧机理研究.....	329
钒酸铋光催化降解亚甲基蓝的性能及第一性原理的研究.....	330
基于共价有机框架与 TEMPO 的协同光催化体系.....	331
光/电催化水分解过程探索性研究.....	332
煤基碳点及其转化太阳能应用.....	333
直接和间接 Z 型光催化二氧化碳还原体系的构筑.....	334
LaTiO ₂ N 提高 Cu ₂ O 光催化还原 CO ₂ 的活性和稳定性.....	335
光解水制氢高性能钒酸铋光阳极材料的研究.....	336
光催化反应载流子效率的提高与传质增强策略.....	337
构建 PTCDA/PTA 复合材料增强光催化产氢及抗生素降解.....	338
带隙激发能量扫描-时间分辨中红外光谱发展和应用.....	339
光催化水氧化瞬态动力学研究.....	340
光催化 CO ₂ 转化反应中单原子催化剂的设计以及结构调控.....	341
溶液化学调控实现高效铜基薄膜太阳能电池.....	342
硒蒸发表面积对 CZTSSe 薄膜晶体生长过程的调控机制.....	343
缺陷调控改善 CZTSSe 太阳能电池性能.....	344
高效率铜基薄膜太阳能电池.....	345
浸泡法硼酸根修饰对 BiVO ₄ 光阳极性能的提升机制.....	346
双金属 CoZn-MOF 静电吸附制备 Zn _x Co _{1-x} O ₄ /BiVO ₄ 光电极实现高效 PEC 活性.....	347
TiO ₂ 基多壳层空心球光催化还原 U(VI) 性能研究.....	348
基于非稠环电子受体材料的有机太阳能电池.....	349
硒硫化锑太阳能电池.....	350
有机光伏的结晶性与能量损失控制.....	351
太阳能电池新型钝化技术.....	352
光促进水氧化和氧还原反应提高锌-空气电池充放电性能.....	353
宽光谱响应可调的 W ₁₈ O ₄₉ 纳米线阵列等离子激元光电探测器.....	354
基于载流子输运调控和缺陷钝化的高性能钙钛矿太阳电池.....	355
高效稳定 CsPbI ₃ 钙钛矿太阳能电池.....	356
添加剂对准二维钙钛矿结晶过程的影响研究.....	357
高性能柔性钙钛矿太阳能电池的研究.....	358
卤素钙钛矿光电极的保护策略及实用化研究.....	359

反溶剂中纳米晶添加剂对钙钛矿太阳能电池中钙钛矿结晶的影响.....	360
煤基碳点对钙钛矿太阳能电池界面电荷传输的调控.....	361
多酸协同 MOFs 助力稳定的环境友好型钙钛矿太阳能电池.....	362
双功能硫化物熔盐制备高效稳定的钙钛矿太阳能电池.....	363
埋底界面分子桥设计构筑高效钙钛矿太阳能电池.....	364
卤素钙钛矿光伏材料与器件的均一性.....	365
反式钙钛矿太阳能电池产业化应用基础研究.....	366
高效光阳极的混合微波退火合成及光电催化性能.....	367
分子定制 COFs 用于光合成过氧化氢.....	368
Dual-Metal-N-C dual-function catalyst for IRR/HER.....	369
Structural Evolution of Electrocatalysts in Water Splitting.....	370
用于光电催化分解水的不含金属材料研究.....	372
气相光电芬顿降解一氧化氮.....	373
基于压电效应的机械能增强 BiOCl/CA 纳米纤维薄膜光催化活性及其机理的研究.....	374
MOF-on-MOF strategy to design nitrogen-doped carbon incorporated FeSe ₂ /CoSe ₂ hollow nanoboxes for IRR/HER.....	375
水滑石用于长波长光催化 CO ₂ 还原.....	376
光催化生物质转化中的自由基选控.....	377
超薄氮化碳光催化剂及全解水产氢研究.....	378
基于电荷分离动力学强化的光催化还原 CO ₂ 研究.....	379
窄带隙金属硒化物用于光催化全分解水制氢.....	380
新型可见光响应铋基光催化剂的开发及其水分解应用研究.....	381
结晶氮化碳可控制备及其光催化全分解水制氢研究.....	382
卤化铈真空封管氮化工艺制备氮化物光催化剂.....	383
光电解水制氢耦合有机氧化.....	384
内建电场作用下 BiOBr 光催化剂中的电荷转移动力学研究.....	385
等离激元半导体光催化材料的设计及其能源转换性能研究.....	386
晶面调控半导体光催化剂降解有机磷农药的研究.....	387
铁电光催化分解水材料及系统的设计与构建.....	388
光诱导半导体表面法拉第第二层双极性特性.....	389
自然光热催化的器件与材料设计.....	390
缺陷型半导体材料的设计、制备及光催化性能研究.....	391
共价有机框架光催化转化中活性位设计.....	393
光电催化选择性氧原子转移.....	394
氧化铁表界面配位环境精准调控促进光电化学水分解.....	395
高分散缺陷 TiO ₂ /Bi ₂ Ti ₂ O ₇ 复合催化剂的制备及其光催化 CO ₂ 还原性质.....	396
表面 Br 修饰的 Bi ₂ WO ₆ 催化剂对 CO ₂ 光催化还原性能的影响.....	397
光催化材料的电子态调控与 CO ₂ 还原性能研究.....	398
Au 负载 MIL-68/ZIF-8 衍生的 ZnGa ₂ O ₄ /ZnO 促进光催化 CO ₂ 还原.....	399
(半) 人工光合体系的理性设计.....	400
TiO ₂ 基复合光催化剂的缺陷态构筑及性能增强.....	401
极化促进光催化.....	402
二维复合光催化材料的构建策略.....	403
硫化物半导体光催化材料的活化及 CO ₂ 还原性能.....	404

基于 MOFs 的多功能光催化材料在几类光诱导反应中的应用	405
导体协同光催化	406
半导体光催化脱羧偶联反应	407
人工光合色素	408
高效光/电催化小分子能源转化研究	409
Interface and Defect Engineering of a Hollow TiO ₂ @ZnIn ₂ S ₄ Heterojunction for Highly Enhanced CO ₂ Photoreduction Activity	410
光催化 CO ₂ 转化反应中铜单原子催化剂的理性设计	411
直接和间接 Z 型光催化二氧化碳还原体系的构筑	412
Cu-Fe bimetallic MOF enhanced selectivity of photocatalytic CO ₂ reduction for product CO	413
CdS/Bi ₂ MoO ₆ Z 型异质结促进光催化 CO ₂ 还原	415
LaTiO ₂ N 提高 Cu ₂ O 光催化还原 CO ₂ 的活性和稳定性	416
双金属阳离子共掺杂改性钛酸锶设计及其人工光合作用的研究	417
具有近红外吸收的二维/三维 ZnIn ₂ S ₄ /氮掺杂石墨烯光催化剂的制备及其高效 CO ₂ 捕获和光催化还原性能	418
LaNiO ₃ 基异质结催化剂的光催化性能研究	419
钙钛矿原位拓扑转换构筑 TiO _{2-x} 受阻路易斯酸碱对增强光催化 CO ₂ 还原	420
Au NPs 局域场效应增强杂化光催化材料体系催化活性研究	421
原位合成 SnFe ₂ O ₄ /α-Fe ₂ O ₃ 异质结增强界面光生电荷迁移	422
稳定、高效的双壳层氧化亚铜空心结构光还原 CO ₂ 催化剂的构建	423
Cu ₃ SnS ₄ 中的 S 空位对光催化 CO ₂ 还原高选择性和高活性的影响	424
原位电化学-离子交换合成 Bi ₁₂ SiO ₂₀ /BiOBr 薄膜及其强光催化还原 CO ₂ 活性	425
微波制备 SCC@C ₃ N ₄ 复合材料用于太阳能驱动光催化 CO ₂ 还原及其性能研究	426
缺陷调控 Nb 掺杂 TiO ₂ 纳米管实现高选择性光催化还原 CO ₂ 生成 CH ₃ CHO	427
在高分散缺陷 TiO ₂ /Bi ₂ Ti ₂ O ₇ 复合催化剂的制备及其光催化 CO ₂ 还原性质	428
通过中心金属 dz ² 轨道调控提升金属酞菁光催化 CO ₂ 还原性能	429
Improving photocatalytic performance of defective titania for carbon dioxide photoreduction by Cu cocatalyst with SCN ⁻ ion modification	430
可见光下钛酸锶对醇的选择性氧化	431
解聚 β-O-4 型结构的高效光催化剂及其催化界面研究	432
MnFe ₂ O ₄ -基光芬顿催化剂的构建及其对 TC 的降解行为和机理	433
可见光催化甘氨酸衍生物环化合成喹啉并内酯/内酰胺	434
NiS/ZnIn ₂ S ₄ 可见光诱导苯胺无受体脱氢偶联生成亚胺	435
Co 卟啉/Ru 钳形配合物聚合物的合成及其光催化 CO ₂ 还原性能	436
新型 SiC 纳米笼材料增强光催化还原 CO ₂ 性能的研究	437
原位构建高分散 Bi ₅ Nb ₃ O ₁₅ /Bi ₄ NbO ₈ Cl 异质结及其光催化还原 CO ₂ 性能	438
无定形 Al ₂ O ₃ 光催化还原 CO ₂ 活性研究	439
锑烯/g-C ₃ N ₄ 复合材料制备及光催化 CO ₂ 还原性能研究	440
光催化醇氧化-CO ₂ 还原耦合体系中产物调控的研究	441
AgTaO ₃ 光催化剂改性及其 CO ₂ 还原应用研究	442
利用光热耦合下的光电导研究 TiO ₂ 光热催化还原 CO ₂	443
In-Ga ₂ O ₃ 分层纳米片的合成及其光催化还原 CO ₂ 性能研究	444
CuO _x /TiO ₂ 光催化还原 CO ₂ 产物选择性的研究	445

S 型异质结的构建与光催化 CO ₂ 还原全反应.....	446
不同配位形式钨羰基簇合物的合成及其光催化性能研究.....	447
钨羰基配合物的合成及其光催化性能研究.....	448
一维管状 In ₂ O ₃ /ZnIn ₂ S ₄ 材料的原位合成及其光催化还原 CO ₂ 的应用.....	449
Size-dependent activity and selectivity of carbon dioxide photocatalytic reduction over Au nanoparticles supported ZnWO ₄ Nanocrystals.....	450
助催化剂分离的 CeO ₂ @SnS ₂ 空心异质结构催化剂的制备及光催化 CO ₂ 还原性能研究....	451
Ag/LDHs 界面结构对 CO ₂ 光还原性能增强机制研究.....	452
新型金属/核壳结构 Ni/TiO ₂ 增强选择性光催化 CO ₂ 还原 CH ₄	453
铋基卤素钙钛矿 Cs ₃ Bi ₂ Br ₉ /Bi ₂ WO ₆ 复合物的 CO ₂ 还原性能研究.....	454
金属卟啉助催化剂增强 TiO ₂ 光催化 CO ₂ 还原性能的研究.....	455
表面碱性化二维 Ti ₃ C ₂ /ZnO 纳米复合材料制备及光催化 CO ₂ 还原性能研究.....	456
g-C ₃ N ₄ 与 LDH 复合材料的制备及光催化 CO ₂ 还原性能研究.....	457
微波制备 N ₂ H-UiO ₆₆ @SiC 复合材料用于可见光驱动光催化还原 CO ₂	458
钛酸钙材料的光催化 CO ₂ 还原性能研究.....	459
缓冲的羟基自由基用于光催化甲烷偶联.....	460
光催化氧化过程中活性自由基不同捕获剂的捕获效果的对比.....	461
仿生 Mn ₄ CaO ₄ -簇合物的合成机理研究.....	462
可见光催化的 α-酮酸脱羧环化反应.....	463
半导体表面等离子体增强光催化.....	464
0D/2D 类石墨烯氮化碳量子点修饰富含氧缺陷 Bi ₂ MoO ₆ 材料光催化苯胺选择氧化研究..	465
(111) 晶面暴露 Co ₃ O ₄ 的可控电合成及光催化降解 VOCs 的活性研究.....	466
BiOBr/TiO ₂ 纳米项链复合催化剂的构筑及其在光催化苯甲醇制备苯甲醛反应中的应用.....	467
分子氧的两个氧原子插入脂肪族 C(sp ³)-C(sp ³) 键实现羟基酮的构筑.....	468
Cu@WO _x 核壳纳米线用于高效光催化苯胺氧化偶联反应.....	469
光驱动单原子镍催化卤代芳烃与醇/水的偶联.....	470
可见光催化 4-喹诺酮与甘氨酸脱羧氨烷基化反应.....	471
富氧空位 BiOBr 空心球光催化还原 CO ₂ 性能及机理.....	472
新型光敏剂对光催化二氧化碳还原的促进作用.....	473
黑磷烯催化剂设计及人工光合作用研究.....	474
光催化二氧化碳基聚碳酸酯接枝共聚合反应.....	475
毫米级氮修饰活性炭球辅助 Bi 基半导体构筑“强化学吸附-高活化还原”CO ₂ 催化剂体系	476
柔性纤维基光、电催化剂设计.....	477
新兴微污染物三环唑的压电-光催化降解研究.....	478
理性构建钴基双活性位点增强光驱动 CO ₂ 还原.....	479
原子薄 Bi ₂ MoO ₆ 全光谱光热协同催化 CO ₂ 还原调控作用的实验研究.....	480
高分散 Mo/SAPO-34 光激发 FLPs 增强用于光催化乙烷选择性脱氢.....	481
强极化铁电体在超声振动下增强光催化全解水性能.....	483
基于 ZIF-67/GO 薄膜的协同光催化-光热体系去除和再利用水中金属离子.....	484
Surface Engineering in Iron-Vanadium based electrocatalysts for highly efficient water splitting.....	485
泡沫金属基光催化剂@电催化剂-光助电催化分解水.....	486
Ag 纳米颗粒/(Ba _{0.975} Ca _{0.025})(Ti _{0.97} Zr _{0.01} Sn _{0.01} Ce _{0.01})O ₃ 复合材料压电光催化性能.....	488

点缺陷修饰 BiVO ₄ /TiO ₂ 光阳极的光热辅助增强光电化学水解性能研究	489
TiO ₂ 基 Pd/Fe 双金属改性促进光热协同甲苯降解	490
Reductive detoxification of microcystin_LR by bimetallic Pd/nZVI.....	491
CeO ₂ 催化剂光热协同催化 CO ₂ 分解反应的研究	492
Dynamic Surface Reconstruction of Amphoteric Metal (Zn, Al) -Doped Cu ₂ O for Efficient Electrochemical CO ₂ Reduction to C ₂₊ Products.....	493
NiOOH/ α -Fe ₂ O ₃ 光阳极催化 PET 氧化增强 Sn 掺杂 Cu ₂ O 电催化还原 CO ₂ 的研究	494
2D/1D 复合催化剂 Mn ₃ O ₄ /Cd _{0.9} Zn _{0.1} S 光热协同选择性氧化芳香醇.....	495
钴锰合金催化剂光热催化合成气转化为低碳烯烃	496
Co 掺杂的 Ni ₂ P 作为双功能电催化剂全分解水.....	497
原子插层 MoO ₃ 转化成多原子掺杂的 MoS ₂ 在电催化析氢中的研究	498
微波制备 rGO-MoO _x 复合材料及其在海水淡化中应用	500
硼掺杂诱导富电子铋电催化剂的研究及其在光伏二氧化碳还原应用	502
基于 BiOCl 晶面异质结光热协同催化剂的制备及其降解甲苯性能研究	503
Cl 掺杂调节 ZnO 压电场优化压电光催化偶合效应	504
双功能光催化耦合反应的构建与机制研究.....	505
基于 CuCo-MOFs 的光催化-光热协同体系的抗菌性能研究.....	506
光催化甲烷非氧化偶联及氮气光催化还原反应的研究.....	507
S 空位调控 Z 型异质结表面局域电子结构以促进光催化合成氨	508
石墨相氮化碳上的层间电荷转移实现高效光催化固氮	509
吸附-光催化-过硫酸氧化多技术协同净化水中有机污染研究	510
有机半导体的结构调控与光催化机制	511
宽光谱响应石墨烯量子点的构筑与环境光催化应用研究	512
Conjugated polymer semiconductor materials for photocatalytic conversions	513
大孔径墙内孔 TiO ₂ 基介孔材料的设计与制备及其优异的光催化性能	514
共价有机框架光催化剂的结构调控.....	515
有机半导体光敏剂的设计合成及其肿瘤多模态治疗	516
复合光催化材料的微波合成和改性探索	517
金属单点@共价有机框架材料光催化 CO ₂ 还原	518
基于自掺杂生物模板与混合生物碳合成新型光催化剂的研究.....	519
太阳能驱动的浒苔碳基光热膜的制备及其在海水淡化中的应用	520
高密度暴露的 Fe 超小原子簇和单原子 Fe/PCN 催化剂用于高效光芬顿反应	521
生物醇诱导 TiO ₂ /WO ₃ 复合材料自组装分级核壳结构用于光催化.....	522
新型聚合诱导发光材料	523
“吸附/催化”双功能材料创建及其应用研究.....	524
BiP _x V _{1-x} O ₄ /BiPO ₄ 异质结光催化剂的构建及其增强的光催化性能	525
共轭聚合物改性 SnS ₂ 光催化剂的研究.....	526
Regulating the band structure of BiOBr nanosheets through the synergetic effect of oxygen vacancies and vanadate ions replacement	527
光催化富 H ₂ 气体中 CO 优先氧化去除的研究	528
光催化-膜分离反应器应用于处理有机污水的研究.....	529
Au@MoS ₂ 的合成及其在急性胰腺炎光治疗中的应用研究	530
碳化氮光催化剂对褐煤中腐殖酸的产率影响研究.....	531
TCPP-CDDP-RGDfK 光动力联合化疗药靶向治疗乳腺癌及机制研究.....	532

氧空位对 BiOCl 光动力抗菌性能的影响探究	534
Bi ₂ (MoO ₄) ₃ /TiO ₂ 复合催化剂的构筑及光催化氧化苯甲醇制备苯甲醛的研究.....	535
简单的水处理方法增强纳米 CeO ₂ 室温去除甲醛活性	536
A Bifunctional CdS/MoO ₂ /MoS ₂ Catalyst Enhances Photocatalytic H ₂ Evolution and Pyruvic Acid Synthesis	537
钙钛矿量子点异质结界面优化及其光催化 CO ₂ 还原性能研究.....	538
用于可见光催化 CO ₂ 还原的花状钛基金属有机骨架的设计合成.....	539
Ag ₆ Si ₂ O ₇ /TiO ₂ 纳米纺锤体复合催化剂的构筑及其在光催化苯甲醇制备苯甲醛反应中的应用	540
晶面异质结光热协同催化剂的制备及其降解 VOCs 性能研究.....	541
Directional transfer of photo-generated charges mediated by cascaded dual defects in ternary photocatalyst ZnS/ZnO-In ₂ O ₃ with enhanced photocatalytic performance	542
离子液体辅助制备富氧缺陷型 CdWO ₄ 及光催化性能研究.....	543
中国散裂中子源的中子反射仪及其在太阳能电池中的应用	544
等离基元光催化剂的表界面调控及机制	546
光热催化及光催化耦合效应的研究.....	547
环境与能源光催化表界面反应研究进展	548
水分子的吸附模式对光催化性能影响的研究.....	549
半导体光催化材料表面原子尺度结构的研究.....	550
氧化物材料光电化学材料电子态原位研究论文题目	551
光催化反应的介质环境效应研究	552
近红外光增强 Au@CeO ₂ 类过氧化物酶活性和抗菌活性：等离子体诱导热电子行为与光热效应	553
生物质碳膜对一维光催化剂表面性质的调控和光催化性能改进机制的研究.....	554
高效共聚氮化碳光催化产过氧化氢中的结构调控与机制	555
一花一世界，制得绿氢来	556
内建电场作用下 BiOBr 光催化剂中的电荷转移动力学研究.....	557
石墨相氮化碳表面官能团对光催化性能的影响	558
Aligning internal electric field in carbon nitride based photocatalysis for enhanced performances.....	559
基于“快速扫描”红外光谱的光催化 CO ₂ 还原反应机理研究.....	560
基于 Ag-AgCl 对等离子共振传输机理的探究	561
光生电子慢动力学弛豫的原位光学、电学表征、理论分析及同光催化机制的关联.....	562
调控甲酸吸附电子转移行为增强常温下光催化产氢性能	563
扩散控制的 Z 型异质结电荷分离机制.....	564
Defect-related polarons in CdS single crystal	565
光催化复合助催化剂体系的构建及析氢性能研究	566
Bi ₂ WO ₆ 与 TCNQ 之间的电子转移机制.....	567
分子的配位活化协同光催化转化	568
三氧化二铁光电氧化乙醇生成乙醛的时间分辨光谱研究	569
Rational design photocatalysts based on effective charge kinetics steering	570
光催化相对 p-n 结理论.....	571
光促进锌-空气电池性能.....	572
Boosting photoelectrochemical water splitting of BiVO ₄ photoanode via cooperative triple	

strategies	573
优化钒酸铋基光阳极表面提高光电催化分解水性能研究	574
钙钛矿氧化物及其衍生物光电催化材料的构筑	575
超疏气 Pt 电极的制备及其电催化性质的研究	577
仿生 Mn_4XO_4 -cluster ($X = Ca^{2+}/Y^{3+}/Gd^{3+}$)	578
发泡剂辅助构筑新颖三氧化钨基自支撑光阳极材料其光电催化产氢特性	579
碳中和目标下光电催化还原 CO_2 高效光阴极材料的构筑及其性能研究	580
Ti- WO_3 改性的 $SrWO_4$ 光电催化合成氨	581
$NiCo_2O_4$ /钝化层/ $BiVO_4$ 复合光阳极材料光电分解水	582
双功能 $WO_3/NiCo_2O_4$ 异质结的制备及载流子分离效率调控研究	583
α - Fe_2O_3 光电催化氧原子转移反应的研究及机理探索	584
碳基钙钛矿太阳能电池与 $Co(OH)_2/BiVO_4$ 光电阳极串联用于太阳能驱动全解水	585
光电催化氧化亚铜电极的催化性能调控	586
蓝色 TiO_2 纳米棒阵列光电活化氯离子降解对氯苯酚	587
极化电场增强 p-n 异质结高效光电催化降解污染物及协同产氢	588
Cu_2O-SnO_x 混合纳米线高效高选择性光电化学还原 CO_2 制备合成气	589
类红毛丹结构的碳纳米管串联碳氮聚合物高选择性光电催化合成 H_2O_2	590
ZIFs 材料在光催燃油脱氮的研究	591
NH_2 -UIO-66/ Ni foam 充当光电阳极用于可见光催化	592
基于 ZIF-67/ ZnO 的锚定-光电催化协同抗菌性能研究	593
基于非晶态 $NiFeMo$ 氧化物表面重构的 $BiVO_4$ 复合光电极设计	594
构筑 g- $C_3N_4/ZnTe$ 异质结模拟光合作用光电催化还原二氧化碳合成乙醇	595
Se/SnS 共硒化制备高性能铜锌锡硫硒太阳能电池	596
前驱液组分优化实现高性能铜锌锡硫硒太阳能电池	597
镉掺杂实现高效铜锌锡硫硒太阳能电池	598
低温氧化镍纳晶制备倒置有机无机杂化钙钛矿太阳能电池	599
配位调控促进薄膜结晶实现高效稳定两步法钙钛矿太阳能电池	600
$CoO_x/BiVO_4$ p-n 异质结阳极用于光电催化水氧化的研究	601
光电催化水氧化过程中的电荷反应动力学机制	602
硼酸盐和羟基氧化铁共修饰 $BiVO_4$ 光阳极用于高效光电化学水氧化	603
银单原子修饰的 g- C_3N_4 复合材料电催化还原 CO_2	604
一维 $BiVO_4$ 光阳极光电分解水研究	605
$BiVO_4/NH_2$ -MIL-125 光阳极的制备及光电催化性能研究	606
高适配性二氧化锡电子传输层刮涂工艺用于钙钛矿光伏电池	607
硒化平衡调控实现高效率 CZTSSe 太阳能电池	608
反式钙钛矿太阳能电池产业化应用基础研究	609
低成本生物质基碳材料用于钙钛矿太阳能电池及其性能优化	610
苡桥联有机胺类钙钛矿电池空穴传输及界面材料	611
光电驱动的纳米通道及能量转换	612
溶液法 ZnO 助力高效铜锌锡硫硒太阳能电池	613
异质结低温退火提升铜锌锡硫硒太阳能电池性能	614
添加剂工程助力高效稳定无机 $CsPbI_3$ 钙钛矿太阳能电池	615
基于刮涂法 $CsPbI_3$ 体相调控与高效率钙钛矿太阳能电池	616
银掺杂提升 CZTSSe 太阳电池器件性能	617

全无机钙钛矿太阳能电池进展	618
复合金属氧化物电子传输层用于高效稳定钙钛矿太阳电池	619
超低成本全空气处理碳基钙钛矿太阳能电池	620
通过界面工程方法低温处理全无机碳基钙钛矿太阳能电池	621
高效、无迟滞效应的平面钙钛矿太阳能电池的工艺及性能研究	622
一种简便且通用的溴化镉钝化策略抑制钙钛矿薄膜中的卤化物迁移以制备高效稳定的钙钛矿太阳能电池	623
Hybrid Rinse Solvent Processing Superflat Perovskite Film in Planar Solar Cells	624
Broadband dye-sensitized upconverting nanocrystals enabled near-infrared planar perovskite solar cells	625
异质结光阳极的构筑及光电化学性能研究	626
溴诱导室温制备高效钙钛矿太阳能电池及影响机理研究	627
连续离子层吸附与反应法制备 CZTS 量子点敏化太阳能电池	628
利用真空紫外光技术制备金属氧化物致密薄膜	629
利用真空紫外光技术制备 TiO ₂ 薄膜提高钙钛矿太阳能电池性能	630
离子液体钙钛矿光伏电池	631
钙钛矿光生电荷动力学	632
基于光电催化理论与金属空气电池体系构建新型光储能电池	633
揭示高价双金属阳离子增强金属硫化物电催化全水解机理	634
利用氧化还原反应在聚吡咯膜两侧形成膜电位	635
水分解电催化剂构-效关系研究	636
CoPc 修饰的 Lindqvist 型 K ₇ HNb ₆ O ₁₉ 复合催化剂的制备及光电还原 CO ₂ 性能	637
低温真空紫外法制备钙钛矿太阳能电池 TiO ₂ 电子传输层	638
ZCISse 量子点敏化太阳能电池电子传输层的调控	639
光催化表界面原位动态变化机制研究	640
光沉积负载 β-FeOOH 的茛类有机聚合物光催化全分解水	641
水分解制氢催化剂的电子结构调控	642
石墨炔及石墨炔基复合光催化材料制备新策略	643
I-III-VI 族量子点基光催化剂设计及载流子动力学研究	645
黑磷/红磷光催化分解水	646
超薄氮化碳光催化剂及全解水产氢研究	647
氧空位促进二氧化钛光催化性能提升机制及策略	648
CdS 基光催化制氢体系的探索与思考	649
BiVO ₄ 电荷分离传输的理论计算研究	650
氮化碳光生载流子动力学调控	651
Constructing an S-scheme heterojunction of 2D/2D Cd _{0.5} Zn _{0.5} S/CuInS ₂ nanosheet with vacancies for photocatalytic hydrogen generation under visible light	652
多孔聚合物表面嫁接分子催化剂光解水性能研究	653
Z 型异质结 NiCo ₂ O ₄ /BiVO ₄ 复合材料的构筑及其光催化析氧活性	654
过渡金属化合物助催化剂提升光催化产氢活性研究	655
基于自组装策略的人工光合作用体系构筑及太阳燃料制备	656
光/电催化材料设计与分解水性能	657
MoS ₂ @TiO ₂ 基复合材料光催化协同处理废水及制氢的研究	658
聚合物氮化碳的结构调控及光催化性能增强机制研究	659

The enhancement of activity by directionally constructed Ag nanoparticles on TiO ₂ nanotubes for photocatalytic water splitting	660
金属间隙氮化物修饰硫化镉及光解水制氢性能研究	661
大尺寸, 多孔, 超薄 NiCoP 二维纳米片在电/光催化中的应用	662
Facile synthesis of hollow NiCu alloy/graphene composite catalysts for H ₂ evolution.....	663
钾、碘共掺杂多孔 g-C ₃ N ₄ 球在光催化析氢中的协同效应	664
超高温热解策略快速制备高性能聚合物氮化碳纳米片及其光催化性能研究	665
层状产氧助催化剂耦合超薄 2D-CN 用于光催化水分解的研究	666
MoS ₂ “三位一体”效应构建三元 Z 型 WO ₃ @MoS ₂ /CdS 体系实现高效光催化产氢	667
符合 Z 型传输机制的光催化异质结构筑、调控与光分解水制氢性能研究	668
基于光催化析氢反应的表面活性中心构建	669
超薄 Al ₂ O ₃ 对异质结界面和载流子传输机制的调控	670
直接 Z 型 MoO ₃ /C ₃ N ₄ 异质结的原位制备及光解水性能研究	671
One-Dimensional Nanotube of Metal-Organic Framework Boosts Charge Separation and Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water: Synthesis and Underlying Understanding	672
表面卤素修饰显著提升 BiVO ₄ 光催化水氧化性能	673
Ti-Fe ₂ O ₃ /In ₂ O ₃ 光阳极 Z 型机制及界面电荷传输行为的探究	674
Ni ₂ P-NiS/g-C ₃ N ₄ 复合光催化材料的制备及制氢性能研究	675
具有中空结构的纳米复合材料光生载流子调控策略研究	676
钛基 MOFs 材料结构调控及光催化产氢性能研究	677
助催化剂的精准制备及其增强 ZnIn ₂ S ₄ 光催化产氢机理研究	678
多孔硫化物复合微/纳结构构筑及光解水性能研究	679



北京镁瑞臣科技有限公司

北京镁瑞臣科技有限公司（简称MC镁瑞臣）创立于2018年3月，总部位于北京市海淀区百旺弘祥科技产业园，公司集科研仪器研发制造、销售、服务于一体，以光催化行业为经营主线，致力于环境清洁、新能源、新材料、碳中和纵向深入发展和横向拓展并行的高科技企业。具有中关村高新技术企业认证和国家高新技术企业资质，企业信用评级AAA级企业认证，ISO9001质量管理体系质量认证及多项实用新型专利和发明专利。

在光催化实验设备技术研发方面不断攻克技术难题，为光催化降解污染物、光解水制氢制氧或全解水、光催化二氧化碳还原、光催化合成氨（固氮）、光催化降解VOC、甲醛等实验提供运行更稳定、操作更便捷的实验设备整体解决方案。

小镁光催化实验系统

太阳能光催化第五代产品

MC-SPB10

- 高集成度
节省空间 免维护
- 高自动化
软件返控 简单可靠
- 高实用性
言信行果 100%实验启用
- 高气密性
-0.1Mpa保压120小时
- 高效循环
3-10分钟均匀扩散
- 高重复性
计算数据误差3%以内



氙峰一体光源系统

MC-X10



- 高集成
高度集成一体式
- 双保护
双温区辅助散热
- 小而专
整机仅有传统灯头大小
- 自触发
采用全新的自触发电源模块



光催化二氧化碳还原系统

氙峰一体光源系统

光热微反系统

光电化学IPCE测试系统

模拟日光LED光源系统

光功率计

LED光化学反应仪

光催化、光电催化相关反应器



Tel. 010 6298 3560

http://www.mc-sci.com
E-mail: master@mc-sci.com



太阳能催化转换与人工光合作用

孙立成*

西湖大学人工光合作用与太阳能燃料中心

Email: sunlicheng@westlake.edu.cn

实现碳中和的核心是利用可再生能源取代目前主导的化石能源，如煤、石油、天然气等。目前普遍认为太阳能是最具发展潜力的可再生能源。按照太阳能平均转换效率 10% 计算，只需要将内蒙古面积的六分之一覆盖上太阳能转换装置，便可供应全国所需要的所有能源消耗总和。除了太阳能电池之外，太阳能以化学键的形式储存（即太阳能燃料）如氢气、氨气、甲醇等可以解决太阳能转化过程中能源密度、储存及运输等技术问题。生产太阳能燃料的技术途径之一是光电催化水分解制氢、氮气还原制备氨气和二氧化碳还原制备甲醇等，这些转化过程均需要电子和质子，而获取电子和质子的最佳途径就是光电驱动的水氧化。

本报告从天然光合作用光系统 II 水氧化中心（OEC）催化剂的结构出发，阐述自然界 30 多亿年来是如何利用光催化将水氧化成氧气并提供质子和电子用于 CO₂、N₂ 等惰性分子的还原，人类如何道法自然，构建人工光合作用体系，利用太阳能、风能等可再生能源驱动，通过光催化、电催化和光电催化实现水的高效分解制备太阳能燃料。报告重点介绍分子水氧化催化剂的设计合成、具有明确活性位点分子结构的材料水氧化催化剂制备、O-O 键形成机理，以及高效光电驱动水全分解制备绿氢的功能器件设计组装及光电性能等方面的最新研究进展。

近期相关工作

- T. Liu et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 11818–11828.
- Y. Guo et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 4129–4144.
- H. Yang et al, *Nature Catal.* **2022**, *5*, 414-429.
- Y. Guo et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 11736-11747.
- L. Ran et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 17097-17109.
- X. Liu et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 19770-19777.
- Y. Guo et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202114341.
- Y. Wu et al, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2202523.
- C. Wang et al, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2209307.



孙立成，中国科学院院士，欧洲化学会会士（Chemistry Europe Fellow），英国化学会会士（FRSC），人工光合作用领域专家，曾任瑞典皇家工学院分子器件讲席教授，大连理工大学—瑞典皇家工学院分子器件联合研究中心主任，现任西湖大学讲席教授、西湖大学人工光合作用与太阳能燃料中心主任。他分别于 1984 年、1987 年和 1990 年获大连理工大学学士、硕士和博士学位。1990-1992 年在北京中科院原感光化学研究所作助理研究员，1992-1993 年在德国马普辐射化学研究所作博士后，1993-1995 年在柏林自由大学有机化学系作洪堡学者，1995-1999 年在瑞典皇家工学院作助理教授、1999-2004 年在斯德哥尔摩大学有机化学系任副教授，2004 年 10 月受聘瑞典皇家工学院分子器件讲席教授。2017 年入选瑞典国家研究理事会杰出教授（VR Rådsprofessor）。2020 年 3 月全职回国加盟西湖大学讲席教授。孙立成教授长期从事太阳能燃料与太阳能电池科学前沿领域应用基础研究，在人工光合作用关键科学问题既高效水氧化催化剂设计合成、氧-氧键形成机理、光解水制氢功能器件设计、光电催化二氧化碳/氮气还原、新型钙钛矿太阳能电池空穴传输材料设计与制备等领域具有深厚研究基础。论文他引 60000 余次，h-index 为 125，连续多年入选全球“高被引学者”（Clarivate Highly Cited Researcher），曾任 *ChemSusChem* 编委会主席、*J. Energy Chemistry* 副主编，现任 *Artificial Photosynthesis* 副主编。获瑞典皇家科学院沃尔玛克奖、国际先进材料协会智能能源技术奖、中华人民共和国国际科技合作奖等国际奖项，2020 年入选浙江省首批鲲鹏行动计划专家。

近期发表论文

- T. Liu et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 11818–11828.
Y. Guo et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 4129–4144.
H. Yang et al, *Nature Catal.* **2022**, *5*, 414-429.
Y. Guo et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 11736-11747.
L. Ran et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 17097-17109.
X. Liu et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 19770-19777.
Y. Guo et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202114341.
Y. Wu et al, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2202523.
C. Wang et al, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2209307.
H. Rui et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 16156-16163.
J. Yang et al, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 373.
F. Li et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 1976-1985.
B. Timmer et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 14504-14511.
Y. Zhao et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *133*, 20331-20341.
L. Ran et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 7402-7413.

Theoretical design of two-dimensional visible light driven photocatalysts for overall water splitting

Jinlong Yang*

Hefei National Research Center for Physical Science at the Microscale, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China; Hefei National Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei, 230088, China

*Email: jlyang@ustc.edu.cn

Hydrogen production from water via photocatalytic water-splitting has attracted great interest due to the increasing challenge from energy and environment. The light harvest, electron-hole separation and catalytic activity are keys to enhance the efficiency of solar energy utilization, which stimulates the development of high-performance photocatalysts. Two-dimensional (2D) materials have attracted much attention due to their extremely large specific surface area, shortened carrier migration path and excellent optical properties, but it is still a challenge to realize overall water splitting under visible light with 2D materials photocatalysts experimentally. Density functional theory (DFT) based first-principles calculations provides a quicker and lower cost approach in materials design than experimental exploration. In this report, recent advances in design of 2D materials photocatalysts, including chemical decoration, molecular engineering, building heterostructures, perpendicular electric field introduction and machine learning are systematically presented from a theoretical perspective. Future opportunities and challenges in theoretical design of 2D materials photocatalysts toward overall water splitting are also included.

参考文献

- [1] W. Hu, L. Lin, R. Zhang, C. Yang, J. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15429-15436.
- [2] C. Fu, C. Zhao, Q. Zheng, X. Li, J. Zhao, J. Yang, *Sci. China Chem.* **2020**, *63*, 1134-1141.
- [3] Y. Wan, L. Wang, H. Xu, X. Wu, J. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4508-4516.
- [4] H. Wang, H. Cheng, H. Lv, H. Xu, X. Wu, J. Yang, *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 3949.
- [5] R. Zhang, L. Zhang, Q. Zheng, P. Gao, J. Zhao, J. Yang, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 5419-5424.
- [6] C. Fu, X. Li, J. Yang, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 2863.
- [7] X. Li, Z. Li, J. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112*, 018301.
- [8] C. Fu, J. Sun, Q. Luo, X. Li, W. Hu, J. Yang, *Nano Lett.* **2018**, *18*, 6312-6317.
- [9] C. Fu, X. Wu, J. Yang, *Adv. Mater.*, **2018**, *30*, 1802106.
- [10] C. Fu, X. Wu, J. Yang, *Chem. Phys. Rev.*, **2022**, *3*, 011310.

个人简介

杨金龙，教授、博士生导师，中国科学院院士，中国科学技术大学副校长。获得国家杰出青年科学基金资助，受聘教育部“长江学者奖励计划”特聘教授，担任基金委创新群体负责人和国家重点研发计划项目首席科学家，美国物理学会会士；获中国科学院杰出科技成就奖（集体）。致力于发展与应用第一性原理计算方法与模型，研究小分子，原子团簇，固体表面与界面和纳米体系的结构和性质，注重和相关实验研究的配合与合作。在 *Science*、*Nature*、*J. Am. Chem. Soc.*、*Angew. Chem. Int. Ed.* 等期刊发表学术研究论文五百余篇，论文被引用二万余次。应邀担任 *The Journal of Physical Chemistry*、*WIREs Computational Molecular Science* 和物理化学学报的副主编，*Theoretical Chemistry Accounts*、*中国科学和化学物理学报* 的编委。

半导体光催化材料结构调控的思考与探索

付宏刚*

黑龙江大学, 哈尔滨, 150080

*E-mail: fuhg@vip.sina.com

光催化是实现清洁、可再生能源向化学能转化的重要途径。光催化首先要考虑的是对光的捕获、吸收以及光生载流子分离传输的光物理和光化学过程, 同时作为一种催化反应, 调控材料的表界面结构, 提升反应动力学及稳定性也是必须考虑的因素。采用基团络合束缚作用策略, 利用小分子胺对TiO₂初级粒子进行包覆, 达到在热处理过程中阻碍粒子间的直接接触、聚集和粒子的长大, 同时抑制相转变的目的, 从而有效调控TiO₂的表面缺陷及晶化程度, 提高光生电荷的分离效率, 同时拓展光响应范围, 进而得到系列高活性的可见光催化材料, 如高热稳定性有序介孔黑TiO₂和黑TiO₂空心球。发展了基于氨基-羟基相互作用的“自下而上”组装策略, 实现了在分子水平上调控CN的形态和组成。基于超分子前驱体为层状结构的特点, 发展了利用分子进行插层获得多孔超薄的氮化碳纳米片、多孔TiO₂/氮化碳复合体以及单原子铜(铁)/氮化碳杂化体的系列方法。并通过引入具有不同C/N比和非对称特性的自组装分子, 利用酰胺化反应和分子间氢键构建结构新颖的超分子前驱体, 进一步热解获得超薄多孔氮化碳集束体。利用流体剪切力调控层间作用力, 最终获得了具有分级结构的超薄多孔氮化碳聚集体。通过同位素标记、自由基捕获等多种手段发现了电子和空穴在有氧和无氧条件下具有不同的反应机制。调控催化剂的结构、形貌和组成, 有效增加了活性位点、提高了光生载流子分离效率、拓宽了光吸收范围并调控了能带结构, 实现了光生电子和空穴的同时高效利用。

个人简介

付宏刚，教授，黑龙江大学功能无机材料化学教育部重点实验室主任。曾入选教育部长江学者奖励计划特聘教授，首批“国家万人计划”百千万工程领军人才，新世纪百千万人才工程国家级人选。教育部科技委员会化学化工学部委员（两届），现任中国可再生能源学会光化学专业委员会荣誉主任；中国感光学会光催化专业委员会副主任；英国皇家化学学会会士，EES Catalysis 副主编，连续 5 年入选科睿唯安全球高被引科学家。主持及承担国家自然科学基金重点项目、科技部重点研发计划项目等国家级项目 20 余项。主要从事光催化和电催化领域的材料设计合成、结构调控，在材料尺寸，晶相，缺陷的选择性控制合成及其在光催化、电催化制氢，有机物合成以及 ORR、OER 等催化反应过程中的活性和稳定性，反应机制等方面开展研究。作为通讯作者在 *J. Am. Chem. Soc.*、*Angew. Chem. Int. Ed.*、*Adv. Mater.*、*Nat. Commun.* 等期刊发表研究论文 420 余篇，被引用 29000 余次，H 因子 91，有 60 余篇论文进入 ESI Top 1% 高被引论文，6 篇论文进入 ESI Top 0.1% 热点论文。获省科学技术奖一等奖 3 项，获授权发明专利 30 余项（含美国、日本、韩国发明专利各 1 项）。

S-scheme 异质结产氢光催化剂与原位电子转移机理研究

余家国*

中国地质大学, 材料与化学学院, 太阳燃料实验室, 武汉, 430078

*Email: yujiagu93@cug.edu.cn; Phone: 027-65277083

最近 S 型异质结 (step-scheme, S-scheme heterojunction) 光催化剂已经吸引了越来越多的关注由于它热力学、动力学和能量上的优势。S 型光催化剂由氧化型光催化剂和还原型光催化剂组成, 它不仅可以实现光生电荷载流子空间上的分离, 而且使这些载流子具有大的氧化还原能力。这个报告将指出传统单一光催化剂、II 型异质结和 Z 型概念的缺陷、问题和挑战, 由此介绍 S 型异质结概念的提出, 它的形成机理, 设计原理、制备策略、表征方法和应用前景等。

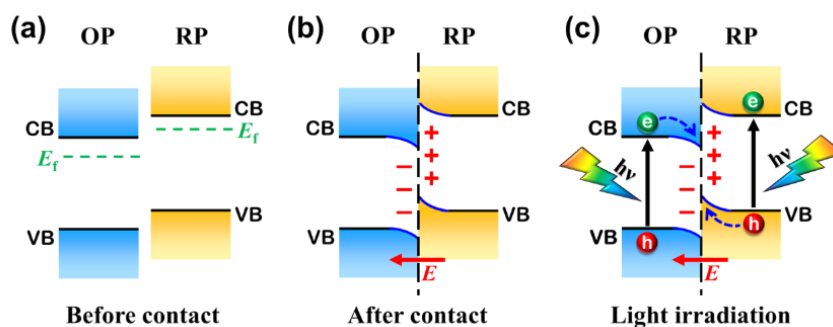


图 1. S 型光催化剂的形成过程: (a) 接触前、(b) 接触后和 (c) 光生电荷载流子的转移分离 OP: 氧化型光催化剂, RP: 还原型光催化剂

参考文献

- [1] J. Yu, et al., S-scheme Heterojunction Photocatalysts Fundamentals and Applications, Elsevier, 2023.
- [2] L. Wang, J. Yu, et al., Challenges of Z-scheme photocatalytic mechanisms, Trends in Chemistry, 2022, 4, 973-983.
- [3] L. Wang, J. Yu, et al., S-scheme heterojunction photocatalysts for CO₂ reduction, Matter, 2022, 5, 4187-4211.
- [4] C. Cheng, J. Yu, et al., Verifying the Charge-Transfer Mechanism in S-Scheme Heterojunctions Using Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy, Angew. Chem. Int. Ed., 2023, 62, e202218688.
- [5] C. Cheng, B. He, J. Yu, et al. Inorganic/Organic S-scheme Heterojunction H₂-Production Photocatalyst and Its Charge Transfer Mechanism, Adv. Mater., 2021, 33, 2100317.
- [6] F. Xu, K. Meng, B. Cheng, S. Wang, J. Xu, J. Yu, Unique S-scheme heterojunctions in self-assembled TiO₂/CsPbBr₃ hybrids for CO₂ photoreduction, Nat. Commun., 2020, 11, 4613.
- [7] B. He, J. Yu, et al., Cooperative coupling of H₂O₂ production and organic synthesis over floatable polystyrene sphere-supported TiO₂/Bi₂O₃ S-scheme photocatalyst, Adv. Mater., 2022, 34, 2203225.

个人简介

余家国，教授、欧洲科学院外籍院士、国家杰出青年基金获得者，全球高被引科学家。获国家自然科学二等奖、全国创新争先奖；担任 Chinese Journal of Catalysis (2020.08-) 副主编，Applied Surface Science 编辑(2014-2020)，Journal of Hazardous Materials、Applied Surface Science、ChemCatChem、Journal of Materials Science & Technology 等二十多个国际期刊的编委；主要从事半导体光催化材料、光催化分解水产氢、CO₂ 还原、污染物降解、室内空气净化、染料敏化和钙钛矿太阳能电池、电催化、电化学能源存储、吸附等方面的研究工作，在 Chem. Rev.、Chem. Soc. Rev.、Nature Commun.、Adv. Mater.、J. Am. Chem. Soc.、Angew. Chem. Int. Ed.、Joule、Chem 等发表 SCI 论文 600 余篇。

可定制化的人工碳循环

熊宇杰*

中国科学技术大学化学与材料科学学院, 安徽合肥, 230026

*Email: yjxiong@ustc.edu.cn; Phone: 0551-63606657

人工碳循环是实现碳中和目标、乃至满足深空探测需求的重要途径。自然界碳循环主要基于光合作用, 本质上是太阳能驱动化学转化的过程。人类从学习自然的角度出发, 萌发了以人工光合来实现人工碳循环的梦想。然而, 人工光合成长期以来面临着能量利用率较低、物质生产精准性有待提高等瓶颈。人工光合成系统包含了吸光单元、催化位点和系统环境三个组成部分, 涉及到太阳能捕获、光生电荷传递、传质传能、分子活化转化等复杂要素。因此, 对人工光合成系统的功能单元和反应器件进行精准定制, 是提升和协调各个要素、突破整体性能瓶颈的关键。在本报告中, 将阐述如何基于前期建立的材料精准合成方法、光生电荷动力学机制和分子活化转化机制, 理性定制人工光合成系统的功能单元和反应器件, 实现从二氧化碳到各类关键化学品的高效定向转化过程, 从而构成有效的人工碳循环。

参考文献

- [1] Ma, J.; Zhu, C.; Mao, K.; Jiang, W.; Low, J.; Duan, D.; Ju, H.; Liu, D.; Wang, K.; Zang, Y.; Chen, S.; Zhang, H.; Qi, Z.; Long, R.; Liu, Z.; Song, L.; Xiong, Y. *Nat. Commun.* 2023, 14: 1410.
- [2] Hu, C.; Chen, X.; Low, J.; Yang, Y. W.; Li, H.; Wu, D.; Chen, S.; Jin, J.; Li, H.; Ju, H.; Wang, C. H.; Lu, Z.; Long, R.; Song, L.; Xiong, Y. *Nat. Commun.* 2023: 14, 221.
- [3] Zhang, W.; Fu, C.; Low, J.; Duan, D.; Ma, J.; Jiang, W.; Chen, Y.; Liu, H.; Qi, Z.; Long, R.; Yao, Y.; Li, X.; Zhang, H.; Liu, Z.; Yang, J.; Zou, Z.; Xiong, Y. *Nat. Commun.* 2022: 13, 2806.
- [4] Ye, J.; Wang, C.; Gao, C.; Fu, T.; Yang, C.; Ren, G.; Lu, J.; Zhou, S.; Xiong, Y. *Nat. Commun.* 2022: 13, 6612.

个人简介

熊宇杰，1979 年 7 月出生，教授、博士生导师。教育部长江特聘教授（2018），国家杰出青年科学基金获得者（2017），国家万人计划科技创新领军人才（2018），东盟工程与技术科学院外籍院士（2022），英国皇家化学会会士（2017），新加坡国家化学会会士（2022），全球高被引科学家。2011 年 3 月任中国科学技术大学教授；2018 年 1 月至 2021 年 5 月历任合肥微尺度物质科学国家研究中心纳米催化与能量转化研究部主任，中国科学技术大学应用化学系执行主任兼党总支书记，中国科学技术大学应用化学与工程学院副院长（兼任），中国科学技术大学化学与材料科学学院副院长；2021 年 6 月至今任安徽师范大学党委常委、副校长。2012 年获国家自然科学基金二等奖（第三完成人），2015 年获中美化学与化学生物学教授协会杰出教授奖，2019 年获英国皇家化学会 Chem Soc Rev 开拓研究者讲座奖，2021 年获安徽省自然科学一等奖（第一完成人）。现担任学术期刊 ACS Materials Letters 副主编，Chemical Society Reviews、Chemistry of Materials 等期刊顾问委员或编委。

薄膜太阳能电池的机遇

孟庆波*

中国科学院物理研究所, 北京, 100190

*Email: qbmeng@iphy.ac.cn

可再生能源和光伏技术的应用是国家重大战略需求。薄膜太阳能电池, 因其在轻便、柔性以及多场景应用等方面的显著优势, 受到了广泛关注。研发组成元素储量丰富、更高性能、更低成本、更加环境友好的薄膜太阳能电池是光伏领域的重要方向。我们团队近 20 年来一直从事薄膜太阳能电池关键材料和技术研究, 本报告将重点介绍我们在钙钛矿、铜锌锡硫硒太阳能电池和太阳能电池光电测量表征方面的最新进展。

对于钙钛矿电池, 我们从工作机理、界面调控和缺陷钝化研究出发, 在钙钛矿电池组件、全无机钙钛矿电池和柔性化碳电极电池等方面取得了国际领先的电池性能, 为制备高性能、低成本、高稳定钙钛矿太阳能电池提供了重要路径。

铜锌锡硫(硒)具有组成元素储量丰富且无毒、稳定性高以及与现有薄膜光伏技术兼容等独特优势, 是用于薄膜太阳能电池的理想材料。在此方面, 我们从结晶形貌调控和多相演化化学反应路径调控等方面开展了系统研究, 实现了>14.5%的国际最高效率。

这些高性能器件的开发得益于我们对太阳能电池电荷损失微观过程的精准测量和物理机制认识。我们发展了可调控的太阳能电池瞬态光电测量系统及电池电荷损失分析技术, 在不同类型太阳能电池研究中得到了广泛应用, 并已经为以色列耶路撒冷希伯来大学、北京大学、北京理工大学、华中科技大学、武汉理工大学、华东理工大学、南开大学、深圳大学、福州大学等研究团队提供了技术支持。

个人简介



孟庆波，中国科学院物理研究所研究员，中国科学院大学教授，中科院物理所清洁能源中心主任，中国可再生能源学会常务理事。1987年吉林大学物理系本科毕业，1997年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位。2007年，获国家自然科学基金委“杰出青年基金”。2013年，获科技北京“百名领军人才”。2014年，作为负责人，获得“国家基金委创新研究群体”项目支持。研究方向：（1）太阳能光电转化材料和器件及光电动力学机理、先进表征技术开发及应用；（2）新型太阳能光化学能转化催化材料的开发及系统集成，包括光催化材料、光热催化材料等。在国内外权威杂志发表论文290余篇，他引14000余次，H因子70，获发明专利授权60余项。

水滑石基纳米光催化材料合成太阳燃料及高附加值化学品

张铁锐*

中国科学院理化技术研究所, 北京, 100190

*Email: tierui@mail.ipc.ac.cn; Phone: 010-82543428

发展低成本、高效的光催化材料是光催化领域的研究热点之一。水滑石基纳米材料因组成结构易于调控、制备简便等优点而备受关注。近两年, 我们课题组通过在水滑石表面创造缺陷位和构造界面结构的手段, 分别实现了对反应物 CO_2 、 N_2 等吸附和活化的增强, 以及中间反应物种反应路径的调控, 进而提升了光催化 CO 、 CO_2 和 N_2 加氢反应的催化活性和生成高附加值产物的选择性^[1-10]。

参考文献

- [1] Zhang, T., et al. *Adv. Energy Mater.* 2020, **10** (34): 2002199
- [2] Zhang, T., et al. *Adv. Energy Mater.* 2020, **10** (8): 1901973
- [3] Zhang, T., et al. *Chem. Soc. Rev.* 2019, **48**: 1375-1376
- [4] Zhang, T., et al. *Adv. Mater.* 2019, **31**: 1806482
- [5] Zhang, T., et al. *Adv. Mater.* 2018, **30**: 1800527
- [6] Zhang, T., et al. *Adv. Mater.* 2018, **30**: 1704663
- [7] Zhang, T., et al. *Adv. Mater.* 2018, **30**: 1803127
- [8] Zhang, T., et al. *Adv. Mater.* 2017, **29**: 1703828
- [9] Zhang, T., et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, **55**: 4215-4219
- [10] Zhang, T., et al. *Adv. Mater.* 2015, **27**: 7824-7831

个人简介

张铁锐，中国科学院理化技术研究所研究员、博士生导师，中国科学院光化学转化与功能材料重点实验室主任。吉林大学化学学士，吉林大学有机化学博士。之后，在德国、加拿大和美国进行博士后研究。2009 年底回国受聘于中国科学院理化技术研究所。主要从事能量转换纳米催化材料方面的研究，在 *Nat. Catal.*、*Nat. Commun.*、*Adv. Mater.*、*Angew. Chem.*、*JACS* 等期刊上发表 SCI 论文 300 余篇，被引用 36000 多次，H 指数 105，并入选 2018-2022 科睿唯安“全球高被引科学家”；授权国家发明专利 42 项。曾获皇家学会高级牛顿学者、德国“洪堡”学者基金、国家基金委“杰青”、国家“万人计划”科技创新领军人才等资助、以及中国感光学会科学技术奖-特等奖（第一完成人）等奖项。2017 年当选英国皇家化学学会会士；2023 年当选中国化学学会会士。兼任 *Science Bulletin*、*Industrial Chemistry & Materials*、*Nano Research Energy* 和 *Transactions of Tianjin University* 副主编以及 *Advanced Energy Materials*、*Advanced Science*、*Carbon Energy*、*Small Methods*、*Small Structures*、*Solar RRL*、*Scientific Reports*、*Materials Chemistry Frontiers*、*ChemPhysChem*、*The Innovation*、*SmartMat* 等期刊编委。现任中国可再生能源学会光化学专业委员会-副主任常委，中国化学学会能源化学专业委员会-秘书长，中国感光学会光催化专业委员会-副主任委员等学术职务。

张铁锐 研究员

单位：中国科学院理化技术研究所

地址：北京市海淀区中关村东路 29 号

邮编：100190

电话：010-82543428 (办)

传真：010-6255-4670

电邮：tierui@mail.ipc.ac.cn

网址：<http://zhanglab.ipc.ac.cn>



Recent Progress and Future Prospects of Photothermal Catalysis

Jinhua Ye^{a, b, *}

^aResearch Center for Solar Driven Carbon Neutrality, Hebei University, Baoding, 071002, P. R. China.

^bInternational Center for Materials Nanoarchitectonics (WPI-MANA), National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan.

*Email: jinhua.ye@hbu.edu.cn/Jinhua.YE@nims.go.jp

Sunlight-driven catalysis can save nonrenewable energy and utilize the solar energy simultaneously. Among various kinds of sunlight-driven catalysis, photothermal catalysis shows the advantage of maximum utilization of solar spectrum.^[1] The intense efforts on photothermal catalysts have been carried out to achieve a synergistic effect of efficient sunlight absorption and high catalytic activity.^[2] Meanwhile, the energy management of photothermal system enables photothermal catalysis to operate under natural sunlight irradiation^[3] and the catalysts' structure is designed to match the natural sunlight driven photothermal catalysis,^[4] laying the foundation for the application of photothermal catalysis. To date, photothermal catalysis is advancing towards large-scale, industrialized development.^[5] In this talk, recent advances in photothermal catalysis and crucial issues that should be addressed in future research activities will be introduced and discussed.

参考文献

- [1] X. Meng, J. Ye et al., *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**, 11478.
- [2] S. Ning, J. Ye et al., *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, **62**, e202302253.
- [3] Y. Li, Y. Hu, J. Ye et al., *Nature Communications*, 2019, **10**, 2359.
- [4] Y. Li, L. Zhang, J. Ye et al., *Nature Communications*, 2023, **14**, 3171.
- [5] Y. Li, S. Wang, J. Luo et al., *Nature Communications*, 2022, **13**, 776.

个人简介

叶金花教授，1984 年赴日本东京大学学习，1990 年获得理学博士学位。2005 年教育部长江学者奖励计划讲座教授（南京大学），2006 年获得年国家海外杰出青年基金，入选 2010 年国家高层次人才计划，现任“河北大学光驱动碳中和研究中心”主任、教授、博士生导师。从事新型光热催化材料，半导体光催化材料的开发以及在太阳能转换和环境净化方面应用的研究。自 2001 年以来，申请专利近 20 项，在 *Nature*, *Nature Mater.*, *Nature Catal.*, *Phy. Rev. Lett.*, *Angew. Chem. Int. Edit.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Adv. Mater.*, *ACS Nano*, *Adv. Funct. Mater.*, *Energy Environ. Sci.* 等国际著名杂志上发表论文 660 余篇，迄今已获得同行引用 66000 余次，其中 170 余篇论文被引超过 100 次，80 篇论文被引超过 200 次，且单篇论文最高被引超过 3600 次，H 因子 132。光化学转化及太阳能存储国际学会（IPS）国际组委会成员、日本光功能材料学会组织委员会成员、中国可再生能源学会光化学专业委员会成员。主持及承担过十余项日本、中国科研项目（包括“973”项目、国家自然科学基金重点专项基金等），合计科研经费超 8000 万人民币。

有机半导体可见光催化光解水产氢及肿瘤去除研究

朱永法*

清华大学化学系

*Email: zhuyf@tsinghua.edu.cn

有机半导体可以通过调控前驱体分子生色基团和助色基团的结构, 实现光催化剂的宽光谱响应、消光系数高以及能带结构可调控。合成的 PDI、卟啉和 HOF 系列超分子和聚合物光催化剂, 在可见光辐照下, 不仅可以降解和矿化苯酚等难降解的污染物, 还可以分解水产氢和产氧。

构建了氢键自组装的 PDINH 全有机超分子结构, 可见光活性可拓展到 730 nm。该自组装 PDINH 超分子光催化剂具有优异的可见光降解苯酚与光解水产氧(无助催化剂)活性。在可见光辐照下, 污染物降解性能达到了 C_3N_4 的 16 倍, 其产氧性能达到 $34.6 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 。成功构筑高度结晶的尿素-茚酰亚胺聚合物光催化剂, 产氧性能达到 $3.2 \text{ mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, 比常规 PDI 超分子光催化剂提高 106.5 倍。Urea-PDI 的高结晶度和强的分子偶极促进了内建电场提升, 从而促进光生载流子的分离和传输。通过咪唑熔盐制备获得的 PDI 高结晶超分子, 其产氧性能可以达到 $40.6 \text{ mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, 400 nm 处的量子效率达到 10.4%。利用产氢活性的 C_3N_4 光催化剂与产氧性能的尿素-茚酰亚胺聚合物光催化剂耦合, 实现化学计量比的全解水产氢产氧, STH 达到 0.3%。

构筑了四苯羧基卟啉的超分子光催化剂 SA-TCPP, 在全光谱辐照下可实现产氢和产氧 (40.8 和 $36.1 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$), 并具有高效降解污染物活性, 其性能达到了 C_3N_4 光催化剂的 10 倍以上。并发现共轭结构是调控产氢和产氧性能的关键因素, 分子偶极是决定光催化活性的关键因素。该催化剂同时具有优异的产双氧水性能, 具有光催化自芬顿降解性能。当卟啉超分子与锌配位后, 可以把还原电位从 -0.36V 提升到 -1.01V , 产氢能力提升 85 倍, 达到 $3.5 \text{ mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 。此外, 可以通过分子内电子给体-受体 (D-A) 如苯磺基卟啉 TPPS/ C_{60} - NH_2 光催化剂或 D-A 界面促进电荷迁移, 提升其产氢性能。当苯磺基卟啉与 C_{60} 构筑超分子 DA 体系, 其产氢能力可以到 $33.00 \text{ mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 。基于前驱体分子的生色基团和助色基团以及分子偶极, 获得了具有产氢性能达到 $120 \text{ mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 和 $1046 \text{ mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 的四羧基茚和 HOF 超分子。此外, 有机半导体光催化剂还具有非常优异的产双氧水能力, 太阳光转换效率达到 1.8%。

建立了基于有机超分子光催化快速杀灭癌细胞和实体瘤的新方法。无金属的超分子光催化剂具有生物安全性, 无毒无害特性。并可以通过肿瘤细胞对纳米颗粒尺寸的选择性, 实现自动靶向给药, 对正常器官没有副作用。在红光 ($>650 \text{ nm}$) 辐照下, 被吞噬到肿瘤细胞内部的光催化剂产生强氧化性光生空穴, 从内部快速杀灭癌细胞, 可以在 10 分钟内消除直径 10mm 的肿瘤块, 对肿瘤的治愈率达到了 100%, 大幅提高了小鼠的成活率。该有机光催化肿瘤治疗方法具有很好的应用前景。

参考文献

- [1] Di Liu, Jun Wang, Xiaojuan Bai, Ruilong Zong, and Yongfa Zhu*, *Adv. Mater.*, 2016, 28: 7284.

第十七届全国太阳能光化学与光催化学术会论文集
内蒙古呼和浩特 2023 年 07 月 28~31 日

- [2] Zijian Zhang, **Yongfa Zhu***, Xianjie Chen, Hanjie Zhang, and Jun Wang, *Adv. Mater.* 2019, 31, 1806626
- [3] Zijian Zhang, Xianjie Chen, Hanjie Zhang, Weixu Liu, Wei Zhu, and **Yongfa Zhu***, *Adv. Mater.*, 2020,1907746
- [4] Xianjie Chen, Jun Wang, Yongqiang Chai, Zijian Zhang, **Yongfa Zhu***, *Adv. Mater.*, 2021,2007479
- [5] Zijian Zhang, Li Wang, Weixu Liu, Zihe Yan, **Yongfa Zhu***, Shuyun Zhou, and Shanyue Guan*, *National Science Review*, 2021, 8: nwaal55
- [6] Jun Yang, Jiangfang Jin and **Yongfa Zhu***, *Adv. Mater.*, 2021, 2101026
- [7] Yuqiang Sheng, Wenlu Li, Liangliang Xu, and **Yongfa Zhu***, *Adv. Mater.* 2022, 2102354
- [8] Yan Guo, Qixin Zhou, Jun Nan, Wenxin Shi, Fuyi Cui, **Yongfa Zhu***, *Nature Communications*, 2022, 13:2067
- [9] Jianfang Jing, Jun Yang, Wenlu Li, Zhaohui Wu, and **Yongfa Zhu***, *Advanced Materials*, 2022, 34, 2106807
- [10] Jingyi Xu, Wenlu Li, Weixu Liu, Jianfang Jing, Kunfeng Zhang, Liping Liu, Jun Yang, Enwei Zhu, Junshan Li, and **Yongfa Zhu***, *Angew. Chem.*, 2022, e202212243
- [11] Liping Liu, Haibing Meng*, Yongqiang Chai, Xianjie Chen, Jingyi Xu, Xiaolong Liu, Weixu Liu, Dirk M. Guldi and **Yongfa Zhu***, *Angew. Chem.*, 2023 e202217897
- [12] Yaning Zhang, Chengsi Pan*, Gaoming Bian, Jing Xu, Yuming Dong, Ying Zhang, Yang Lou, Weixu Liu and **Yongfa Zhu***, *Nature Energy*, 2023, <https://doi.org/10.1038/s41560-023-01218-7>

个人简介

朱永法，清华大学化学系教授、博士生导师，国家电子能谱中心常务副主任。分别从南京大学、北京大学和清华大学获得学士、硕士和博士学位以及在日本爱媛大学从事博士后研究工作。主要从事能源光催化、环境光催化及光催化健康的研究。承担了国家 973 项目、863 项目、国家自然科学基金重点、国家自然科学基金仪器专项、国际重点合作项目和面上项目等基础研究课题，同时，还承担了企业的有关吸附净化材料、光催化材料及其在空气和水环境净化方面的应用课题。获得教育部跨世纪优秀人才及国家自然科学基金委杰出青年基金资助。获得国家自然科学奖二等奖 1 项，教育部自然科学奖一等奖 2 项、二等奖 1 项，教育部科技进步奖二等奖和三等奖各 1 项。发表 SCI 论文 460 余篇，其中高被引论文 41 篇；论文总引 40800 余次，H 因子为 115。连续 9 年（2014-2022）进入化学领域 Elsevier 高被引学者名录，连续 5 年（2018-2022）进入化学领域科睿唯安“全球高被引科学家”名录，2021 年度全球顶尖前 10 万科学家排名第 851 位。学术兼职有 Applied Catalysis B 副主编，中国感光学会副理事长兼光催化专业委员会主任，北京市室内与车内环境净化行业协会会长，中国分析测试协会常务理事，中国化学会环境化学专业委员会委员，环境与能源光催化国家重点实验室学术委员会委员，教育部资源化学重点实验室学术委员会副主任。

光催化中的缺陷诱导增强效应

王传义*, 王慧

陕西科技大学环境科学与工程学院, 西安, 710021

* Email: wangchuanyi@sust.edu.cn; Phone: 13299131206

以太阳能为驱动力的光催化技术被认为是解决环境污染以及能源短缺的最为理想的方法之一, 但其大规模工业化应用仍然受两个瓶颈因素制约, 即材料的光响应范围和光子利用率, 而这两个因素与材料的结构和表界面过程紧密相关。为此, 我们围绕光催化材料缺陷微结构调控及其对光催化反应过程影响方面开展了一系列工作^[1-5]。代表性的工作包括:

(1) 通过缺陷工程, 获得全光谱响应的钛基钙钛矿类材料, 对氮氧化物转化表现出优越的活性;

(2) 缺陷工程提高压电材料的极性, 进而增强压电-光催化协同效应;

(3) 在此基础上, 将缺陷结构影响光催化活性的思路从传统无机半导体光催化剂引入到新型有机聚合物光催化剂石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 上, 进一步证明合适的表面缺陷微结构化学调控可以作为一种有效手段改善光催化材料的吸光性能、改变表面反应路径, 进而提高光催化反应的活性。

我们的工作表明, 缺陷工程在光催化中大有可为, 但缺陷微结构的精准调控等方面仍存在挑战。研究工作获得国家自然科学基金 (Nos. 52161145409, 21976116)、国家外专局高端外国专家创新团队等项目支持。

参考文献

- [1] L. Wang, C.Y. Wang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 8103-8108.
- [2] Q. H. Zhu, C.Y. Wang et al., *ACS ES&T Engineering*, **2022**, 2, 1365-1375
- [3] H. Zhao, C.Y. Wang et al. *Sci. Bull.*, **2017**, 62, 602-609.
- [4] G.H. Dong, C.Y. Wang et al. *ACS Catal.*, **2016**, 6, 6511-6519.
- [5] G. M. Liu, C.Y. Wang et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2022**, 317, 121752

光催化的挑战与应对策略

李和兴

上海电力大学

光催化反应在环境污染治理、抗菌杀菌、清洁能源生产、模拟光合作用以及清洁有机合成方面具有广泛的应用前景。光催化效率同时取决于光电转化与催化本征活性及动力学过程，需要关键科学是增强光利用率、提高光催化本征活性、优化光催化反应动力学过程和延长光催化使用寿命。

一、提高光吸收利用率。1、设计核壳、尖劈状结构等光催化剂，通过多次反射，提高光吸收。2、设计旋转型光催化反应器克服溶液对光的屏蔽作用。3、设计可见光和红外光催化剂，增强太阳光利用率。4、设计带太阳能电池板的光催化反应体系，实现全天候光催化反应。

二、抑制光生载流子复合。1、增加光催化剂导电性，快速分离电子与空穴。2、设计异质结，分离电子与空穴。3、设计光电催化体系，分离电子与空穴。2、设计光催化氧化-还原协同反应，克服电子与空穴复合。

三、提高光催化剂本征活性。1、金属助催化剂、尖端放电、晶面暴露提高光催化剂本征活性。2、提高光催化剂本征活性。3、吸附-光催化，反应物扩散传质不佳，可以设计解决。

四、光催化反应过程优化。设计有序介孔光催化剂、吸附-光催化、压电光催化改善传质，提高吸附和光催化活性。

五、延长光催化剂寿命。1、膜分离-光催化反应。2、光催化芬顿反应。3、配位光催化反应。

分子氧的光电催化选择性还原产 $\cdot\text{OH}$ 及环境应用

赵国华*

同济大学化学科学与工程学院, 上海, 200092

Email: ghzhao@tongji.edu.cn; Phone: +86-21-65981180

芬顿反应产生的活性氧物种羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 具有氧化电位高,矿化效率高以及环境友好等优点,在环境领域受到了广泛关注。然而,传统芬顿反应产生 $\cdot\text{OH}$ 受到 H_2O_2 浓度、pH 值等因素制约,极大地限制了芬顿反应在环境领域的应用。分子氧具有丰富易得、廉价清洁等优点被视为一种理想的氧化剂。然而,分子氧是三线态分子,与单线态有机污染物之间存在反应禁阻,必须经过催化活化后产生 $\cdot\text{OH}$ 才能进行有机污染物的降解。因此实现分子氧活化还原原位产生 $\cdot\text{OH}$ 具有十分重要的环境意义。

分子氧活化还原原位产生 $\cdot\text{OH}$ 基本原理为电极表面的分子氧经过两电子还原生成 H_2O_2 , 生成的 H_2O_2 随即在催化剂作用下再失去一个电子原位生成 $\cdot\text{OH}$, 即分子氧经催化剂作用通过 2+1 电子还原生成 $\cdot\text{OH}$ 。而分子氧除了上述还原路径,还可以经过四电子途径还原生成 H_2O ,这极大地影响了 $\cdot\text{OH}$ 的产生。因此,如何实现分子氧的光电催化选择性 2+1 电子还原是研究核心。通过构筑光电化学电极,使得电极表面对于氧还原中间体具有最佳结合能,氧还原按照 2+1 电子路径进行,从而实现选择性。因此,电极材料是光电催化选择性还原产 $\cdot\text{OH}$ 的关键,探索开发具有优异的选择性、多活性位点及高稳定性的电极材料是研究的重点。

为赋予电极对于分子氧选择性 2+1 电子还原能力,我们采用碳气凝胶负载金属合金、二氧化钛负载单原子等方法构筑了具有高选择性 2+1 电子氧还原功能光电化学电极^[1-3], 研究电极对于分子氧光电催化选择性还原产生 $\cdot\text{OH}$ 的性能,并将其用于降解新污染物,实现新污染物的快速高效去除。

在解析电极在分子氧活化过程中的微观机理中,我们采用原位电化学-电子顺磁共振波谱连用、飞秒瞬态吸收光谱等分析手段^[4-5],研究了光电化学电极在微观结构界面上的活性位点、吸附过程以及催化能力,进而揭示了电极在分子氧催化还原过程中的高选择性机理。

参考文献

- [1] Xiao F, Wang Z, Zhao G, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, **60(18)**, 10375 – 10383
- [2] Zhao H, Qian L, Zhao G, et al., *Environ. Sci. Technol.*, 2016, **50(10)**: 4564-4572
- [3] Zhang J, Sun J, Zhao H, et al., *ACS ES&T Engineering*, 2022, **2(10)**: 1953–1963
- [4] Shen X, Xiao F, Zhao H, et al., *Environ. Sci. Technol.*, 2020, **54(7)**: 4564-4572
- [5] Zhang J, Zhou Z, Zhao H, et al., *Environ. Sci. Technol.*, 2022, **56(2)**: 1331–1340

双波段 UV 光解-催化氧化 VOCs: 基础到应用

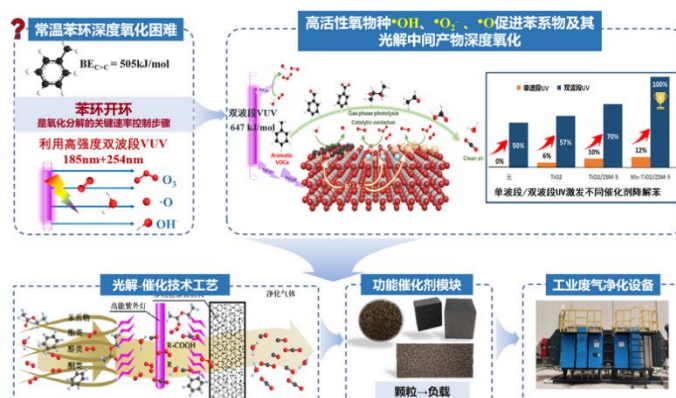
黄海保*, 舒亚捷, 刘璧源, 叶盛俊, 梁诗敏, 练晓莹, 黄慧灵

中山大学环境科学与工程学院, 广州, 510006

*Email: seabao8@gmail.com

挥发性有机化合物 (VOCs) 是大气臭氧和雾霾的重要前驱体, 也是主要室内致癌污染物, 危害严重、治理难度大。传统光催化氧化技术在 VOCs 降解过程中仍然面临去除效率低、矿化低和易失活等关键难题, 亟需加强 VOCs 高效深度治理。

双波段 UV (254+185nm) 光解-催化氧化 VOCs 为低浓度 VOCs 高效治理提供了一种新方法。针对双波段 UV 技术目前存在的光解氧化机制不明确、臭氧和有机副产物造成二次污染等关键科学技术问题, 我们结合表征实验和理论计算, 首先鉴定了 VUV 光解 VOCs 过程的关键物种和中间体, 解析 VOCs 光解路径和机理。为解决臭氧残余问题, 构筑 VUV 光解-臭氧催化氧化体系, 通过系列负载型分子筛催化剂 (Mn/ZSM-5 和 Mn-Ce/ZSM-5) 有效利用和消除 VUV 光解产生臭氧, 显著增强 VOCs 降解性能。进一步构建 VUV 光解-催化协同氧化体系, 研究系列锰基多效催化剂 (Mn-介孔 TiO_2 、Mn/ TiO_2 /ZSM-5 和 Mn/ TiO_2 -VM), 有效协同光解、光催化和臭氧催化三个过程, 实现 VOCs 的高效深度矿化。在研究基础上, 我们开发工业光解-催化设备和空气净化器, 应用于工业废气和室内空气净化治理, 实现各类低浓度 VOCs 的深度去除。研究工作提供了一种简单高效且环境友好 VOCs 新方法, 极大加深 VUV 技术理解和推动了工业应用。



参考文献

- [1] H. Huang, et al., Appl. Catal. B: Environ., 2019, 259, 118034
- [2] H. Huang, et al., J. Hazard. Mater. 2019, 364, 770-779
- [3] H. Huang, et al., J. Hazard. Mater. 2020, 399, 122967
- [4] H. Huang, et al., Appl. Catal. B: Environ., 2021, 280, 119388
- [5] H. Huang, et al., Sci. Total. Environ. 2023, 163806
- [6] H. Huang, et al., Environ. Sci. Technol., 2022, 56, 16582-16601

环境光催化灭活病原微生物及有害微藻机制研究

王万军*, 谢皓晶, 廖盼, 李桂英, 安太成

广东工业大学环境科学与工程学院, 环境健康与污染控制研究院, 51006

*Email: wanjun@gdut.edu.cn

水体生物污染是重要环境安全问题, 主要包括细菌、病毒等病原微生物, 以及微藻、原生动物等其他有害生物污染。据调查, 粪大肠菌群的含量在我国地表水体中普遍偏高, 部分水域中的菌群含量甚至超过 V 类水质标准的数万倍。水体病原微生物能够通过直接接触、空气扩散等途径传播, 引起人类疾病的爆发, 威胁人体健康。同时藻类的大量繁殖造成近海赤潮爆发, 严重破坏海洋生态系统, 造成水产养殖行业经济损失。因此, 厘清病原微生物及微藻在环境水体的赋存特征, 开展病原微生物和有害微藻的杀灭机理与防治研究具有紧迫需求。目前全球广泛采用的消毒技术包括氯消毒、紫外消毒、臭氧消毒等, 这些消毒效率较高、成本可控, 然而仍然存在高能耗、易产生环境次生污染风险等问题。

太阳能是取之不尽用之不竭的清洁能源, 利用太阳能实现病原微生物的灭活是消毒的理想模式。然而由于太阳能的能量密度低、且只有紫外光部分具有强消毒作用, 导致太阳能消毒效率不及传统消毒技术。光催化技术利用催化剂加速太阳能消毒过程具有高效、低耗、不产生二次污染等优势, 成为最有潜力的消毒杀菌技术, 受到学界广泛关注。然而目前所研究的光催化灭活病原微生物体系仍然存在量子效率低、光响应范围小等问题, 制约其杀菌效率。本研究通过全光谱杀菌催化构建, 结合光催化/类芬顿原位耦合, 光/电/热催化协同等手段研究其对病原微生物和有害微藻的灭活性能, 同时利用藻菌互作机制以藻际共生菌实现对有害微藻的生长抑制及灭活, 从分子和基因层面解析了病原微生物/微藻的生物学响应及灭活机理, 成功实现了对大肠杆菌、海洋弧菌、以及高抗性的芽孢杆菌和典型藻类如米氏凯伦藻、铜绿微囊藻的灭活及藻毒素降解, 为环境光催化技术在再生水消毒、压舱水消毒以及藻华原位防治方面的应用奠定了基础。

参考文献

- [1] J. Shi, W. Wang, F. Wang, et al. *Sci. Total Environ.*, 2023, 892, 164401.
- [2] Y. Liu, Y. Cai, G. Li, et al. *Water Res.*, 2022, 218, 118407.
- [3] W. Wang, Y. Liu, G. Li, et al. *Environ. Int.*, 2022, 168, 107460
- [4] W. Wang, H. Wang, G. Li, et al. *Water Res.*, 2020, 176, 115746
- [5] X. Chen, H. Yin, G. Li, et al. *Water Res.*, 2019, 149, 282-291.

(光) 电活性膜净水效能与机制研究

刘艳彪

东华大学

电活性膜技术有助于解决由水体中天然有机质吸附、生物膜形成或胶体颗粒沉积等导致的膜污染难题。不同于现有的聚合物膜材料需要定期进行(物理或化学方法)清洗/再生以维持最优渗透通量,电活性膜可以将截留的有机污染物原位电化学氧化降解或将微生物原位灭活来进行“自清洁”。这种电化学滤膜技术快速的传质速率(如比传统间歇式体系要高出 6 倍以上)也是其受到关注的重要原因。电化学滤膜技术也可利用有机污染物作为“牺牲”电子供体来产氢以减少对能量的需求。本课题组在(光)电活性膜技术方面开展了一系列研究工作,系统研究了电活性滤膜技术降解典型新污染物的性能与机制,构建了阴阳极协同的电催化过滤体系,开发了基于碳纳米管、石墨烯、MXene、金属有机骨架和铜纳米线等材料的电活性膜反应体系。上述研究有望为建立新型低耗高效的废水处理系统提供理论依据和技术支撑,并为该技术走向实际工程应用奠定理论与实验基础。

关键词: 电活性膜; 新污染物; 重金属; 资源回收

基于原位羟基化的光催化反应调控

盛桦*

中国科学院化学研究所, 北京 100190; 中国科学院大学, 北京, 100049

*Email: hsheng@iccas.ac.cn; Phone: 18518623897

与传统的半导体光催化剂相比, 新型的光催化剂如单原子催化剂和金属框架化合物等, 在反应过程中更容易发生催化位点的原位重构, 比如金属中心化合价和配位环境的改变。这些催化位点的重构将显著地改变催化反应的具体路径和机制, 其催化反应的选择性也将随着反应的进行发生动态变化。我们重点研究了最为典型的一类原位重构——原位羟基化——在光 Fenton 反应和光催化 CO₂ 还原的过程中对于反应路径所产生的影响。

在光 Fenton 体系中, 我们发现对于单原子铁和团簇铁催化剂, 其产生的活性氧物种的选择性存在显著差异^[1]。在团簇铁体系中, 主要的活性氧物种是·OH, 而在单原子铁上, 则更易于产生 ¹O₂, 且 ¹O₂ 相对于·OH 的选择性随着反应的进行进一步提升。通过原位表征和理论计算, 我们发现单原子铁催化剂在 Fenton 反应过程中更容易发生原位羟基化, 这种羟基化改变了 H₂O₂ 在催化位点上的吸附模式, 由 H₂O₂ 与铁原子的直接配位转变为形成氢键结构, 氢键结构的形成促进了 O-H 键的优先断裂, 从而实现了 ¹O₂ 的选择性生成。

在光催化 CO₂ 资源化利用的过程中, 我们发现原位的羟基化过程可以在有氧体系下的 CO₂ 还原^[2]。我们通过结合超薄石墨相氮化碳 g-C₃N₄ 和铜基卟啉 MOF 两种二维材料, 合成了一种 π-π 堆积复合光催化剂^[3]。通过对催化剂进行有氧光催化预活化, 使得铜位点羟基化之后, 可以在空气浓度的氧气 (20%) 条件下实现 CO₂ 催化还原, 其 CO₂ 还原反应速率甚至是无氧条件下 CO₂ 还原的 6 倍。另外, 相比于无氧条件, 氧气的存在使得催化反应的稳定性得到了提升, 同时催化性能的提升表现出明显的氧气浓度依赖性。这为直接利用大气环境的 CO₂ 作为原料进行 CO₂ 还原提供了一种新的策略, 从而避免了额外的 CO₂ 捕获和富集过程。

参考文献

- [1] Sheng, B.; Sheng, H.* et al. *ACS Catal.*, 2022, **12**(23): 14679-14688.
- [2] Xie, S.; Sheng, H.* et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62**(10): e202216717
- [3] Xie, S.; Sheng, H.* et al. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2022, **310**: 121320.

卤代有机化合物光催化转化机制

宋文静*

中国科学院化学研究所, 北京, 100190

Email: wsongunc@iccas.ac.cn; Phone: 13240307738

近年来, 光催化在去除(多)卤代有机污染物和以卤代物为原料的高附加值转化等方面得到了广泛应用。光引发的电荷分离和转移是活化解离碳卤键的关键步骤。我们前期设计研发了具有强还原性激发态或导带的炔铜聚合物、小分子芳香胺等光催化体系深度去除(多)卤代有机污染物, 并研究了这些体系中碳卤键的不同活化机制以及促进方法^[1-2]。我们近期工作主要研究了光催化材料表面原子级分散的镍($\text{Ni}^{\text{II}}\text{-L/PC}$, 图 1)催化的卤代有机物转化。光催化材料激发后电子转移至镍, 将其转化为一价镍活性状态 $\text{Ni}^{\text{I}}\text{-L}$ 。与经典的镍配合物催化剂类似, $\text{Ni}^{\text{I}}\text{-L}$ 可经独立的氧化加成-还原消除循环, 使卤代底物释放卤离子, 并与醇、氨等亲核试剂形成碳氧或碳氮键, 将其转化为醚或胺等产物^[3-4]。进一步探究了氮化碳表面负载的镍位点催化卤代有机物偶联或加氢的动力学特征和反应路径, 以及影响产物分布的关键因素。另外我们研究了光催化炔烃选择性加氢机制及其在绿色合成中的潜在应用^[5]。

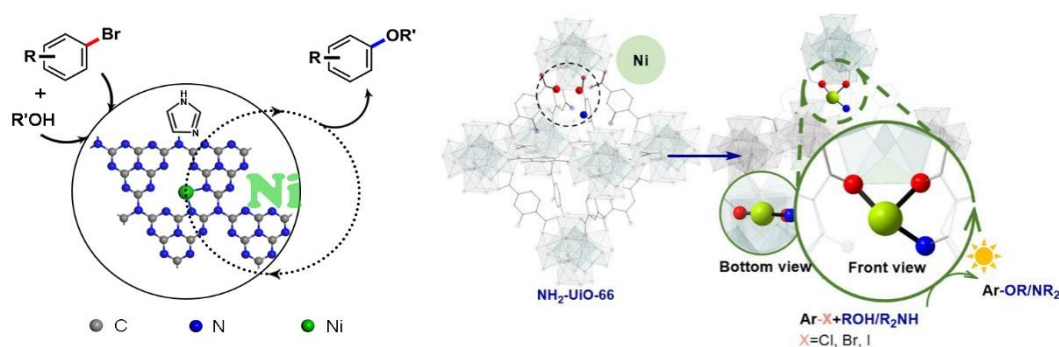


图 1. 单原子镍光催化卤代有机物交叉偶联

参考文献

- [1] H.-Y. Jiang, W. Song, J. Zhao *et al.*, *Adv. Mater.* 2016, 28: 9776-9781.
- [2] Y. Wang, W. Song, J. Zhao *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.* 2018, 231:262-268.
- [3] X. Zhao, W. Song, J. Zhao *et al.*, *ACS Catal.* 2020, 10: 15178-15185.
- [4] T. Liu, J. Zhao, W. Song *et al.*, *ACS Appl. Mater. & Interfaces* 2023, 15: 5139-5147.
- [5] T. Jia, W. Song, J. Zhao *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, 62: e202216511.

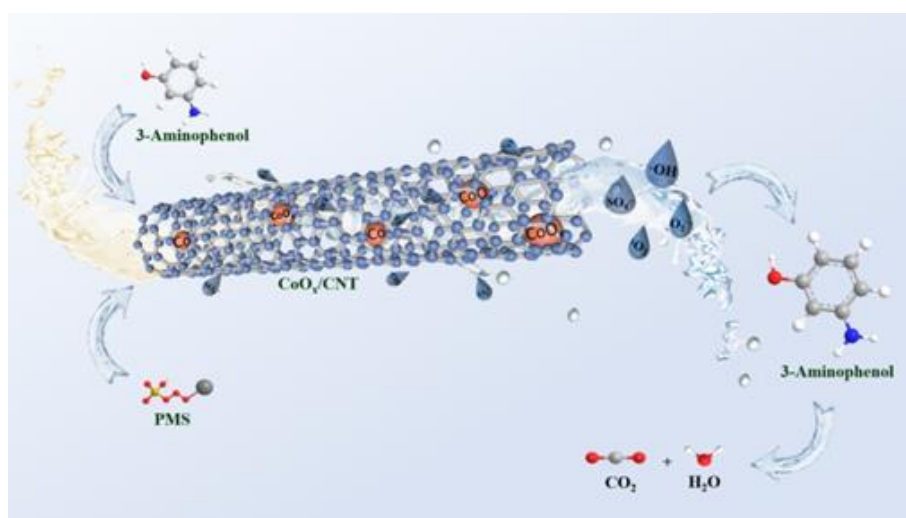
环境功能纳米材料的制备及其在污水治理和析氢等领域的应用

刘湘*, 黄应平*

材料与化工学院, 三峡大学, 宜昌, 湖北省, 44300

*Email: xiang.liu@ctgu.edu.cn; Phone: 13047179310

近年来, 水污染是环境污染中最迫切需要解决的问题, 这关系到人类生产生活的方方面面, 而高级氧化工艺降解水中的有机污染物成为研究热点之一。由过硫酸盐 (PS) 或过一硫酸盐 (PMS) 活化产生的硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 是最高级氧化过程中的主要活性物质。3-氨基苯酚 (3-AP) 作为一种常见的药物和染料中间体, 由于其优异的水溶性 (2.6 g/100 mL) 和较差的生物降解性, 其毒性比其他苯酚衍生物更大, 未被有效去除排放到水生生态系统中, 在 $9\text{--}25\text{ mg L}^{-1}$ 的极低浓度下就会对人类产生负面影响, 必须从水中去除。因此, 开发了多种技术, 如膜技术、物理吸附、电化学过程、生物方法和高级氧化过程 (AOPs) 来降解 3-AP, 其中, 基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的 AOPs 被广泛认为是降解 3-AP 最有力的方法之一。因此, 在本次工作中我们借用碳纳米管较大的比表面积和丰富的空隙结构等特点, 首先设计并合成了稳定高效的碳纳米管钴氧化物纳米颗粒催化剂 (CoO_x/CNT), 通过将 CoO_x 纳米颗粒固定在碳纳米管 (CNT) 上, 作为活化过氧一硫酸盐 (PMS) 的高效催化剂, 降解 3-AP。



参考文献

- [1] C. Fang, Z. Hao, Y. Wang, Y. Huang, D. Huang* and X. Liu*, *J. Clean. Prod.* **2023**, 405, 136912
- [2] X. Liu,* X. Jin, J. Yan,* S. Fan,* Y. Wang and D. Astruc*, *Appl. Catal. B: Environ.* **2023**, 324, 122261
- [3] Z. Hao, W. Hou, C. Fang, Y. Huang* and X. Liu*, *J. Hazard. Mater.* **2022**, 439, 129618
- [4] X. Liu,* W. Hou, Y. Huang, H. Zhao,* Z. Song and Y. Huang*, *Chem. Eng. J.* **2022**, 433, 133822
- [5] F. Xu, J. Yan, Y. Wang and X. Liu*, *iScience*, **2023**, 27, 106504

几种新型单原子中心在环境光催化反应中的作用和机制

沈铸睿*

南开大学材料科学与工程学院, 天津, 300350

*Email: shenzhurui@nankai.edu.cn; Phone: 13702014847

近年来, 单原子催化因结合了均相催化和非均相催化的优点而受到广泛关注。单原子催化中心一般由金属单原子中心和配位原子构成 (M-Nn), 并通过配位相互作用获得稳定和表现出特殊的电子状态。最近, 针对分子氧活化降解污染物等几类典型的光催化反应, 本课题组设计了几种新型单原子催化中心, 如 Pt-O₂/Pt-O₃, Cu-S₄, Pt-S_n, Pt-N/Au-N 二元中心等。在反应物分子吸附活化、电子转移、局域电场调制等方面展示了新颖作用, 有效促进了光催化反应的性能提升^[1-4]。

参考文献

- [1] Q. Zhang, **Z.R. Shen*** et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, **57**, 9351-9356.
- [2] R. Hao, **Z.R. Shen*** et al. *Small*, 2020, **16**, 2000015.
- [3] H. Li, **Z. R. Shen*** et al. *Appl. Catal. B: Environ.* 2020, **272**, 118966.
- [4] Z. Zhou, **Z. R. Shen*** et al. *Water. Res.* 2021, Accepted.

光催化 CO₂ 加氢催化剂的理性设计及性能研究

颜廷江*

曲阜师范大学, 山东曲阜, 273165

*Email: tingjiangn@163.com; Phone: 13863751500

以表面缺陷设计策略为基础创建高活性界面结构材料成为当前光催化研究发展的有效途径, 近年来发展起来的“受阻”路易斯酸碱对 (Frustrated Lewis Pairs, FLPs) 化学为衍生设计制备明确组成和结构的表面活性位点提供了一条可借鉴的途径和方法^[1, 2]。FLPs 是 2006 年 D.W. Stephan 教授首次提出的概念, 是均相催化领域一类新型的非金属有机催化剂, 在 CO₂、H₂ 等惰性小分子的活化转化方面具有极高的活性。2015 年, 多伦多大学的 Geoffrey A. Ozin 教授报道了首例 FLPs 固体催化剂: 立方相 In₂O_{3-x}(OH)_y^[3]。实验和理论研究表明, 氧原子的移除 (形成表面氧空位) 使得相邻的铟原子配位不饱和成为路易斯酸位, 紧邻的与另一铟原子相连的表面羟基则为路易斯碱位, 这种 In-OH...In 表面活性位点满足分子 FLPs 的结构要求。本报告将基于缺陷型氧化铟 (In₂O_{3-x}(OH)_y) FLPs 高活性界面的构建、活性位点的调控以及光催化 CO₂ 加氢制备化学燃料等方面进行汇报^[4-7]。提出通过晶相工程调控多相 FLPs 活性界面的思路, 制备了六方相 FLPs 型 In₂O_{3-x}(OH)_y 光催化剂, 实现了在常压条件下光催化 CO₂ 加氢生成 CH₃OH 和 CO。通过原位/近原位实验证实了多相 FLPs 在六方相 In₂O_{3-x}(OH)_y 的存在可能并揭示了其常温活化 H₂ 分子是通过异裂过程进行。基于能带匹配原则以及路易斯酸碱位点活性中心特征, 设计构建了新型高效的缺陷异相结光催化模型。提出通过单原子金属掺杂调控路易斯酸位的新途径, 构建了具有宽光谱响应的 Bi_xIn₂O_{3-x} 催化剂, 实现了光催化 CO₂ 生成 CO 和 CH₃OH 性能的数量级提升。

参考文献

- [1] G.C. We; R.R.S. Juan, et al., *Science*, 2006, 314, 1124-1126.
- [2] D.W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 10018-10032.
- [3] K.K. Ghuman, T.E. Wood, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 14623-14635.
- [4] T.J. Yan*, L. Wang, Y. Liang, et al., *Nat. Commun.*, 2019, 10, 2521.
- [5] L. Wang, T.J. Yan*, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58, 9501.
- [6] T.J. Yan*, N. Li, L.L. Wang, et al., *Energy Environ. Sci.*, 2020, 13, 3054.
- [7] T.J. Yan*, N. Li*, et al., *Nat. Commun.*, 2020, 11, 6095.
- [8] N.T. Nguyen, T.J. Yan*, et al., *Small*, 2020, 2005754.

MOFs 基复合材料的制备及可见光催化性能研究

王齐*, 傅炆杰, 张柯杰, 郭佳允

浙江工商大学环境科学与工程学院, 杭州, 310018

*Email: wangqi8327@zjgsu.edu.cn; Phone: 13958162963

金属有机框架材料 (Metal-Organic Frameworks, MOFs) 是一类由金属或金属-氧单元通过有机配体连接形成的多孔晶体材料, 具有高比表面积、多活性位点、结构可剪裁、易功能化等特征。相当一部分 MOFs 能够表现出类半导体的行为, 其有序结构不利于光生电子-空穴复合中心的产生, 同时其多孔特性便于光生载流子的快速/高效利用。因此, 近年来 MOFs 在光催化领域受到越来越广泛的关注与研究。

本课题组通过表面后修饰改性和体相掺杂两种途径对以对苯二甲酸 (H₂BTC) 为配体的经典 MOFs (Cu-BTC、Fe-BTC 和 Ti-BTC) 进行处理, 制备了多种可见光响应型 MOFs 基复合光催化材料/电极。通过 XRD、SEM、HRTEM、XPS 和 UV-Vis-DRS 等对所制备的材料进行结构和光学性质表征, 利用 LSV、EIS 和 Mott-Schottky 等光电化学分析方法, 研究光生电荷生成、分离及传输情况。

例如, 将具有可见光响应的 AgI、P 型 C₃N₄、FePMo 等引入到 MOFs 的表面/孔道内, 构建 N-N/P-N 型异质结, 实现对光生电子-空穴的有效分离。此外, 发展后修饰改性构建同质结的新方法。以 NH₂-MIL-125(Ti) 为模型 MOFs, 将染料的制备原料接到部分氨基上, 其结构中的萘环和反应形成的偶氮键具有强烈的电子共轭效应, 增强了局部电子密度, 降低光生电子激发的能垒, 使其在较宽光谱范围内有显著增强的光催化活性响应。所制备的复合材料在 Cr(VI) 还原、有机物氧化降解、抗菌等方面均呈现显著增强的光催化活性。

以石墨、碳纸、导电玻璃、BiVO₄ 等为基底电极, 以溶剂热法负载 HKUST-1、NH₂-MIL-53(Fe)、NH₂-MIL-125(Ti)、NTU-9 等, 制备能带位置匹配的 MOFs 修饰型光催化阳极/阴极。设计 N 型阳极-P 型阴极的双光电极体系, 利用阴、阳极费米能级差产生自偏压, 驱动阳极电子补偿阴极空穴, 实现高活性空穴和电子在阳、阴极的分别调控, 实现无外加偏压下、Cr(VI) 在有机污染物共存水体中的高效协同消减。

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 21876154)、浙江省自然科学基金杰出青年项目 (LR18B070001)

参考文献

- [1] Q. Wang, N.X. Zhu, E.Q. Liu, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2017, **205**: 347-356.
- [2] Q. Wang, Q. Gao, A.M. Al-Enizic, et al., *Inorg. Chem. Front.*, 2020, **7**, 300-339.
- [3] Q. Gao, D. Lin, Y. Fan, Q. Wang, *Chem. Eng. J.*, 2019, **374**: 10 - 19.
- [4] Y. Fu, K. Zhang, Y. Zhang, Y. Cong, Q. Wang, *Chem. Eng. J.*, 2021, **412**: 128722.

太阳能催化氧活性物种选择性生成及其应用

叶立群*, 王丽, 黄应平

三峡大学, 宜昌, 443002

*Email: lqye@ctgu.edu.cn; Phone: 18672104697

光催化高级氧化技术由于其低能耗(太阳能)、低药耗(空气)的低碳特点, 在水污染控制化学领域越来越受重视。本人一直从事利用太阳能实现水中污染物去除及资源化的研究, 围绕“污染物去除及资源化中分子氧高效及可控活化机制”这一关键科学问题, 取得如下创新性成果(图 1): ①揭示了太阳光诱导温差电场强化单电子光活化分子氧的机制, 实现了病原微生物的高效灭活; ②发展了分子氧可控双电子光活化高效合成 H_2O_2 的催化剂, 实现了基于 H_2O_2 的病原微生物无光灭活; ③阐明了固溶体策略调控分子氧能量转移光活化的规律, 实现了聚糖污染物零 CO_2 排放资源化。

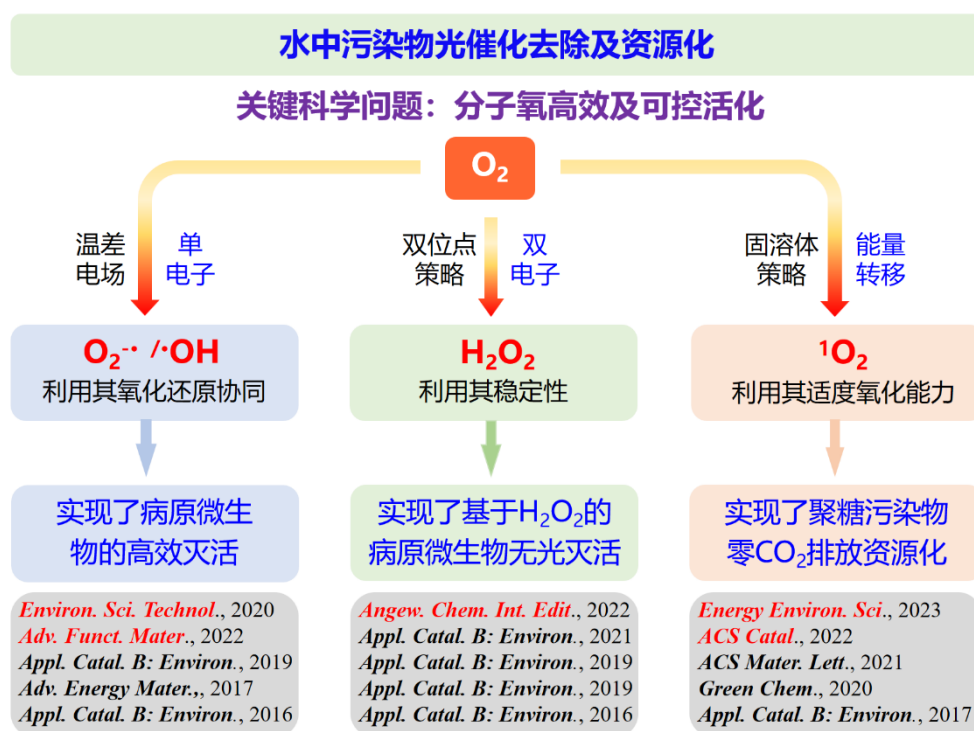


图 1 光催化分子氧高效及可控活化。

参考文献

- [1] Y. Xu#, L. Wang#, L. Ye* et al., *Energy Environ. Sci.*, 2023, 16, 1531-1539.
- [2] M. Kou#, Y. Wang#, Y. Xu#, L. Ye* et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61: e202200413.
- [3] Y. Deng, M. Batmunkh, L. Ye* et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32: 2110026.
- [4] Y. Deng, C. Wan, L. Ye* et al., *ACS Catal.*, 2022, 12: 4526-4533.
- [5] X. Shi, L. Wang, L. Ye* et al., *ACS Catal.*, 2023, 13: 5264-5271.
- [6] X. Jin, Y. Xu, L. Ye* et al., *ACS Mater. Lett.*, 2021, 3: 364-371.

二维层状材料光催化自芬顿降解抗生素及建筑表面保护研究

白小娟^{1,2,*}, 贾天奇¹

1.北京建筑大学城市雨水系统与水环境教育部重点实验室, 北京, 100044

2.北京建筑大学北京市城市污水系统可持续建设与风险控制工程研究中心, 北京,
100044

*Email: heixia.1986@163.com

众所周知, 芬顿技术可以高效降解水中抗生素, 在新污染物治理和协同控制方面显示出巨大的优势, 但传统的芬顿技术因需要额外投加大量 H_2O_2 并产生大量的铁泥等而造成资源浪费和环境危害。因此, 本文着眼于减少甚至免于外加 H_2O_2 且能够实现原位、连续、稳定的自产 H_2O_2 的角度, 创新性的提出利用绿色环保的光催化自芬顿技术, 通过高效调控光催化自芬顿技术的两个关键控制因素“氧气和电子”循环和利用效率的策略, 大幅度提高光催化自产 H_2O_2 的效能, 从而加速深度矿化典型难降解的抗生素的进程, 最终实现彻底净化水环境中以抗生素为代表的新污染物的目的。

从增加分子氧的循环和利用率的角度出发, 我们采用具有低成本、高表面活性的生物皂角粉作为表面活性剂, 制备了一种新型二维多孔自组装的胶束型 BiOCl 纳米花, 以增加 O_2 的吸附和还原速率, 从而增加其与电子的反应活性位点, 最终提高 H_2O_2 的生产率。聚焦改善电子的循环和利用效率, 我们进一步利用微波辅助法设计合成了二维多孔自组装有机材料体系, 即一种光驱动的共价型有机框架材料体系 COF-TAPT/DHA , 并将其用于光催化高效生成 H_2O_2 和深度矿化抗生素。由于该二维多孔自组装有机材料体系具有优异的电子供体和丰富的表面羟基官能团, 即使在没有电子牺牲剂的情况下, COF-TAPT/DHA 材料也显示出卓越的自产 H_2O_2 能力, 产量可以达到 $1629 \mu\text{M h}^{-1} \text{g}^{-1}$ 。

基于以上工作, 我们主要从改善制约光催化自芬顿的两个关键因素 O_2 和电子循环和利用效率的角度出发, 通过全面设计各具优势的无机和有机二维多孔自组装材料体系, 从多个维度分别解决了 O_2 还原和电子利用率的关键科学问题, 从而大幅度改善了光催化自产 H_2O_2 的产率, 最终实现了对以抗生素为代表的典型新污染物的深度矿化。

关键词: 自芬顿; 抗生素; 光催化; BiOCl ; 共价有机框架材料

资助项目: 国家自然科学基金 (22276011, 21607034); 北京市自然科学基金面上项目 (8192011)

氧空位介导的光化学合成

李浩*

上海交通大学

*Email: hao_li@sjtu.edu.cn

半导体光催化是利用清洁的太阳光进行能量转换的一种有效方法，随着现代材料表征技术和电子结构计算技术的进步，研究人员逐渐认识到光催化剂表面的氧空位（OVs）的重要性。与光催化材料的体相结构相比，在光催化反应的热力学、动力学过程以及反应机理方面，OVs 扮演着更为关键的角色。因此，通过调控氧空位，可以为选择性光化学合成有机和无机物提供新的可能性。本报告旨在从表面分子水平详细阐明 OV s 在光化学合成中的一些应用，包括氮气固定、CO₂ 还原、NO 氧化、C-H 键活化以及活性氯制备等方面。这些研究不仅有助于巩固和推进光催化的基础理论，还将为设计性能优异的催化剂提供新的视角和指导。

贵金属冶炼废水的减量和深度处理中的光催化原理

陈瑶, 曹嘉真, 乔倩瑜, 任宇晴, 卞振锋*

上海师范大学, 上海, 200234

*Email: bianzhenfeng@shnu.edu.cn; Phone: 021-64323520

贵金属冶炼过程涉及使用强酸和释放毒气、有毒重金属离子和有机污染物, 环境污染严重。如何实现贵金属冶炼废水的减量和深度处理是环保领域研究热点。我们通过光催化氧化实现贵金属的溶解, 发展适合多种贵金属的新型光催化冶炼技术, 探究贵金属选择性溶解回收的调控机制。系统研究贵金属原子表面活化、迁移以及光催化氧化途径。发展适用于在温和条件下, 能够实现快速从电子废弃物、汽车尾气三效催化剂、贵金属负载型催化剂甚至矿石中冶炼贵金属的通用方法, 为光催化规模化贵金属清洁冶炼提供理论基础。

参考文献

- [1] Yao Chen, Mengjiao Xu, Jieya Wen, Yu Wan, Qingfei Zhao, Xia Cao, Yong Ding, Zhong Lin Wang, Hexing Li, Zhenfeng Bian, *Nat. Sustain.* 2021, 4, 618-626.
- [2] Yao Chen, Qianyu Qiao, Jiazhen Cao, Hexing Li, Zhenfeng Bian, *Joule*, 2021, 5, 1-19.
- [3] Xinru Li, Yao Chen, Ying Tao, Li Shen, Zhenmin Xu, Zhenfeng Bian, Hexing Li, *Chem Catalysis*, 2022, 2, 1315-1345.
- [4] Yao Chen, Hengjun Shang, Yuqing Ren, Yinghong Yue, Hexing Li, and Zhenfeng Bian, *ACS ES&T Engineering*, 2022, 2, (6), 1039-1052.
- [5] Yao Chen, Shuhui Guan, Hao Ge, Xiang Chen, Zhenming Xu, Yinghong Yue, Hiromi Yamashita, Han Yu, Hexing Li, Zhenfeng Bian, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202213640.

Z 型和 S 型异质结光生电荷传输和作用动力学行为探究

宋少青¹, 姜淑娟^{2*}

¹ 宁波工程学院新能源学院, 宁波

² 宁波大学材料科学与化学工程学院, 宁波

*Email: jiangshujuan@nbu.edu.cn; Phone: 15306619783

Z-型和 S-型异质光生电荷传输和作用机制一直存在争议, 很多研究学者认为 S-型异质结与 Z-型异质结是同一类型, 从费米能级变化、光生电荷迁移方式以及作用方式是没有区别或区别很小^[1-3]。本报告从绝热体系和非绝热体系出发, 以构建的 MoS₂/CuS 异质结为研究对象, 通过原位测试手段包括原位 XPS、原位红外、霍尔效应等, 探讨 Z-型和 S-型异质结的本质区别, 探讨二者光生电荷迁移行为和反应动力学机制不同。

参考文献

- [1] Q.L. Xu, L.Y. Zhang, B. Cheng, J.J. Fan, J.G. Yu, Chem, 2020, 6: 1543-1559.
- [2] L.Y. Zhang, J.J. Zhang, H.G. Yu, J.G. Yu, Adv. Mater., 2022, 34: 2107668.
- [3] Y.J. Bao, S.Q. Song, G.J. Yao, S.J. Jiang, Solar RRL, 2021, 5: 2100118.

二维核壳结构及三维石墨烯凝胶体系

崔文权*

华北理工大学, 唐山, 063210

*Email: wqcui@ncst.edu.cn; Phone: 18716091609

开展环境污染物去除新方法和新结构的研究已成为人类生存和可持续发展的重大课题。半导体光电催化技术作为一种增强型光催化技术, 具有氧化能力强、处理效率高、易回收再利用等优点, 具有重要的应用前景。本文将具有典型 π - π 共轭结构的石墨烯纳米片层修饰在半导体纳米阵列 TiO_2 、 BiOI 表面, 构建了新型二维石墨烯杂化的阵列光电极, 并利用电场辅助作用, 复合光电极的光生电荷分离效率较单体提高了约 0.5-3 倍, 光电催化降解活性较单体提高了 15%-50%。在此基础上, 进一步构建了具有吸附富集-光电催化协同作用的三维石墨烯复合凝胶光电极, 并用于光电催化降解有机污染物。将三维石墨烯复合凝胶装载到金属丝网上构建了三维复合凝胶光电极 (TiO_2 -rGH、rGH-PANI/ TiO_2), 三维石墨烯立体导电网络结构促进了光生电荷在电场作用下的快速分离, 揭示了三维石墨烯凝胶光电极原位吸附、光催化、电催化协同催化降解和矿化有机污染物的作用机理。在电场作用下有机污染物去除能力提高了近 2 倍, 实现了吸附富集、光催化、电催化等的协同作用下对有机污染物的快速去除。

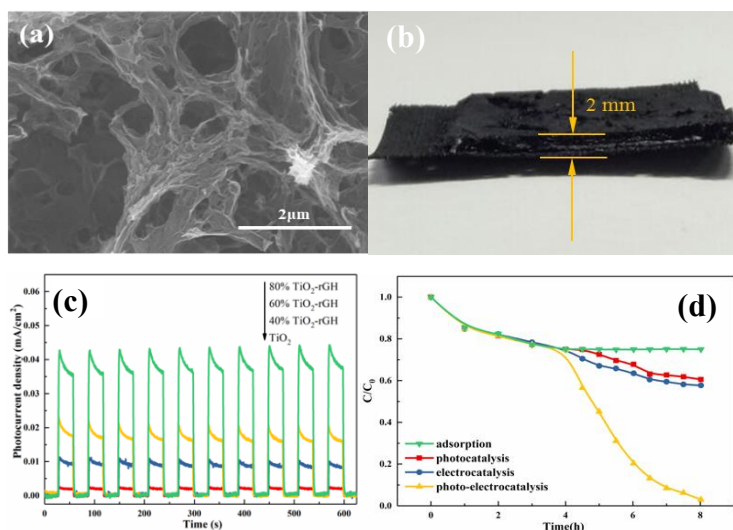


图 1. (a, b) 石墨烯凝胶电极的扫描电镜和实物图, (c) 复合光电极光电流响应图, (d) TiO_2 -rGH 三维石墨烯凝胶结构降解双酚 A 活性对比图

参考文献

- [1] W. Q. Cui, J. He, H. Wang, et al. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 232:232-245.
 - [2] Y. Zhang, W. Q. Cui, W. J. An, et al. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 221: 36-46.
 - [3] H. Wang, Y. H. Liang, L. Liu, et al. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 208: 22-34.
- H. Wang, J. R. Lu, L Liu, et al. Applied Surface Science, 2020, 506, 144966.

异质结电子界面光催化材料

李新昊*

上海交通大学, 化学化工学院, 上海闵行区东川路 800 号, 200240

*E-mail: xinhaoli@sjtu.edu.cn

基于电子排布的协同界面可控设计对高效催化材料的开发具有重要科学意义和应用价值。但针对特定反应物的活化需求, 如何通过“金属与载体的凝聚态结构与组装”调控“无外场驱动的界面电子往活性中心定向流动、分布”来强化界面协同催化活性依然缺乏有效的设计依据及合成方法^[1]。基于功函差驱动的异质结内建电场理论, 构筑了系列不对称电子界面复合催化材料^[2-3]。发展了金属-半导体内建电场诱导单异质结新方法, 创制了电荷自发注入新型金属催化剂。提出了金属-载体-金属双界面强化内建电场路径, 实现了双异质结电荷远程分离与协同催化。拓展了层间限域内建电场精准诱导策略, 通过调二维载体-金属的结构来控制界面电荷布局, 实现了催化活性与稳定性的协同提升^[4-5]。

参考文献

- [1] D. Xu, S. N. Zhang, J. S. Chen, X. H. Li, *Chem. Rev.* 2023, **123**: 1–30.
- [2] X. Lin, S. N. Zhang, D. Xu, J. J. Zhang, Y. X. Lin, Y. Zhai, H. Su, Z. H. Xue, X. Liu, M. Antonietti, J. S. Chen, X. H. Li, *Nat. Commun.* 2021, **12**: 3882.
- [3] D. Xu, X. Lin, Q. Y. Li, S. N. Zhang, S. Y. Xia, G. Y. Zhai, J. S. Chen, X. H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144**: 5418–5423.
- [4] X. Lin, Z. Zhou, Q. Y. Li, D. Xu, S. Y. Xia, B. L. Leng, G. Y. Zhai, S. N. Zhang, L. H. Sun, G. Zhao, J. S. Chen, X. H. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, **61**: e202207108.
- [5] S. N. Zhang; P. Gao, L. H. Sun, J. S. Chen, X. H. Li, *Chem. Eur. J.*, 2022, **28**: e202103918.

金属卟啉修饰光催化剂促进 CO₂ 还原与 H₂O 氧化

蔡中杰, 马亚娟, 王靖宇*

华中科技大学化学与化工学院, 武汉, 430074

*Email: wangjingyu@hust.edu.cn

随着社会的高速发展与化石能源的大量消耗, 大气环境中污染物与温室气体排放日益加剧, 成为当前社会可持续发展面临的重大问题。利用太阳能将 CO₂ 与 H₂O 转化为具有附加值的化学品是解决当前温室效应、能源危机并实现碳中和目标的有效途径。传统半导体光催化剂比表面积较低、缺少与气体小分子吸附匹配的微孔, 是导致其催化 CO₂ 转化效率低的主要原因。在光催化剂表面构筑薄层、微孔结构并且集成高效电荷转移的金属活性位点, 是实现 CO₂ 还原与 H₂O 氧化反应的有效策略。通过在 TiO₂ 表面原位交联卟啉聚合物 (HPP), 并与 Pd(II) 配位制备 Pd-HPP-TiO₂ 复合材料, 在气-固相光催化空气中 CO₂ 还原体系中, Pd-HPP-TiO₂ 光催化剂光照 4 h 可将空气中约 16.1% 的 CO₂ 转化为 CH₄, 而 Pd/TiO₂ 仅为 4.6%, 归因于 HPP 的薄层微孔结构对 CO₂ 的高选择性吸附以及配位金属对 CO₂ 还原的助催化作用。进一步通过在钢基金属有机框架材料 (In-MOFs) 表面原位生长二维金属卟啉 (MTCPP) 纳米片, 在纯水体系中实现可见光催化 CO₂ 还原制取甲酸 (95.6 μmol g⁻¹ h⁻¹), 耦合 H₂O 氧化合成 H₂O₂ (104.3 μmol g⁻¹ h⁻¹), 相比原始的 In-MOFs 活性提升了 6 倍。结果表明, 高效的催化活性源于二维金属卟啉的吸光能力以及二维表面的快速电子传输性质, 从而加快光生电子与空穴在氧化还原位点之间有效分离。

参考文献

- [1] Y. Ma, X. Yi, S. Wang, T. Li, B. Tan, C. Chen, T. Majima, E. R. Waclawik, H. Zhu, J. Wang. *Nat. Commun.*, 2022, **13**: 1400.
- [2] S. Wang, M. Xu, T. Peng, C. Zhang, T. Li, I. Hussain, J. Wang, B. Tan, *Nat. Commun.*, 2019, **10**: 676.
- [3] Y. Ma, Q. Tang, W. Sun, Z. Yao, W. Zhu, T. Li, J. Wang, *Appl. Catal. B- Environ.*, 2020, **270**: 118856.
- [4] C. Xia, H. Wang, J. K. Kim, J. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31**: 2008247.

生物质光催化转化制合成气研究

王敏*, 周宏儒, 张哲, 孔凡豪

大连理工大学化学学院, 大连, 116024

*Email: wangmin@dlut.edu.cn

合成气是石油化工、煤化工产业中大宗的化工原料, 可用来合成烯烃、芳烃等大宗化学品。生物质是指通过光合作用而形成的各种有机体。我国每年可利用的生物质资源高达 67 亿吨。生物质经高温 (700 至 1000 °C) 热解可以制备合成气, 能耗大, 反应条件较为苛刻^[1]。采用光催化的方法, 实现常温条件下的生物质到合成气是很有前景的过程。我们首次报道了光催化的方法, 实现了室温条件下生物质裂解制备甲合成气^[2]。在紫外光激发的条件下, 以二氧化钛纳米棒负载的铜为光催化剂, 甘油等多元醇和葡萄糖等糖在室温下即可生成合成气。在此基础之上, 进一步发展了可见光条件下的光催化生物质制备合成过程^[3]。通过在 CdS 表面构建硫酸根离子[SO₄], 极大的提高了合成气的生成速率。[SO₄]/CdS 作为光催化剂, CO 生成速率为 0.3 mmol g⁻¹ h⁻¹, 是纯 CdS 的 9 倍。研究发现通过在 CdS 催化剂上构建硫酸根离子[SO₄], 促进了光催化反应中的质子耦合电子转移 (PCET) 过程。表面硫酸根离子是双功能, 既可以作为质子受体, 促进质子转移, 同时增加了材料的价带, 提高了其氧化能力, 增强了电子的传输。提出了可控氧化生物质重整制备 CO 的方法, 以 CdS@C₃N₄ 为光催化剂, 加入适量氧气能极大提高 CO 的生成速率^[4]。制备了 CdO QDs/CdS 半共格异质结构, 促进了界面处光生载流子的分离, 提高了 CO 生成速率^[5]。发展了一种光电催化系统, 实现了室温下催化转化生物质多元醇到一氧化碳和氢气^[6]。生物质分子在阳极被氧化产生一氧化碳气体, 质子在阴极还原产生氢气。通过膜隔离一氧化碳和氢气析出反应, 阴极室得到高纯的氢气, 纯度大于 99.99%, 阳极室产生一氧化碳, 选择性>75%。

参考文献

- [1] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* 2006, **106**(9), 4044-4098
- [2] M. Wang, M. Liu, J. Lu, F. Wang, *Nat. Commun.* 2020, **11**, 10833
- [3] Z. Zhang, M. Wang, H. Zhou, F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 2021, **143**(17), 6533-654
- [4] H. Zhou, M. Wang, F. Wang, *Chem*, 2022, **8**(2), 465-479
- [5] Z. Zhang, M. Wang, F. Wang, *Chem Catal.* 2022, **2**(6), 1394-1406
- [6] F. Kong, H. Zhou, Z. Chen, Z. Dou, M. Wang. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, **61**(42), e202210745

原位强化双氧水生成协同光电催化降解有机物及能量回收

白晶*

上海交通大学, 上海, 200240

*Email: bai_jing@sjtu.edu.cn; Phone: 15502124856

有毒难降解有机污染物大量排入水体造成的水环境污染, 已严重威胁人类生存和可持续发展。然而, 有机污染物中也含有大量的化学能, 因此寻找有效的方法将废水资源化利用十分必要^[1]。PFC 能在废水降解的同时回收废水中所含化学能, 因而受到了各国学者的广泛关注。该体系利用资源丰富且价格低廉的半导体材料, 通过产生活性氧自由基 (ROS), 实现有机污染物氧化^[2]。然而, 现有光电催化体系受限于电极电荷传输效率和体系反应效率较差, 导致有机物降解效率仍然较低。通过强化阴极同步产生 H_2O_2 的策略, 可与 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 进行协同, 强化自由基的生成, 增强有机物降解效率^[3-5]。基于此, 论文将具有原位产 H_2O_2 的石墨毡 (GF) 材料作为 PFC 的阴极代替 Pt 黑, 协同强化自驱动光催化废水燃料电池性能。通过在 GF 材料表面引入含氧官能团作为表面活性位点, 强化 GF 表面 2 电子还原 O_2 过程, 制备了高效产 H_2O_2 的活性 GF 阴极。活性 GF 的峰值电流由原始 GF 的 0.40 mA/cm^2 提升到 1.25 mA/cm^2 , 产 H_2O_2 的法拉第效率从 20.01% 显著提高到 74.09%。基于此阴极构建了自驱动光催化废水燃料电池体系, 体系的 $J_{V_{\max}}$ 和 k 是传统 Pt 黑阴极体系的 2.69 倍和 5.15 倍。进一步研究表明, 体系 H_2O_2 浓度提升了 24.13 倍, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 浓度分别提升了 1.87 和 1.48 倍, 达到了 $23.98 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 和 $13.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ($7.79 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$), 以上结果表明, 强化阴极原位 H_2O_2 生成促进 PFC 体系的自由基链式反应, 从而提升体系有机污染物降解和能量回收具有可行性; 同时, 该研究将极大地降低废水处理的经济成本。

参考文献

- [1] D. Wang, Y. Li, Puma G. Li, P. Lianos, C. Wang, P. Wang. *Journal of Hazardous materials*, 2017, 323, 681-689.
- [2] Y.B. Liu, J.H. Li, B.X. Zhou, X.J. Li, H.C. Chen, Q.P. Chen, Z.S. Wang, L. Li, J.L. Wang, W.M. Cai. *Water Research*, 2011, 45(13), 3991-3998.
- [3] L. Li, J.H. Li, F.Fang, Y. Zhang, T. S. Zhou, C.H. Zhou, J. Bai, B.X. Zhou. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 333, 122776.
- [4] L. Li, S. Chen, Y. Zhang, J.H. Li, J. Bai, T.S. Zhou, J. C. Wang, C.H. Zhou, L.G. Xia, Q.J. Xu, M. Rahim, B.X. Zhou. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268, 118471
- [5] L. Li, J. Bai, S. Chen, Y. Zhang, J.H. Li, T.S. Zhou, J. C. Wang, X.H. Guan, B.X. Zhou. *Chemical Engineering Journal* 2020, 399, 125839.

新型宽光谱响应光催化材料的设计、合成及其环境和能源光催化的性能及机理研究

张高科*, 李源, 姜丽莎, 王壮壮, 李俊, 龚洁, 李文萱

武汉理工大学, 武汉, 430070

*Email: gkzhang@whut.edu.cn

开发宽光谱响应的光催化剂以有效地利用太阳能量约为 92% 的可见-近红外光是光催化领域研究的重点之一。前期工作中, 课题组合成了具有紫外-可见-近红外响应的超薄 BiO_{2-x} 纳米片以及 $\text{M}_{0.33}\text{WO}_3$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 纳米棒, 其展现了优良的催化降解水中有机污染物和 CO_2 还原的性能。近来, 申请者通过其它方法同样合成了多种宽光谱响应的光催化剂。例如, 课题组通过溶剂热法成功制备了 $\text{Cu}_{2-x}\text{S}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂, 该催化剂展现了优良的紫外-可见-近红外选择性光还原 CO_2 为 CO 的催化性能。进一步研究发现, 当 Cu_{2-x}S 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 耦合在一起时, 界面间形成了新的 S-C 键, 加速了光生载流子的分离。此外, 通过热处理法得到了富氧空位宽光谱响应的 BiOS 光催化剂。最佳样品光催化还原 CO_2 为 CH_4 的活性约为原始 BiOS 的 27 倍。理论计算和实验表明, 氧空位的存在为催化反应提供了丰富的活性位点且增强了对 CO_2 的吸附。除了宽光谱 CO_2 转换外, 课题组在宽光谱光催化降解水中有机污染物上也进行了深入研究。例如, 课题组通过一步水热法及水热-热聚合法分别制备了可见-近红外光响应的碳量子点修饰的钨酸锑 ($\text{CDs-Sb}_2\text{WO}_6$) 纳米片及紫外-可见光响应的 (CDs-BiSbO_4) 复合材料。研究发现, CDs 具有优良的光致上转换特性, 能够将部分近红外光转换为可见光及紫外光。此外, 课题组还合成了宽光谱响应的有机聚合半导体 (SCN) 与 WO_{3-x} 纳米片, 它们均表现出优异的宽光谱光催化活性。上述研究为合成新型宽光谱响应的光催化剂用于环境和能源领域提供了思路。

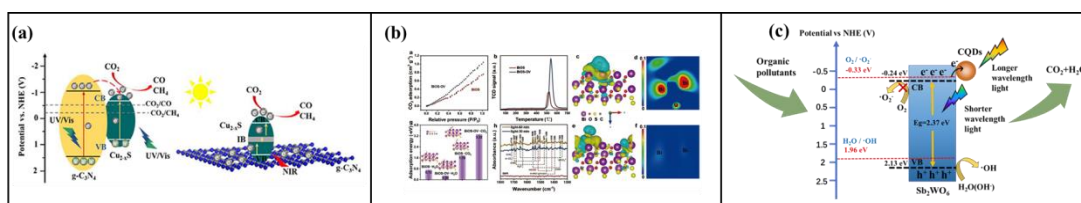


图 1. $\text{Cu}_{2-x}\text{S}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 宽谱光催化反应机理示意图 (a), 富氧空位 BiOS 相关表征与理论计算 (b), $\text{CDs-Sb}_2\text{WO}_6$ 宽谱光催化反应机理示意图 (c)。

致谢: 本项目得到国家自然科学基金项目 (No, 92163125, No, 22176151) 的资助。

参考文献

- [1] J. Li, X. Y. Wu, A. W. Pan, G. K. Zhang, et al., *Angew. Chem. Int. Edit.* 2018, **57**: 491-495.
- [2] X. Y. Wu, Y. Li, G. K. Zhang, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2019, **141**: 5267-5274.
- [3] L. S. Jiang, K. Wang, X. Y. Wu, G. K. Zhang, *Sol. RRL*, 2021, **5**: 2000326.
- [4] L. S. Jiang, J. Li, Y. Li, X. Y. Wu, G. K. Zhang, *Appl. Catal. B*, 2021, **294**: 120249.
- [5] Z. Z. Wang, Q. Cheng, X. T. Wang, J. M. Li, Y. Li, G. K. Zhang, *Chem. Eng. J.*, 2021, **418**: 129460.
- [6] W.X. Li, Z.Z. Wang, Y. Li, J. B. Ghasemi, J. Li, G.K. Zhang, *J. Hazard. Mater.*, 2022, **424**: 127595
- [7] J. Gong, Y. Li, Y. Zhao, X. Y. Wu, J. T. Wang, G. K. Zhang, *Chem. Eng. J.*, 2020, **402**: 126147.
- [8] Z.X. Yang, J.Q. Wang, J.T. Wang, M. Li, Q. Cheng, Z.Z. Wang, X.T. Wang, J.M. Li, Y. Li, G.K. Zhang, *Langmuir*, 2022, **38**: 1178-1187.

聚合物光催化合成双氧水及其净水应用

龙明策*, 张向成, 张经祯

上海交通大学环境科学与工程学院, 上海, 200240

*Email: long_mc@sjtu.edu.cn; Phone: 18721841308

双氧水是一种重要化工原料, 在印染、造纸和环保等许多领域有着广泛的应用。传统的蒽醌法合成工艺步骤复杂、能耗较高, 而双氧水在运输和存储中存在爆炸风险。为此开发分散式就地合成双氧水的新技术具有重要理论价值和实际意义。光催化反应中利用水和氧气为原料、以阳光为能量、通过还原分子氧或者氧化水生成双氧水, 是一种分散式合成双氧水的新途径^[1]。石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 是一种典型聚合物光催化剂, 但是存在氧化能力弱、活性位单一等问题。通过引入碱金属增加酸性活性位、促进光生电荷分离和电子给体的氧化, 从而增强双氧水产率。通过表面修饰氧化红磷可以大幅提升光生电荷分离效率、抑制双氧水的还原性转化, 从而实现无电子给体条件下高效光催化合成双氧水。然而, 这些 g-C₃N₄ 光催化剂的活性和稳定性均有待进一步提高。为此, 针对纯水光催化合成双氧水的需求, 研制同步光催化水氧化和氧还原的共价有机框架光催化剂。以 2,6-二氨基蒽醌和 2,4,6-三甲酰基间苯三酚为原料, 采用溶剂热法合成共价有机框架光催化剂。通过优化反应条件调控产物醌基官能团。该催化剂在纯水中具有高效合成双氧水性能, 最高双氧水产率高达 12.6 mM h⁻¹ g⁻¹。因此调控醌基官能团、促进光生载流子分离可能是进一步提升光催化合成双氧水的关键。进一步, 探索了光催化合成双氧水在降解水中有机污染物和抑制水中藻类生长的应用。

参考文献

- [1] L. Zheng, Su, H.; Zhang, J.; et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 2018, **239**: 475.
- [2] L. Zheng, J. Zhang, Y. Hu, M. Long, *J. Phys. Chem. C* 2019, **123**: 13693.
- [3] J. Zhang, L. Zheng, F. Wang, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2020, **269**: 118770.
- [4] J. Zhang, C. Yu, J. Lang, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2020, **277**: 119225.
- [5] J. Zhang, Q. Zheng, et al. *Environ. Sci.: Adv.* 2023, **2**, 98–106.
- [6] X. Zhang, J. Zhang, et al. *Chem. Eng. J.* 2023, **466**, 143085.

光催化分解水过程中助催化剂作用机制的研究

江治*, 上官文峰

上海交通大学, 上海市东川路 800 号, 200240

*Email: zhijiang@sjtu.edu.cn; Phone: 021-34206020

粉末颗粒光催化体系是由光吸收半导体和助催化剂共同组成。优化助催化剂结构是光催化剂优化设计的重要内容。我们前期针对析氢半反应的经典体系 Pt/TiO₂ 开展了研究, 提出了关联助催化剂与产氢活性关系的本征结构参数 (图 1a) [1]。进一步结合强相互作用规律, 开发了系列 Pt 助催化剂原位控制合成策略 [2-7]。最近我们又针对析氧助催化剂的功能机理及优化设计开展了研究 [8-9]。原位谱学揭示了钴基 OEC 在 OER 中的结构演化规律 (图 1b), 证明 CoO₆ 应为钴基材料在电化学 OER 中的活性基元结构。Co 离子配位结构优化制备的 Co₂Ge₁ 双金属 OEC 在电/光催化分解水中均表现出优于 Co₃O₄ 的水氧化性能, 其中 OER 性能的明显优化可归因于在 OER 过程中其向作为活性相的氧氢氧化物的重构。相对而言, 光催化完全分解水中 OWS 活性的成倍提升则是由于通过构建 P-N 结增强界面内建电场, 促进了 OWS 系统中光生载流子的分离。因此, Co₂Ge₁ 双金属 OEC 增强电/光催化分解水性能的增强机制不相同。完全分解水助催化剂的设计需同时考虑光生电荷分离及表面反应的影响。

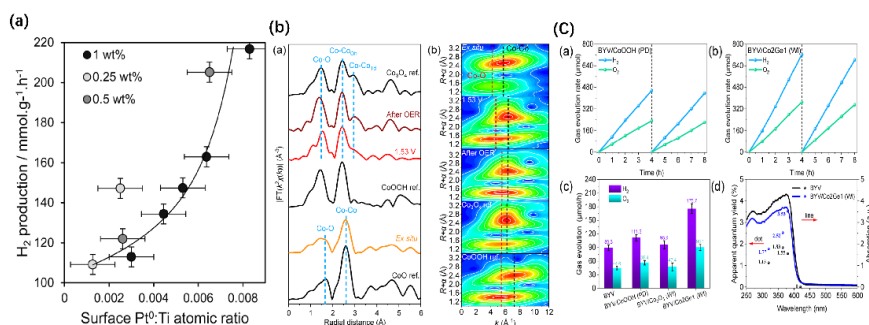


图 1a 助催化剂描述符; 1b CoO 的原位结构演变; 1c 光催化完全分解水的表现

参考文献

- [1] Jiang, Z.; Zhang, Z.; Shanguan, W.; et.al. *Catal. Sci. Technol.* 2015, 6 (1), 81–88.
- [2] Jiang, Z.; Guo, H.; Jiang, Z.; et.al. *Chem. Commun.* 2012, 48 (77), 9598–9600.
- [3] Jiang, Z.; Yang, Y.; Shanguan, W.; et.al. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116 (36), 19396–19404.
- [4] Jiang, Z.; Shanguan, W. *Catalysis Today* 2015, 242, 372–380.
- [5] Jiang, Z.*; Sun, Z.; Yang, Y.; et.al. *Nanoscale* 2017, 9 (37), 14272–14279.
- [6] Jiang, Z.*; Isaacs, M. A.; Huang, Z. W.; et.al. *ChemCatChem* 2017, 9 (22), 4268–4274.
- [7] Jiang, Z., Qi, R., Huang, Z. et.al., *Energy & Environmental Materials* 2020, 3(2), 202–208.
- [8] Guo, W., Luo, H., Fang, D., Jiang, Z. *, et. al., *Journal of Energy Chemistry* 2022, 70, 373–381.
- [9] Guo, W., Luo, H., Jiang, Z. *, et. al., *ACS Catalysis*, 2022, 12(19):12000–12013

资助项目: 国家自然科学基金面上项目 (21872093), 国家重点基础研究发展计划(2018YFB1502001);

简介: 江治 (Zhi Jiang): 上海交通大学机械与动力工程学院新能源动力研究所副教授, 长期从事光催化, 环境催化研究, 发表论文 100 余篇, 出版中英文专著及教材 2 部, 获上海市自然科学一等奖, 担任期刊 *Materials Today Chemistry* 副主编。

高效光热催化 CO₂ 还原及太阳能至化学能转化

李远志*, 吴绍文, 胡倩倩, 张倩, 黄辉, 张戈权, 江仲开

武汉理工大学, 武汉, 430070

*Email: liyuanzhi66@hotmail.com; Phone: 13297971196

能源短缺和大量温室气体 CO₂ 排放造成的严重环境问题是事关人类社会可持续的重大战略问题。光催化 CO₂ 还原制燃料为这两大问题的解决提供了一种很有发展前景的方法, 但光催化 CO₂ 还原方法存在燃料生成速率和太阳能至化学能转化效率均较低的难题。为此, 国内外科学工作者通过设计各种半导体光催化剂提高光生载流子的分离效率、将光催化剂的光谱响应范围拓展至可见光区域、选用有机物作为光生空穴的捕获剂等方法加以解决。但依据半导体光催化原理, 这些难题的解决面临巨大挑战, 这是因为半导体光催化剂产生的绝大多数生电子和空穴因快速复合得不到有效利用, 以及因能带匹配要求占太阳能 50% 左右的红外光很难得到利用。因此迫切需要设计光催化新材料或者发展太阳光驱动 CO₂ 还原制燃料新方法, 大幅度提高燃料生成速率和太阳能至化学能转化效率。最近, 我们以资源丰富的天然气为还原剂, 发展了聚焦太阳光驱动光致热催化甲烷还原 CO₂ 生成合成气 (CRM: CH₄ + CO₂ = 2H₂ + 2CO, $\Delta H_{298} = 247 \text{ kJ mol}^{-1}$) 的新方法, 利用 VIII 簇金属纳米晶在全太阳光谱的强吸收以及对 CRM 的良好热催化活性, 大幅度提高了燃料生成速率, 并利用该反应的强吸热特点, 实现了太阳能至化学能高效转化。但由于该反应是强吸热反应, 只能在高温下进行, 存在热力学上难以避免的催化剂因积碳严重易失活的难题。我们基于对积碳形成机制的分析, 设计制备了系列 Ni、Co、Pt 等 VIII 簇金属纳米晶纳米结构复合催化剂, 从动力学上抑制积碳副反应的发生, 使催化剂具有良好的催化稳定性。我们还发现了与半导体光催化完全不同的光活化新效应, 显著提高了这些催化剂的光致热催化活性。

参考文献

- [1] X. Li, J. G. Yu, M. Jaroniec, X. B. Chen, *Chem. Rev.* 2019, 119, 3962–4179.
- [2] S. W. Wu, Y. Z. Li, Q. Zhang, Q. Q. Hu, J. C. Wu, C. Y. Zhou, X. J. Zhao, *Adv. Energy Mater.* 2020, 2002602.
- [3] S. W. Wu, Y. Z. Li, Q. Zhang, Z. K. Jiang, Y. Yang, J. C. Wu, X. J. Zhao, *Energy Environ. Sci.*, 2019, 12, 2581–2590.
- [4] H. Huang, M. Y. Mao, Y. Z. Li, J. L. Bai, Q. Zhang, Y. Yang, M. Zeng, X. J. Zhao, *Adv. Energy Mater.* 2018, 1702472.
- [5] G. Q. Zhang, S. W. Wu, Y. Z. Li, Q. Zhang, *Appl. Catal. B.* 2020, 264, 118544.
- [6] Q. Q. Hu, Y. Z. Li, J. C. Wu, Y. Q. Hu, H. M. Cao, Y. Yang, *Adv. Energy Mater.* 2023, 2300071.

Bi 等离子体光催化剂的生长机制及还原 CO₂ 性能研究

李英宣*

哈尔滨工业大学化工与化学学院, 哈尔滨, 150001

Email: liyingxuan@hit.edu.cn

与半导体光催化不同, 等离子体光催化则是直接由等离子体纳米结构作为光催化剂的光化学反应, 等离子体金属纳米结构能将光子和热能进行有效耦合, 光催化反应速率与两种激发强度呈正相关。提出了一种使用单一 Bi 等离子体催化剂, 实现模拟自然界中两步催化还原 CO₂ 反应的新模型。首先, 用电化学方法将 H₂O 分解为 H 原子和 O₂, 由于 Bi 与 H 原子具有较大的结合力, 电催化生成的活性 H 将会储存在 Bi 纳米粒子中形成 Bi-H_x。在光照条件下, Bi-H_x 可以作为一种强的还原剂 (Bi-H_x → e⁻ + h⁺), 储存的 H 可以与光生空穴相结合 (H + h⁺ → H⁺), 产生质子 H⁺ 和 e⁻ 对, 通过电子-质子协同转移机制将 CO₂ 还原为 CO (CO₂ + 2H⁺ + 2e⁻ → CO + H₂O), 同时 Bi-H_x 恢复为 Bi, 其可再进行可逆储氢和释氢。该模型避免了生成产物中 O₂ 的分离, 提高了催化剂活性 (达到了 280 μmol/h/g)。该反应为通过模拟光合作用开发高效多功能催化剂提供了一个新模型。此外, 利用金属 Bi 与其自身的歧化反应, 构筑了含有氧缺陷的 Bi₂O_{3-x} 等离子体光催化剂, 与大多数贵金属等离子体结构吸收集中在可见光区不同, Bi₂O_{3-x} 中氧缺陷造成的等离子体吸收集中在近红外区 (600-1400 nm), 并实现了在近红外光作用下的高效 CO₂ 还原制备 CO, 在 940 nm 处的表观量子产率达到了 0.113%, 比 450 nm 处的高出 3 倍。

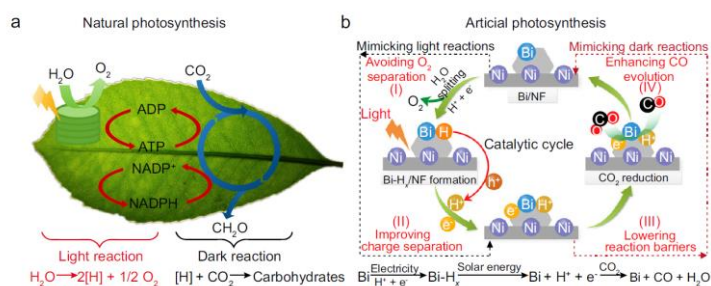


图. 1 自然界中的光合作用和本研究中人工光合作用的对比图

参考文献

- [1] Y. Li, L. Zang, D. L. Jacobs, J. Zhao, X. Yue, C. Wang, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14462.
- [2] Y. Li, B. R. Bunes, L. Zang, J. Zhao, Y. Li, Y. Zhu, C. Wang, *ACS Nano* **2016**, *10*, 2386–2391.
- [3] Y. Li, M. Wen, Y. Wang, G. Tian, C. Wang, J. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 910–916.
- [4] Y. Li, D. Hui, Y. Sun, Y. Wang, C. Wang, J. Zhao, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 123.
- [5] W. Shangguan, Q. Liu, Y. Wang, * N. Sun, Y. Liu, R. Zhao, Yi. Li, * C. Wang, J. Zhao, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 3894.

酚醛树脂可见光催化剂-双氧水生产潜力之星？

张冠*

土木与环境工程学院，哈尔滨工业大学（深圳），深圳，518055

*E-mail: zhangguan@hit.edu.cn

酚醛树脂光催化剂是一种新型的有机光催化剂，具有合成工艺简单、抗腐蚀性强、价格低、比表面积大、有可见光催化活性等优良特性。但目前酚醛树脂光催化剂还处于研究探索阶段，相关报道还较少。本文采用水浴加热法制备块状酚醛树脂，并采用加乙醇湿式球磨的方法制备酚醛树脂粉末。制备过程中考察反应前驱体种类、反应物比例、催化剂用量、凝聚温度及官能团引入对材料制备及其性能的影响。通过实验证明间苯三酚与甲醛以 1:3 的摩尔比聚合，催化剂碳酸钠用量为间苯三酚质量的 1%，凝聚温度为 60 °C 时得到性能最佳的酚醛树脂光催化剂。通过 XRD、XPS、CHN、BET、SEM 等表征证明材料是由 C、H、O 三种元素构成的多孔的无定型非晶结构，通过光电流、荧光光强测定、UV-Vis 吸收等光电性能表征表明间苯三酚与甲醛聚合物具有较好的可见光催化活性。

实验探究了酚醛树脂光催化剂在可见光照射下的杀菌性能，考察光照强度、催化剂用量、菌液初始浓度、共存离子对杀菌效果的影响，利用自由基捕获实验分析杀菌过程中的主要氧化物种，并通过循环实验检验材料的稳定性。实验结果表明材料的杀菌效果受上述反应条件的影响，本实验优化选择的参数为：LED 灯可见光照强度 40 mW/cm²，催化剂用量 1.5 mg/mL，菌液初始浓度 10⁶ CFU/mL。杀菌机理实验证明细菌灭活过程中多种自由基起到协同作用，其中最主要的活性氧化物种是 ¹O₂ 和 ·O₂⁻。

对酚醛树脂粉末材料进行固定膜和流化床两种应用模式的探究，对其进行杀菌应用效能评估。固定膜应用模式下探究太阳光照射下杀菌性能、对重金属离子的吸附性能以及材料的使用安全性。流化床应用模式下探究曝气量和催化剂用量对杀菌效果的影响，并探究连续运行的效果。实验证明两种模式下材料具有较好的应用效果，酚醛树脂光催化剂具有一定的可应用性。

参考文献

- [1] Y. Liao, J. Wang, X. Song, G. Zhang*, B. Chen, *Appl. Catal. B: Environ.* **2021**, 292, 120189.
- [2] G. Zhang, G. Liu, L. Wang, J. T. S. Irvine*, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, 5951-5984
- [3] G. Zhang*, C. Ni, L. Liu, G. Zhao, F. Fina, J. T. S. Irvine, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 15413-15419.
- [4] G. Zhang, G. Kim, W. Choi*, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7(3), 954-966.

MOFs 基催化剂对 VOCs 的吸附-光催化降解性能及机理研究

胡芸*, 覃俊贤, 张金辉, 黄倩倩, 裴赟

华南理工大学环境与能源学院, 广州, 510006

*Email: huyun@scut.edu.cn; Phone: 13728055437

挥发性有机物 (VOCs) 是主要的空气污染物和臭氧、光化学烟雾的重要前驱体, 是十四五时期的重点控制对象。金属有机骨架 (MOFs) 具有均匀分布的活性位点, 大比表面积和可调变的节点骨架结构, 被认为是理想的吸附和催化材料, 具备对 VOCs 富集和原位销毁的潜力。我们结合课题组的前期研究基础, 对其吸附-光催化氧化 VOCs 过程进行研究并深入探索其机理。

研制了具有定向吸附能力和贵金属限域的 MOF 复合材料对 VOCs 进行协同光催化氧化。利用其孔道内表面亲水、外表面疏水的特性, 实现亲水性的醛类和疏水性的苯系物混合气体在 MOFs 的内、外表面的分别优先吸附, 进而实现污染物的协同高效催化降解 (图 1a)。同时, 为了克服 MOFs 有机结构容易遭到破坏的缺点, 通过碳化的方法获得了具备优良化学稳定性的 MOF 衍生物 GC-N。通过调节煅烧温度改变孔道结构与金属位点数量, 提高其对特定种类 VOCs (甲醛、甲苯) 的吸附性能 (图 1b,c)。并且 GC-N 和 TiO₂ 的复合材料展现出优异的甲苯光催化活性和稳定性 (图 1d)。机理研究表明, 衍生物能极大促进电子转移, 同时氮的掺杂对 ROS 的生成有着重要作用。此外, 我们还通过对 MOFs 衍生物孔道结构及金属节点价态比例的调控, 使其自身对 VOCs 同时具有良好的吸附性能和优异的可见光催化活性 (图 1e,f)。这些结果表明, 通过改性使得 MOF 材料对 VOCs 吸附和光催化氧化的活性与循环稳定性有了大幅提高, 具有广阔的应用前景。

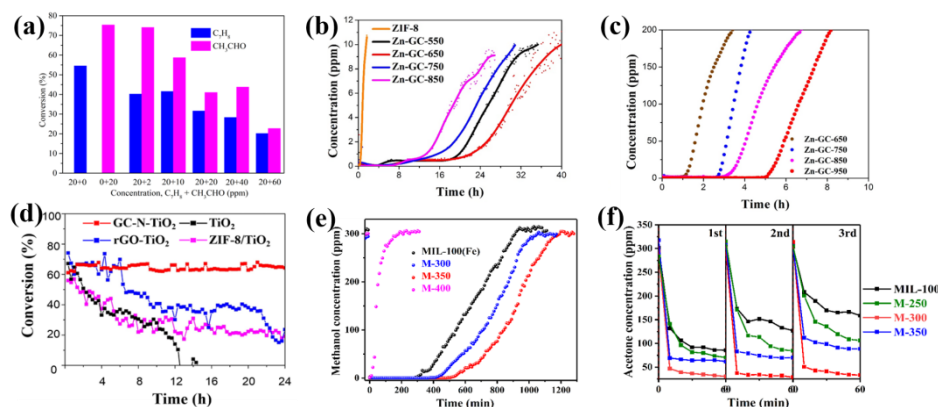


图 1. (a) Pt@MIL-101-Cr/TiO₂ 对甲苯和乙醛的光催化降解活性, 不同 GC-N 对 (b) 甲醛 (c) 甲苯的吸附穿透曲线, (d) GC-N-TiO₂ 对甲苯光催化降解活性, (e) MOF 衍生物穿透吸附曲线及 (f) 对丙酮光催化降解活性。

参考文献

- [1] Q. Huang, Y. Hu, Y. Pei, J. Zhang, M. Fu, *Appl. Catal., B*, 2019, **259**: 118106.
- [2] J. Qin, J. Wang, J. Yang, Y. Hu, M. Fu, D. Ye, *Appl. Catal., B*, 2020, **267**: 118667.
- [3] J. Zhang, Y. Hu, J. Qin, Z. Yang, M. Fu, *Chem. Eng. J.*, 2020, **385**: 123814.

通过调控吸附位点选择性光催化降解草甘膦方法及机理研究

田海林^{1,2}, 金蕾^{2,3}, 李张丽^{2,3}, 刘红林^{2,3}, 方艳芬¹, 李瑞萍^{2,3}, 陈春城⁴,
黄应平^{2,3*}

¹三峡大学材料与化工学院, 湖北宜昌, 443002

²三峡大学水利与环境学院, 湖北宜昌, 443002

³三峡库区生态环境教育部工程研究中心(三峡大学), 湖北宜昌, 443002

⁴中国科学院化学研究所北京分子科学国家实验室, 北京, 100190

*Email: chem_ctgu@126.com

草甘膦是一种在世界范围内广泛使用的非选择性、高效除草剂。草甘膦在全球土壤和水环境中的分布, 逐渐引起了人们对于其安全性的广泛关注。其中, 草甘膦降解的中间体氨基磷酸(AMPA)是一种在环境中更为持久, 迁移能力更强和毒性更大的污染物。因此, 如何在草甘膦降解过程中避免 AMPA 的生成具有非常重要的环境意义。本文利用原位红外光谱和 DFT 理论计算研究了草甘膦分子在 TiO₂ 光催化剂表面的吸附位点, 并结合高效液相色谱和质谱监测的草甘膦降解产物, 探讨了不同实验条件下草甘膦的光催化降解途径。研究工作从分子水平层面阐明了草甘膦在光催化剂表面的吸附位点变化, 从本质上揭示了 F+TiO₂ 光催化体系选择性光催化降解草甘膦, 避免生产有毒中间体 AMPA 的机理。

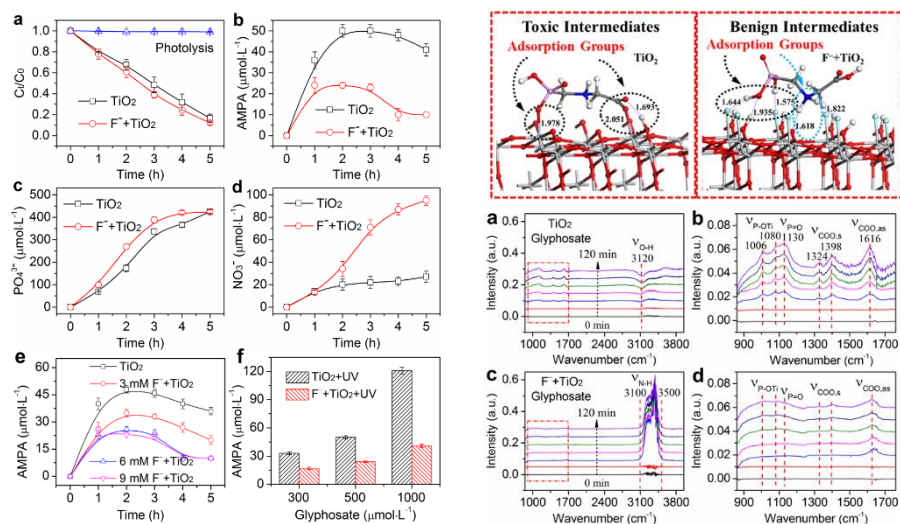


图 1. TiO₂ 和 F+TiO₂ 光催化体系降解草甘膦及其中间产物; 图 2. 原位红外光谱和 DFT 计算

参考文献

- [1] H. Li, A. F. Wallace, M. Sun et al., Environmental Science & Technology, 2018, **52**: 1109-1117
- [2] W. Yan, C. Jing, Environmental Science & Technology, 2018, **52**: 1946-1953
- [3] Y. Fang, W. Zhou, C. Tang et al., Environmental Science & Technology, 2018, **52**: 6426-6437
- [4] Y. Huang, Z. Li, K. Yao et al., Applied Catalysis B: Environmental, 2021, **299**: 120671

钛基金属有机凝胶衍生 C 掺杂 TiO₂ 对水中 MCs 光催化降解

张洁静, 郑红*

中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京, 100083

*Email: zhengh@cugb.edu.cn; Phone: 18610919256

水中微量有机污染物 (Micro-organic contaminants, MCs) 大多化学结构复杂, 难于被微生物降解和自然衰减, 能够潜在地、持久性地对人体及其他生物产生危害^[1,2], 且由于其浓度低, 传质阻力大, 很难用常规的水处理工艺去除。而半导体多相光催化氧化技术不需任何化学输入或输出便可使有害物质完全矿化为 CO₂ 和 H₂O, 被认为是水中 MCs 去除的一种不错的技术选择。金属有机框架 (MOFs) 材料是近年发现的具有重复网络结构的类沸石材料, 经过高温煅烧可以得到元素分布均匀, 比表面积大, 活性位点高度分散, 成分可控的结构。而金属有机凝胶 (MOGs) 由离散的 MOFs 纳米粒子组成, 其结构中小尺寸的 MOFs 颗粒在提供更多活性位、减少扩散阻碍的同时, 固有的多级孔结构由于具有高比表面积, 极易接近的活性位, 优良的传质和扩散性能, 可极大促进 MCs 的传质^[3], 其高温衍生材料在吸附和光催化方面具有潜在的应用价值^[4]。

本研究通过一步水热法合成了钛基金属有机凝胶, 考察了反应温度、反应时间、升温速率、配体和金属源的比例、添加剂种类等对凝胶形成的影响, 获得了优化的制备条件, 成功制备了钛基金属有机凝胶。在此基础上, 经过高温煅烧, 获得了具有微孔-介孔多级孔结构, 丰富的 TiO₂ 活性位点, 并含有 C 和丰富氧空位的高效吸附-光催化降解水中 MCs 的 C 掺杂锐钛矿 TiO₂ 材料。该材料在可见、UV 和 VUV 光照射下均对 500 ppb 止痛灵显示出明显提高的光催化活性。可见光照 240 min 后去除率达到 92.8%, 远高于 MOF-C 的 79.2% 和市售 P25 的 72.7%, 相应光催化表观速率常数是 MOF-C 样品的 1.38 倍, P25 的 1.83 倍; UV 光照 60min 后去除率达到 100%, 远高于 MOF-C 的 86.8% 和 P25 的 33.8%, 相应的光催化表观速率常数是 MOF-C 的 1.54 倍, P25 的 9.25 倍; VUV 光照下仅 6min 时, 对止痛灵的去除率达到 98.7%, 明显高于 MOF-C 的 88.7% 和 P25 的 73.0%, 相应的表观速率常数高达 0.494min⁻¹。MOG-C 的多级孔结构增强了 MCs 的传质, 促进了 MCs 在其表面的吸附浓集; UV-Vis DRS、PL、EIS 和 ESR 测试结果表明, C 和 Ti³⁺ 掺杂减小了 MOG-C 样品的带隙, 提高了光吸收能力, 同时增加了氧空位, 有效抑制了光生载流子的重组, 凝胶制备过程中盐酸的加入对光催化活性的提高产生了重要影响。

参考文献

- [1] E. N. Evgenidou, I. K. Konstantinou, D. A. Lambropoulou, *Sci. Total Environ.*, 2015, **505**: 905-926
- [2] K. Kuroda, M. Murakami, K. Oguma, et al., *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**: 1455-1464
- [3] M.H. Sun, S.Z. Huang, L.H. Chen, et al., *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45(12)**: 3479-3563
- [4] .K. Wychowaniec, H. Saini, B. Scheibe, et al., *Chem. Soc. Rev.*, 2022, **51**: 9068-912

CdS/UiO-66-NH₂ 光催化还原 U(VI) 性能研究及作用机理

黄剑^{a,b}, 李子凡^{a,b}, 张志宾^{a,b*}, 刘云海^{a,b*}

^a 东华理工大学, 核科学与工程学院, 江西 南昌, 330013

^b 东华理工大学, 核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌, 330013

*Emails: zhbzhang@ecut.edu.cn; yhliu@ecut.edu.cn

本文将[SO₄]-CdS 颗粒均匀负载在 UiO-66-NH₂ 的表面, 实现了在空气气氛和任何无牺牲剂添加的条件下高效地光催化还原 U(VI), 负载 40% CdS (质量分数) 的 UiO-66-NH₂ (40 CUN) 光催化效果最好, 在 15 min 时对 U(VI) 的去除率达到 99.02%, 其光催化速率是 CdS 的 8.45 倍, UiO-66-NH₂ 的 240 倍, 三次光催化循环实验后 40 CUN 的对 U(VI) 的去除率基本不变。XPS 等表征证明了 CdS 表面的[SO₄]可以传递光生空穴, 这是 40 CUN 可以在无牺牲剂的条件下光催化还原 U(VI) 的主要原因。UiO-66-NH₂ 不仅是电子传递的受体, 可以促进光生载流子的分离, 同时其表面的-NH₂ 可以很好的分散 CdS, 避免其团聚, 并减少 Cd²⁺ 的浸出。此外, 40 CUN 有着非常好的实际应用前景, 其在自然光下依然拥有很高的光催化活性, 并且可以还原真实铀矿废水, 自然光照 1 h 的去除率高达 79.8%。本文为光催化还原 U(VI) 提供了一种新的角度, 为处理真实铀矿废水提供了一个很好的选择。

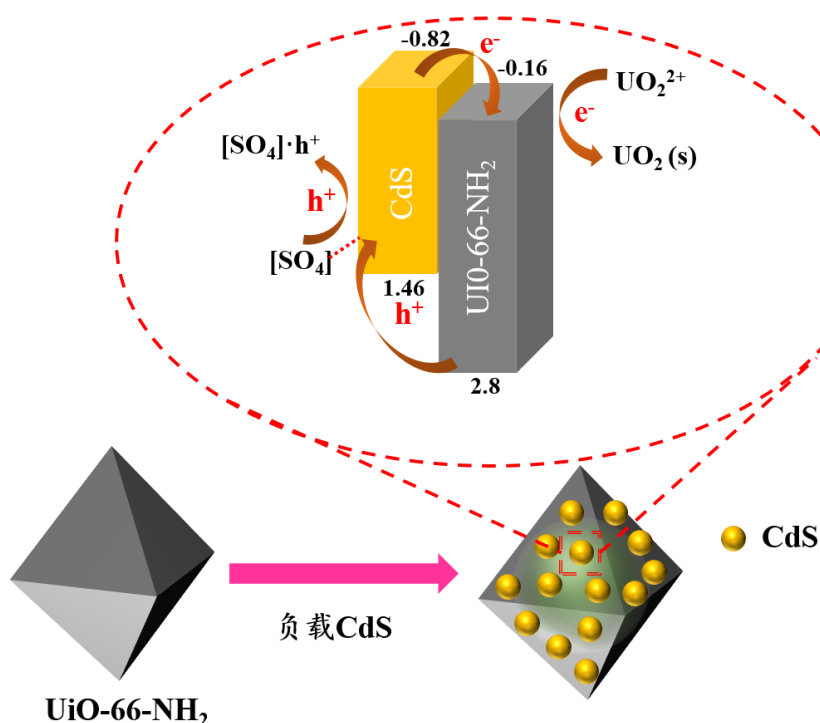


图 1 CdS/UiO-66-NH₂ 光催化还原 U(VI) 机理示意图

关键词: CdS, UiO-66-NH₂, U(VI), 光催化

高效溴氧铋基上转换光催化材料的构建与性能调控

李永进*, 马俊浩, 宋志国

昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明, 650093

* Email: liyongjin@kust.edu.cn

近年来, 为了高效利用太阳能, 开发具有宽光谱响应的光催化剂受到了极大的关注。稀土上转换材料可以将近红外光转换为紫外或者可见光, 进而供半导体吸收利用, 这为实现近红外光的利用提供了一条切实可行的途径。然而, 由于稀土离子吸收截面小, 仅能吸收特定波长的光, 使得近红外光吸收率和上转换转换效率都很低, 最终导致光催化效率普遍较低。为此, 我们在 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 掺杂 BiOBr 上转换纳米片的基础上, 以提高其对太阳光的利用率为目标, 基于“结构-性能”的设计理念, 从调控上转换发光、拓展光响应范围以及光生电荷分离效率的角度出发, 通过离子掺杂、氧空位工程、 Bi 等离子子效应、构筑异质结的方式对其进行结构设计和功能化组装, 探究其结构对上转换发光和光催化性能的影响及其构效关系; 为开发宽光谱响应高效的溴氧铋基上转换光催化材料提供理论指导和技术支持。

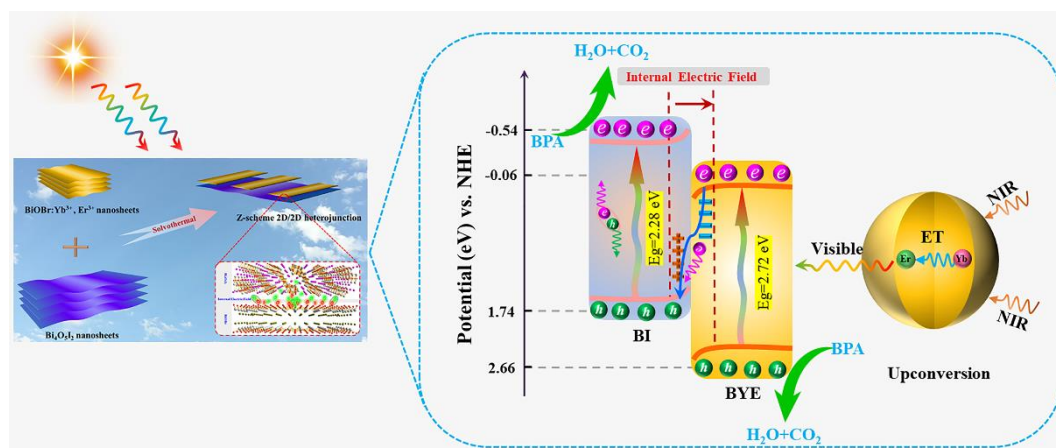


图 1 2D-2D $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{BiOBr}:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ Z 型异质结的光催化机理

参考文献

- [1] Yongjin Li, et al., *Advanced Science*, 2023, **10**(13): 2207514.
- [2] Yongjin Li, et al., *Solar RRL*, 2021, **5**(10): 2100619.
- [3] Yongjin Li, et al., *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 127868.
- [4] Yongjin Li, et al., *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7**(21): 18185-18196.
- [5] Yongjin Li, et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, **57**(50): 17161-17169.

活性氧物种的光化学调控及其去除有机物机理

丁星*, 徐晓, 刘昊天, 陈浩

华中农业大学, 武汉, 430070

*Email: dingx@mail.hzau.edu.cn; Phone: 18064083486

光催化诱导水、氧气等小分子活化能产生丰富的活性氧物种 (ROS), 这些 ROS 可以吸附在催化剂表面或游离于溶剂环境中, 具有优异的反应活性和选择性, 在污染物的降解解毒和持续矿化过程中发挥了十分重要的作用。实现 ROS 的光化学诱导增强和精准调控对促进有机污染物的高效降解具有重要意义。光催化诱导 ROS 的产生往往是多途径同时进行, 不同类型的 ROS 之间的相互影响和相互转化也会增加 ROS 光化学调控的复杂性, 这使得 ROS 的光化学精准调控非常困难, 深入理解不同类型 ROS 介导的有机污染物降解机制也充满挑战。基于此, 以钼酸铋材料为模型材料, 通过氧空位引入, 助催化剂负载和表面修饰等多种策略, 实现了 ROS 的诱导增强与种类调控, 促进有机污染物的高效光催化降解和深度矿化解毒, 并从分子层面上, 揭示异相光催化过程中 ROS 的游离态、吸附态和原位诱导的光化学调控机制。本工作为开发 ROS 介导的有机污染物治理和光化学修复策略提供了新思路。

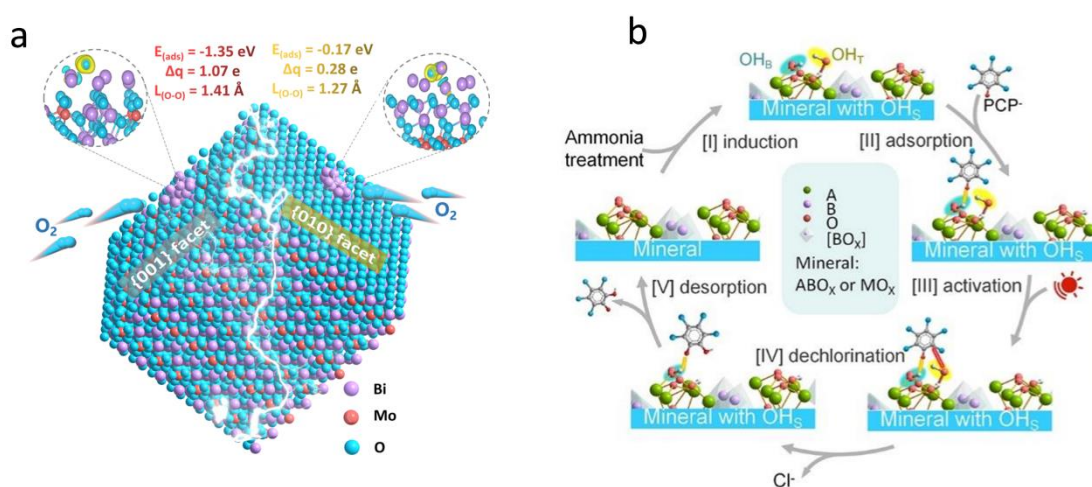


图 1 氧空位钼酸铋活化分子氧示意图 (a) 和钼酸铋表面羟基光活化五氯酚示意图 (b)。

参考文献

- [1] Xu Xiao, Chen Hao*, and Ding Xing* et al. *ACS Catalysis*. 2023,13:4700-4710.
- [2] Xu Xiao, Ding Xing *, Chen Hao * et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 296: 120352.
- [3] Xu Xiao, Ding Xing *, Chen Hao* et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 12, 1867-1876.
- [4] Yang Xianglong, Xing Ding*, Chen Hao* et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022,618,248-58.
- [5] Yang Xianglong, Ding Xing* , Chen Hao* et al. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019, 259, 118088.

纳米粒子 Au 助力立方相钛酸锌高效催化甲烷无氧偶联

王亮, 陈旬, 戴文新*

福州大学光催化研究所, 能源与环境光催化国家重点实验室, 福州, 350116

*Email: daiwenxin@fzu.edu.cn; Phone: 0591-22865893

甲烷 (CH_4) 广泛存在于天然气、页岩气、煤层气、可燃冰和沼气中, 是生产增值化学品的重要化工原料。甲烷非氧化偶联 (NOCM) 是直接合成多碳烃和 H_2 的最重要途径, 可以有效地消除 CH_4 转化的过氧化过程。由于 CH_4 分子具有较高的 C-H 键能 ($413 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 和较低的极化率, 高效的 NOCM 是一个巨大的科学和实用挑战, 近年来人工光催化为在温和条件下驱动 NOCM 反应提供了受到了广泛的关注。光催化的 NOCM 反应在大多数原始氧化物半导体上是不反应或活性差的, 除非用贵金属装饰, 因为贵金属可以很容易地介导电子转移过程, 激活 CH_4 的 C-H 键。因此, 贵金属已成为 NOCM 光催化剂的重要成分。

基于此, 我们采用溶胶-凝胶法制备钛酸锌粉体材料, 并采取沉积沉淀法将 Au 成功负载在钛酸锌表面, 得到具有 NOCM 高活性的 Au/ZnTiO₃ 材料。研究结果表明, 在负载不同 Au 含量的催化剂中, 0.5% wt Au/ZnTiO₃ 显示出了最好的催化活性和稳定性。通过紫外-可见光吸收光谱 (UV-vis)、X 射线光电子能谱 (XPS) 以及透射电子显微镜表征 (TEM) 表征, 我们发现金纳米粒子的成功负载离子并且均匀分散在钛酸锌表面。同时原位红外光谱 (*in situ* DRIFTS) 的测试表明引入的金纳米粒子促进了 CH_4 在载体裂解为 CH_3 和 H, 而 CH_3 容易氧化产生甲基自由基, 更有利于其被偶联生成多碳产物同时避免其进一步过氧化产生 CO_2 。

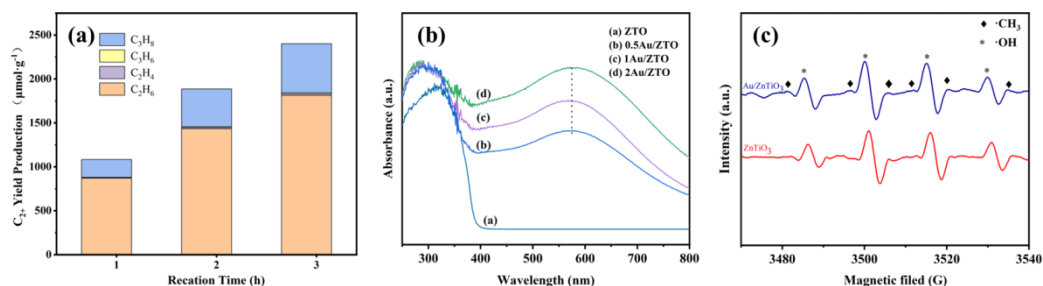


图.1 (a) CH_4 光催化氧化活性图; (b) ZnTiO_3 及系列 Au/ZnTiO_3 的 UV-vis 光谱; (c) $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$ 及纯水光照射下的 EPR 谱图

参考文献

- [1] Z. Zhu, W. Guo, Y. Zhang, C. Pan, J. Xu, Y. Zhu, Y. Carbon Energy 2021, 3, 519–540.
- [2] L. Meng, Z. Chen, Z. Ma, S. He, Y. Hou, J. Energy Environ. Sci. 2018, 11, 294–298..
- [3] J. Ma, X. Tan, Q. Zhang, Y. Wang, J. Zhang, L. Wang, ACS Catal. 2021, 11, 3352–3360.
- [4] X. Yu, V. L. Zhobenko, S. Moldovan, D. Hu, D. Wu, V. V. Ordonsky, Nat. Energy 2020, 5, 511–519.
- [5] W. Zhang, C. Fu, J. Low, D. Duan, J. Ma, W. Jiang, Y. Chen, Nat. Commun. 2022, 13, 2806.

钨酸铋/含硫氮杂钴卟啉复合光催化剂光催化氧化葡萄糖的研究

葛艳春, 张全权, 杨昌军*, 张丙广, 邓克俭

中南民族大学化学与材料科学学院, 武汉, 430074

*Email: yangchangjun@mail.scuec.edu.cn

将葡萄糖通过氧化途径转化为高附加值化学品是近年来的研究热点之一, 葡萄糖的氧化产物是化工、食品和医药等领域的重要中间体。其中, 通过选择性氧化葡萄糖可以获得阿拉伯糖和甲酸。本课题组将含硫氮杂钴卟啉 (CoPz) 负载在钨酸铋 (Bi_2WO_6) 上制备了 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CoPz}$ 复合光催化剂, 该复合光催化剂具有强的可见光吸收能力。在可见光 ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$) 照射的条件下, 以空气中的氧气为氧化剂, $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CoPz}$ 复合光催化剂在水体系中可以有效光催化氧化葡萄糖, 获得高选择性的阿拉伯糖和甲酸。结果表明, 当 CoPz 的负载量为 0.25% 时, $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CoPz}$ 复合光催化剂的光催化活性最高, 反应 3 h 葡萄糖的转化率达到 45.3%, 而氧化产物阿拉伯糖和甲酸的总选择性达到 96.8%。进一步研究了 CoPz 在此光催化过程中的作用以及 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CoPz}$ 复合光催化剂具有优异光催化活性的原因。 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CoPz}$ 复合光催化剂的优异光催化活性源于 Bi_2WO_6 与 CoPz 之间的协同效应, 能够实现光生电荷的有效分离, 从而提高光催化效率。同时, CoPz 在 Bi_2WO_6 表面的修饰可以增强葡萄糖在催化剂表面的吸收, 有利于葡萄糖的转化。

参考文献

- [1] Y. Ge, Q. Zhang, C. Yang, et al., *Appl. Catal. A Gen.*, 2021, 623: 118265.

The strong interaction and confinement effect of Ag@NH₂-MIL-88B for improving the conversion and durability of photocatalytic Cr(VI) reduction in the presence of a hole scavenger

王齐, 王龙阳, 郑淑贞, 谭盟, 杨凌轩, 傅炆杰, 李强, 杜豪, 杨国详*
浙江工商大学, 环境科学与工程学院, 杭州, 310018
Email: yangguoxiang@zjgsu.edu.cn; Phone: 15058174955

在光催化反应中, 通过材料设计来选择性地调节光催化反应中的活性因子是其中一个非常重要的因素。本文采用两步水热法制备了纺锤状核壳 Ag@NH₂-MIL-88B 复合材料 (Ag@NM-88)¹。制备的 Ag@NM-88 与 NH₂-MIL-88B (NM-88)和 Ag/NM-88 (Ag 沉积在 NH₂-MIL-88B 上)相比, 对 Cr(VI)具有更加优异的光催化活性。通过系统研究发现, 核壳结构 Ag@NM-88 不仅有利于光的吸收, 而且还促进光生电子和空穴的分离。更重要的是, 通过活性自由基捕获实验以及硝基蓝四唑 (NBT) 转化实验进一步证实了核壳结构还可以有效地防止光生电子与 O₂ 结合形成[•]O₂⁻, 使得光生电子直接还原 Cr(VI), 从而提高反应速率 (图 1)。此外, 核壳结构的构建还有利于提高材料的稳定性。

这项作为光催化选择性调节活性组分提供了一种策略, 同时也为光催化还原 Cr(VI) 体系中界面电荷转移与分子氧活化之间的关系提供了新的见解²。

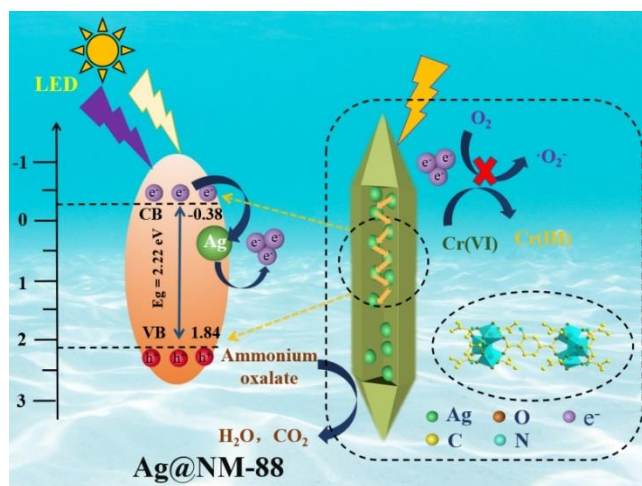


图 1 Ag@NM-88 光催化还原 Cr(VI)机理图

参考文献

- [1] Q. Wang, L. Wang, S. Zheng, M. Tan, L. Yang, Y. Fu, Q. Li, H. Du, G. Yang*, *J. Hazard. Mater.*, 451 (2023) 131149.
- [2] Q. Wang, K. Zhang, S. Zheng, X. Hu, L. Wang, H. Du, D. Hao, G. Yang*, *Appl. Surf. Sci.*, 616 (2023) 156528.

可见光响应及高级氧化催化体系探索

徐远国*, 景立权, 周普阳, 李华明

江苏大学, 镇江, 212013

*Email: xuyg@ujs.edu.cn; Phone: 15052928836

水环境问题日益严峻, 抗生素和农药等有机物的使用对野生动物和人类产生了巨大的威胁。

氮化碳材料是可见光响应光催化剂, 具有良好的前景, 但是存在光响应范围窄, 降解能力较弱, 尺寸较大等缺点。本团队围绕减小氮化碳尺寸, 拓宽其光响应范围, 增强其降解能力开展了系列工作。设计并构建了多种不同结构的宽光谱响应“红色氮化碳”以及 Z-机制复合材料, 不但拓宽了催化剂的光吸收范围, 而且显著提升了降解性能。我们还考察了氮化碳活化氧化剂高级氧化催化性能。尽管不能矿化污染物, 但是可以显著降低抗生素的毒性。

光催化剂的回收利用是制约粉体催化剂的一个因素, 本团队围绕磁性复合催化体系开展了系列的工作。采用磁性材料与活性物质结合的方式, 不但赋予复合材料磁性分离特性, 还实现催化剂降解性能的提升。

关键词: 光催化; 磁性; 红色氮化碳; 高级氧化; 降解

资助项目: 国家自然科学基金 (No.21777063; 22076068)

参考文献

- [1] Jing L.Q., Xie M., Xu Y.G., et al, *Green Energy & Environment*, 2023, *In Press*.
- [2] Jing L.Q., Xie M., Xu Y.G., et al, *Separation and Purification Technology*, 2023, **314**: 123540
- [3] Jing L.Q., Wang D.D., He M.Q., et al, *Journal Of Hazardous Materials*, 2021, **401**, 123309.
- [4] Jing L.Q., Xu Y.G., Liu J., et al, *Applied Catalysis B-Environmental*, 2020, **277**, 119245.
- [5] Huang S.Q., Xu Y.G., Zhou T., et al, *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, **225**, 40-50.

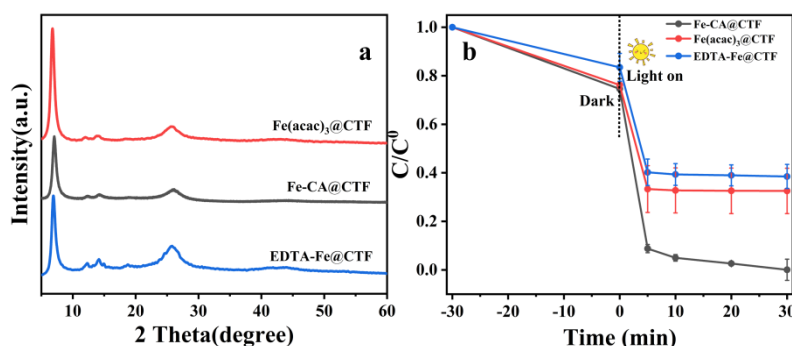
Fe(III)络合物锚定三嗪共价有机框架(CTFs)制备及光助活化过一硫酸盐研究

程海燕, 王磊*, 王其召*

西北师范大学, 化学化工学院, 甘肃兰州, 730070

*Emails: wanglee030@163.com; wangqizhao@163.com Phone: 13919355696

铁离子化合物及其相应非均相催化体系由于其低成本与高理论效率等优点在类芬顿降解污染物中应用广泛^[1]。但多数铁基催化剂容易团聚, 在反应过程中, 铁离子(主要催化位点)溶出等均不利于催化反应的稳定进行^[2]。为了解决这些限制, 我们以铁金属络合物作为助催化剂, 对三嗪共价有机框架(CTFs)进行修饰, 这种策略不仅可以实现金属反应位点的高度分散, 而且可以有效地防止铁物种聚集。本文成功制备了不同铁金属络合物功能化的 Fe@CTF 复合材料作为催化剂增强光吸收(如图 a), 抑制光生 e^-h^+ 对复合, 加速载流子传输。催化剂被光激活产生光生电子(e^-)和空穴(h^+)对, 加速过一硫酸盐(PMS)活化 O-O 键断裂释放出活性物种 $\cdot OH$ 和 $SO_4^{\cdot -}$, 协同降解磺胺甲恶唑(SMX)直至矿化分解为 CO_2 和 H_2O ^[3]。通过实验结果表明, 在可见光辅助下, 柠檬酸铁功能化的 Fe-CA@CTF 在 30min 内 SMX 的去除率为 100% (如图 b)。



(a) $Fe(acac)_3@CTF$ 、 $Fe-CA@CTF$ 、和 $EDTA-Fe@CTF$ 的 XRD 谱图;(b)不同体系下对 SMX 的降解。条

件: [catalyst] = 0.5 mM, [PMS] = 0.5 mM, pH = 7 和 SMX = 5 ppm

参考文献

- [1] E. Brillas, I. Sires, M A. Oturan., *Chemical Reviews*, 2009, **109**(12): 6570-6631
- [2] A. Wang, Z. Chen, Z. Zheng, H. Xu, H. Wang, K. Hu, K. Yan., *Chemical Engineering Journal*, 2020, **379**: 122340
- [3] X. Li, B. Jie, H. Lin, Z. Deng, J. Qian, Y. Yang, X. Zhang., *Journal of Environmental Management*, 2022, **308**: 114664

钴离子催化位点调控增进类 Fenton 反应去除水体污染物

徐哲*, 何欢*

南京师范大学, 南京, 210023

*Email: zhexu@njnu.edu.cn Phone: 18705163016

过硫酸盐活化作为典型的类 Fenton 高级氧化技术, 在水体净化和污染物去除领域应用前景广阔。其核心机制在于过硫酸盐 PMS 或 PDS 断裂过氧键引发链式反应, 产生过硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$)、羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 等具有强氧化能力的自由基、非自由基活性物种, 具有水环境适用性广、反应选择性高以及成本低廉等优势。较于传统活化方式, 过渡金属非均相催化无需额外能量损耗, 且钴离子具有较高本征催化活性, 但其面临金属流失、水体二次污染等问题。因此, 设计高效的非均相催化剂、系统探究反应机理对提升过硫酸盐活化去除水体污染物效率至关重要。

鉴于反应活性位点的空间构型对催化剂的电子结构和催化活性至关重要, 本研究采用非活性阳离子置换策略, 以典型的钴氧化物 Co_3O_4 为模型, 通过 Al^{3+} 和 Zn^{2+} 替换而分别制得仅含有四面体钴位点 ($\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$) 的 CoAl_2O_4 和八面体钴位点 ($\text{Co}^{3+}_{\text{Oh}}$) 的 ZnAl_2O_4 。以多种染料和酚类为目标污染物的降解实验表明, 八面体催化位点对 PMS 的本征催化活性优于四面体位点^[1]。在此基础上, 以典型的钴系钙钛矿 LaCoO_3 为模型基底, 采用界面改性法制备氧缺陷丰富可调的 $\text{LaCoO}_3\text{-V}_\text{O}$, 以医学成像广泛使用的碘代造影剂碘海醇 IOH 为目标污染物, 探讨缺陷构筑对 PMS 活化的作用机理。通过对活性位点的靶向毒化表明, 氧空位并非作为主要的直接反应位点参与 PMS 活化^[2]。在催化位点设计基础上, 探索光催化与过硫酸盐 PMS 活化耦合的复合型高级氧化反应体系, 针对聚茈二酰亚胺 (PDI) 光生电荷利用率低的问题, 通过 MIL-101(Cr) 表面还原构筑了 Z 型 PDI/MIL-101(Cr) (PM) 异质结, 形成 PM/PS/Vis 体系^[3]。异质结界面的内建电场抑制空穴电子复合, 驱动光生载流子迁移至催化剂表面参与 PMS 活化, 促进更多活性氧物质的产生, 从而加速 IOH 去除速率。本研究为实现水体污染物的绿色高效降解提供反应体系设计。

参考文献

- [1] Xu Zhe, He Huan*, Yan Shicheng*, Zou Zhigang. *et al.* Understanding Spatial Effects of Tetrahedral and Octahedral Cobalt Cations on Peroxymonosulfate Activation for Efficient Pollution Degradation *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 191, 120072.
- [2] Xu Zhe, He Huan*, Yan Shicheng, Zou Zhigang *et al.* Identifying the Role of Oxygen Vacancy on Cobalt-based Perovskites Towards Peroxymonosulfate Activation for Efficient Iohexol Degradation *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 319, 121901.
- [3] Xu Zhe, He Huan* *et al.* Visible-light Activation of Persulfate Ions by Z-scheme Perylene diimide/MIL-101(Cr) Heterojunction Photocatalyst towards Efficient Degradation of Iohexol *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435, 134947.

有机半导体光催化分离铀的表面反应机理

李子凡, 董志敏, 张志宾*, 刘云海*

东华理工大学, 江西省南昌市, 330013

*Emails: zhbzhang@ecut.edu.cn; yhliu@ecut.edu.cn

利用光催化技术从含铀污水中提取铀是一种兼具环境治理和铀资源回收的新方法。这里, 我们通过两种廉价的单体, 海藻酸钠和三聚氰胺, 合成了一种由三嗪 (受体, A) 和碳环 (供体, D) 组成的中空管状 D-A 有机半导体光催化剂。碳环结构的加入可以赋予 g-C₃N₄ 独特的中空六方管状形态, 并调节其电子激发模型, 降低光生激子解离的能量, 促进 O₂ 的吸附和活化。因此, D-A 光催化剂在 LED 光和高浓度阴阳离子干扰下实现了较高的光催化铀分离效率 (646 μmol/(g·h))。更重要的是, 我们提出了一个新的理论, 即光诱导铀酰配位反应 (PIUCR), 并强调晶核的形成速度和途径是光催化铀分离表面反应的最关键步骤。该研究为深入理解光催化分离铀提供了启示和指导。

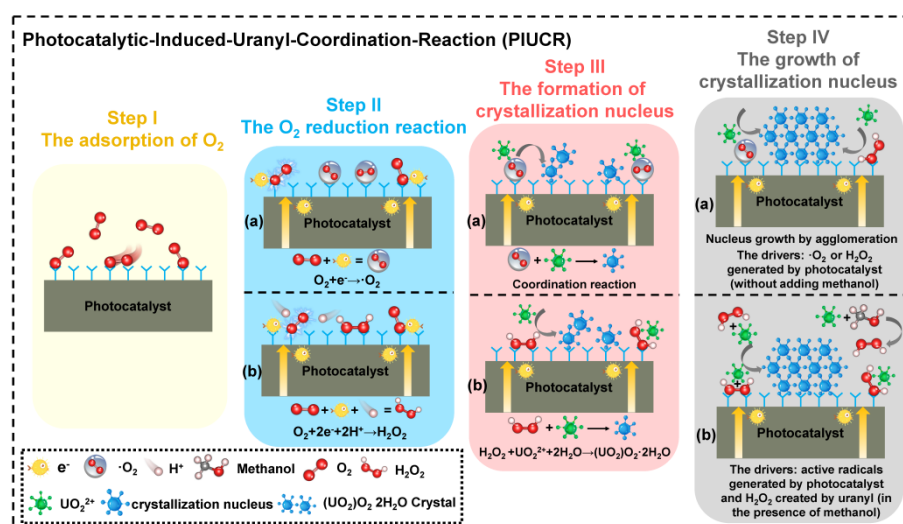


Fig. 1 The diagram of Photocatalytic-Induced-Uranyl-Coordination-Reaction (PIUCR)

2D/2D g-C₃N₄-基异质结光催化 CO₂ 还原级联反应研究

胡俊蝶*, 李长明*

苏州科技大学, 苏州市, 215009

*Email: hjd@usts.edu.cn; Phone: 18860924606

“碳达峰”和“碳中和”已成为我国政府的重点工作内容之一。采用光催化技术将二氧化碳 (CO₂) 转化成新能源燃料或高附加值化学品, 符合我国“新能源”和“环境”两大领域的战略需求。但是, 目前光催化技术面临催化活性低和选择性差两大挑战, 受人工光合作用的启发, 协同生物酶的“高效率”和“专一性”是提高光催化 CO₂ 转化活性和选择性的有效途径。我们巧妙地设计和制造了具有优异光电性能的均苯四甲酸二亚胺/g-C₃N₄ (PDI/CN) 的 2D/2D 异质结材料, 用于光酶协同催化的级联体系, 可以高效实现 NADH 的再生, 并同时实现 CO₂ 高选择性还原为甲酸 (HCOOH)。PDI/CN 复合材料光催化 NADH 再生的效率高达 72.6%, 且光照 9 小时后 HCOOH 的收率达到 114.8 mmol, 选择性接近 100%, 是普通 g-C₃N₄ 材料性能的 2.26 倍。该材料优异的 CO₂ 转化效果归因于光酶催化级联体系的设计以及 PDI/CN 异质结的异质界面协同效应和良好的太阳光响应。这项工作为 NADH 的高效再生和 CO₂ 转化制备 HCOOH 提供了有效的实验方法和光催化剂。

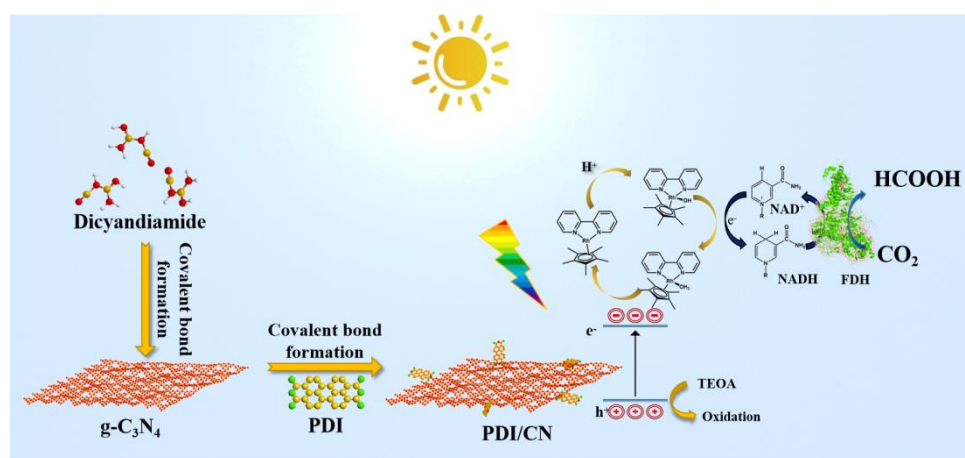


图 1 PDI/g-C₃N₄ 异质结的光酶催化级联体系示意图: NADH 的高效再生和高选择性 CO₂ 还原制 HCOOH

参考文献

- [1] J. Hu, D. Chen,* J. Lu,* et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**: 2073-2077.
- [2] C. Chen, J. Hu,* C. M. Li,* et al. *ACS Appl. Mater. Interface*, 2021, **13**: 20162-20173.
- [3] J. Hu,* C. M. Li,* et al. *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**: 19484-19492.
- [4] J. Hu,* C. M. Li,* et al. *Small* 2020, **16**: 2002988.
- [5] J. Hu, D. Chen,* J. Lu,* et al. *Appl. Catal. B: Environ.* 2018, **236**: 45-52.

基于聚合氮化碳材料的高级氧化催化剂的设计合成

李克艳*, 安素峰, 李向阳, 郭新闻*

大连理工大学化工学院, 大连, 116024

*Emails: keyanli@dlut.edu.cn; guoxw@dlut.edu.cn; Phones: 0411-84986484; 0411-84986133

聚合氮化碳 (PCN) 作为一种廉价的非金属光催化材料, 具有易于合成、物理化学性质稳定、可见光响应等优点, 广泛应用于光解水产氢、CO₂ 还原、有机污染物降解等领域, 并且 PCN 高的含氮量使其成为高分散金属催化剂的理想载体。传统热解法制备的 PCN 通常呈块状, 比表面积低、光吸收能力差、载流子分离效率低, 导致其较低的光催化活性。我们基于无模板热解法, 通过调变金属前驱体的种类和用量制备了一系列含有高密度金属位点的 Fe/PCN 催化剂, 铁物种以铁原子簇和单原子位点的形式分散在 PCN 载体上^[1]。通过在前驱体中添加适量硫源, 利用硫辅助热解法合成了具有蜂窝状结构的 Fe/PCN 催化剂, 应用在光芬顿反应中表现出优异的催化活性和稳定性^[2]。进一步对其高活性和高稳定性的原因进行了深入研究, 发现光生电子加速了 Fe³⁺/Fe²⁺ 循环, 使得 Fe³⁺/Fe²⁺ 比例在反应过程中保持动态的平衡^[3], 并据此设计了超低 Fe 含量的 FePc/PCN 异质结催化剂活化过硫酸盐高效降解抗生素^[4]。我们还设计制备了富含氨基缺陷的多孔结构 PCN 和高结晶性 PCN 超薄纳米片, 可用于高效光催化移除各种抗生素、染料及重金属离子^[5,6]。

参考文献

- [1] S. An, G. Zhang, T. Wang et al, *ACS Nano*, 2018, **12**: 9441-9450.
- [2] S. An, G. Zhang, J. Liu et al, *Chinese J. Catal.*, 2020, **41**: 1198-1207.
- [3] K. Li, Y. Liang, H. Yang et al, *Catal. Today*, 2021, **371**: 58-63.
- [4] M. Pei, K. Li, X. Li et al, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2023, **62**: 2698-2709.
- [5] X. Li, K. Li, J. Du et al, *Environ. Sci.: Nano*, 2022, **9**: 2388-2401.
- [6] X. Li, J. Wu, S. An et al, *ACS Applied Nano Materials*, 2023, accepted.

原生羧基化碳物种对氧缺陷纳米 TiO₂ 光催化降解性能的强化

刘聚明*, 庞少华, 卢云飞, 程琳, 马惠言, 阿山, 李佳宁

内蒙古工业大学, 内蒙古自治区呼和浩特市, 010051

*Email: liujuming@imut.edu.cn

纳米二氧化钛 (nano-TiO₂) 以其制备容易、低价、无毒、稳定性好等独特的性质, 在环境光催化领域广受关注。但是, nano-TiO₂ 较宽的带隙和较高的光生载流子复合率, 也极大地限制了 nano-TiO₂ 光催化技术的进一步发展。近几十年, 学者们在拓展 nano-TiO₂ 的光响应范围及降低其光生载流子复合率方面, 进行了大量研究。其中, 利用各种碳物种对 nano-TiO₂ 进行掺杂、修饰是一类重要的改性策略。

本研究工作主要利用原生羧基化碳物种对 nano-TiO₂ 进行掺杂、修饰, 提升其光催化降解性能。所谓“原生”羧基化碳物种, 是指在 nano-TiO₂ 的合成中原位生成的、与 TiO₂ 形成羧基配位结构的、对 nano-TiO₂ 具有掺杂、修饰作用的碳物种。其来源主要是 nano-TiO₂ 常规合成所需的有机钛源 (钛酸四丁酯) 中的碳组分, 以及水解抑制剂乙酸和溶剂乙醇等碳组分, 但不包括其他专门碳源引入的碳组分。通常, 这些碳物种在 nano-TiO₂ 制备的最后阶段是要被高温去除的, 本研究则采用低温制备方法部分保留了这些碳物种, 并利用这些碳物种对 nano-TiO₂ 进行掺杂和修饰。由于采用低温制备, nano-TiO₂ 的氧空位缺陷也随之增加。因此, 原生羧基化碳物种和氧空位缺陷, 特别是表面氧空位缺陷之间, 很可能产生复杂的相互作用, 进而深刻地影响光催化过程。

本研究对原生羧基化碳物种和表面氧空位缺陷之间的相互作用, 及其对 nano-TiO₂ 光催化降解性能的影响和其中的具体机理进行了系统的研究。结果表明, 羧基的强吸电子作用, 使 TiO₂ 的价带电子的结合能升高, 价带边缘正向移动, 这显著增强了光生空穴的氧化能力。同时, 氧空位缺陷和原生羧基化碳物种的掺杂可以在禁带中引入价带尾态, 有效缩减 TiO₂ 的禁带宽度。如果进行适当的热处理, 部分炭化的羧基化碳物种还可通过光敏化作用诱导 TiO₂ 产生可见光活性。羧基配位还可配合表面氧空位缺陷, 有效地促进光生载流子的分离。此外, 原生羧基化碳物种的掺杂和修饰还提升了 nano-TiO₂ 的比表面积, 降低了 nano-TiO₂ 的表面亲水性, 这有利于有机污染物的吸附, 以及光催化降解性能的提高。

参考文献

- [1] Liu J, Han L, An N, et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 202: 642-652.
- [2] An N, Ma Y, Liu J, et al., *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(12): 1890-1900.
- [3] Pang S, Lu Y, Cheng L, et al., *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(12): 3875-3889.
- [4] Li J, Zhang Q, Liu J, et al., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 577: 512-522.

BiVO₄ 薄膜的原位制备及其可见光光催化性能研究

李亚茹, 王致聃, 贾泽慧, 张小超, 王雅文, 樊彩梅*

太原理工大学化学化工学院, 山西太原, 030024

E-mail: fancm@163.com

单斜晶型钒酸铋 (BiVO₄) 薄膜不仅具有无毒、生产成本低、带隙窄 (~2.4 eV)、对可见光响应良好等优点, 而且解决了粉末催化剂易聚集、难以分离和回收等缺点, 故此种催化剂受到了研究者的青睐。然而目前研究中对 BiVO₄ 进行固定化大多以导电玻璃作为基底, 通过该法制得的催化剂薄膜由于物理附着而与基底结合不牢固容易脱落, 导致其活性和稳定性不佳, 在实际应用中受到一定限制。基于此, 本文经简单的水热法, 在适量 OH⁻ 辅助促进 VO₃⁻ 释放的作用下, 在金属 Bi 片基底上以化学键合的方式原位合成了 BiVO₄ 薄膜, 并测试了其在可见光下对盐酸四环素的降解效果。结果表明, 在可见光照射 240 min 下, 盐酸四环素的光降解效率达到 89.7%, 而且具有优异的稳定性。其量子产率 (6.3×10⁻⁵ molecules photon⁻¹) 和动力学反应速率 (7.80 μmol g⁻¹ h⁻¹) 均优于目前已报道的固定化 Bi 基体系。该工作可为其他 Bi 基催化剂的固定化制备提供一种新颖的解决方案。

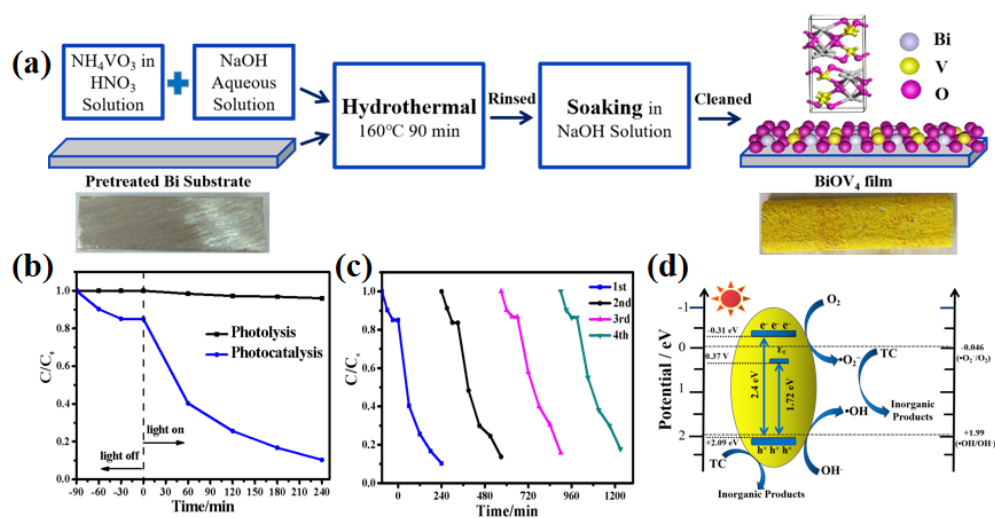


图 1. BiVO₄ 薄膜的(a)制备流程图, (b)可见光条件下降解盐酸四环素(TC)活性图, (c)循环实验图和(d)光催化降解盐酸四环素机理图

参考文献

- [1] X. C. Zhang, X. X. Liu, C. M. Fan et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 132-133: 332-341
- [2] Y. Y. Hu, R. Li, C. M. Fan et al. *Materials Letters*, 2015, 161: 41-44
- [3] Y. R. Li, X. C. Zhang, J. X. Liu et al. *Catalysis Communications*, 2020, 144: 106071
- [4] X. C. Zhang, T. T. Xue, C. M. Zhang et al. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4: 15-19

抗生素光催化降解改性策略及从 TiO₂ 到钙钛矿基光催化剂研究

陈智*, 杨秀茹, 钱笑笑, 陈金超, 刘纯希, 王韦韦, 陈翔宇, 赵婉, 高婧扬
中国计量大学, 杭州, 310018

*Email: zchen@cjlu.edu.cn; Phone: 0571-86835678

近年来, 水中抗生素污染问题日益凸出, 对生态环境的影响日趋严重, 受到人们的广泛关注。因此, 如何实现水中抗生素污染物的高效治理对于环境保护和可持续发展具有重要的经济价值和社会意义。半导体光催化剂技术以太阳光为驱动, 可以有效实现水中抗生素污染物的高效治理, 而高效光催化剂的开发是半导体光催化技术的核心。本文根据近年来水中抗生素污染物光催化治理所取得进展, 提出了光催化降解抗生素污染物的改性策略, 介绍了 TiO₂ 等光催化剂在抗生素污染物去除中的应用。此外, 近年来全无机金属卤化铅钙钛矿 -CsPbBr₃ 由于其独特的光电性质, 受到人们的广泛关注。本文亦介绍了金属卤化铅钙钛矿 CsPbBr₃ 在抗生素治理中的应用。首先以反溶剂法成功合成了全无机 CsPbBr₃ 钙钛矿粒子, 并成功应用于乙醇中抗生素污染物的选择性去除, 所得样品还表现出了良好的循环稳定性。进一步, 进行了 Sn 掺杂的 CsPbBr₃ 钙钛矿粒子的合成, 对乙醇中的抗生素污染物具有良好的选择性去除特性。最后, 为了解决 CsPbBr₃ 水中不稳定而导致催化剂失活的问题, 构建了 CsPbBr₃@SiO₂ 核壳结构复合材料, 可以实现水中抗生素污染物的高效去除, 并表现出良好的循环稳定性和放置稳定性。最后对上述三种光催化剂材料的光催化降解过程的活性物质进行了深入研究, 并提出了光催化降解作用机理。本研究首次揭示了光催化技术尤其是全无机 CsPbBr₃ 钙钛矿催化剂材料在环境污染治理领域的独特作用, 必将有助于新型高效环境污染治理光催化剂的开发和应用。

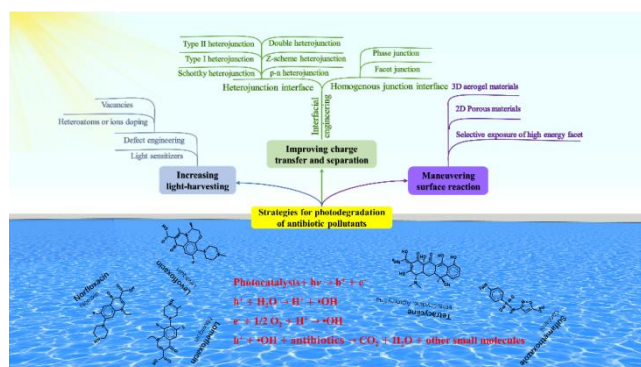


图 1、光催化降解抗生素改性策略

参考文献

- [1] Yang X, Chen Z, Zhao W, et al., Chemical Engineering Journal, 2020, **405**: 126806.
- [2] Qian X, Chen Z, Yang X, et al., Journal of Cleaner Production, 2020, **249**: 119335.
- [3] Yang X, Chen Z, Zhou D, et al., Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, **201**: 110065.
- [4] Zhao W, Chen Z, Yang X, et al., Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, **132**: 110040.

卤氧化铋激子效应调控及其光催化性能增强

石彦彪, 张礼知*

上海交通大学, 环境科学与工程学院, 上海, 200240

*Email: shiyanbiao@126.com; Phone: 86-27-67867535

调控载流子行为是增强半导体材料光催化活性的极为关键手段, 其不仅影响了可用载流子的浓度, 还会影响自由电子/空穴氧化还原能力, 进一步决定了表面催化反应的热/动力学过程以及反应路径。目前对载流子的认识以及调控策略均建立在电子-空穴相互作用较弱这一重要前提之上。在体相结构限域能力较弱的材料中, 电子-空穴对能够轻易克服库仑作用力, 成功分离并迁移至表面。对于限域能力较强的材料, 光激发产生的电子和空穴会在库仑力作用下会形成空间上分离、能量上相互纠缠的电中性粒子, 即激子。对于绝大部分光催化反应, 其催化过程均由载流子所主导。因此, 该过程中束缚态激子产生会抑制光子向自由电子和空穴转化, 从而大大影响光催化反应效率。基于此, 我们以典型 V-VI-VII 族二维层状金属氯化物 BiOX (X = Cl、Br 和 I) 为研究对象, 通过氧化硼熔盐法成功制备了均相 B 掺杂 BiOCl 纳米片^[1]、类合成气合成反应驱动的气相剥离法制备富范德华带隙 BiOCl 原子层^[2]、草酸铵辅助气相剥离策略制备均相 N 掺杂 BiOCl 原子层^[3]、和含氧酸修饰 BiOBr 纳米片等系列光催化剂^[4-5], 实现了卤氧化铋基光催化剂激子效应调控和 CO₂ 还原性能增强^[6]。

关键词: 卤氧化铋; 激子效应; 载流子; CO₂还原

参考文献

- [1] Shi, Y. B.; and Zhang, L. Z. *, et al. *Adv. Mater.* **2021**, 2100143.
- [2] Shi, Y. B.; and Zhang, L. Z. *, et al. *Nat. Commun.* **2021**, 12, 5923.
- [3] Shi, Y. B.; and Zhang, L. Z. *, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, e202302286.
- [4] Shi, Y. B.; and Zhang, L. Z. *, et al. *Environ. Sci. Technol.* **2021**, 56, 14478-14486.
- [5] Shi, Y. B.; and Zhang, L. Z. *, et al. *J. Phys. Chem. C* **2022**, 126, 21847-21856.
- [6] Shi, Y. B.; and Zhang, L. Z. *, et al. *ACS EST Engg.* **2022**, 2, 957-974.

分子工程构建 D-A 型茈基共轭聚合物光催化海水提铀性能研究

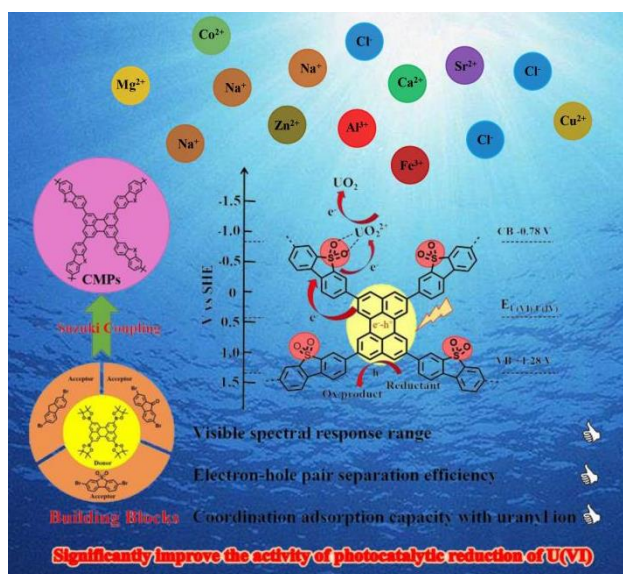
余峰涛*

中国江西南昌广兰大道, 东华理工大学化学生物与材料科学学院, 330013

*Email: fty853815622@ecut.edu.cn; Phone: 15021597982

共轭聚合物被认为是一类很有潜能的光催化剂应用于可见光催化产氢。但是, 大多数的聚合物表现出不理想的光催化活性, 主要归因于自身难分离的 Frenkel 激子和差的可见光捕获能力^[1-3]。在此, 我们提出了一种分子工程策略, 以提高供体-受体共轭微孔聚合物 (CMPs) 在可见光下还原 U(VI) 的光催化性能。使用茈作为供体, 并从 9H-茈, 9H-茈-9-一到二苯并[b, d]噻吩 5,5-二氧化物的定制受体, 获得了命名为 ECUT-C, ECUT-CO 和 ECUT-SO 的三种新的 CMPs。值得注意的是, 实验和 DFT 计算都证明了光催化活性对受体的高度依赖性。因此, 具有最强受体的 ECUT-SO 使铀(VI)还原具有超高的光催化性能, 在 60 min 内实现了 97.8% 的去除效率, 超过了大多数报道的用于这种用途的光催化材料。优异的光催化能力主要是由于 ECUT-SO 为 UO_2^{2+} 提供了优化的可见光响应、优良的光激子分离和更强的配位位点。重要的是, 通过这种光催化技术, 实现了在海水中 1780 mg/g 的超高铀提取能力, 提取效率接近 100%, 表明其在从海水中提取铀中的优越应用。

关键字: 茈; 苯并噻吩酮; D-A 共轭聚合物; 光催化; 海水提铀



参考文献

- [1] F. T. Yu, Z. Q. Zhu, S. P. Wang, Y. K. Peng, Z. Z. Xu, Y. Tao, J. B. Xiong, Q. W. Fan, F. Luo, Chem. Eng. J. 2021, 412, 127558.
- [2] F. T. Yu, F. R. Song, R. Z. Wang, M. Xu, F. Luo, Polym. Chem., 2021, 12, 867.

- [3] F. T. Yu, Z. W. Yu, Z. Z. Xu, J. B. Xiong, Q. W. Fan, X. F. Feng, Y. Tao, J. L. Hua, F. Luo, *Mol. Syst. Des. Eng.*, 2020, 5, 882.

个人简介

余峰涛, 男, 博士, 副教授。2019 年 6 月获华东理工大学应用化学专业博士学位, 博士期间主要从事有机半导体光催化研究。同年 7 月在东华理工大学从事教学科研工作。研究方向为: 设计合成可见光响应的有机半导体光催化剂应用于水分解; 光催化有机合成; 光催化去除放射性污染物和光催化海水提取铀。现已在 *Adv. Funct. Mater.*, *Appl. Catal. B, Chem. Eng. J.*, *Polym. Chem.*, *Dyes. Pigm.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, *J. Mater. Chem. B*, *J. Mater. Chem. A.*, *J. Energ. Chem.*, *ChemElectroChem.*, *Asian J. Org. Chem.*, *Mol. Syst. Des. Eng.* 等 SCI 收录期刊上发表论文 10 余篇。

代表性论文:

- (1) Fengtao Yu*; Fangru Song; Runze Wang; Mei Xu; Feng Luo*; [Sulfonated perylene-based conjugated microporous polymer as a high-performance adsorbent for photo-enhanced uranium extraction from seawater](#), *Polymer Chemistry*, **2021**, (12): 867-875. (期刊论文)
- (2) Fengtao Yu; Zhiqiang Zhu; Shiping Wang; Yukai Peng; Zhenzhen Xu; Yuan Tao; Jianbo Xiong; Qiangwen Fan; Feng Luo*; [Tunable perylene-based donor-acceptor conjugated microporous polymer to significantly enhance photocatalytic uranium extraction from seawater](#), *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 412, 127558. (期刊论文)
- (3) Yu, Fengtao[#]; Yu, Zhiwu[#]; Xu, Zhenzhen; Xiong, Jianbo; Fan, Qiangwen; Feng, Xuefeng; Tao, Yuan; Hua, Jianli; Luo, Feng*; [Heteroatom engineering of polymeric carbon nitride heterojunctions for boosting photocatalytic reduction of hexavalent uranium](#), *Molecular Systems Design & Engineering*, **2020**, 5(4): 882-889. (期刊论文)
- (4) Yu Fengtao[#]; Wang Zhiqiang[#]; Zhang Shicong; Ye Haonan; Kong Kangyi; Gong Xueqing*; Hua Jianli*; Tian He; [Molecular Engineering of Donor-Acceptor Conjugated Polymer/g-C₃N₄ Heterostructures for Significantly Enhanced Hydrogen Evolution Under Visible-Light Irradiation](#), *Advanced Functional Materials*, **2018**, 28(47): 1804512-1804524. (期刊论文)
- (5) Yu Fengtao[#]; Wang Zhiqiang[#]; Zhang Shicong; Yun Kang; Ye Haonan; Gong Xueqing*; Hua Jianli*; Tian He; [N-Annulated perylene-based organic dyes sensitized graphitic carbon nitride to form an amide bond for efficient photocatalytic hydrogen production under visible-light irradiation](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **2018**, 237: 32-42. (期刊论文)

新型 NH₂-MIL-101(Fe)/ZnIn₂S₄ 异质结光催化剂构建及可见光高效

去除污染物

王辉虎*, 涂浩

湖北工业大学材料与化学工程学院, 武汉, 430068

*Email: wanghuihu@hbut.edu.cn; Phone: +86-027-59750460

目前, 环境污染已成为世界范围内最突出的问题之一。水生环境中的有毒污染物(如重金属、有机污染物)对生态系统具有潜在的破坏作用, 威胁着人类的健康和安全。然而由于光生载流子的快速复合, 导致传统光催化剂的性能受到严重的限制^[1]。因此, 急需开发出一种能够高效去除污染物的新型光催化剂。本研究采用简易的油浴法, 在 ZnIn₂S₄ 微米球的表面原位生长出具有规则八面体形貌的 NH₂-MIL-101(Fe), 制备了一系列新型 NH₂-MIL-101(Fe)/ZnIn₂S₄ 异质结光催化剂。实验结果表明, 10% NH₂-MIL-101(Fe)/ZnIn₂S₄ 光催化剂在可见光辐照下表现出最佳的光催化 Cr(VI)还原性能, 其光催化活性相较于纯组分的 ZnIn₂S₄ 和 NH₂-MIL-101(Fe)得到了很明显的提升。在 60 分钟内可以将 94% 的 Cr(VI)转化为 Cr(III), 分别是纯组分 ZnIn₂S₄ 和 NH₂-MIL-101(Fe)的 1.71 和 9.4 倍(图 1-a)。此外, 其表观速率常数分别是纯组分 ZnIn₂S₄ 和 NH₂-MIL-101(Fe)的 3.26 和 24.6 倍(图 1-b)。优异的光催化性能得益于 NH₂-MIL-101(Fe)的引入, 大大扩大了复合材料的比表面积, 提供了充分的反应活性位点, 促进了污染物的吸附和物质运输。ZnIn₂S₄ 和 NH₂-MIL-101(Fe)之间异质结的建立, 进一步促进了光生电子/空穴的分离和运输, 进而提高了光催化性能。

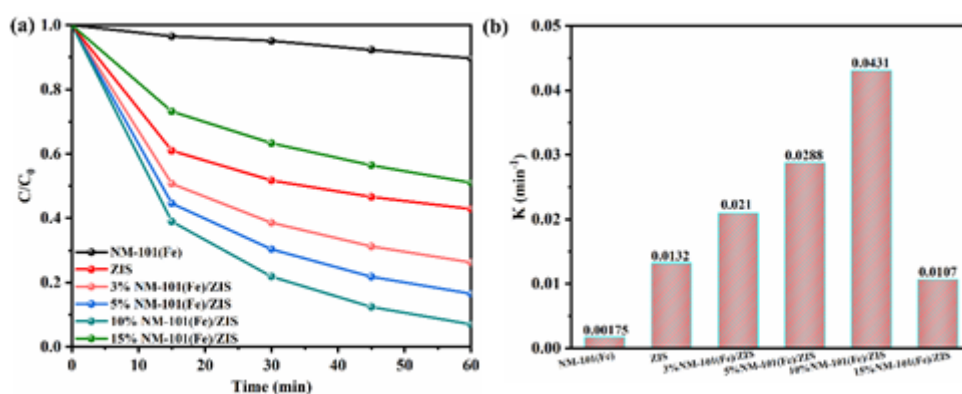


图 1. 不同样品的 Cr(VI)还原性能 (a) 和表观速率常数 (b).

参考文献

- [1] Zhuge Z, Liu X, Chen T, et al. Highly efficient photocatalytic degradation of different hazardous contaminants by CaIn₂S₄-Ti₃C₂T_x Schottky heterojunction: An experimental and mechanism study[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 421: 127838.

铁单原子/富碳氮化碳光芬顿催化剂高效去除水中有机污染物

杨雨昕, 秦朗, 郭伊苻*

东北师范大学, 长春, 130117

*Email: guoyh@nenu.edu.cn; Phone: 13624491099

从节能减排和提质增效的角度出发, 开发以太阳光驱动的异相光芬顿高级氧化技术在高效去除工业废水中有机污染物领域具有重要学术研究价值和潜在应用前景^[1]。石墨相氮化碳 ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) 具有独特的 π 共轭电子结构和良好光吸收性质, 重要的是, 其特有的“六倍腔”结构使得 Fe 原子能够通过 Fe-N 配位作用与之牢固键合。因此, 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中引入 Fe 原子构筑具有可见光响应的异相光芬顿催化剂用于降解水中有机污染物备受关注^[2]。然而, 精准调控催化剂的电子结构和能带结构, 进而显著促进催化剂内部光生载流子的快速分离和定向迁移, 提高 Fe(III)/Fe(II) 氧化还原循环速率和 H_2O_2 活化效率, 仍然是构建基于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的高效异相光芬顿催化剂的重要挑战。

本论文采用缺陷工程结合超分子自组装策略, 选取葡萄糖同时为碳掺杂剂和 Fe 的螯合剂, 原位合成了铁单原子/富碳 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Fe/C-CN) 光芬顿催化剂 (图 1a), 实现了在原子水平上调控 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的电子结构和能带结构。结合高级表征与 DFT 理论计算发现 Fe/C-CN 具有 Fe-N₄ 层间配位构型 (图 1b)。这种配位方式有效的促进了光生载流子定向迁移到 Fe 活性位点, 显著提高 Fe(III)/Fe(II) 氧化还原循环速率和 H_2O_2 活化效率。因此, 在去除水中对羟基苯甲酸甲酯 (MPB) 和对硝基苯酚 (PNP) 的实验中, Fe/C-CN 展现出优异的光芬顿降解和矿化的性能 (图 1c)。本工作为构筑高效可循环的基于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的异相光芬顿体系提供新思路, 并为去除废水中有机污染物提供新材料及相应的基础研究数据。

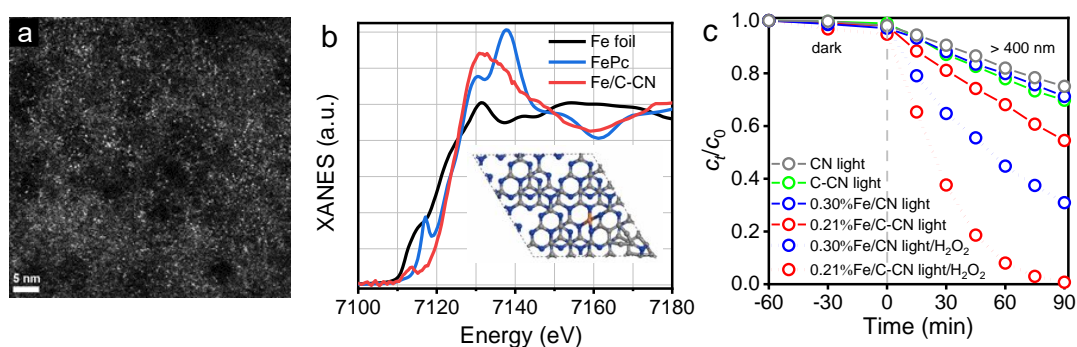


图 1 Fe/C-CN 的球差电镜图 (a) 和 X 射线精细结构谱图 (b), $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基催化剂光催化和光芬顿降解水中 PNP 的活性 (c)

参考文献

- [1] X. Wang, X. Zhang, Y. Zhang et al., *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8** 15513-15546.
- [2] J. Lin, W. Tian, Z. Guan et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2022, **32** 2201743.

分子工程策略合成环戊二烯单元嵌入的富孔 g-C₃N₄ 纳米片及其高效

光催化氧化性能研究

孟佳琪, 郭伊苻*

东北师范大学, 长春, 130117

* Email: guoyh@nenu.edu.cn

石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 是新一代具有可见光响应的光催化剂, 在降解典型有机污染物中发挥了重要作用^[1]。受限于光生电荷再复合几率高、可见光区响应范围窄和氧化驱动力弱等问题, g-C₃N₄ 的光催化氧化活性亟待进一步提高。本研究通过将富含 π -电子有机小分子 2-氨基噻吩-3-甲腈 (ATCN) 和富 C/N 前驱体双氰胺进行超分子自组装水热处理并结合热缩聚技术成功制备了环戊二烯单元嵌入的富孔 g-C₃N₄ 纳米片 (C_{CPD}-g-C₃N₄), 实现了 g-C₃N₄ 缺陷类型、位置和浓度的精确调控, 显著提升了 g-C₃N₄ 光催化降解水中新污染物如对乙酰氨基酚 (APAP) 和对羟基苯甲酸甲酯 (MPB) 的活性。此外, C_{CPD}-g-C₃N₄ 在较宽 pH 范围以及高浓度溶解性有机质共存的情况下, 仍具有较为优异的光催化降解活性; 并且, 在高含盐量的实际抗生素生产废水中, C_{CPD}-g-C₃N₄ 仍可高效降解混合有机污染物。研究表明, C_{CPD}-g-C₃N₄ 优异的光催化氧化性能来源于缺陷导致的增强的可见光吸收能力和 HOMO 和 LUMO 能级上局部电荷分布不均; 此外, 催化剂独特的富孔纳米片结构为污染物降解提供了充足的活性位点, 提高了催化剂的光能利用率, 并缩短反应物的传质和扩散距离。在 C_{CPD}-g-C₃N₄ 光催化体系中检测到空穴、超氧阴离子自由基和单线态氧, 三者共同参与 APAP 和 MPB 的降解和矿化过程。通过对光催化降解中间产物的分析, 提出了 C_{CPD}-g-C₃N₄ 光催化降解 MPB 的路径, 并对中间产物的生态风险毒性进行了评估和测定。

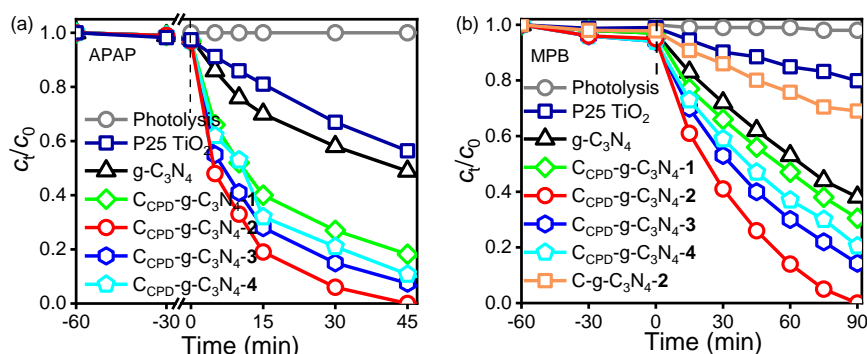


图 1. C_{CPD}-g-C₃N₄ 可见光光催化降解 APAP (a) 和 MPB (b) 活性评价

参考文献

- [1] Y. Li, Z. He, L. Liu et al., *Nano Energy*, 2023, **105**: 108032.
- [2] Y.H. Li, M.L. Gu, X.M. Zhang, et al., *Mater. Today*, 2020, **41**:270–303.

g-C₃N₄ 光催化耦合高铁酸盐氧化降解抗生素

潘宝*

陕西科技大学, 化学与化工学院, 西安, 710021

*Email: panbao@sust.edu.cn; Phone: 18182682081

抗生素作为一种预防和治疗细菌感染药物被广泛应用于人类、动物健康及畜牧、水产养殖业。抗生素的过量使用以及随意排放, 对水环境造成了严重的污染[1, 2]。研发经济高效、绿色环保的抗生素深度处理技术具有重要意义。针对目前单一水处理技术存在的种种弊端, 采用多种水处理技术耦合对低浓度难降解的有机污染物进行处理是当前研究的重要方向。本研究将多相光催化技术和高铁酸盐氧化技术相结合, 利用光生电子活化高铁酸盐 ($\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$) 产生高氧化能力的 $\text{Fe}(\text{V})/\text{Fe}(\text{IV})$ 中间价态活性物种, 实现光生空穴、含氧自由基及 $\text{Fe}(\text{V})/\text{Fe}(\text{IV})$ 多途径协同氧化降解废水中抗生素。

在石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 光催化降解抗生素卡马西平 (CBZ) 的反应体系中, 加入少量的高铁酸钾, 在可见光照射下, 能显著提高 CBZ 的降解效率, 5 min CBZ 的去除率能达到 99%, 相较于单独高铁酸盐氧化和 g-C₃N₄ 光催化氧化体系, 效率分别提高了 3.8 和 3.5 倍[3]。进一步通过氧化甲基苯亚砷 (PMSO) 及产物甲基苯砷 (PMSO₂) 的定量分析, 发现光催化过程有利于高活性中间活性物种 $\text{Fe}(\text{V})/\text{Fe}(\text{IV})$ 的产生 (如图 1)。此外, 该光催化-高铁酸盐耦合氧化体系对其他不同类型抗生素 (如磺胺甲恶唑 (SMX)、甲氧苄氨嘧啶 (TMP)、氟甲喹 (FLU) 等) 的降解均能表现出明显的促进作用。

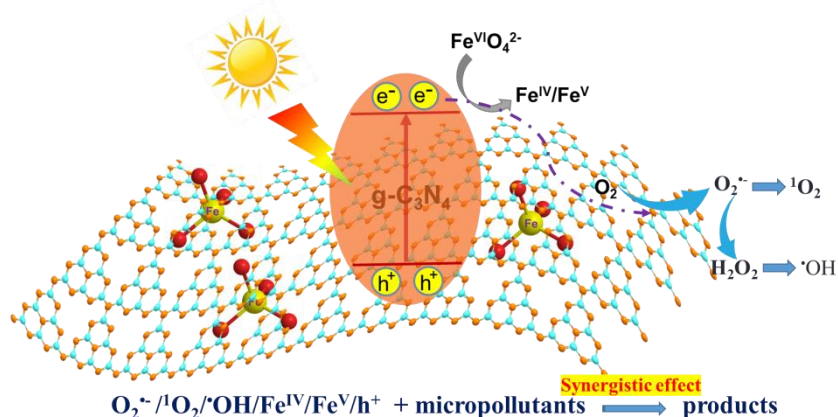


图 1. g-C₃N₄ 光催化耦合高铁酸盐降解抗生素机理图

参考文献

- [1] C. Liu, L. Tan, L. Zhang, W. Tian, L. Ma, Front. Environ. Sci. 2021, 9: 692298.
- [2] H. Xie, J. Du, J. Chen, Antibiotics 2020, 9: 88.
- [3] B. Pan, M. Feng, J. Qin, A.A. Dar, C. Wang, X. Ma, V.K. Sharma, Chem. Eng. J. 2022, 428: 132610.

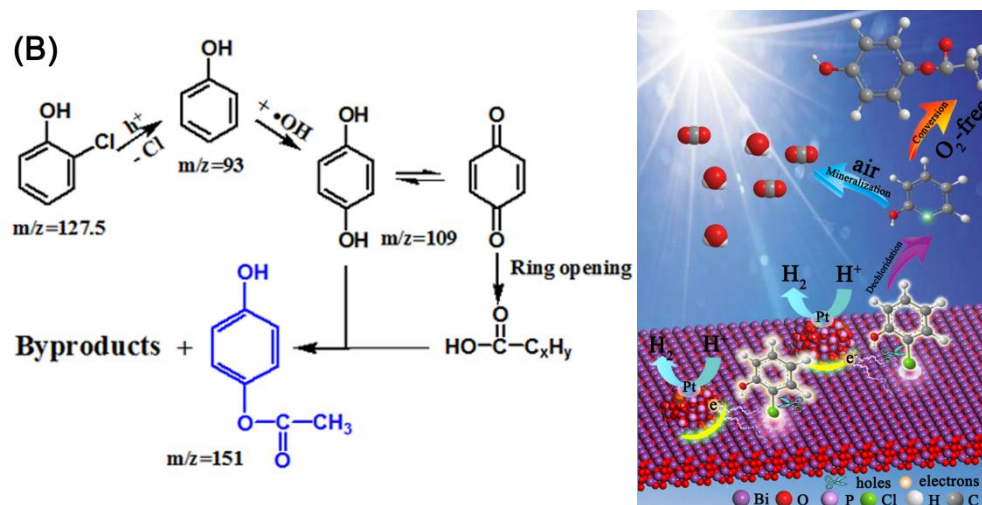
光催化选择性脱氯降解氯酚

曲阳*, 井立强

黑龙江大学功能无机材料化学教育部重点实验室, 化学化工与材料学院, 哈尔滨, 150080

*Email: quyang@hlju.edu.cn

制药和化工生产过程产生的氯酚类污染物带来严重的水体“三致”污染等环境问题。氯酚具有高稳定性和高毒性, 其根源是结构中的氯原子。因此, 选择性脱氯是高效降解氯酚的关键。太阳能光催化技术具有清洁、无二次污染等优势, 有望实现氯酚的高效脱毒降解。然而, 普遍的超氧自由基和羟基自由基机制无法实现氯的选择性脱除, 极易带来更为严重的次生污染。最近, 本课题组研究发现, 含铋纳米氧化物如氧化铋、钒酸铋等可以选择性吸附氯酚中的氯, 进而诱导了光生空穴直接氧化脱氯, 成功实现了氯酚的选择性脱氯降解。同时, 在无氧条件下, 基于光生空穴选择性脱氯, 还设计了脱氯降解+光催化产氢的双功能体系, 实现了环境污染物的资源化转化和协同产能。基于此, 还针对含铋纳米氧化物光生电子利用率不足的关键科学问题, 提出了基于适当水平能级平台修饰策略, 有效提高了光生电荷分离, 提高了光催化活性。该体系为发展高效的环境高风险污染物降解和转化提高了一条新思路。



光催化降解邻氯苯酚过程机制和“脱氯降解协同产氢”双功能光催化示意图

参考文献

- [11] N. Sun, Y. Qu*, L.Q. Jing*, H.G. Fu* et al, *Applied Catalysis B*, 2020, **263**, 118313
- [12] J.L. Yang, Y. Qu, M.Z. Xie*, W.H. Han*, L.Q. Jing* et al., *ACS Applied Materials Interfaces*, 2020, **12**, 28264–28272.
- [13] N. Sun, Y. Qu*, L.Q. Jing* et al, *Environmental Science: Nano*, 2017, **4**, 1147–1154.
- [14] Z.Q. Zhang, Y. Qu*, L.Q. Jing* et al, *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7**, 10879–10897.
- [15] H. Wang, Y. Qu*, L.Q. Jing* et al, *SCIENCE CHINA Materials*, 2019, **62(5)**, 653–661.

光催化对贵金属清洁提取的机理研究

卞振锋*, 李和兴

上海师范大学, 上海, 200234

*Email: bianzhenfeng@shnu.edu.cn

废弃的贵金属催化剂及电气和电子设备 (WEEE) 的含贵金属量丰富, 比矿石高 50 倍以上, 因此通过回收贵金属能变废为宝。由于贵金属超强的化学惰性使其溶解提取非常困难。工业上最广泛使用的溶解方法中通常使用强腐蚀性和有毒的试剂, 例如王水、汞或氰化物等。这些试剂使用后, 如果不及时处理, 会给环境带来很严重的影响。所以如何开发绿色环保的贵金属溶解方法是贵金属清洁提取的关键。

在光照下, 光催化剂表面可以产生一系列高活性的自由基, 这些自由基可以广泛的应用于环境污染净化。光催化技术具有直接利用太阳能、操作简单、常温常压、无二次污染等特点。例如二氧化钛光激发产生的光生空穴的电极电势大约为 2.9 V (NHE) 左右, 原理上讲, 它足以将贵金属氧化成贵金属离子 ($\text{Rh} (0.75 \text{ V}) < \text{Ir} (0.9 \text{ V}) < \text{Pt} (1.1 \text{ V}) < \text{Au} (1.3 \text{ V})$ (NHE))。选择高稳定、廉价、无毒的 TiO_2 光催化剂, 以废贵金属催化剂为研究对象, 通过调控气氛、反应温度和光照条件, 对贵金属的光催化氧化溶解进行定性和定量的研究。

参考文献

- [1] Chen, Y. et al. Selective recovery of precious metals through photocatalysis. *Nat. Sustain.* <https://doi.org/10.1038/s41893-021-00697-4> (2021).
- [2] Fan, Z. & Zhang, H. Crystal phase-controlled synthesis, properties and applications of noble metal nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* 45, 63–82 (2016).
- [3] Li, B. et al. Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review. *Int. J. Miner. Process.* 145, 108–113 (2015).

元素碳在黑碳非均相光化学中作用的研究

陈建华, 李萌, 陈春城*

中国科学院化学研究所, 北京市, 100190

中国科学院大学, 北京市, 100049

*Email: ccchen@iccas.ac.cn; Phone: 13021170240

黑碳是由化石燃料和生物燃料的不完全燃烧产生的, 是大气气溶胶的重要组成部分。黑碳在大气中的光化学老化会影响大气的光辐射平衡和云凝结成核能力, 因此研究黑碳的光化学老化受到广泛关注。

黑碳主要由元素碳(碳骨架)和有机碳(有机物)组成。以前的研究认为, 黑碳的光化学老化机制主要是黑碳中的有机碳部分吸收太阳光而导致有机碳的光化学氧化, 但是对太阳光具有强烈吸收作用的元素碳部分被认为是光化学惰性的^[1]。本文发现元素碳其实在黑碳的光化学老化中起着非常重要的作用^[2]。该工作利用黑碳中元素碳和有机碳对红光和蓝光的不同吸光特性, 分别研究了 440 nm 和 648 nm 两种波长的光照射下黑碳与 O₂ 的光化学反应。原位红外光谱结果显示黑碳不但在蓝光照射下发生光化学反应, 而且在红光下也有光化学活性。由于有机碳在红光区并没有吸收, 红光活性不可能源自以前所认为的有机碳吸光。进一步研究表明, 虽然分离的有机碳在蓝光下可以发生与黑碳相似的光反应, 但是单独的有机碳与元素碳在红光照射下均不发生反应, 然而将有机碳再重新负载到元素碳上时, 光化学反应活性得到恢复, 这从实验上直接证明了元素碳可以吸光而引发有机碳的光化学反应, 表明元素碳在黑碳的光化学老化中起着重要的作用。结合开路光电压和短路光电流的研究, 发现有机碳自身的光化学反应主要通过能量转移途径(单线态氧机制), 而元素碳参与下有机碳的光化学反应主要通过电子转移途径(光催化机制)(图 1)。

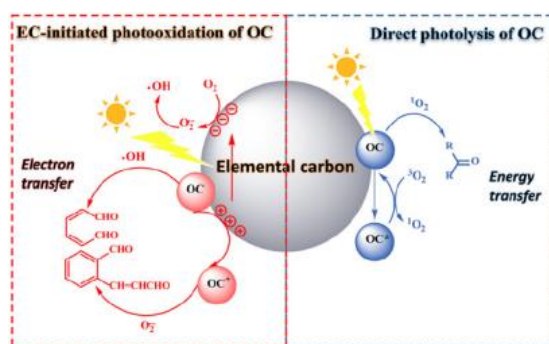


图1 元素碳参与下有机碳光化学反应的机理与有机碳自身光解反应的机理

参考文献

- [1] M. Li, F. X. Bao, Y. Zhang et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2018, **115(30)**:7717-7722.
- [2] C. Han, Y. C. Liu, J. Z. Ma et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2012, **109(52)**:21250-21255.

一种高效稳定三维{001}TiO₂/Ti 光电极的构筑及其光电催化降解邻

苯二甲酸二甲酯的机制研究

张亚男*, 牛琼燕, 谷晓彤, 胡艺琼, 赵国华*

同济大学化学科学与工程学院, 上海, 200000

*Emails: yananzhang@tongji.edu.cn; g.zhao@tongji.edu.cn

邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) 是一种典型的内分泌干扰物, 因其严重的致癌作用已被列入世界各国的“优先控制污染物清单”。近年来, 光电催化氧化 (PEC) 技术凭借其优越的反应效率在污水处理中得到了充分的利用, 但光电极存在使用寿命短, 降解机理模糊的问题。因此, 我们通过在钛网上原位生长具有近 100%{001}晶面的 TiO₂ 微球, 提出了一种高效且经济的三维{001}TiO₂/Ti 光电极。当偏压为 0.6 V 时, 在仅 60 min 能得到 DMP 的 100%去除, 其能耗最低为 $3.444 \times 10^3 \text{ kWh mol}^{-1}$, TOC 去除率达到 89.4%。三维{001}TiO₂/Ti 光电极具有良好的稳定性和可重复使用性, 即使经过 8 次降解, 去除率仍然达到 97.7%。

三维 {001}TiO₂/Ti 光电极优异的光电降解效率可归结为三个原因。首先, 3D {001}TiO₂/Ti 高暴露的{001}面具有较高的表面能, 为 PEC 过程提供了大量的活性位点。其次, {001}TiO₂ 原位生长在 Ti 网基底上, 促进了光生载流子的有效分离, 并使基底和光电催化材料良好的结合。最后, 具有三维网络结构的 Ti 网基底易于裁剪和折叠, 有利于后续的实际应用。另外, 我们研究了偏压、pH 和共存离子等多种影响因素对 DMP 降解的影响, 以及活性物质($\bullet\text{OH}$ 、 $\bullet\text{O}_2^-$ 和 h^+)在 PEC 过程中的作用, 并提出了一种独特的矿化机制, 涉及到 11 种可能的中间体, 其中 4 种是新发现的醚类化合物。

参考文献

- [1] Y. Wang, Y. Liu, T. Liu et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2014, **156-157**: 1-7.
- [2] H.G. Yang, G. Liu, S.Z. Qiao et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131(36)**: 4078-4083.
- [3] G. Li, X. Nie, J. Chen et al., *Water Res.*, 2016, **101**: 597-605.
- [4] S. Han, Q. Niu, N. Qin et al., *Chem. Commun.*, 2020, **56(9)**: 1337-1340.

联吡啶基共价有机框架化合物光催化合成 H_2O_2

叶立群*, 寇明璞, 王永叶

三峡大学, 宜昌, 443000

*Email: lqye@ctgu.edu.cn; Phone: 18672104697

过氧化氢 (H_2O_2) 作为一种重要的绿色氧化剂, 广泛应用于化学合成、漂白和消毒等领域^[1,2]。 H_2O_2 作为燃料电池中的理想能量载体也备受关注, 以液态取代传统的 H_2 ^[3]。人工光合作用是一种从水和空气中小规模生产过氧化氢 (H_2O_2) 的有前途的策略, 然而, 2e^- 水氧化反应 (WOR) 的低活性和选择性极大地限制了 H_2O_2 的光催化效率。在这里, 我们展示了一种基于联吡啶的 COF-TfpBpy 光催化剂, 该催化剂在可见光照射下, 可以将普通的水和空气混合物中转化为我们所需要的 H_2O_2 。照射 8 小时 (一天的平均光照时间) 后, COF-TfpBpy 系统中的 H_2O_2 浓度达到 5.4 mM, 根据数据计算得知太阳能-化学的转化效率为 0.056%。光催化产生的 H_2O_2 溶液, 还可以实际应用于大肠杆菌的灭活和 RhB 的降解。源于原位傅里叶变换红外光谱和密度函数理论计算, 优异的光催化活性归因于联吡啶单体促进了限速步骤 (2e^- -WOR)。并且通过水氧化原位生成的 H^+ 被 2e^- 氧还原反应 (ORR) 迅速消耗。

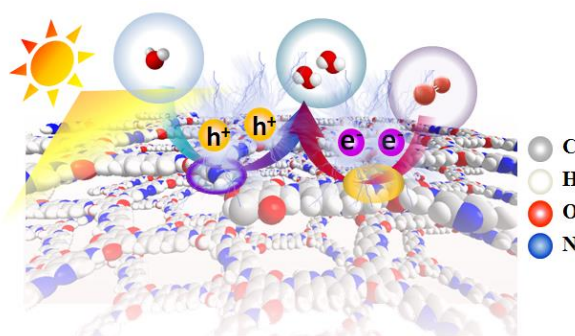


图 1. 联吡啶基共价有机框架化合物光催化合成 H_2O_2 机理图

关键词: 共价有机骨架, 联吡啶, 过氧化氢, 光催化, 环境

参考文献

- [1] J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva and J. L. Fierro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 6962-6984.
- [2] Y. Kofuji, S. Ohkita, Y. Shiraishi, H. Sakamoto, S. Tanaka, S. Ichikawa and T. Hirai, *ACS Catal.*, 2016, 6, 7021-7029.
- [3] Y. Shiraishi, S. Kanazawa, Y. Kofuji, H. Sakamoto, S. Ichikawa, S. Tanaka and T. Hirai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, 1345413459.

非金属 PI-g-C₃N₄ 膜的制备及可见光氧化有机污染物研究

王雁, 李蒋, 王慧, 赵旭*

中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085

*Email: zhaoxu@rcees.ac.cn; Phone: 13693262989

太阳光因其节能、资源丰富、环境友好等特点成为水质净化领域的研究热点之一^[1]。石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 可以有效利用太阳光, 光催化去除水中有机污染物, 且不含金属元素, 被认为是最具潜力的半导体光催化剂^[2]。提高g-C₃N₄的光生电子-空穴分离效率、导电性和催化活性是目前的研究热点^[3]。苯酰亚胺 (PTCDI, 简称PI) 是一种具有离域 π - π 电子结构的n-型有机半导体光催化剂, 在可见光范围内具有宽而强的吸收, 具有良好的电子转移能力、热稳定性和光稳定性^[4]。PI修饰可以显著增强半导体材料的电子转移能力, 增强光生电子-空穴的分离效率^[5]。

本研究采用高温液相生长法, 以静电纺丝SiO₂纤维膜为基底, 利用氮化碳前驱体中的-NH₂与苯酸二酐 (PTCDA) 中的O=C-O-C=O 在N₂气氛保护下进行酰胺化反应, 原位制备了苯酰亚胺 (PTCDI, 简称PI) 修饰的聚合物氮化碳纤维膜 (PI-g-C₃N₄纤维膜)。纤维膜具有良好的可见光响应性能。PI在g-C₃N₄中分布均匀, 强化了纤维膜光生电荷-空穴的分离效率; 纤维膜的形态易于PI-g-C₃N₄在水处理应用过程的操作和分离。在可见光下, PI-g-C₃N₄可以有效活化过硫酸盐氧化水中有机污染物, 双酚A污染物在30 min内完全去除。ESR和自由基猝灭实验证实, 该反应中的主要活性物种是¹O₂, O₂⁻, h⁺。该工作提出了制备PI-g-C₃N₄纤维膜催化剂的有效方法, 为非金属膜催化剂在水处理中的应用提供了理论基础。

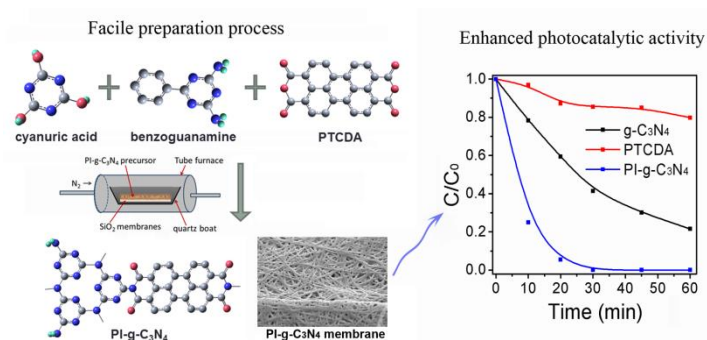


图 1 PI-g-C₃N₄ 纤维膜的制备及可见光氧化有机污染物

参考文献

- [1] Chong, M. N.; Jin, B.; Chow, C. W.; Saint, C., *Water Res.* 2010, 44, 2997-3027.
- [2] Xu, B.; Ahmed, M. B.; Zhou, J. L.; Altaee, A.; Xu, G.; Wu, M., *Sci. Total Environ.* 2018, 633, 546-559.
- [3] Cao, S.; Low, J.; Yu, J.; Jaroniec, M., *Adv. Mater.* 2015, 27, 2150-2176.
- [4] Chen, S.; Slattum, P.; Wang, C.; Zang, L., *Chem. Rev.* 2015, 115, 11967-11998.
- [5] Kirner, J. T.; Stracke, J. J.; Gregg, B. A.; Finke, R. G., *ACS Appl. Mater. Inter.* 2014, 6, 13367-13377.

多相催化界面原子位点构筑与调控策略

安晓强*, 唐清文, 兰华春, 刘会娟, 曲久辉

清华大学水质与水生态研究中心, 北京, 100084

*Email: xqan@tsinghua.edu.cn; Phone: 010-62790565

表界面位点在反应物及中间产物的吸附与活化中发挥着重要作用, 因此直接关系到催化转化反应效率。水中多相催化往往涉及多电荷、多步骤的复杂反应过程, 单一作用位点难以同时满足多重反应需求, 常因竞争反应导致活性中心被占据而失活。根据多步反应特点构建活性位点, 是实现高效催化的关键所在。然而, 原子尺度精准构筑界面位点并调控其耦合作用, 仍是研究面临的主要挑战。

针对惰性 CO_2 分子难以活化制约其向高值产物转化的瓶颈难题, 通过氮化碳共轭平面内引入边缘吡啶氮空位和相邻氮原子发生质子化, 形成具有强化学吸附 CO_2 的双活性位点, 电子拉扯作用显著降低了 $\text{C}=\text{O}$ 键活化能垒, 将 CO_2 迅速活化为决速中间产物* COOH , 实现了转化 CO_2 能力 183 倍的提升, CO 生成速率高达 $1835 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, 是该材料所报道的最高值。为实现双位点的精准构筑, 建立了杂原子与光场协同驱动表面原子重构的新策略。通过金单原子与碱金属钠的强耦合作用构建出振荡游离于氧化钛表面的原子对, 借助光对氧化钛载体的激发作用驱动部分毗邻的金原子迁移聚集成簇, 其余金原子则被金钠间强耦合作用锚定, 形成单原子与纳米簇共存的双位点催化剂。金单原子高效地从氧化钛捕获导带电子以及金簇向其注入的热电子, 氧化钛载体的氧空位则充当电子桥, 进一步强化这种级联式的电子转移, 获得了分解水产氢反应中电荷分离效率两个数量级的提升, 远优于目前报道的同类催化体系。这一“自下而上”的位点构筑策略为突破多相反应线性关系提供了新思路。

人工材料与天然微生物相协同充分结合了人工高效和生物低成本的优势而备受关注, 协同体系作用的发挥关键在于构筑界面电荷转移通路, 而精准调控两者间耦合位点仍是亟待解决的科学问题。针对生化去除水中硝酸盐的典型反应, 利用氮化碳表面氨基与反硝化菌 *P. denitrificans* 间形成桥连氢键, 而负载的钴单原子位点可降低材料与微生物间的电荷排斥作用, 由此获得适度的界面耦合作用加速微生物电子转移和代谢水平, 获得了反硝化效率 2 倍以上的提高。运用适度人工刺激的原理, 通过氮化碳表面构筑质子化位点诱导天然微藻应激分泌胞外聚合物以抵御毒性苯胺的生物损伤作用, 进而加速分泌超氧自由基实现水中共存污染物的降解, 光电子转移路径的构建则能够进一步增强材料-生物间界面耦合效应, 为开发高效的人工/天然光合协同新体系奠定了重要基础

参考文献

- [1] X. Q. An, Q. W. Tang, H. Liu, J. H. Qu*, J. H. Ye* et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 134: e202212706
- [2] X. Q. An*, T. C. Wei, L. M. Liu*, L. Q. Xiong, J. W. Tang* et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, 145: 1759
- [3] J. Mao, Z. A. Gu, S. Zhang, X. Q. An*, H. J. Liu, J. H. Qu et al., *Water Res.*, 2022, 222: 118955
- [4] J. Y. Bian, Y. Liao, R. P. Liu*, X. Q. An*, C. Z. Hu, H. J. Liu, J. H. Qu, *Water Res.* 2022, 218, 118465

单原子修饰金属有机框架材料 (MOFs) 的设计合成及其光催化性能研究

刘媛媛*, 安阳, 邢丹宁, 翟广耀, 黄柏标

山东大学, 济南, 250100

*Email: yylu@sdu.edu.cn; Phone: 15053190712

单原子催化剂因其优异的催化活性和高原子利用率等特点引起广泛的关注。在单原子催化剂的设计与构建中, 基底的选择至关重要。金属有机框架材料 (MOFs) 具有独特的优势: 第一, 有机配体具有丰富的化学结构, 可根据需要构建含有 N、O、S 等与金属原子配位的元素; 除此之外, MOFs 的合成过程中可有效调控其缺陷。这两个方面都为单原子金属的负载提供锚点。另一方面, MOFs 的多孔结构和大的比表面积, 为大量单原子的负载提供更多的物理空间, 同时孔道结构抑制单原子聚集。基于以上思路, 我们做了如下工作:

利用氨基和金属离子容易配位的特性, 在 Al-ATA (ATA=2-氨基对苯二甲酸) 金属有机框架材料 (MOFs) 上成功负载单原子 Ni, 得到 Al-ATA-Ni。后者在紫外光照射下能够全解水产生化学计量比为 2: 1 的氢气和氧气, 这是在国际上首次关于 MOFs 光催化裂解水的报道。^[1] 以卟啉基 MOFs (Al-TCPP) 为载体, 在卟啉环内负载 Cu, 发现 Cu 的负载实现了 CO₂ 的化学吸附, 进而提高了光催化还原 CO₂ 的效率 (7 倍)。进一步在 MOFs (PCN-224) 的卟啉环内负载 Bi, 利用材料的高效光电转化效率和 Bi 的 Lewis 酸性位点, 将光引入 CO₂ 和环氧烷加成反应生成碳酸酯的反应中, 同时实现了两者的活化, 进而在室温常压下得到了较高的反应效率。^[2] 利用联吡啶的络合作用, 把 Ce 负载到 UiO-67 上, 构建了一个新型能量传输通道, 即不同配体间的能量共振转移, 抑制了载流子的复合, 大大提高了光催化产氢效率。^[3] 而 Cr 的负载, 可提高钛基 MOFs 的稳定性, 20 小时持续产氢而没有明显的性能下降。针对 MOFs 导电性不好的特点, 构建了具有 π -d 结构的二维 MOFs, Co₃(HITP)₂ 和 Fe₃(HITP)₂, 两者均具有良好的导电性, 材料中分布的大量单活性位点 Co-N₄ 和 Fe-N₄ 分别在电催化产氧 (OER) 和光芬顿反应降解抗生素中表现出优异的性能。^[4-5] 以聚噻吩为载体, 通过 Co-S 键锚点原子级分散的钴基活性物种, 表现了突出的 OER 催化性能。

参考文献

- [1] Y. An, Y. Y. Liu*, et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 3036–3040.
- [2] G. Y. Zhai, Y. Y. Liu*, et al, *ACS Catal.* 2021, 11, 1988–1994.
- [3] Y. An, Y. Y. Liu*, et al, *Science Bulletin*, 2019, 64(20), 1502-1509.
- [4] D. N. Xing, Y. Y. Liu*, et al, *Appl. Cataly. B Environ.* 290 (2021) 120029.
- [5] D. N. Xing, Y. Y. Liu*, et al, *Appl. Cataly. B Environ.* 278 (2020) 119295.

纳米光/常温催化环境空气净化技术研究与应用

黄宇*

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

*Email: huangyu@ieecas.cn; Phone: +86-29-62336261

近年, 我国区域性空气污染问题突出, 环境空气中的氮氧化物 (NO_x)、挥发性有机物 (VOCs) 及臭氧 (O_3) 等污染物成为治理重点, 此外, 室内空气质量也逐渐受到全社会的广泛关注。传统的大气污染控制技术可有效降低工厂等固定源的高浓度污染物排放, 但针对环境空气中污染物种类杂、浓度低、排放无组织的难题, 缺乏有效的控制技术和装备。本研究针对低浓度污染物吸附富集难、有毒副产物生成等治理问题, 聚焦典型气态污染物光/常温催化高效净化材料研发, 并借助理论模拟等手段, 整合材料研发、模块设计和应用示范等全过程, 构建适用于环境空气的关键气态污染物控制技术体系。

通过富铁位材料构筑、表面氧空位调控等手段开发了高效吸附富集环境 NO_x 的净化材料, 实现了对环境大气中低浓度污染物的锚定降解; 通过纳米异质结构筑、掺杂改性等手段实现了光生载流子的有效分离, 增强了高反应活性自由基的形成能力; 通过研究 NO_x 在典型环境光催化纳米材料表/界面的迁移转化机制, 揭示了影响反应速率及催化剂选择性的关键因素, 为开发环境友好和良好生物相容性的空气净化材料奠定了基础。通过晶面调控、特定结构及相界面构筑等手段增强了氧的活化及中间产物转化能力, 实现了室温条件下甲醛的高效降解。所研发的光催化净化材料突破了纳米光催化技术在室温下大面积使用的技术瓶颈, 能够去除环境中 NO_x 、 O_3 及 VOCs, 具有催化活性高、生物毒性低、性能稳定等特点, 适用于室内外空气净化、自清洁、抗菌等。所研发的常温催化净化材料突破了粉体材料在实际中使用的负载技术瓶颈, 原位生长在载体表面, 能够高效去除环境中甲醛、 O_3 等有害气体。尤其是在室内甲醛治理方面, 所研发的材料能够将甲醛完全矿化为 CO_2 。基于所研发的光催化/常温催化高效净化技术, 开展了一系列空气净化应用示范, 包括大型太阳能城市空气清洁系统、小型太阳能空气净化路灯, 空调滤网系统以及空气净化产品模块应用等。

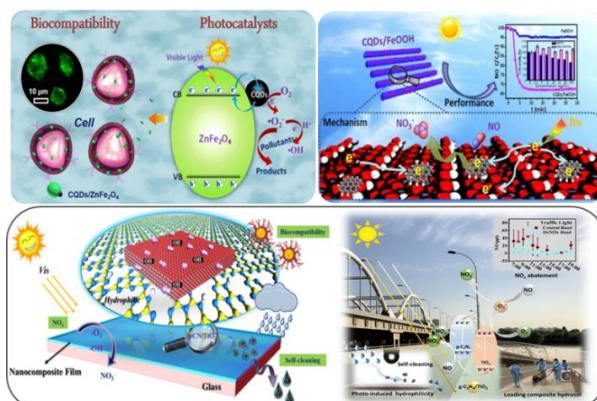


图 1 纳米光催化环境空气净化技术研究与应用

参考文献

- [1] R. Li, Y. Huang, D. Zhu et al., *Environ Sci Technol*, 2021, **55(6)**: 4054-4063.
- [2] Y. Huang, Y. Liu, W. Wang et al, *Appl Catal B: Environ*, 2020, **278**, 119294.
- [3] Y. Huang, P. Wang, Z. Wang et al, *Appl Catal B: Environ*, 2019, **240**, 122-131.
- [4] Y. Lu, Y. Huang, J. Cao et al, *J Mater Chem A*. **2019**, **7**, 15782-15793.
- [5] Y. Huang, Y. Liang, Y. Rao et al, *Environ Sci Technol*, 2017, **51(5)**, 2924-2933.

光催化降解及资源利用新兴污染物的研究

李传浩*

中山大学环境科学与工程学院, 广州, 510006

*Email: lichuah3@mail.sysu.edu.cn; Phone: 18802074183

光催化法利用太阳能将有机污染物降解成二氧化碳和水, 不产生二次污染物, 且降解具有普适性, 是一种环境友好的方法^[1]。作为典型的异相催化, 光催化反应发生在催化剂的表面, 反应过程包括污染物在半导体材料表面: 碰撞→吸附→催化分解三个反应步骤, 因而催化活性受催化剂材料表/界面性能控制。

近年来, 本课题组围绕催化降解过程中的表界面基础问题, 基于经典化学反应碰撞理论, 以界面调控为技术手段, 系统研究了催化界面的物理特性(尺寸及空间结构)、化学环境(缺陷结构及表面修饰)及本征催化性能对污染物降解过程的影响规律。(1) 对于全氟化合物类污染物, 提高污染物与催化剂的相互作用力, 是实现高效光催化降解的关键科学问题。如图 1 所示, 我们通过构建表面缺陷态的方法, 有效地提高全氟辛酸(PFOA)在催化剂表面的吸附, 进而有效促进了 PFOA 的可见光催化降解性能^[1]; 我们最新的研究表明, PFOA 光催化也具有明显的晶面依赖性^[2]; 我们近期还创新地将缺陷态引入高结晶氮化碳材料表面, 将构建表面缺陷和提高材料内部有序性相结合, 实现了高稳定性和强催化活性有机统一^[3]。(2) 对于高浓度的有机废水, 回收有机污染物中储存的化学能, 即开发资源化/能源化水处理技术是研究热点。我们近期利用光催化材料的电荷空间分离特性, 成功实现了光催化降解 PPCPs 类污染物同时产生氢能。如图 2 所示^[4], PPCPs 类污染物在空穴富集面被氧化降解, 同时水分子在电子富集面被还原产生氢能。在最近的研究中, 我们利用介孔材料的空间限域效应, 实现了从有机污染物到高品质太阳燃料的碳循环过程^[5]。

本研究有助于深化异相催化水处理技术的理论基础, 扩宽水污染控制化学的知识体系。

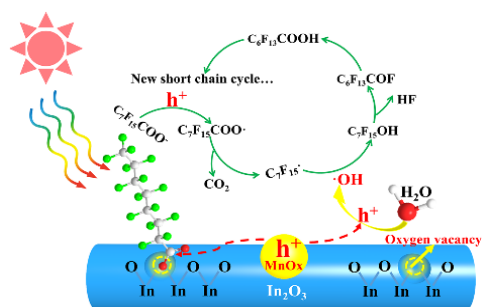


图 1

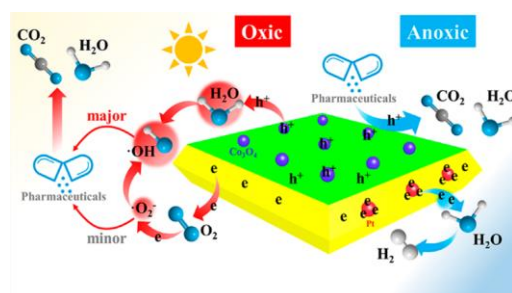


图 2

表面缺陷促进全氟辛酸吸附/催化降解示意图 光催化资源化处理模拟制药废水示意图

参考文献

- [1] Wu Yaoyao, Li Yuqiong, Li Chuanhao. *Chemcatcher* 2019, **11**, 2297
- [2] Liu Xun, Jing Binghua, Lun Ganquan, et al. *Chem. Commun.* 2020, **56**, 3179
- [3] Wu Yaoyao, Hu Yunxuan, Han Muqiao. et al. *Chem. Eng. J.* 2021, **425**, 130672
- [4] Wu Yaoyao, Li Yuqiong, Hu Hejing, et al. *ACS ES&T Engg.* 2021, **1**, 603
- [5] Xie Quan, He Wanmei, Liu Shengwei, et al. *Chin. J. Catal.* 2020, **41**, 140

Pt 纳米颗粒在甲烷光活化中的尺寸效应

马嘉渝, 张金龙, 王灵芝*

华东理工大学, 上海市徐汇区梅陇路 130 号, 200237

*Email: wlz@ecust.edu.cn

甲烷是大气中主要的温室气体之一, 关于其低温光催化转化目前尚处于起步阶段, 鉴于甲烷 C-H 键的高度对称及稳定性, 光催化剂的结构设计须兼顾 C-H 键极化与光生载流子分离效率。Pt 纳米粒子是常用的烷烃脱氢催化剂, 在甲烷光催化过程转化中既具有活化 C-H 的作用, 又能通过形成界面 Mott-Schottky 结促进光生电子分离, 但其对甲烷光催化转化的尺寸效应仍未可知。由于 Pt 和半导体之间的界面作用, 粒径的变化可能同时影响几何活性位点分布和 Pt 原子的电子性质, 对明确 Pt 粒子的尺寸效应造成干扰。

本工作通过独立调控 Pt 粒子的粒径和载体的电子状态, 结合 DFT 理论计算确定 Pt 粒子的粒径和半导体性质对不同位点 Pt 原子电子状态的影响, 探讨了 Pt 的几何/电子性质与甲烷活化以及光诱导电荷转移之间的构效关系。研究表明, corner Pt 原子和 $\text{Pt}^{\delta+}$ 协同促进了甲烷的高效转化。这项工作深入解析了 Pt 粒子在光催化 NOCM 转化中尺寸效应的本质, 为如何从降低甲烷分子活化能和提高光生载流子利用效率两个方面双管齐下, 设计 NOCM 活性光催化剂提供了理论指导, 有望实质性促进温和甲烷转化的光催化剂设计。

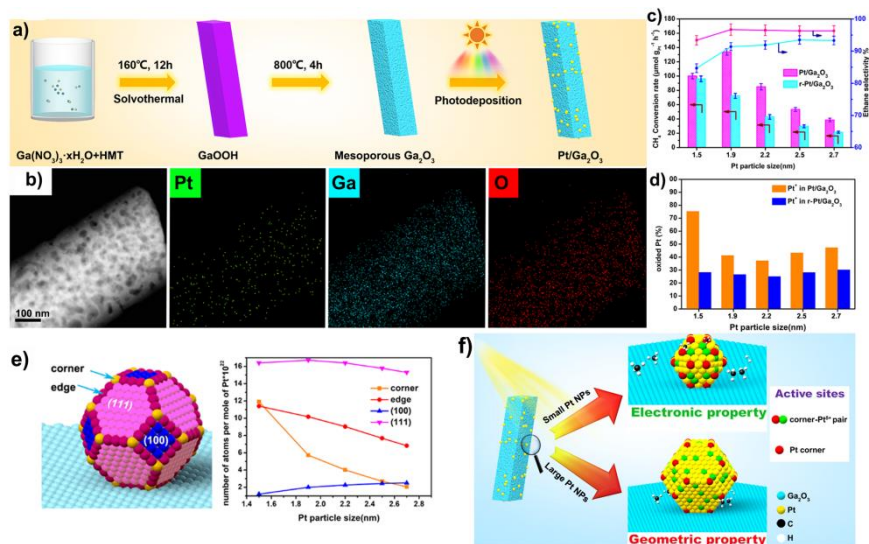


图 1. Pt/Ga₂O₃ 合成图(a)及元素分布(b)。 (c) NOCM 活性结果。 (d) Pt/Ga₂O₃ 和 r-Pt/Ga₂O₃ 中 $\text{Pt}^{\delta+}$ 的质量分数。 (e) 截断八面体 Pt 粒子示意图和每摩尔 Pt 的表面原子数与其尺寸的关系图。 (f) Pt NPs 尺寸效应的图形摘要。

参考文献

- [1] Wu, S.; Tan, X.; Lei, J.; Chen, H.; Wang, L.; Zhang, J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**(16): 6592–6600
- [2] Chen, Z.; Wu, S.; Ma, J.; Wang, L.; Zhang, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, **60**(21): 11901–11909
- [3] Ma, J.; Zhang, J.; Wang, L. *ACS Catal.* 2021, **11**(6): 3352–3360

规模化仿生光催化水处理的实践与探索

杨焯鹏, 王家强*, 姜亮, 康娟雪, 汤钦元, 王伟, 和佼

国家光电子能源材料国际联合研究中心, 云南省工业废水光催化处理工程技术研究中心,
云南大学材料与能源学院, 云南大学化学科学与工程学院, 云南, 昆明, 650091

*Email: jqwang@ynu.edu.cn; Phone: 0871-65031567

光催化技术被认为是环境污染治理较具代表性的先进氧化技术。但是光催化水处理的规模化国内外都一样, 规模化应用进展比空气净化缓慢得多, 争议也较大。主要是目前光催化技术还主要用于饮用水消毒或微污染水体 ($\text{COD} \leq 200\text{mg/L}$) 处理, 且绝大多数仍处于小规模阶段 (≤ 1 吨), 其实际应用与其在其它方面的应用还很有限, 规模化应用就更少。

本报告将向各位老师和同学汇报我们在仿生光催化水处理及配套材料、设备等方面的探索与实践, 尤其是我们在高速公路服务区污水、医院废水、湖泊与河流水、有色冶炼废水、植物提取物加工废水、煤化工废水、农村饮用水等方面的一些尝试。另外, 还将汇报与水处理相关的除磷材料及产业化应用实践经验。

殷切希望得到各位同行及相关行业、学科学者的大力支持, 协同攻关, 为早日实现光催化水处理技术的大规模应用而努力。

光催化剂内建电场调控高效酚类污染物降解研究

潘成思^{1,2*}, 王震林¹, 张亚宁¹, 姜阳¹, 张颖¹, 董玉明¹, 朱永法^{1,2}

江南大学, 无锡, 200444

*Email: cspan@jiangnan.edu.cn

酚类作为代表性的、难降解、高毒性的芳香类污染物, 其光催化去除目前已有大量工作报告, 但是目前高效酚类降解光催化剂, 如 TiO₂ 基、C₃N₄ 基及 Bi 系光催化剂一般激发波长 $\lambda \leq 500$ nm。¹ 而根据我们以废水处理厂要求(1 吨/小时)简单估算, 实用的光催化剂激发波长至少要达到 600 nm。实际中, 激发波长增长, 激发能变小, 产生载流子分离的驱动力会减小², 导致长波长响应光催化剂存在如下两个关键问题, 限制其应用: 宽光谱响应光催化体系对酚类降解速率不高; 宽光谱响应光催化剂, 氧化活性物种能力产生弱, 酚类降解中间产物多、矿化度低。针对以上两个问题, 本研究从调控内建电场提高载流子分离的思路出发, 采用构筑基团间偶极、光热协同和调控晶面的策略, 成功地制备了两种新型光催化剂 Bi₂₅CoO₄₀ 和具有 π 共轭表面的 PDI, 这两种催化剂吸附带边均在 700nm 以上。³ 它们的活性高于 P25 和其他有名的光催化剂如 Bi₂WO₆ 和 C₃N₄。本研究对设计和开发更有效的窄带隙有机光催化剂具有一定的指导意义。通过共取代和溶剂诱导自组装的方法, 得到高活性的宽光谱响应光催化剂, 如高偶极光催化剂 ($\lambda \leq 750$) 和共轭面暴露的 PDI ($\lambda \leq 700$), 从而提高催化剂的内建电场, 为电子分离提供额外驱动力, 实现苯酚的高效降解和矿化。

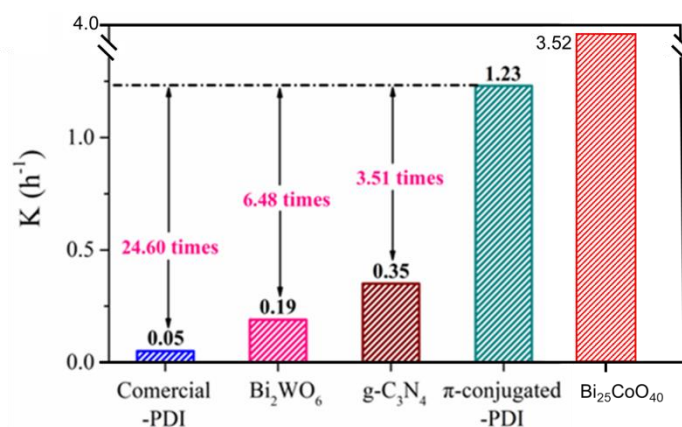


图 1. 不同催化剂降解 5 ppm 苯酚的速率常数

参考文献

- [1] M.I R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Chem. Rev. 1995, 95, 1, 69–96
- [2] C. S. Pan, T. Takata, K. Domen, A complex perovskite-type oxynitride: the first photocatalyst for water splitting operable at up to 600 nm, Angew. Chem. Int. Ed 2015, 54, 2955.
- [3] C. S. Pan, Z Wang, Y Lou, Y Zhang, Y Dong, Y Zhu, The construction of a wide-spectrum-responsive and high-activity photocatalyst, Bi₂₅CoO₄₀, via the creation of large external dipoles, J. Mater. Chem. A 2021, 9, 3616.

光催化协同助催化芬顿反应降解有机污染物的研究

邢明阳*

华东理工大学化学与分子工程学院, 上海多介质环境催化与资源化工程技术研究中心, 上海, 200237

*Email: mingyangxing@ecust.edu.cn

MoS₂ 等金属硫化物助催化芬顿技术是邢明阳等人在 2018 年开发的一种新型高效的类芬顿反应体系^[1]。该体系可以通过暴露的金属活性位点 (如 Mo⁴⁺) 加速 Fe³⁺向 Fe²⁺的循环, 增加·OH 在体系中的浓度^[2-6]。在 MoS₂ 助催化芬顿体系中, MoS₂ 表面暴露的≡Mo⁴⁺活性中心还原 Fe³⁺后自身会变成≡Mo⁶⁺, 而≡Mo⁶⁺/≡Mo⁴⁺的循环则主要依靠 H₂O₂ 等的还原作用。但过量 H₂O₂ 的引入很可能会导致 MoS₂ 中硫的氧化溶出, 降低类芬顿体系的稳定性。为了解决这个问题, 将半导体光催化与助催化类芬顿进行耦合, 实现了整个类芬顿体系中铁和钼的双向稳定循环 (图 1)^[7]。光照下, TiO₂ 等光催化剂产生的光生电子通过 Ti-O-Mo 等共价键转移到 MoS₂ 等助催化剂表面, 促进了助催化剂表面≡Mo⁶⁺/≡Mo⁴⁺的循环。与此同时, 光生电子也可以进一步提高铁的循环效率, 溶液中 Fe²⁺/Fe³⁺的比值从 0.8 提高到 8.3。引入光催化, MoS₂ 表面≡Mo⁴⁺/≡Mo⁶⁺的比值在反应前后分别为 1.44 和 1.47, 保持了稳定的钼循环。

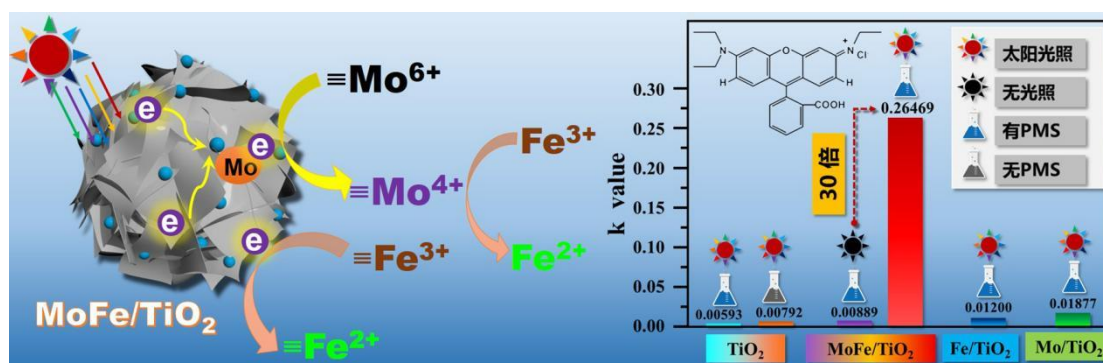


图 1 半导体光催化与助催化芬顿耦合反应机制及其降解有机污染物的活性对比

参考文献

- [1] Xing, M.#; Xu, W.#; Dong, C.#; Zhang, J.*; Yin, Y.*; et al., *Chem* **2018**, 4, 1359
- [2] Yan, Q.#; Lian, C.#; Xing, M.*; et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, DOI: 10.1002/anie.202105736
- [3] Ji, J.; Xing, M.*; et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 2903
- [4] Zhu, L.; Xing, M.*; et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 13968
- [5] Yi, Q.; Xing, M.*; et al., *Environ. Sci. Technol.* **2019**, 53, 9725
- [6] Dong, C.; Xing, M.*; Zhang, J.*; et al., *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, 52, 11297
- [7] Dong, C.; Xing, M.*; Zhang, J.*; et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2021**, 286, 119930

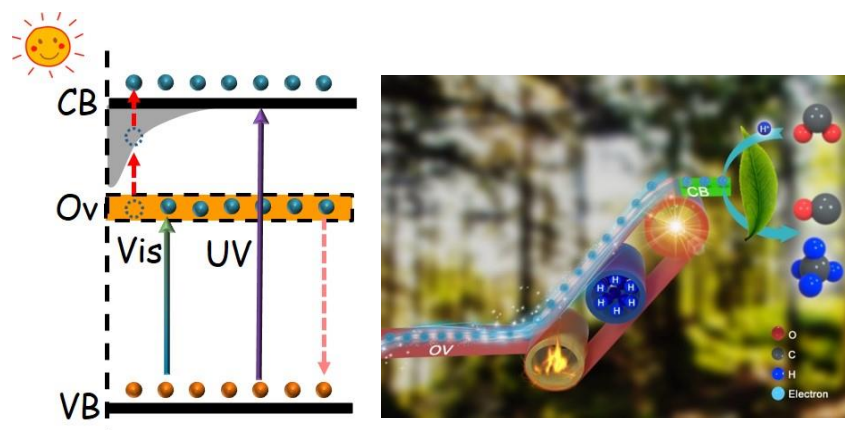
半导体氧化物光热催化

张昕彤*

东北师范大学, 紫外光发射材料与技术教育部重点实验室, 长春, 130024

*Email: xtzhang@nenu.edu.cn; Phone: 13604441281

半导体氧化物光催化在环境、能源等领域展现出了广阔的应用前景。以往的光催化过程较少关注热因素的影响。近年来, 热辅助的光催化及光热转换的光热协同催化引起了越来越多的关注^[1,2]。通过在半导体氧化物中构建氧空位, 可以降低晶格氧的活化能, 热辅助加速了晶格氧与底物氧的交换速率, 从而提升了挥发性有机污染物及 NO_x , SO_x 等污染物的光催化氧化脱除效率^[3,4]。此外, 通过对半导体氧化物表面能态的调控, 于半导体氧化物导带附近引入浅的缺陷能级, 有助于深束缚光生电子的热抽取, 光热协同提升光生电子的利用率, 进而提升了宽带隙半导体氧化物可见光热催化还原 CO_2 的活性^[4,5]。本次会议中, 我们将具体介绍本课题组近年来围绕 TiO_2 , WO_3 等典型半导体氧化物光热协同催化方面开展的探索研究, 包括半导体氧化物光热催化剂 Z 型界面的设计, 氢掺杂及光热响应性表面助剂的优选等, 为半导体氧化物光催化剂的光热协同响应型新结构的探索提供参考。



参考文献

- [1] H. Zheng, C. Wang, X. Zhang, Y. Li, H. Ma, Y. Liu, *Appl. Catal. B*, **2018**, 234: 79-89.
- [2] Y. Li, C. Wang, M. Song, D. Li, X. Zhang, Y. Liu, *Appl. Catal. B*, **2019**, 243: 760-770.
- [3] J. Yan, C. Wang, H. Ma, Y. Li, Y. Liu, N. Suzuki, C. Terashima, A. Fujishima, X. Zhang, *Appl. Catal. B*, **2020**, 268, 118401.
- [4] F. Yu, C. Wang, Y. Li, H. Ma, R. Wang, Y. Liu, N. Suzuki, C. Terashima, B. Ohtani, T. Ochiai, A. Fujishima, X. Zhang, *Adv. Sci.* **2020**, 7, 2000204.
- [5] F. Yu, C. Wang, H. Ma, M. Song, D. Li, Y. Li, S. Li, X. Zhang, Y. Liu, *Nanoscale*, **2020**, 12, 7000.

过渡金属基助催化剂的光还原法合成及其光催化应用

董玉明*

江南大学化学与材料工程学院, 光响应功能分子材料国家级国际联合研究中心, 江苏无锡, 214122

*Email: dongym@jiangnan.edu.cn; Phone: 13382888596

在吸光半导体材料表面负载助催化剂可以加快表面反应, 提高光催化效率。相对于传统方法制备助催化剂, 光化学还原法能实现助催化剂选择性地定向分布在半导体材料的电子富集区, 实现更加快速地电荷传输和利用。自 2014 年起, 我们课题组实现了利用光化学还原法, 在 g-C₃N₄ 和 CdS 上定点沉积了过渡金属单质、磷化物、硫化物等多元化助催化剂^[1, 2], 且均表现出优异的光催化制氢活性。此外, 还发现配位作用和牺牲剂对光还原沉积过程的重要影响^[4]。在近期研究中发现, 在提高分散性和减小尺寸效应的同时, 注意到助催化剂与吸光物质之间强的界面相互作用对光催化活性具有显著影响。通过调控上述关键因素在 g-C₃N₄ 定点沉积高度分散的 Ni(OH)₂^[3]和单分散的原子簇, 以及在 CdS 上光还原沉积得到了原子级单分散的镍^[5]。例如, 相对于纳米颗粒助催化剂, 光化学还原法制备的 Ni 原子簇与氮化碳载体之间存在强的界面相互作用, 实现了高效的电荷分离及光催化产氢。同时, Ni₁-CdS 复合催化剂中的镍元素与 CdS 表面的羟基以 Ni-O 键连接, Ni 单原子与 CdS 之间形成强相互作用。在 S²⁻牺牲剂存在的最优条件下催化效率达到 630 mmol·g⁻¹·h⁻¹ 且在空气环境下依然高效率产氢, 相对于相同镍负载量的氢氧化镍纳米颗粒助催化剂的 Ni(OH)₂-CdS 对照样品, 其活性高出 13.5 倍, 同时可以高效催化甘油产氢(在 40 vol%的甘油水溶液中效率为 4.1 mmol·g⁻¹·h⁻¹)。这些工作表明, 光化学还原沉积过渡金属基还原助催化剂具备一定的可行性, 为开发高效低成本的光催化剂提供了新的途径。

参考文献

- [1] Y. M. Dong*, L. G. Kong, G. L. Wang, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2017, 211: 245-251.
- [2] H. Zhao, H. Z. Zhang, Y. M. Dong*, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2018, 225: 284-290.
- [3] D. D. Li, Y. M. Dong,* G. L. Wang et al., *Chinese J. Catal.*, 2020, 41: 889-897.
- [4] N. Zhao, L. G. Kong, Y. M. Dong*, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10: 9522-9531.
- [5] H. Z. Zhang, Y. M. Dong,* S. Zhao et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2020, 261: 118233-118242.

一锅沉积-沉淀制备具有肖特基结构的 Au-Cu@TiO₂ 纳米空盒嵌入型

光开关用于增强光催化和选择性吸附活性

陈连清*, 雷金渐, 田丽君, 兰少花, 吕康乐, 金士威

中南民族大学, 催化材料科学国家民委-教育部共建重点实验室, 武汉, 430074

*Email: lqchen@mail.scuec.edu.cn

基于湿化学原位沉积-沉淀法的一锅合成策略, 制备一系列双金属 Au-Cu 合金@TiO₂ 纳米空盒嵌入式光开关。SEM 和 TEM 图像表明 Au-Cu 固溶体通过肖特基结嵌入到 TiO₂ 纳米器件中。XRD 分析表明, Au-Cu 固溶体的质量比对 TiO₂ 的晶相没有影响, 并且主要暴露高能{001}晶面。这种嵌入式光开关在明暗条件下分别表现出优异的可见光催化和选择性吸附性能。在可见光 (>420nm) 照射下, Au-Cu_{4:3}@TiO₂ 纳米器件在 150 分钟内对 RhB 的光降解率高达 99.4%, 是纯 TiO₂ 的 3.0 倍, 并在 5 次循环降解 RhB 后降解率仍保持在 95.1% 以上。对 NO 的氧化率达到 27.0%, 是纯 TiO₂ 的 2.3 倍。增强的光催化活性主要归因于 Au-Cu 固溶体的 SPR 效应, 有效增强了可见光吸收, 当固溶体与 TiO₂ 紧密接触时形成肖特基结。在可见光下, Au-Cu 固溶体中的电子与空穴分离并转移到 TiO₂ 的导带。由于 SPR 效应, 用双金属 Au-Cu 修饰后纳米器件对可见光的响应得到了极大的提高。在黑暗条件下, 双金属 Au-Cu_{4:3}@TiO₂ 光开关表现出优异的选择性吸附效果。通过对混合染料 MB/MO 和 RhB/MO 的吸附效果进一步测试了其选择性吸附性能。双金属 Au-Cu_{4:3}@TiO₂ 纳米器件对 RhB 的吸附率达到 98.6%, 是纯 TiO₂ 的 6.1 倍, 对染料的吸附效果符合准二级动力学模型。由于吸附剂较大的表面积和介孔结构, 提高了吸附性能并暴露了更多的活性位点, 此外, 添加染料作为电解质与 Au-Cu_{4:3}@TiO₂ 形成原电池。作为阳极的 Au-Cu 固溶体失去电子, 电子转移到 TiO₂ 表面, 有利于与阳离子染料上的正电荷结合, 从而提升吸附性能。该研究在光催化降解、光催化氧化和吸附有机污染物方面具有广阔的应用前景。

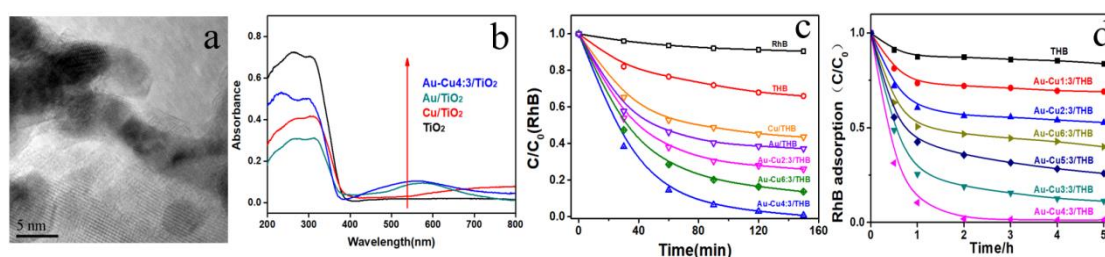


图 1. (a)样品 SEM 图 (b)UV-vis 吸收光谱 (c)可见光下降解 RhB 曲线 (d)黑暗条件下对 RhB 的吸附曲线

关键词: Au-Cu 合金@TiO₂ 纳米空盒; 光开关; SPR 效应; 可见光降解 RhB; 原电池; 选择性吸附

参考文献

- [1] S. Neatu, J.A. Macia-Agullo, P. Concepcion et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**: 15969-15976.
- [2] A. Meng, L. Zhang, B. Cheng et al., *Adv. Mater.*, 2019, **31**: 1807660.
- [3] X. Zhou, N. Liu, P. Schmuki, *ACS Catal.*, 2017, **7**: 3210-3235.

直接 Z 型异质结光降解反应动力学和机理研究

张式剑, 张冠华, 夏盛杰*

浙江工业大学, 浙江省, 杭州市, 310000

*Email: xiasj@zjut.edu.cn; Phone: 13819135519

Z 型异质结光催化剂具有较高的载体分离效率和较强的氧化还原能力, 有望提高难降解污染物全氟辛酸 (PFOA) 的光降解去除效率。本文构造了一个具有核心壳结构的 $\text{CeO}_2@/\text{NiAl-LDHs}$ 的直接 Z 型异质结。详细研究了全氟辛烷基的降解过程。内置电场的形成加速了异质结中的电子转移, 导致了氧化降解的强驱动力。此外, 结合材料表征和 DFT 计算, 分析了 BIEF 的形成过程和光源加速电子转移的机制, 包括 BIEF 的方向、数量和速率, 从而证明了 Z 型异质结的形成。

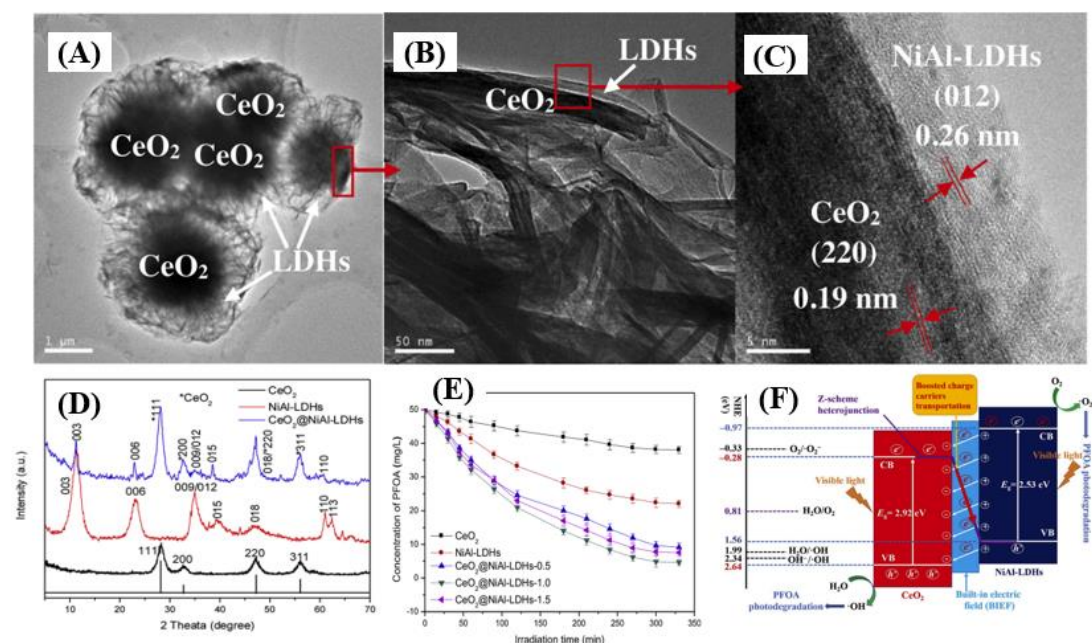


Fig. 1. TEM images with different resolutions (A, B, C); The characterizations of samples: XRD curves (D); The relationship of concentration of PFOA and irradiation time catalyzed by different samples (E); Photocatalysis mechanism of high performance (F).

参考文献

- [1] Y. Yang, J.J. Wu, T.T. Xiao et al, Appl. Catal. B 255 (2019) 117771.
- [2] M. Trojanowicz, A.B. Czajka, I. Bartosiewicz et al, Chem. Eng. J. 336 (2018) 170–199.
- [3] S. Chen, D.L. Huang, G.M. Zeng et al, Chem. Eng. J. 370 (2019) 1087–1100.

锌锡水滑石表面羟基调控及其高效光催化氧化苯系物

刘璧源, 黄海保*

中山大学环境科学与工程学院, 广州, 510006 邮编

*Email: seabao8@gmail.com

挥发性有机物是室内环境一类主要的污染物, 严重威胁人类健康, 其中苯系物毒性强、结构稳定, 成为治理重点和难点^[1]。光催化氧化具有温和、高效、环境友好等优点, 适应人居环境, 成为极具应用前景的室内苯系物净化技术^[2]。然而由于传统光催化剂光生电子-空穴对复合严重, 极大抑制活性氧物种生成, 存在降解效率低和催化剂容易失活等问题^[3]。因此, 亟需发展强化电荷分离和氧物种生成策略, 以实现光催化高效深度氧化苯系物。

我们制备富羟基材料锌锡水滑石 (ZnSn-LDH), 并对其表面羟基 (OH) 进行有效调控, 成功实现了甲苯、苯乙烯和氯苯等苯系物的高效光催化氧化^[4]。研究发现, 通过增加 Sn 原子数量可以有效提高 OH 局部电荷密度, 诱导形成富电子 OH, 极大增强对苯系物的吸附-活化作用, 同时强化活性氧物种生成 ($\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$), 协同促进苯系物开环反应并深度氧化为 CO_2 。在高空速条件下 ($\text{WHSV}=60000 \text{ mL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$), ZnSn-LDH 对甲苯的去除和矿化效率达到 100%。此外, ZnSn-LDH 也表现出超宽的湿度和浓度适应性, 以及超强的稳定性。这项作为表面羟基调控提供了一种简单有效的策略, 为光催化氧化技术进一步应用铺平道路, 并为难降解污染物净化提供一条新途径。

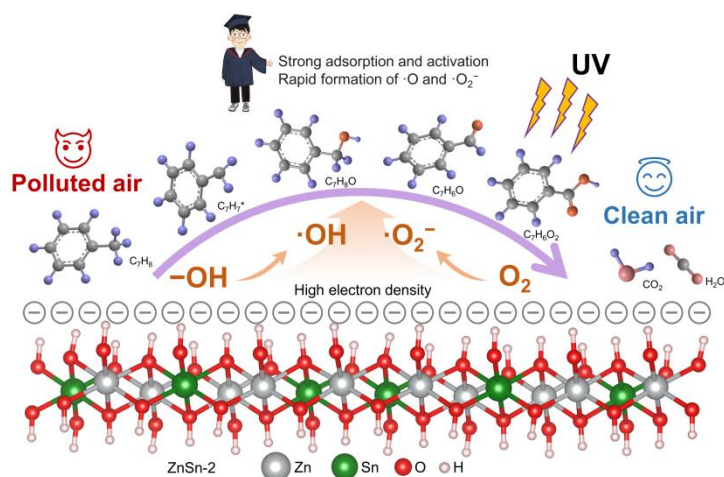


图 1 ZnSn-LDH 富电子表面羟基对甲苯光催化氧化的强化机理

参考文献

- [1] B. Liu, H. Huang* et al, Appl. Catal., B, 2022, 300, 120688.
- [2] Y. Zhang, H. Huang* et al., Environ. Sci. Technol., 2022, 56: 16582-16601.
- [3] X. Dong, F. Dong* et al., ACS Catal., 2021, 11: 8132-8139.
- [4] B. Liu, H. Huang* et al, ACS Catal., 2023, 13, 7857-7867.

氧空位和界面调控促进介孔异质结对抗生素的光催化降解

黄微雅*, 解立家, 谭颖

School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology,
Ganzhou, China
Email: hweiya@126.com

废水中的抗生素导致耐药基因/细菌的发生和抗生素耐药性的传播, 对生态系统的安全构成严重威胁。光催化技术能够利用太阳能降解抗生素, 并进一步矿化为无机小分子, 有望高效、绿色去除废水中的抗生素, 具有潜在的应用前景。本论文通过构建1D/2D $\text{La}(\text{OH})_3$ 纳米棒/ $(\text{BiO})_2\text{OHCl}$ 纳米片异质结, 成功制备了新型介孔玫瑰花状光催化剂。其中, Bi/La 摩尔比为4:1时合成的最佳样品BOL-2的可见光诱导光催化活性显著提高, 其光催化降解四环素 (TC) 和邻硝基苯酚的动力学速率常数 k 分别是 $(\text{BiO})_2\text{OHCl}$ 的3.5倍和6.4倍。所制备的光催化材料具有丰富的表面氧空位 (Ovs), 促进了其光催化性能的提高。OVs的存在拓宽了光吸收范围, 而通过紧密的1D/2D界面接触形成 $\text{La}(\text{OH})_3$ / $(\text{BiO})_2\text{OHCl}$ 异质结, 提高了BOL-2的电荷分离和转移效率。与 $(\text{BiO})_2\text{OHCl}$ 相比, BOL-2能够产生更多的 O_2^- 和 OH , 从而显著提高了光催化性能。在光催化降解第四个循环中降解效率仅下降2.5%。本研究通过一维/二维稀土改性异质结的构建和OV的调控为设计高效光催化剂用于废水修复提供参考。

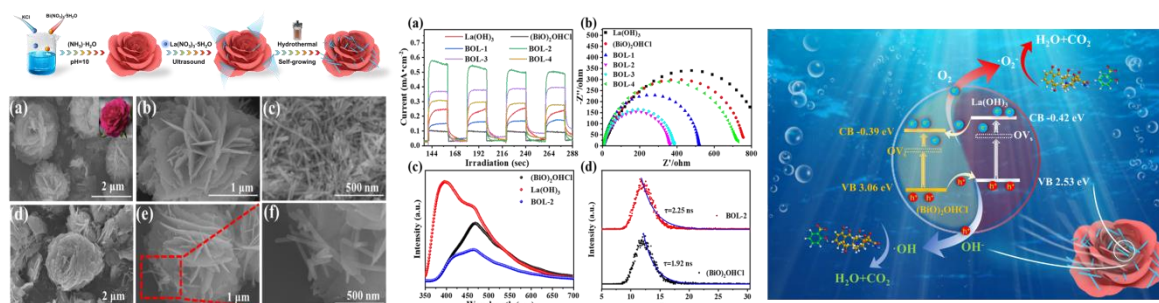


Fig. 1 1D/2D $\text{La}(\text{OH})_3$ / $(\text{BiO})_2\text{OHCl}$ 异质结的制备、形貌、光电化学性能和光催化降解机理示意图。

关键词: $\text{La}(\text{OH})_3$; $(\text{BiO})_2\text{OHCl}$; 氧空位; 可见光催化; 抗生素

参考文献

- [1] Hao, L.; Huang, H.; Zhang, Y.; Ma, T., *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, *31*: 21001919
- [2] Huang, S.; Wu, Y.; Zhang, Q.; Jin, X.; Li, D.; Liu, H.; Chen, P.; Lv W.; Liu, G., *Environ. Sci.: Nano*, **2022**, *9*: 2104–2120.

PTCDA 复合调节内部电场增强 PTA 光催化产氢及抗生素降解

余玮莉, 王若冰, 方宁杰*

四川大学, 成都市, 610065

*Email: yuweili_de@163.com; Phone: 15708916383

利用光催化技术产氢和降解污染物是解决能源危机和环境问题的有效手段之一。然而由于单相催化剂存在载流子迁移率低、光生电子和空穴快速复合、可见光响应范围窄的缺点, 使其光催化性能始终受到限制。因此, 需采用有效的改性策略进一步提高单相催化剂的光催化效率[1]。

本工作拟采用简单的水浴法制备一系列 PTCDA/PTA 复合光催化材料应用于光催化分解水产氢和抗生素的降解。优化制备后的 8% PTCDA/PTA 在模拟太阳光下表现出良好的光催化水解活性, 析氢速率可达 $37.60 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 是纯 PTA 的 1.5 倍, PTCDA 的 546.5 倍。同时研究了 PTCDA/PTA 对四种典型抗生素: 氧氟沙星(喹诺酮类)、磺胺甲恶唑(磺胺类抗生素)、盐酸四环素(四环素类抗生素)、阿莫西林(β -内酰胺类)的降解效率, 计算 8% PTCDA/PTA 对四种抗生素的伪一级动力学常数依次为盐酸四环素 (0.1306 min^{-1}) > 氧氟沙星 (0.1229 min^{-1}) > 磺胺甲恶唑 (0.0046 min^{-1}) > 阿莫西林 (0.0031 min^{-1}), 在 1 h 内即可实现盐酸四环素和氧氟沙星 100% 的降解, 电子顺磁共振 (ESR) 结果表明 $\cdot\text{O}_2$ 是体系的主要活性物种, $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 也起到一定的作用。通过 UV-vis、PL 和一些电化学表征发现, PTCDA 的复合可在一定程度上拓宽 PTA 的光吸收范围, 抑制光生载流子的重组, 促进电子空穴对的产生和分离。本研究为高效光催化分解水产氢和污染物的高效安全转化提供思路。

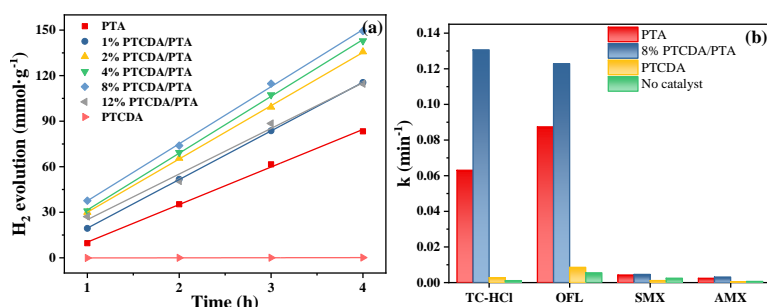


图 1 x% PTCDA/PTA 光催化产氢演化曲线(a); 光催化降解抗生素伪一级动力学

参考文献

[1] W. Yu, L. Sun, Y. Wang, Z. Yu, S. Wan, Internal electric field modulated BiOI nanoparticle/Bi₂W_{0.25}Mo_{0.75}O₆ microspheic p-n heterojunctions assisted by persulfate activation for enhancing simulated-sunlight-driven BPA degradation and toxicity reduction, Separation and Purification Technology, 299 (2022).

三层 MOF 双功能光催化剂的构建及光催化氧化还原体系的耦合

刘思佳, 胡芸*, 周曦菲

华南理工大学, 环境与能源学院, 广州, 510006

*Email: huyun@scut.edu.cn; Phone: 13728055437

光催化技术因其可持续发展和环境友好的特性而被广泛使用。在光催化材料的表面可以同时不同的氧化还原反应, 实现对光生载流子的充分利用。这使得双功能光催化材料在环境污染治理和新能源开发等领域得到了极大的关注。MOFs 光催化材料具有高比表面积和丰富的孔道结构, 为氧化和还原反应提供了充分的活性位点, 并为污染物的定向空间分离提供了可能。

我们将钯纳米颗粒(Pd NP)和二氧化钛(P25)分别负载在 MOF 的内外表面获得三层材料 Pd@MIL-101/P25, 实现了对 Cr(VI)-罗丹明 B(RhB)复合污染的高效协同去除(图 1a-c)。机理分析表明 Pd 和 P25 分别作为有效的电子受体和空穴受体促进了光生载流子的定向分离。由于 MIL-101 具有的特殊窗口, 使得 RhB 被困在 MIL-101 外表面被空穴氧化, Cr(VI)扩散到 MIL-101 纳米笼内被 Pd NP 富集的电子还原为毒性较低的 Cr(III)。重金属还原与有机物氧化的耦合有效地提升了整个体系的光催化活性。该研究表明污染物的定向空间分离以及对电子和空穴的有效利用可以促进光催化过程。同时, 我们构建了 ZnIn₂S₄@ZIF-8 衍生物 @MoC 的三层材料(ZIS@NGC@MoC), 用于实现同步降解有机污染物及产氢的双重目的(图 1d-e)。表征分析证明, 通过在 NGC 上的锚定有效抑制了 MoC 纳米颗粒(1~3 nm)的过度聚集并提供了充足的活性中心。ZIS@NGC@MoC 在 12 h 内的产氢活性超过了负载 1% Pt 的 ZIS, 这表明以 MOF 衍生物作为过渡金属碳化物的载体在析氢体系中具有很大的潜力。此外, 在用 RhB 替代剧毒且价格昂贵的牺牲剂的体系中, 该材料也表现出较好的应用价值。这为清洁能源开发与环境保护的双功能光催化剂的设计提供了一条崭新的道路。

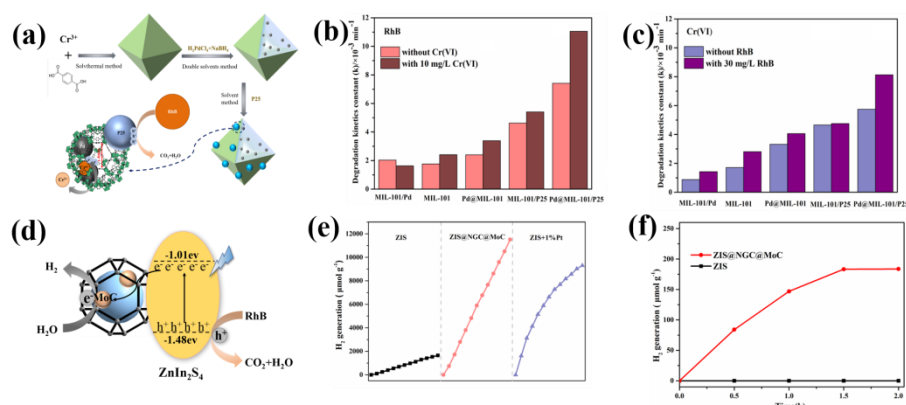


图 1 Pd@MIL-101/P25 (a)和 ZIS@NGC@MoC (b)的光催化示意图, 复合污染体系中去 RhB (c)和 Cr(VI) (d)的动力学常数 K, (e)合成的光催化剂在可见光下的产氢活性, (f)协同光催化体系下的产氢活性。

参考文献

- [1] Q. Huang, Y. Hu, Y. Pei, J. Zhang, M. Fu, *Appl. Catal., B*, 2019, **259**: 106-118.
- [2] S You, Y Hu, X Liu et al, *Appl. Catal., B*, 2018, **232**: 288-298.

光热效应促进甲醇在 Co-基催化剂上的光热催化降解及机理研究

曾译葵, 胡芸*, 王煌彬, 毛慧阳

华南理工大学, 环境与能源学院, 广州, 510006

*Email: huyun@scut.edu.cn; Phone: 13728055437

挥发性有机化合物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 是臭氧、次生气溶胶及光化学烟雾的主要前驱体, 深入开展 VOCs 的综合治理是“十四五”规划的重点, 因此亟须开发高效的治理技术。近年来, 光热催化氧化已被证明是一种有绿色高效 VOCs 去除技术, 它将热催化的高降解效率和光催化的低能耗完美结合。其中 Co_3O_4 因其成本低、良好储存氧及优异的吸光能力等优点而被认为是光热催化潜在的候选材料, 但是其仍然面临吸收光谱窄、光热转换效率低等问题^[1]。已有研究表明在金属氧化物中构筑氧空位缺陷既能拓展材料的光吸收, 又能充分利用催化表面的活性位点^[2]。此外, 石墨烯在红外区具有强吸收及高导热性。

我们通过简便的碱刻蚀获得具有可调的氧空位缺陷浓度的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 纳米复合材料, 该复合材料表现出优异的光热催化活性 (图 1a), 同时在连续 80 次循环后仍保持优异的耐久性。基于多重表征表明优越的活性主要归因于复合材料中 rGO 的热辅助效应和 Co_3O_4 表面丰富的氧空位缺陷共同作用。机理研究证实, 在模拟太阳光照射下, 在复合材料上的甲醇光热催化降解遵循 Mars-van Krevelen (MvK) 机理, 气相氧和晶格氧被激活, 并且都参与了甲醇的催化降解。同时, 为了进一步提高 Co_3O_4 的光热催化活性, 通过优化其三种形貌来实现其活性晶面的暴露以调节甲醇光热催化氧化反应的路径 (图 1b)。机理研究证实光的作用并不只是作为热源, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-T}$ 上热催化和光活化的共存协同参与甲醇的热动力学氧化反应是其高活性的主要原因。这些工作为低成本、可再生的太阳能驱动的环境净化开辟了一条新途径, 同时还证明了催化剂缺陷、晶体工程和石墨烯在可持续太阳能转化中的潜在应用。

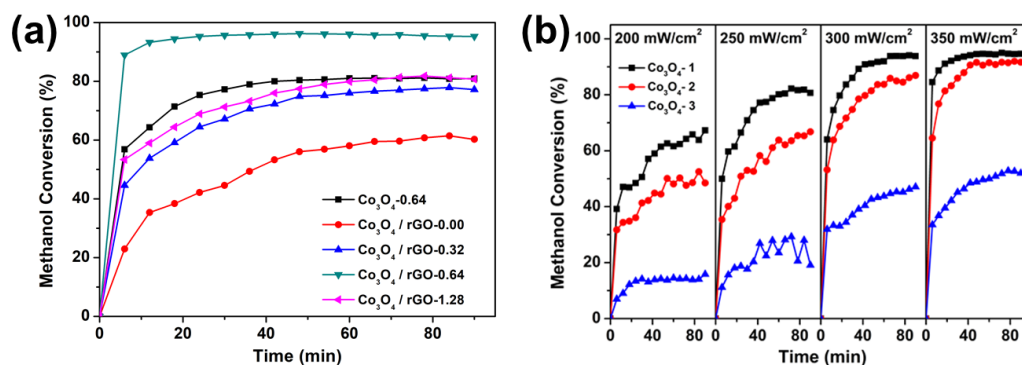


图 1. 模拟太阳光下, Co-基催化剂对甲醇光热催化降解活性。

参考文献

- [1] Z. Lou, Y. Li, L. Zhu al., *Nano Energy*, 2019, **62**(5): 653-659
- [2] Y. Qi, S. Ouyang, J. Ye., *Advanced Materials*, 2020, **32**(6): 1903915-1903923

光催化 NO_x 净化及资源化：氮源的高效循环利用

李解元*, 陈瑞敏, 董帆

电子科技大学, 基础与前沿研究院, 成都, 611731

*Email: jieyli@uestc.edu.cn

光催化技术已经广泛应用于大气中 NO_x 净化, 基于此, 本团队设计了一系列氮化碳基、铋基光催化剂, 实现了 NO_x 的高效光催化去除。同时, 利用深度结合的原位红外光谱和密度泛函理论计算手段, 对 NO_x 光催化净化过程的全过程反应机理进行了剖析, 提出了增强反应物吸附/活化、抑制中间毒/副产物生成、促进 NO_x 深度氧化的系统方法。

此外, 针对 NO_x 氧化产物 NO₃⁻可能存在的二次污染问题, 本团队发展了 NO₃⁻光催化还原合成氨新路径, 通过碱土氧化物/过渡金属氧化物亚纳米团簇的可控制备, 实现了高效硝酸盐还原合成氨, 在常温常压下, 产氨速率达到 11.97 mol g_{metal}⁻¹ h⁻¹ (89.79 mmol g_{cat}⁻¹ h⁻¹), 选择性 97%, 催化剂稳定性大于 72 小时。上述 NO_x 净化及资源化技术的开发有望为光催化大气污染治理技术提供新的见解, 为氮源的高效循环利用提供新的路径。

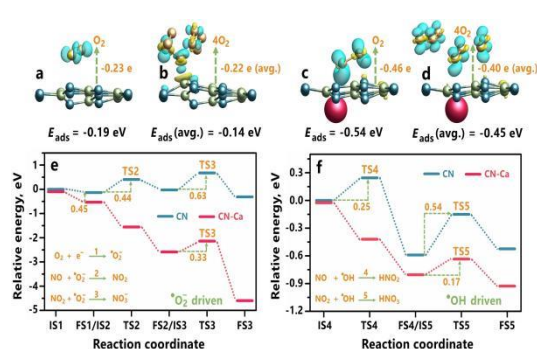


图 1 NO_x 氧化的反应路径计算

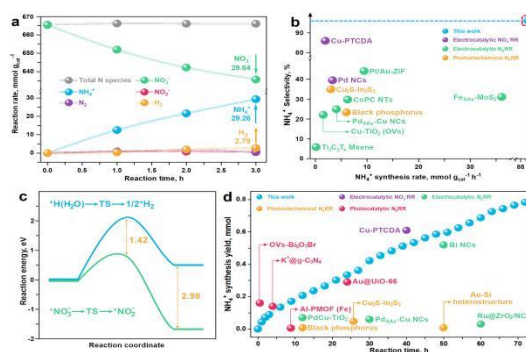


图 2 NO₃⁻ 光催化还原合成氨性能评价

参考文献

- [4] J. Y. Li* *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interface*, 2020, 12, 43741-43749.
- [5] J. Y. Li* *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125, 8597-8605.
- [6] J. Y. Li, F. Dong* *et al.*, *ACS Catal.*, 2020, 10, 7230-7239.
- [7] J. Y. Li, F. Dong* *et al.*, *ACS Catal.*, 2018, 8, 8376-8385.
- [8] J. Y. Li, F. Dong* *et al.*, *Appl. Catal. B-Environ.*, 2018, 239, 187-195.

报告人简介

李解元, 男, 29 岁, 电子科技大学“百人计划”研究员, 博士生导师。主要研究方向包括: 1) NO_x 净化及资源化, 2) N 循环中能源与环境光催化, 3) VOCs 及其混合污染物降解。发表学术论文 60 余篇, 20 篇入选 ESI 高被引/热点论文, H 因子为 30。主持国家重点研发计划子课题 1 项, 国家自然科学基金 1 项。

Rational Design of Peroxymonosulfate Activation and Photoinduced Catalysis Tandem Systems for Artificial Conversion of Solar Light to Chemical Energy

Shiying Fan, Xinyong Li*

Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering and State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Environmental Sciences and Technology, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, People's Republic of China

It has been known that dedicated photoinduced catalysis over artificial functional nanostructures and/or combined with effective peroxydisulfate (PDS) activations toward highly effective greener synthesis and/or environmental remediation have been well recognized to be one of the best options for efficiently exploiting solar light to convert into chemical fuel and energy. The physicochemical characteristics, diverse structures including the spinel crystal structures, hierarchical nano-microstructure, and internal correlations of structure-dependent properties, and the catalytic reaction mechanism in terms of the synergetic effect between instant PDS activation and dedicated photoinitiated catalysis have been methodically inspected and thoroughly illustrated by a variety of in/ex situ physicochemical ways, and the diverse microstructures including solid microspheres with villiform surfaces, YSHMs composed of exquisite particles, and YSHM alternative formation of diverse microstructures could be ultimately tailored and formed. ZCF YSHMs exhibit higher efficiency of both dedicated catalysis and spatial charge separations owing to their physicochemical characteristics and surface structures, namely, more surface oxygen vacancies, highest specific surface area, and interior structures. The work could bring a brand new and deep insight into further understanding of both the intrinsic spinel structural influence factors governing the catalytic properties and the synergetic effect between instant PDS activation and simultaneous photoinitiated catalysis at the molecular level, which would be very beneficial for mimicking the natural photosynthetic solar energy harness system with marvelous featured properties in both environmental elimination and solar energy conversions.

参考文献

- [1] Shiying Fan, Xinyong Li, Zhifan Yin, Meichun Qin, Liang Wang, Guoqiang Gan, Xinyang Wang, Fengquan Xu, Moses O. Tade, Shaomin Liu. Rational Design of Cobaltate $\text{MCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ Hierarchical Nanomicrostructures with Bunch of Oxygen Vacancies toward Highly Efficient Photocatalytic Fixing of Carbon Dioxide. *The Journal of Physical Chemistry C* 2021, 125 (18), 9782-9794.

Rational Design of Spinel Derived Nanocomposites towards Environmental and Energetic Applications

Xinyong Li^{†*}, Shiyong Fan[†], Moses Tade[‡], Shaomin Liu[‡]

[†]Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering and State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Environmental Sciences and Technology, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, People's Republic of China

[‡]Department of Chemical Engineering, Curtin University, Perth, Western Australia 6845, Australia

Rational design and fabrication of high quality complex multicomponent spinels with specific microstructures and solar light harvestings toward environmental and catalytic applications are highly desirable. In this talk, we will briefly review typical research outcomes towards of the correlations between interfacial structures and physicochemical properties of spinel-structured nanomaterials followed by focusing on several of our group works among rational design and systematic characterizations of novel iron-based spinels. It has been accordingly demonstrated that by referring to the combined steady-state PL, ns-TAS, and Mössbauer and sequential investigations, the remarkable improvements in the features properties could be primarily attributed to several crucial factors, e.g., the more effective charge carrier spatial separations and interfacial transfers, multiple internal light scattering, higher photonic energy harvesting and effective reactive oxygen species generation with long radical lifetimes. The current research work provides new insights into the molecular design of novel spinels and the intrinsic correlations of structure–property between interior structures and the physicochemical performance of the derived multinary spinels.

参考文献

- [1] Shiyong Fan, Xinyong Li et al, Rational Design of Cobaltate $\text{MCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ Hierarchical Nanomicrostructures with Bunch of Oxygen Vacancies toward Highly Efficient Photocatalytic Fixing of Carbon Dioxide., *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, Volume 125(18): 9782-9794.
- [2] Shiyong Fan, Xinyong Li et al., Relationships Between Crystal, Internal Microstructures and Physicochemical Properties of Copper-Zinc-Iron Multinary Spinel Hierarchical Nano-Microspheres., *ACS Applied Materials & Interfaces*., 2018, Volume 10: 35919.

氮化碳光催化剂的改性策略及其降解水中抗生素和灭活细菌的机理研究

汪文军, 张辰, 曾光明*

湖南大学环境科学与工程学院, 长沙, 410082

*Email: zgming@hnu.edu.cn; Phone: +86-731-88822754

环境污染和能源危机已成为现代社会实现可持续发展的两个绊脚石, 其中, 抗生素废水污染越来越严重, 威胁着水中动植物, 甚至人类的健康。此外, 细菌、病毒、真菌等生物有害物质广泛存在于饮用水(地表水、地下水)中, 它们对对人体健康构成重大威胁, 对水生生态系统也造成不良影响。例如, 大肠杆菌作为一种致病性微生物, 可以引起多种肠道疾病。为了解决废水抗生素污染等问题, 研究者提出了一种新途径, 即利用光催化剂在太阳光照射下发生催化反应的光催化技术。其中, 选择一个合适的光催化剂对于光化学反应更是十分重要, 石墨型氮化碳(g-C₃N₄)作为一种共轭聚合物半导体, 最近引起了相当大的关注, 因为它具有良好的物理化学稳定性, 具有吸引力的电子结构和适当的带隙, 在催化和能源方面具有良好的应用前景^[1]。

然而, 单体g-C₃N₄(CN)也存在着不可忽视的缺点, 比如比表面积较小、光生载流子的复合速率快、量子效率低和较弱的利用太阳能的能力等。本文利用多种改性策略来制备新型氮化碳光催化剂从而提升其光催化性能。针对于光催化降解水中的抗生素, 我们主要是利用水热再煅烧法制备了一种钾元素掺杂多孔氮化碳光催化剂(KMCN)^[2]。与CN相比, KMCN获得更窄的带隙和更强的可见光吸收能力, 使材料具有更快速的光生载流子分离和迁移能力; 以四环素(TC)作为目标污染物进行光催化降解, 最佳的KMCN能够在可见光照射60分钟下降解85.13%的四环素, 并利用液质联用来分析TC的降解产物。针对于光催化灭活水中的细菌, 我们主要是利用自组合法制备了一种改性碳量子点(CQDs)负载一维多孔管状氮化碳(TCN)光催化剂^[3]。TCN具有更优的多孔结构和更多的活性位点数量, 从而更有利于电子、空穴从催化剂体内快速到达表面, 降低光生电子-空穴对的复合速率, 提升电子的利用率, 获得优异的光催化性能。结果表明, 最优比的改性氮化碳能够在可见光照射40分钟下灭活所有的大肠杆菌(3×10^9 CFU/mL)。总体而言, 本研究对于设计高效光催化剂去除实际抗生素废水和灭活细菌提供了一种新思路。

关键词: 管状氮化碳; 抗生素; 光催化技术; 大肠杆菌

参考文献

- [1] W. Wang, et al. Applied Catalysis B: Environmental 2020. 273: 119051.
- [2] W. Wang, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2018. 6: 15503-15516.
- [3] W. Wang, et al. Chemical Engineering Journal 2019. 378: 122132.

g-C₃N₄/蛭石复合材料制备及其光催化降解性能研究

黄超宁, 范二闯, 张世征, 牛勇强, 许红亮*

材料科学与工程学院, 郑州大学, 郑州, 450001

Email: xhlxhl@zzu.edu.cn; Phone: 13939022916

以天然矿物蛭石为载体负载 g-C₃N₄ 制备了 g-C₃N₄/蛭石复合材料。首先, 采用热膨胀法对原始蛭石进行热处理获得膨胀蛭石, 使膨胀蛭石扩大的层间域成为限域空间。然后, 通过湿化学法将不同质量比的三聚氰胺与膨胀蛭石进行混合、组装, 再通过煅烧使三聚氰胺在蛭石层间原位转化为 g-C₃N₄, 从而获得膨胀蛭石含量分别为 15.4%、18.5%、23.2%、31.2%和 47.6%的 g-C₃N₄/蛭石复合材料(gCNV-X, X=10、8、6、4、2)。研究了膨胀蛭石与三聚氰胺的质量比对 g-C₃N₄/蛭石复合材料结构和光催化性能的影响规律, 并采用一系列表征手段研究 gCNV-X 的结构和光催化性能。研究表明, 热处理破坏了原始蛭石的晶体结构, 扩大了其层间距。对于 gCNV-X 复合材料, 随着膨胀蛭石含量的增加, gCNV-X 的光催化活性逐渐提高, 在膨胀蛭石的含量为 18.5%(gCNV-8)时达到最佳, 然后又逐渐降低。在光催化反应 70 分钟时, gCNV-8 可降解 98.07%的罗丹明 B 分子, 其反应速率常数约为纯 g-C₃N₄ 的三倍, 并且 gCNV-8 表现出优异的稳定性和循环利用性。利用膨胀蛭石的限域空间使得 g-C₃N₄ 的粒径减小, 获得了大量纳米片状或纳米颗粒状的 g-C₃N₄, 从而增大了 g-C₃N₄ 表面暴露出的活性位点数量, 有助于提升 g-C₃N₄/蛭石复合材料的光催化性能。此外, 蛭石层状结构中存在永久性负电荷, 在光催化反应过程中会与带负电的光生电子产生静电排斥作用, 从而有效地促进了光生载流子对的分离, 这同样有助于提升 g-C₃N₄/蛭石复合材料的光催化性能。

关键词: g-C₃N₄/蛭石复合材料;限域空间;纳米 g-C₃N₄;光催化性能

The enhancement of photocatalytic activity of nonuniform nitrogen-doped mesoporous Nb₂O₅ spheres by prolonging the lifetime of photo-generated holes

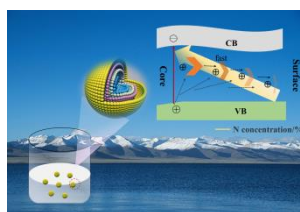
Wei Guo, Wenjing Li, Chang Bo, Libin Yang*, Faming Gao

Tianjin University of Science and Technology, Tianjin, 300457

*Email: yanglibin@tust.edu.cn; Phone:13752339079

The separation of photoinduced carriers depicts a crucial step to improve the efficiency of the solar energy conversion in photocatalytic reactions. To restrict the recombination of the photoexcited carriers, two approaches have been usually recommended, one in which photoexcited holes are captured and consumed by a sacrificial agent ^[1]. Alternatively, the photoexcited holes are confined in a position of the catalyst in the form of traps, effectively keeping the electrons away ^[2]. While, the formation and mechanism of hole traps in nonuniform lattices of catalyst have not been clearly discussed.

In this work, nonuniform N-doped Nb₂O₅ microspheres were prepared by regulating the concentration of N sources with hydrothermal method. Some lattice oxygens were replaced by N atoms in Nb₂O₅ crystals, to enhance the local delocalization degree of unpaired electrons, and the dopant species N atoms may also form the trapping sites for the photogenerated carriers (especially holes) to reduce the recombination of the photoexcited carriers. In the photo-degradation experiments, the degradation efficiency increased significantly with the concentration of N gradually decreased from the core to the surface of the microspheres. It has been shown that "stepped" traps contribute to accelerate the migration, to prolong the life of photogenerated holes and effectively to inhibit the recombination of photogenerated carriers. This provides a substantial theoretical basis for the oxidation reaction in the photocatalytic process.



参考文献

- [1] T. Simon, N. Bouchonville, J. Berr Maximilian et al., *J. Nat Mater*, 2014, **13(11)**: 1013-1018
- [2] H. Yang, E. Kim, S.H. Kim et al., *Appl. Surf. Sci.*, 2020, 529: 147020

高效光解 H₂S 制氢用金属硫化物的设计及构建

淡猛*, 黄胜, 郭思彤

广州大学, 化学化工学院, 广州, 510006

*Email: mdangzu@gzhu.edu.cn; Phone: 15184386537

目前, 利用光催化技术实现 H₂S 资源化制氢已成为研究的热点^[1-5]。合适的光催化剂对优异的 H₂S 资源化制氢是至关重要的。本文首次利用溶剂热法成功合成了具有高可见光光催化活性、稳定性和抗光腐蚀能力的 MnS/In₂S₃ 复合金属硫化物半导体, 并对其光解 H₂S 制氢性能进行了研究, 其最大的产氢速率可达 8360 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 其在 450 nm 下对应的表观量子效率高达 34.2%^[1]。此外, 基于合理的材料设计策略 MnS/In₂S₃ 复合物的光催化性能和稳定性得到了进一步提升。针对氧化反应, 利用简单的离子半径调控策略选择性的将 Cu 引入到 In₂S₃ 中形成新型的 MnS/(In_xCu_{1-x})₂S₃ 复合物, 结果可见光下 (λ > 420 nm) 光催化活性能够从 8360 μmol g⁻¹ h⁻¹ 提升到 29252 μmol g⁻¹ h⁻¹。针对还原反应, 通过空位诱导策略选择性的将 MoS₂ 沉积到 MnS 上成功构建了新型的 MnS/In₂S₃-MoS₂ 复合物, 其可见光下 H₂S 制氢性能可以达到 49560 μmol g⁻¹ h⁻¹, 在 400 nm 下的表观量子效率达到 72.3%。最后, 通过集成离子半径调控和空位诱导策略构建了 MoS₂-MnS/(In_xCu_{1-x})₂S₃ 复合体, 同时实现了氧化和还原位点的精准调控, 其可见光光催化分解 H₂S 制氢性能可达 126520 μmol g⁻¹ h⁻¹, 为目前报道的最高光催化 H₂S 资源化制氢活性。总之, MnS/In₂S₃ 基金属硫化物是一类新型的高效半导体光催化剂。

参考文献

- [1] M. Dan, J. Xiang, J. Yang, F. Wu, C. Han, Y. Zhong, K. Zheng, S. Yu, Y. Zhou, Appl. Catal. B: Environ. 2021, 284, 119706.
- [2] M. Dan, F. Wu, J. Xiang, Y. Cao, Y. Zhong, K. Zheng, Y. Liu, Z. Q. Liu, S. Yu, Y. Zhou, Chem. Eng. J. 2021, 423, 130201.
- [3] M. Dan, S. Q. Wei, D. E. Doronkin, Y. Li, Z. Y. Zhao, S. Yu, J.-D. Grunwaldt, Y. H. Lin, Y. Zhou. Appl. Catal. B: Environ. 2019, 243, 790-800.
- [4] M. Dan, A. Prakash, Q. Cai, J. L. Xiang, Y. H. Ye, Y. Li, S. Yu, Y. H. Lin, Y. Zhou, Sol. RRL 2018, 1800237.
- [5] M. Dan, Q. Zhang, S. Yu, A. Prakash, Y. H. Lin, Y. Zhou, Appl. Catal. B: Environ. 2017, 217, 530-539.

磷掺杂富碳缺陷气泡状-三维多孔 g-C₃N₄ 光催化降解石油烃研究

夏林泓, 于建强, 杨晓龙*

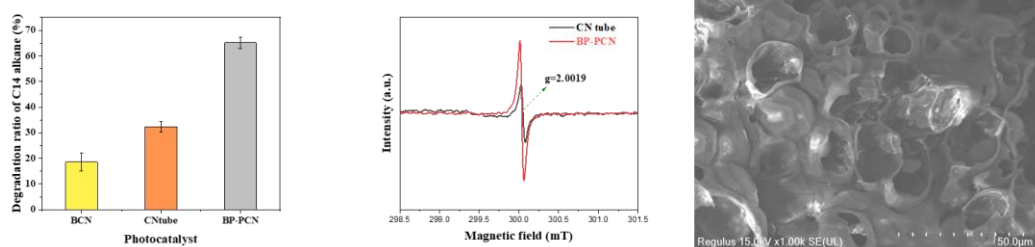
青岛大学, 青岛, 266071

*Email: yangxl@qdu.edu.cn; Phone: 15863038683

近半个世纪, 由于人类海上作业不当造成大量原油流入海洋环境中, 频繁发生的石油泄漏已经给生态环境和人类社会带来了严重的石油烃污染。目前, 已有光催化技术研究集中在提高石油烃污染的修复效率上。在海洋溢油防治领域, 光催化具有广阔的发展及应用前景。

在此, 我们首次报道了富含碳缺陷磷掺杂的 g-C₃N₄ 气泡状三维多孔材料 (BP-PC_vN)。结合 EPR 分析, 证实 BP-PC_vN 具有更多的未成对电子, 再结合 EA 和 XPS 结果, 发现 C/N 比以及 288.3 eV 附近 C 峰面积降低, 确定 BP-PC_vN 中存在碳缺陷。磷元素的掺入调变了材料的能带结构, 在禁带宽度中形成掺杂能级, 不仅增强材料的可见光范围的吸收能力, 同时有助于光生载流子的分离与迁移, 这一点在 UV-vis DRS 和光电化学测试中得到证明。FESEM 和 TEM 发现 BP-PC_vN 呈现气泡状的三维多孔结构, 具有连同通道和分层孔隙结构, BET 证实具有更大的比表面积和孔隙率。以正十四烷(C14)为石油烃的模型油, 在光催化降解 C14 的反应中, PCN-BP 材料表现出最优异的光催化性能, 光照 4 h, 2 g/L 的 C14 降解率可达 65.1%, 远高于传统的 Bulk g-C₃N₄ (18.6%) 和含碳缺陷 CN nanotube (32.4%)。通过捕获实验证实了空穴在降解 C14 中起到主要作用, 而在反应过程中原位产生 H₂O₂ 来助力 C14 的降解。

这项工作为设计和制备一种具有碳空位的磷掺杂蜂窝状 g-C₃N₄ 光催化材料提供了一种简洁的方法, 最终这种光催化材料在降解石油烃污染物领域取得了一定的成果, 为光催化技术在海洋溢油防治中的应用提供了新的思路。



关键字: g-C₃N₄, 元素掺杂, 缺陷工程, 气泡状, 海洋溢油

参考文献

- [1] Xiaolong Yang, Jianqiang Yu, Yan Zhang et al., *Journal of Hazardous Materials* 381 (2020) 120994
- [2] Zhaoli Sun, Xiaolong Yang, Linhong Xia et al., *Applied Catalysis B: Environmental* 285 (2021) 119790
- [3] Xiaolong Yang, Fangfang Qian, Mutai Bao et al., *Applied Catalysis B: Environmental* 193 (2016) 22–35
- [4] Xiaolong Yang, Fangfang Qian, Mutai Bao et al., *Applied Catalysis B: Environmental* 200 (2017) 283–296
- [5] Yuhan Li, Fan Dong, Kangle Lv et al., *Applied Catalysis B: Environmental* 262 (2020) 118281

混合配体构建羟基修饰 UiO-66 光催化还原 Cr(VI): 有/无酒石酸性 能及机理分析

李渝航¹, 衣晓虹¹, 李玉璇¹, 王崇臣^{1*}, 王鹏¹, 赵晨¹, 郑伟威²

¹北京建筑大学环境与能源工程学院, 建筑结构与环境修复功能材料北京市重点实验室, 北京 100044

²雪城大学化学系, 纽约雪城, 13244

六价铬 (Cr(VI)) 是一种广泛存在于电镀、皮革、冶金工业等工业废水中的一种典型的重金属污染物。Cr(VI)生物毒性大、易于被人体吸收而三价铬 (Cr(III)) 毒性低, 在碱性或中性条件下 Cr(III)易形成 Cr(OH)₃沉淀而且它也是人体中所必需的微量元素之一。因此, 将 Cr(VI)光催化还原为 Cr(III)成为一种行之有效且低成本的方法。

UiO-66 作为一种经典的金属有机骨架 (metal-organic frameworks, MOFs) 材料由于其具有比表面积大、化学稳定性强等众多优点而被广泛用于光催化领域。本项工作以四氯化锆、对苯二甲酸和 2,5-二羟基对苯二甲酸为原料, 通过溶剂热反应制备了羟基修饰的 UiO-66((OH)₂-UiO-66-X%)。研究了在低功率 LED 紫外光下的照射下的光催化还原 Cr(VI)活性。结果表明, (OH)₂-UiO-66-20%相比 UiO-66 和(OH)₂-UiO-66 不仅光催化还原效率更高且具有更好的循环性和稳定性。研究了不同小分子有机酸 (SOAs)、pH 值和共存无机离子对其光催化性能的影响, 在阳光下其同样展现很好的光催化活性。将一种经典的 SOAs-酒石酸 (TA) 引入反应体系中, 将酒石酸对 Cr(VI)还原产生的三方面积极作用进行了解释。本项工作不仅可以有效的去除水中有毒有害的六价铬离子, 也为改良 MOFs 开辟了新的方向。

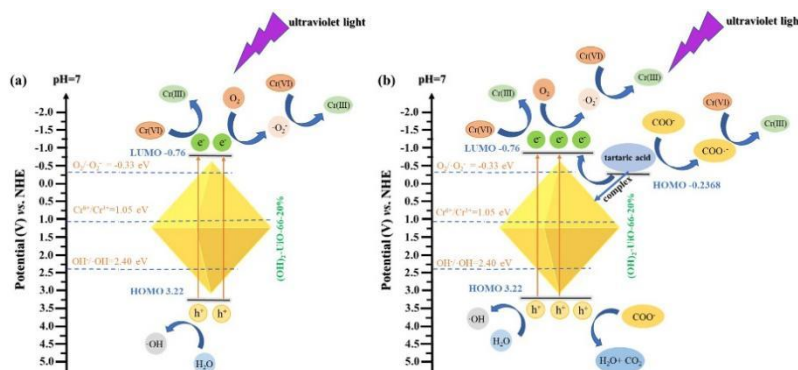


图 1 (a) 在不含酒石酸的情况下, (b) 在含酒石酸的情况下, 光催化 Cr(VI)还原的可能机理。

关键词: UiO-66; 羟基; 酒石酸; 六价铬; 光催化还原

参考文献

[1] Yu-Hang Li, Xiao-Hong Yi, Yu-Xuan Li, Chong-Chen Wang, Peng Wang, Chen Zhao, Weiwei Zheng, Environmental Research, 2021, 111596.

*本项研究得到国家自然科学基金项目(No. 51878023)、北京自然科学基金(No. 8202016)、北京市属高等学校长城学者培养计划(CIT&TCD20180323)和北京市百千万人才工程(2020A27)资助

g-C₃N₄ 能带和电子结构调控及其在废水中产氢性能研究

胡雪利, 卢鹏, 傅敏*

重庆工商大学, 重庆, 400067

*Email: fumin1022@126.com; Phone: 13500317519

近年来, 作为一种清洁、经济和节能的高级氧化工艺, 光催化被认为是在环境治理和能源开发领域中最有前途的技术^[1]。石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 由于其合适的带隙 (~ 2.7 eV) 具有出色的氧化还原性能, 被广泛应用于有机污染物去除和分解水产氢。然而, 光生电子-空穴对复合速率快、比表面积小和可见光利用率低等缺点限制了其进一步发展^[2]。

本文采用一种易于操作的盐辅助方法合成了 Ba²⁺掺杂和氰基缺陷的双功能石墨氮化碳 (BaCN-C₃N₄), 以提升 g-C₃N₄ 的光催化活性。这种新型的 BaCN-C₃N₄ 可以高效、稳定地从有机废水中析氢。实验表征和 DFT 计算表明 Ba²⁺通过离子-偶极相互作用被捕获在氮化碳层内空腔中, 同时 Ba²⁺的存在促使部分七嗪环开环产生氰基缺陷。最终, Ba²⁺和氰基的协同作用促进了 g-C₃N₄ 的可见光吸收能力, 窄化了其带隙并提高了光生电子-空穴对的分离效率。实验数据显示, BaCN-C₃N₄ 从四环素废 (TC) 水中获得了出色的制氢率 (10316 μmol/g/h), 是纯 g-C₃N₄ 的 5.5 倍。本研究巧妙地利用盐辅助法构建了阳离子和氰基缺陷共改性的 g-C₃N₄, 实现了 g-C₃N₄ 基催化剂同步净化污染物和新能源开发的目的, 为半导体光催化剂转化太阳能提供了新的策略。

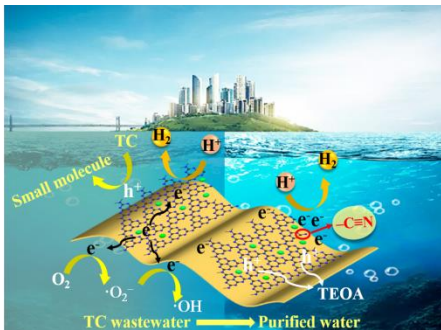


图 1. 催化剂在 TC 废水中产氢的机理图

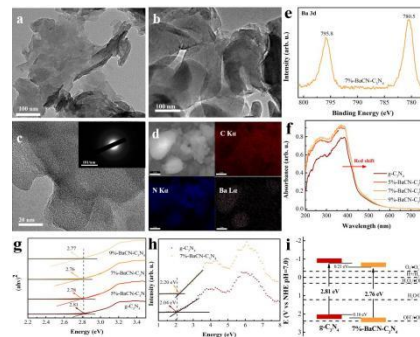


图 2. 催化剂的形貌、光学性质和能带图

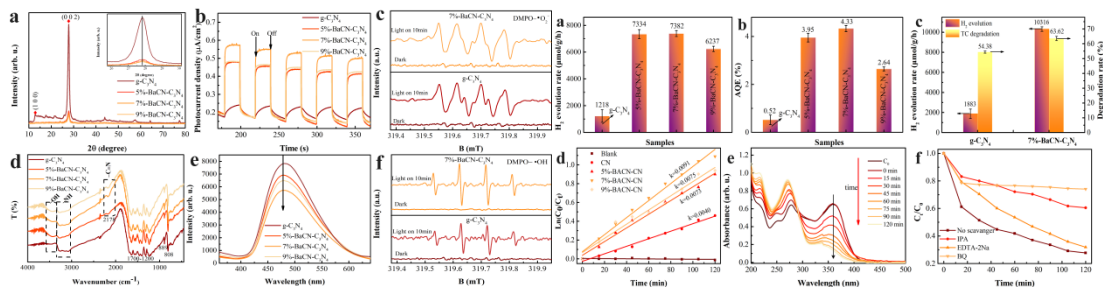


图 3. 催化剂的结构、载流子分离效率及 ROS 分析 图 4. 催化剂的产氢、氧化 TC 及 TC 废水中产氢分析

参考文献

- [1] M.S. Nasir, G. Yang, I. Ayub, et al. Applied Catalysis B Environmental. 2019, (257): 117855.
- [2] J. Fu, J. Yu, C. Jiang, B. Cheng. Advanced Energy Materials. 2018, (8):1-31.

碳纤维基纳米复合光催化剂的构筑及其在净化污水中的应用

张燕*, 朱建

上海师范大学, 上海, 200234

*Email: yanzhangbiology@163.com; Phone: 18601700687

半导体光催化技术能直接利用太阳能降解有机污染物或者分解水获取氢能, 有望成为解决环境和能源问题的有效途径。其核心是开发高效、可见光响应、易回收的光催化剂。传统的粉末状纳米光催化剂具有较好的光催化活性, 但是在实际应用中难以回收, 容易形成二次污染。为了解决这一难题, 我们以柔性可回收碳纤维 (CF) 为衬底设计合成了一系列高效、易回收的光催化剂, 如 CF/TiO₂/BiOI、CF/TiO₂/CdS 和 CF/TiO₂/Ag₃PO₄ 等。这些碳纤维基光催化剂既具有纳米材料的高可见光响应性又具有宏观材料的易回收特性。然而由于 CF 的比表面积/孔隙率和光活性有限, 导致催化剂的吸附性能不佳, 难以实际应用。随后, 我们尝试以拥有超高比表面积/孔隙率和高密度活性位点的有机金属框架 (MOFs) 为助催化剂和 CF 基半导体进行复合形成吸附-光催化协同作用下的高效、易回收的光催化剂。获得的 CFs/TiO₂/MIL-101(Fe) 和 CF/MoS₂/UiO-66-NH₂ 均展现了吸附-光催化协同作用下的高效降解污染物的特性。此外, 这些催化剂在重复多次降解污染物时也展现了高稳定性、回收过程简便的优势。为了进一步促进载流子分离, 我们还通过溶剂热-化学浴沉积两步法合成 Z 型 CFC/UiO-66-NH₂/AgI 光催化材料。在可见光下照射下, 该催化剂 (4×4 cm²) 可在 120 min 内去除 86.9% 左氧氟沙星 (LVFX) 或 80.2% 环丙沙星 (CIP)。因此, 本系列研究提供了开发高效、可见光响应、易回收的碳纤维基纳米复合光催化剂用于净化污水的一般策略。

参考文献

- [1] Yan Zhang, Anran Sun, Meiyu Xiong, et al., *Chemical Engineering Journal*, 2021, **415**, 129019.
- [2] Yan Zhang, Meiyu Xiong, Anran Sun et al., *Journal of Cleaner Production*, 2021, **290**, 125782.
- [3] Yan Zhang, Gumila Duoerkun, Zhun Shi et al., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, **571**, 213-221.
- [4] Yan Zhang, Zhun Shi, Li Luo et al., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, **561**, 307-317.
- [5] Wei Cao[#], Yan Zhang[#], Zhun Shi et al., *Chemical Engineering Journal*, 2021, **417**, 128112.

理性筛选共价有机框架的链接方式以及共价耦合 MXene 以提高光

催化裂解水的性能

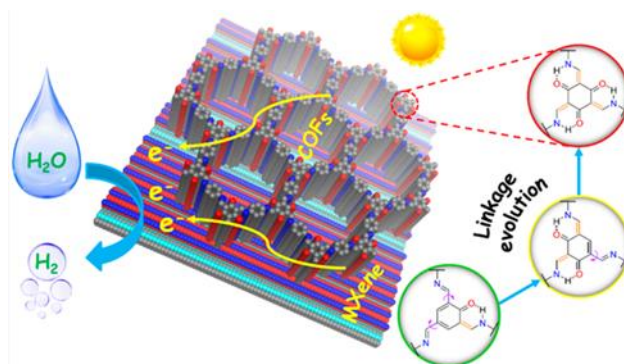
王侯, 钱成, 赵彦利*

Division of Chemistry and Biological Chemistry, School of Physical and Mathematical Sciences, Nanyang

Technological University, Singapore 637371 Singapore

*Email: zhaoyanli@ntu.edu.sg

共价有机框架(COFs)是一类功能可调的优越平台, 在光催化领域具有极大的潜力。^[1-2]然而, 在提高 COFs 的光化学性能方面仍然存在许多挑战。我们设计并成功制备了一系列用于光催化制氢的 COFs。通过调控 COFs 骨架内的链接方式 (β -酮烯胺和亚胺) 及对应的比例, 研究其对 COFs 的物化性质的影响。发现分子内不同比例 β -酮烯胺和亚胺会导致 COFs 的有序结构、可见光捕获能力和能带隙的不同。总的来说, 全 β -酮烯胺连接的 COFs 比同时含有 β -酮烯胺和亚胺的 COFs 表现出更好的光催化活性, 这是因为前者具有非猝灭的激发态和更有利的 HOMO 能级, 光催化诱导氧化反应的能力更强。基于此发现, 我们将全 β -酮烯胺连接的 COFs 通过共价桥连作用原位生长到氨基功能化的 MXene ($\text{NH}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$), 成功构建出一类全新的复合材料。由于强共价耦合作用、导电能力和有效的电荷转移, 该复合材料在光催化裂解水产氢方面表现出明显的改善能力。这种“设计-筛选-强化”串联的方法促进了 COFs 基复合光催化剂的发展。



参考文献

- [1] H. Wang, C. Qian, J. Liu, Y. Zeng, D. Wang, W. Zhou, L. Gu, H. Wu, G. Liu, Y. Zhao. *J. Am. Chem. Soc.* 2020, **142**, 4862–4871.
- [2] C. Qian, W. Zhou, J. Qiao, D. Wang, X. Li, W. L. Teo, X. Shi, H. Wu, J. Di, H. Wang, G. Liu, L. Gu, J. Liu, L. Feng, Y., S. Y. Quek, K. P. Loh, Y. Zhao. *J. Am. Chem. Soc.* 2020, **142**, 18138–18149.
- [3] H. Wang, Y. Wu, X. Yuan, G. Zeng, J. Zhou, X. Wang, J. W. Chew. *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1704561

上转换效应作用于半导体光催化性能研究

杨凯^{1*}, 张开莲¹, 穆萍¹, 禹振振¹, 余长林^{2*}

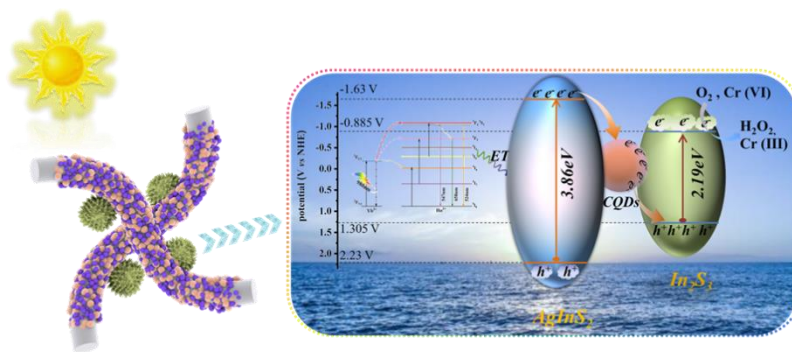
¹江西理工大学化学化工学院, 江西赣州, 341000

²广东石油化工学院化学工程学院, 广东茂名

Emails: 19979706763@126.com; yuchanglinjx@163.com

有效的 Cr(VI)还原为 Cr(III)和光催化产生 H₂O₂是人类社会发展的必要条件,但由于太阳能利用率低和光诱导载流子分离缓慢,面临着光催化活性和稳定性差的问题^[1-5]。本文通过离子交换反应、高温固相法、水热法、共沉淀法等多种方法成功将 Lu₃NbO₇:Yb,Ho/CQDs 复合在 AgInS₂/In₂S₃ 异质结纳米复合材料^[6-7],通过还原 Cr(VI)和光催化产生 H₂O₂来评价所制备的光催化剂的性能。Lu₃NbO₇:Yb,Ho/CQDs/AgInS₂/In₂S₃ 异质结在还原 Cr(VI)和光催化产生 H₂O₂中表现出非常优异的光催化活性,在可见光照射下能够还原 99.9%的铬(VI)(20 ppm, 15min)和 78.5%铬(VI)(40 ppm, 30 min),在近红外光线照射下能还原 94.0%铬(VI)(20 ppm, 39 min),并且在可见光照射 5 h 时能产生 902.9μM H₂O₂。紫外-可见漫反射光谱结果显示, Lu₃NbO₇:Yb,Ho/CQDs 材料对光的吸收性能增强,并且其上转换能力提高了太阳能转换效率,这是因为 Lu₃NbO₇:Yb,Ho 上转换材料能够将吸收的长波长光如近红外光转化为短波长光,短波长光进一步被 AgInS₂/In₂S₃ 异质结吸收利用。另外,光致发光谱和光电流测试结果发现,所形成的 AgInS₂/In₂S₃ 异质结提高了量子效率,提高了电子与空穴分离效率和加快了电子转移,从而提高了光催化还原 Cr(VI)和产 H₂O₂性能。本研究有望为 Lu₃NbO₇:Yb、Ho/CQDs 与异质结复合、提高光活性和稳定性打开一个新的“窗口”。

关键词: 还原 Cr(VI) • H₂O₂ • 上转换 • 异质结



参考文献

- [1] X. Chen, X. Zhang, Y-H. Li, M-Y. Qi, J-Y. Li, Z-R. Tang, Z. Zhou, Y-J. Xu, Appl. Cataly. B, 2021, 281, 119516
- [2] G. Zhang, G. Li, Z. Lan, L. Lin, A. Savateev, T. Heil, S. Zafeiratos, X. Wang, M. Antonietti, Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 13445-13449
- [3] F. Xu, K. Meng, B. Cheng, S. Wang, J. Xu, J. Yu, Nat. Commun., 2020,4613
- [4] D. Gao, X. Wu, P. Wang, H. Yu, B. Zhu, J. Fan, J. Yu, Chem. Eng. J., 2020, 127230
- [5] K-Q. Lu, Y-H. Li, F. Zhang, M-Y. Qi, X Chen, Z-R. Tang, Y. M. A. Yamada, M. Anpo, M. Conte, Y-J. Xu, Nat. Commun., 2020, 11, 5181
- [6] M. Li, W. Yao, J. Liu, Q. Tian, L. Liu, J. Ding, Q. Xue, Q. Lu, W. Wu, J. Mater. Chem. C, 2017, 5, 6512-6520
S. Wang, B. Y. Guan, Y. Lu, X. Wen, J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 48, 17305-17308

Cu 修饰的 Ti 基 MOF 协同卤素自由基光催化氧化 NO_x

陈玲珑, 李双军, 曹海燕, 李倩, 张少, 贾俊粉, 杨清羽, 张蝶青*, 李和兴

上海师范大学, 化学与材料科学学院, 上海, 200234

*Email: dqzhang@shnu.edu.cn; Phone: 021-64322272

光催化主要依靠光诱导产生活性物种如活性氧自由基, 从而引发一系列的氧化还原反应来达到消除环境负效应的目的。因此, 促进活性物种的产生是提高光催化净化效率的有效策略。在这项工作中, 我们在本组之前开发的 Cu 修饰的 Ti 基 MOF 中创新性地引入卤化物, 显著提高了该催化剂的光催化氧化 NO 性能, 其中以引入 NaBr 最佳, 在可见光 (≥ 420 nm) 照射下能达到 60% NO 去除率 (图 1)。对比没有引入 NaBr 的催化剂, 其光催化氧化 NO 的效率提高了 12 倍, 且该反应体系几乎不产生毒副产物 NO₂, 催化稳定性良好。ESR 测试表明, NaBr 的引入使得反应体系中产生了溴自由基 (Br·), Br·还进一步提高了·OH 的含量 (图 2), 从而大大提高了该催化剂光催化氧化 NO 的效率, 为开发和设计新型光催化剂、高效率的气体污染物处理系统提供了新思路。

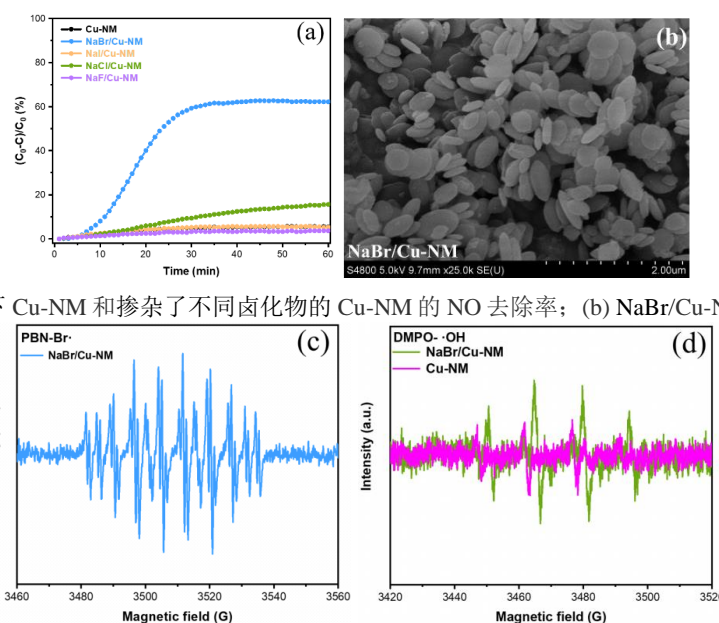


图 1. (a) 可见光下 Cu-NM 和掺杂了不同卤化物的 Cu-NM 的 NO 去除率; (b) NaBr/Cu-NM 的 FESEM 图

图 2. (a) 可见光下 NaBr/Cu-NM 的 PBN 自旋捕获 ESR 光谱; (d) 可见光下 NaBr/Cu-NM 和 Cu-NM 的 DMPO 自旋捕获 ESR 光谱。

参考文献

- [1] X. L. Chen, S. N. Xiao, H Wang et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59(39)**: 17182-17186
- [2] G. Y. Li, X. L. Liu, H. M. Zhang et al, *Appl. Catal. B Environ.*, 2013, **140-141**, 225-232
- [3] W. Zhu, P. J. Liu, S. N. Xiao et al, *Appl. Catal. B Environ.*, 2015, **172-173**, 46-51
- [4] X. R. Li, Z. Y. Le, X. L. Chen et al, *Appl. Catal. B Environ.*, 2018, **236**, 501-508

氧空位介导加速光生载流子在 GQDs/TiO₂ 0D/2D 异质结的迁移及光催化协同去除 Cr(VI)和 RhB 的研究

白雪, 季亚莉, 刘恩周, 李剑利*

西北大学, 西安, 710127

*Email: lijianli@nwu.edu.cn; Phone: 13363988385

现实生活、生产中所产生的水污染物类型多样, 光催化降解实际污水则需要较高的氧化、还原反应的协同性, 因此, 光生载流子分离、传输性能对提升同时降解多类型污染物至关重要。基于对光生载流子在半导体异质结传输机理与光催化氧化、还原反应协同效应间的深入研究, 本工作设计合成了具有较高光催化反应活性的 GQDs/TiO₂ 0D/2D 异质结, 借助简单的超声自组装手段将石墨烯量子点 (GQDs) 均匀分布于 TiO₂ 纳米片上, 调控复合比例, 获得最优光催化活性的 GQDs/TiO₂ 复合光催化剂。各项表征结果显示 0D/2D 异质结构建有效促进了光生电子和空穴以及光催化氧化、还原活性位点的快速分离。更重要的是, TiO₂ 纳米片超声过程中产生的氧空位 (V_o) 在该复合体系中进一步加速了载流子在 0D/2D 异质结的传输, 计算模拟和光催化同时去除水体中 Cr(VI) 和 RhB 应用的研究结果一致表明, V_o 所提供的缺陷能级位于 TiO₂ 导带下, 为可见光激发电子提供匹配能级, 并对光生电子由 GQDs 向 TiO₂ 传输提供了可能, 从而实现载流子在可见光下的高效、快速分离, 增强 Cr(VI) 和 RhB 同时去除的协同效应。上述工作为异质结-缺陷能级构建针对性同时去除多类型水污染物的协同性研究提供了思路。

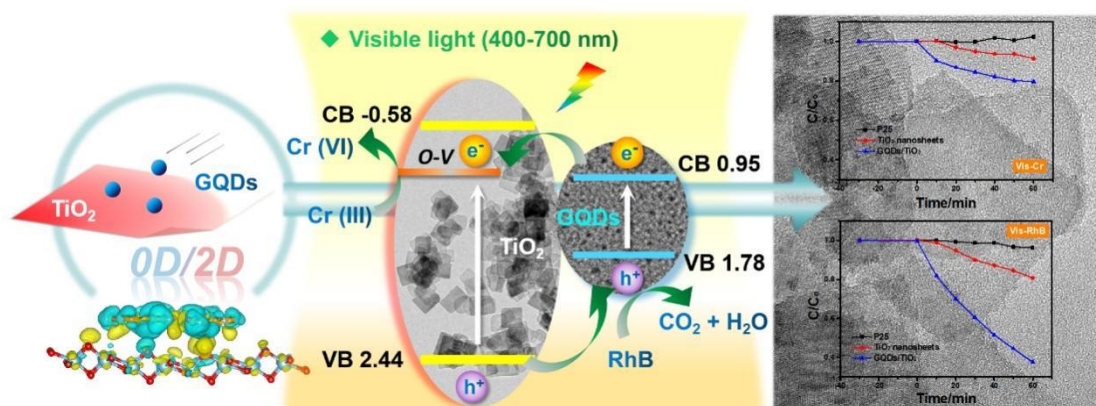


图 1. GQDs/TiO₂ 异质结在可见光激下载流子的主要传输路径及氧化、还原反应机理示意图

参考文献

- [1] J. Pan, S. Lany, Y. Qi, ACS Nano, 2017, **11**, 7560-7564
- [2] O. Voznyy, B. Sutherland, A. Ip, D. Zhitomirsky, E. Sargent, Nat. Rev. Mater., 2017, **2** (6), 17026
- [3] A. Meng, L. Zhang, B. Cheng, J. Yu, Adv. Mater. 2019, **31**, 1807660.

模拟太阳光下聚丙烯腈的光催化活性

桑利呈^{1,2}, 杨炜沂³, 高爽³, 李苏华⁴, 李琦^{3,*}

1、中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家研究中心, 沈阳, 110016

2、中国科学技术大学材料科学与工程学院, 沈阳, 110016

3、西南交通大学材料科学与工程学院, 成都, 610031

4、中山大学化学学院, 广州, 510275

*Email: qiliuiuc@outlook.com (Q. Li); Phone: 8628-87600723

开发新的有机半导体光催化材料对太阳能开发利用和环境保护领域具有很大的应用前景。在本文中, 通过简单的溶液聚合法合成了一种线型的聚合物光催化材料聚丙烯腈 PAN。PAN 光催化剂只含有轻质元素, 其合成原料来源广泛丰富。我们制备的 PAN 样品在模拟太阳光下显示出一定光催化降解苯酚和良好的光催化杀灭大肠杆菌的性能。同时, 证明了在光催化过程中的主要活性物种是为超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$), 和空穴 (h^+)^[1, 2], 而且 PAN 光催化剂具有良好的稳定性和可重复利用性, 具有很广阔的应用前景。

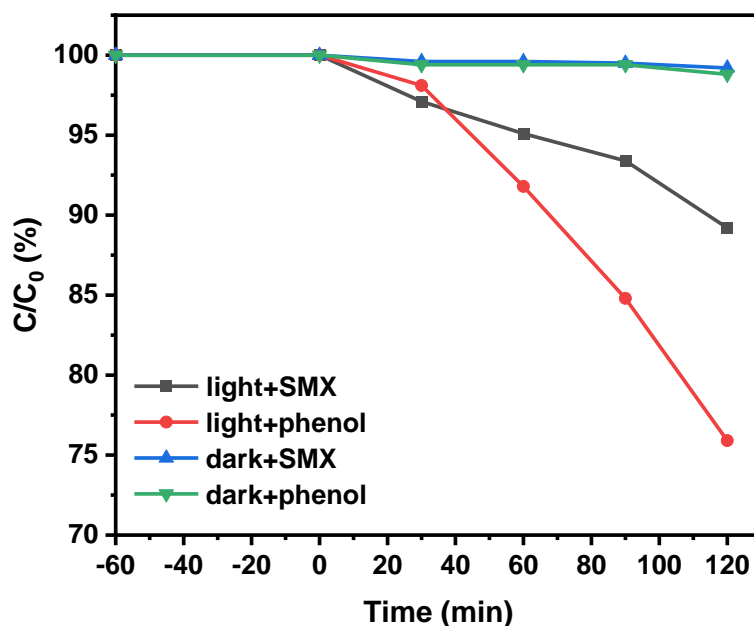


Figure 1. The remaining SMX (black line) and phenol (red line) concentration percentages of PAN under simulated solar illumination versus different reaction time.

参考文献

[1] D. F. Wang, T. Kako, J. H. Ye, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(9): 2724-2725

[2] J. Wang, D. Liu, Y. F. Zhu et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **231**: 251-261

气固相光芬顿技术应用于去除低浓度气体污染物 NO_x

曹海燕, 李双军, 陈玲珑, 李倩, 张少, 杨清羽, 贾俊粉, 张蝶青*, 李和兴

上海师范大学, 化学与材料科学学院, 上海, 200234

*Email: dqzhang@shnu.edu.cn; Phone: 021-64322272

Fenton 反应因为氧化性强而被广泛应用于环境保护中, 传统的 Fenton 氧化技术被广泛应用于液相反应中, 但存在双氧水利用率低、可循环性差、工作 pH 范围窄、铁泥堆积等缺点。为了促进光催化氧化对气态污染物 NO_x 的去除, 本研究将 Fenton 技术应用于气固相体系, 改变了传统 Fenton 技术的反应路径, 规避了自由基间的无效复合, 从而大大提高了 H₂O₂ 的利用效率, 并且能够避免 Fenton 反应在液相体系中的不足。该反应体系以钨灯为光源, 在 MOF 光催化剂表面负载三氯化铁作为 H₂O₂ 转化的触发器, 此过程能够实现 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 之间高效的转换, 具有优异的可见光 NO_x 去除率(81%) (如图(b)所示) 和良好的化学稳定性 (如图(a)所示)。ESR 光谱和捕获实验结果 (图(c)) 表明, 气固光 Fenton 过程中产生了大量的 ·OOH 自由基, 从而显著提高了光催化活性。气固光芬顿法与半导体光催化法的耦合策略为利用太阳能修复空气污染提供了一种简单而有前途的解决方案。

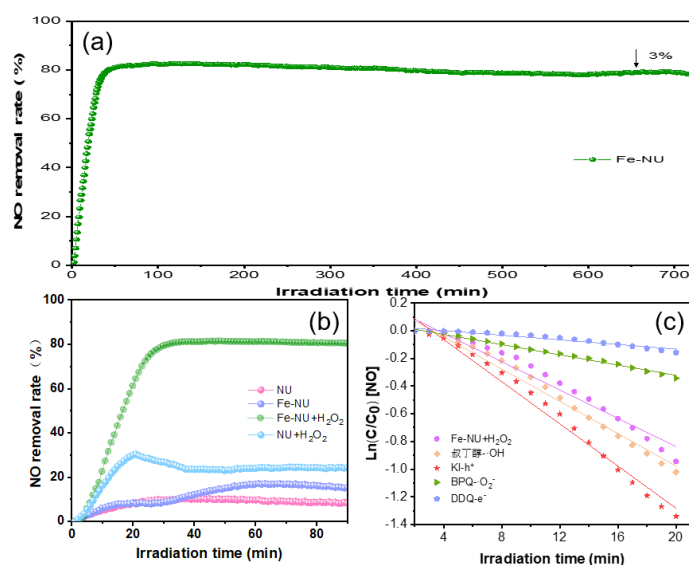


图. (a). Fe-NU 反应 12h 的稳定性图; (b). 光催化 NO 氧化活性图; (c). 捕获实验前 20min 的动力学曲线图

参考文献

- [1] C. Xu, Y. T. Pan, G. Wang, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**(48): 19110–19117
- [2] Y. X. Li, S. X. Ouyang, H. Xu, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**: 13289–13297
- [3] X. L. Chen, S.N. Xiao, H. Wang, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**(39): 17182–17186
- [4] X. L. Chen, Y. Cai, R. Liang, et al., *Appl. Catal. B.*, 2020, **267**: 118687

微波制备 Ti-PTC/rGO 复合材料及其光催化 NO 氧化性能研究

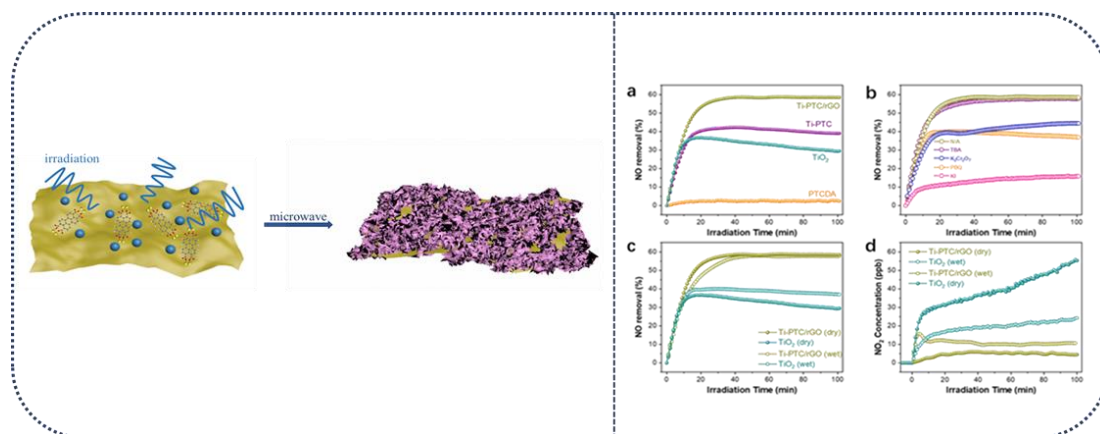
张宁宇, 肖舒宁*

上海理工大学, 材料科学与工程学院, 上海 200093

Email: xiaosn@usst.edu.cn

氮氧化物 (NO_x) 主要是由一氧化氮和二氧化物组成的一种有害污染物, 可引起酸雨和光化学烟雾, 严重危害人类健康。为了消除空气中的 NO_x , 人们开发了几种技术, 例如选择性催化还原系统、电化学还原系统和 NO_x 存储/还原催化。这些方法可以在高浓度下有效去除 NO_x , 但不适用于低污染物浓度下去除 NO_x 。因此, 通过光催化深度氧化 NO_x 的排放源头 NO , 对保持空气质量具有重要意义。

石墨烯优异的电子传输性能和二维几何结构, 可以有效传导光生电子实现载流子的分离, 并且石墨烯和半导体之间的界面接触也被认为是有效转移光诱导电子的关键。本文以钛酸正丁酯作为钛源, 通过微波水热合成了新型有机金属分子材料 (Ti-PTC), 并利用石墨烯碳材料在液相微波中的超热特性, 在石墨烯上原位生长了 Ti-PTC, 合成了 Ti-PTC/rGO 复合材料。首先, 在石墨烯上原位生长的 Ti-PTC 的片层结构增加了光催化剂的比表面积, 从而增加了表面吸附和活性位点。其次, 由于液相微波形成的 Ti-PTC/rGO 复合界面, 提高了电子转移效率, 从而提高光生电子和空穴的利用率, 有效提高该复合材料光催化氧化 NO 效果。在模拟太阳光下, Ti-PTC/rGO 复合材料达到 58.6%, 并且几乎完全氧化 NO 为 NO_3^- 。



参考文献

- [1] S. Xiao, D. Pan, R. Liang, et al. Appl. Catal., B, 2018, 236, 304–313.
- [2] S. Xiao, D. Zhang, D. Pan, et al. Nature Communications, 2019, 10(1): 1–10.
- [3] A. Trapalis, N. Todorova, T. Giannakopoulou, et al. Appl. Catal., B, 2016, 180, 637–647.

g-C₃N₄/COFs 异质结构构建及可见光催化性能研究

郭佳允, 薛彪, 李宁毅, 王齐*

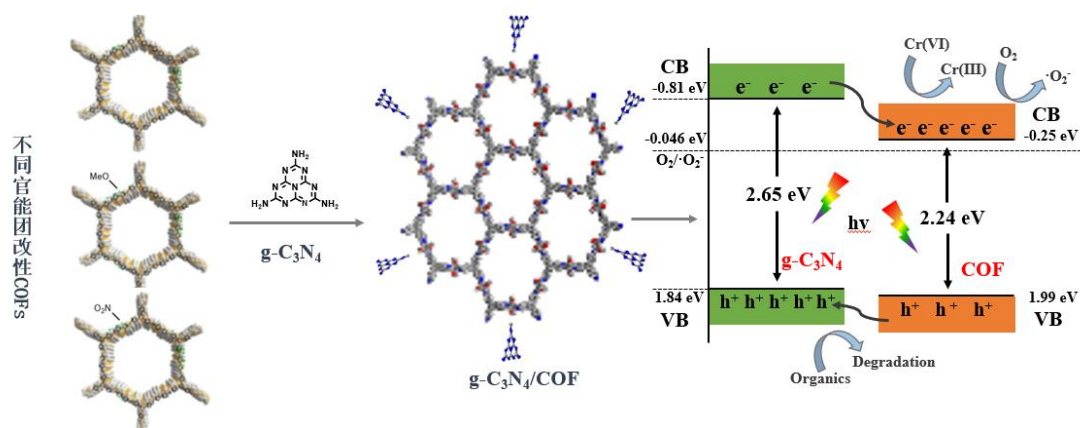
浙江工商大学, 杭州, 310018

*Email: wangqi8327@zjgsu.edu.cn; Phone: 13958162963

光催化作为一种以太阳能为驱动的技术, 受到了广泛的关注。光催化剂作为光催化技术的核心, 在光催化技术的发展中发挥着关键作用。

共价有机骨架 (COFs) 是共价连接形成的二维或三维拓扑多孔晶体材料^[1]。COFs 具有结晶度高、比表面积大、密度低、孔径可调、稳定性高等特点^[2], COFs 的结构可设计性使它们能有针对性地设计与光催化性能相关的结构^[3]。

在本研究中, 合成以 -NO₂、-F 为代表的吸电子和给电子官能团修饰的 COFs。甲氧基可与苯环 p-π 共轭提供电子, 使其具有较高的光催化性能和稳定性。在官能团改性的基础上, 单体的醛基通过席夫碱反应与 g-C₃N₄ 中的游离氨基共价交联, 形成稳定的导带价带匹配的异质结构, 进一步提高光催化活性。该催化剂完全由非金属元素构成且由共价键连接, 具有高的循环稳定性, 同时能高效降解有机污染物、还原重金属。此外, 合成了相同组成的无定形聚合物和引入 g-C₃N₄ 的无定形聚合物, 并对它们的光催化活性进行了评价。与长程有序 COFs 相比, 其光催化性能显著降低, 进一步说明了与具有无定形结构的聚合物光催化剂相比, COFs 长程有序的共轭结构可以显著促进电荷向催化活性中心的快速转移。



基金项目: 国家自然科学基金 (No. 21876154)、浙江省自然科学基金杰出青年项目 (LR18B070001)

参考文献

- [1] S. Kandambeth, K. Dey, R. Banerjee, Journal of the American Chemical Society 141 (2018) 1807-1822.
- [2] W. Chen, Z. Yang, Z. Xie, Y. Li, X. Yu, F. Lu, L. Chen, Journal of Materials Chemistry A 7 (2019) 998-1004.
- [3] V.S. Vyas, F. Haase, L. Stegbauer, G. Savasci, F. Podjaski, C. Ochsenfeld, B.V. Lotsch, Nat Commun 6 (2015) 8508.

氧空位增强 N 掺杂 KNbO₃ 催化剂光催化氧化 NO

江文杰, 宋昕杰, 陈旬, 戴文新*

福州大学光催化研究所, 能源与环境国家重点实验室, 福州, 350116

*Email: daiwenxin@fzu.edu.cn; Phone: 0591-22865893

氮氧化物 (NO_x) 的过多排放给社会环境和人体健康带来了极大的危害, 催化净化是去除 NO_x 最有效的技术。而光催化氧化 NO 技术在大气环境中低浓度 NO_x 的净化表现出良好的性能和应用前景, 其关键在于研发高性能的新型催化剂^[1]。据报道, 氧空位能够促进 NO 和 O₂ 的吸附活化, 从而提高 NO 的去除效率^[2]。

作为 P 型半导体 KNbO₃ 因具有一定的氧化能力, 优良的化学稳定性和生物相容性可以被应用于 NO 的氧化, 但由于其带隙较宽 (3.2eV), 仅能在紫外区域响应且电子空穴对易复合, 导致了光催化氧化 NO 的效率低。基于上述问题, 我们通过将尿素和 KNbO₃ 进行机械混合研磨, 煅烧等一系列步骤^[3], 将非金属元素 N 引入到 KNbO₃。通过分析结果表明, N 掺杂的 KNbO₃ 的确能引入更多的氧空位, 促进 NO 的吸附活化, 从而提高光催化氧化 NO 的效率。

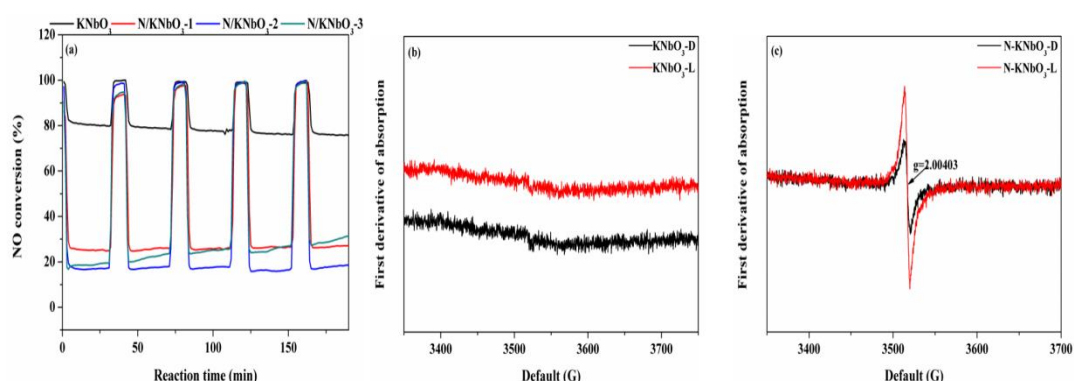


图 1 (a)KNbO₃ 和不同含量 N-KNbO₃ 样品上 NO 的实时转化率; (b,c) 室温下 KNbO₃ 和 N-KNbO₃ 的 EPR 谱图

参考文献

- [1] Roy S, Hegde M S, Madras G .. Applied Energy, 2009, 86(11):2283-2297. A. Gelmjhan, A. B. Carlifdn, A. S. Stedrn et al., J Xxx, 2011, 44(6): 77-83
- [2] Hu Z, Li K, Wu X, et al. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 256:117860.
- [3] Wang R, Zhu Y, Qiu Y, et al. Chemical Engineering Journal, 2013, 226(12):123-130.

宽光谱响应型 CN75/NH₂-MIL-53(Fe) p-n 异质结的制备及光催化性能研究

张柯杰, 杨凌轩, 郭佳允, 谭盟, 王齐*

浙江工商大学, 杭州, 310018

*Email: wangqi8327@zjgsu.edu.cn; Phone: 13958162963

光催化作为一种以光为驱动的技术, 被认为是处理低浓度、高毒性重金属废水的最有前途的方法之一。以 TiO₂ 为代表的半导体光催化剂受到大于其禁带宽度的光照射后, 会产生电子-空穴对, 进而氧化降解有机污染物和还原减毒重金属离子。

有机金属框架 MOFs 是一种由金属离子中心与有机配体通过配位键桥联而形成的新型类半导体晶体材料, 其具有比表面积大、孔径可调节、光响应性较好等优点^[1, 2]。其中 Fe-MOFs 由于具有不饱和且能量密度较高的金属中心和牢固的 Fe-O 配位键而备受关注。

在本研究中, 如图 1 所示, 通过溶剂热法将 p 型氮化碳 (CN75) 纳米粒子引入 NH₂-MIL-53(Fe) 前驱体溶液中, 制备得到 CN75/NH₂-MIL-53(Fe) p-n 异质结^[3]。结果表明, 在 NH₂-MIL-53(Fe) 上添加少量 CN75 (3 wt%) 可以有效地促进光生载流子的分离、迁移和转移。在可见光($\lambda \geq 420$ nm)下, 以 Cr(VI) 为目标污染物, CN75/NH₂-MIL-53(Fe) 的光催化活性分别是 NH₂-MIL-53(Fe) 和 CN75 的 1.8 倍和 25.3 倍, 同时, 通过调整光波长后发现复合催化剂在近红外光仍有较好的响应性, 证明其光谱响应也得到了拓展。另外, 通过 XRD 等表征手段证明 CN75/NH₂-MIL-53(Fe) 在 5 次循环后表现出较好的晶型, 且 Fe³⁺ 的浸出得到显著抑制。因此, 本研究为构建和合成高效稳定的 Fe-MOFs 基光催化剂提供了技术支撑。

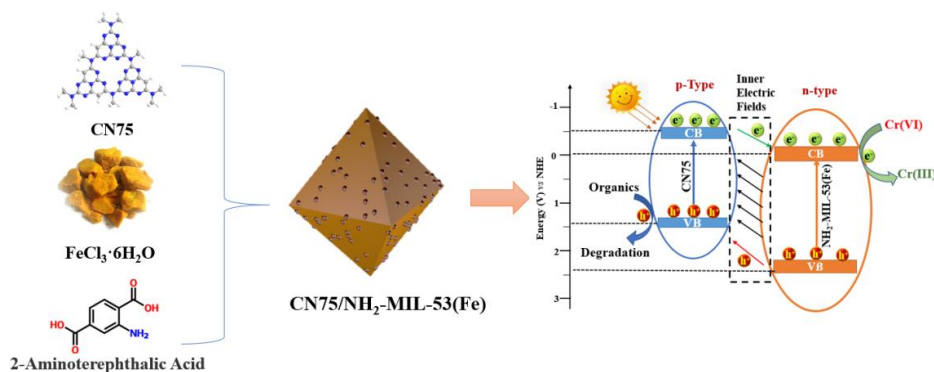


图 1: Graphical Abstract

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 21876154)、浙江省自然科学基金杰出青年项目 (LR18B070001)

参考文献

- [1] X. Ma, L. Wang, Q. Zhang, H et al, *Angew Chem Int Edit*, 2019,**58**, 12175-12179.
- [2] P. Li, J.Z. Li, X. Feng et al, *Nat Commun*, 2019, **10**, 10-20.
- [3] G. Capilli, M. Costamagna, F. Sordello et al, *Appl. Catal., B*, 2019, **242**, 121-131.

氧空位及 Cu 掺杂对可见光驱动 TiO₂(B)催化氧化甲醛性能的影响

刘钡敏^{1,2}, 郑剑锋^{1,2,*}, 黄张根^{1,2*}

¹中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 太原, 030001

²中国科学院大学, 北京, 100049

Emails: zhengjf@sxicc.ac.cn; ghuang@sxicc.ac.cn

光催化剂是光催化氧化处理 VOCs 的核心。TiO₂ 化学稳定性好, 无毒, 成本低, 制备简单且活性较高, 是光催化反应中应用最多的催化剂之一^[1]。TiO₂ 带隙宽, 对可见光(太阳光中占比~45%)的利用效率较低; 光生电子和空穴易重新复合^[2], 限制了 TiO₂ 在光催化氧化反应中的使用。TiO₂(B)纳米片具有独特的二维结构, 带隙更窄, 比表面积较大, 表面 O/Ti 比较高, 不仅易于形成氧空位, 同时表面的 O 原子也易与金属相互作用形成掺杂型结构, 在光催化领域得到了广泛的研究。

本研究使用水热法制备了 TiO₂(B)纳米片, 采用硼氢化钠处理在其表面制造缺陷形成氧空位, 记为 TiO_{2-ov}。在光照条件下制备了原位掺杂金属 Cu 的 TiO₂(B)^[3], 记为 x% Cu/TiO₂(B) (x%为金属 Cu 的掺杂比例, x 取值为 0.5、1、2、4)。光催化氧化甲醛性能评价在自主搭建的可见光催化系统进行, 使用 Gasmeter DX-4000 跟踪分析进出口气体组分及浓度, 系统研究了表面氧空位、金属 Cu 掺杂对 TiO₂(B)光催化氧化甲醛性能的影响。

结果表明, 表面缺陷或掺杂金属两种方式都改变了 TiO₂(B)的价带位置, 通过紫外漫反射光谱图, 经 Tauc-plot 法计算得到 TiO_{2-ov}的带隙约为 2.67 eV, 远远小于其他样品的带隙, 实现了 TiO₂的可见光响应。在所有样品中, 2% Cu/TiO₂(B)的可见光催化氧化甲醛的活性最高, 在 50min 内转化率达到约 84%, 而 2% Cu/TiO_{2-ov}的可见光催化活性则相对较低, 相同时间内转化率仅有约 70%。通过 XPS 分析可知, TiO_{2-ov}掺杂金属 Cu 后铜离子占据了部分氧空位, 同时 Ti 中 Ti³⁺的相对比例降低, 这些因素可能影响了 2%Cu/TiO_{2-ov}对甲醛的光催化氧化活性。

综上所述, 在光催化氧化反应过程中, 除了需要考虑催化剂的带隙外, 还需考虑光生电子空穴的传输, 避免其复合以提升光催化的量子效率; 此外, 氧空位的含量、Ti³⁺和 Ti⁴⁺含量也是影响光催化氧化活性的重要因素。

参考文献

- [1] Shayegan, Z.; Haghghat, F.; Lee, C.-S., Anatase/brookite biphasic surface fluorinated Fe-TiO₂ photocatalysts to enhance photocatalytic removal of VOCs under visible and UV light. *Journal of Cleaner Production* 2021, 287.
- [2] Hu, G.; Yang, J.; Duan, X.; Farnood, R.; Yang, C.; Yang, J.; Liu, W.; Liu, Q., Recent developments and challenges in zeolite-based composite photocatalysts for environmental applications. *Chemical Engineering Journal* 2021, 417.
- [3] Zhou, P.; Li, N.; Chao, Y.; Zhang, W.; Lv, F.; Wang, K.; Yang, W.; Gao, P.; Guo, S., Thermolysis of Noble Metal Nanoparticles into Electron-Rich Phosphorus-Coordinated Noble Metal Single Atoms at Low Temperature. *Angew Chem Int Ed Engl* 2019, 58 (40), 14184-14188.

NO⁺中间体在可见光下促进 Fe 掺杂 BaSnO₃ 的 NO 深度氧化

宋昕杰, 江文杰, 陈旬, 戴文新*

福州大学光催化研究所, 能源与环境光催化国家重点实验室, 福州 350116

*Email: daiwenxin@fzu.edu.cn; Phone:0591-22865893

NO_x 作为光化学烟雾和 PM 2.5 的主要前驱体之一, 是研究者们重点关注的对象。近年来, 研究者们已经探索了许多种不同的技术来去除 NO_x, 例如选择性催化还原 (SCR)、选择性储存还原 (NSR) 和光催化氧化技术。前两种技术一般需要在较高的温度下才能进行, 同时其对低浓度级别 (如 ppb 级) 的 NO_x 去除能力较低, 这对其的应用发展有一定的限制。而 NO 光催化氧化技术因为其操作简单, 反应条件温和, 成本低, 效率高而备受青睐。考虑到 NO 光催化氧化技术和 NSR 技术中存储 NO_x 步骤之间的相似性, 将 NO 氧化生成的硝酸盐或亚硝酸盐存储在碱金属氧化物上以暴露活性位点可能是提高 NO_x 氧化稳定性的有效途径。

基于此, 我们通过过氧前驱体分解的方法成功合成了介孔的 BaSnO₃ 材料, 并将铁离子掺杂其中, 得到具有一定氧空位的 Fe-BaSnO₃ 材料。研究结果表明, 在掺杂不同 Fe 含量的催化剂中, 3% Fe-BaSnO₃ 显示出了最好的催化活性和稳定性。通过电子顺磁共振波谱 (EPR) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征, 我们发现铁离子掺杂的 Fe-BaSnO₃ 具有更多的氧空位。同时原位红外光谱 (*in situ* DRIFTS) 的测试表明引入的铁离子为 NO 提供了新的吸附活化位点促进其转化为 NO⁺, 而高能的 NO⁺ 更有利于其被深度氧化为硝酸盐, 这为 NO_x 的深度光催化氧化提供了新的思路。

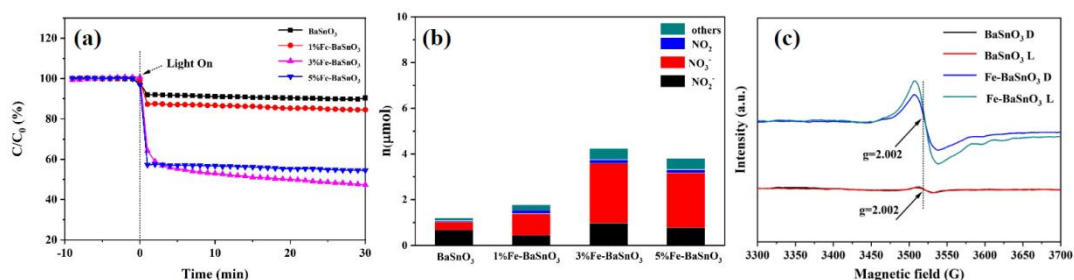


图.1 (a) NO 光催化氧化活性图; (b)反应后 NO_x 氮氧化物种类分布; (c)不加光及可见光照射下的 EPR 谱图

参考文献

- [1] H. Wang, Y. Sun, H. Huang, Z. Wu, S. C. Lee, F. Dong, *Environ Sci Technol* 2018, **52**, 1479-1487.
- [2] H. Li, H. Shang, X. Cao, Z. Yang, Z. Ai, L. Zhang, *Environ Sci Technol* 2018, **52**, 8659-8665.
- [3] H. Shang, S. Huang, H. Li, S. Zhao, J. Wang, Z. Ai, L. Zhang, *Chemical Engineering Journal* 2020, 386.
- [4] Y. Duan, Y. Feng, K. Wang, K. Zhou, C. Wang, X. Han, X. Zhou, *Advanced Energy Materials* 2021, 11.
- [5] X. Song, G. Cheng, W. Jiang, X. Chen, W. Dai. *Applied Catalysis B: Environmental* 284 (2021) 119761

合成后修饰构建 MOFs 同质结增强可见光催化活性

傅炆杰, 郑淑贞, 张柯杰, 王齐*

浙江工商大学环境科学与工程学院, 杭州, 310018

*Email: wangqi8327@zjgsu.edu.cn; Phone: 13958162963

与传统的半导体光催化剂, 金属有机骨架 (MOFs) 具有高比表面积、良好的结构多样性和可设计性等优点, 目前已被成功地应用于光解水制氢^[1]、选择性氧化^[2]、及污染物处理^[3]等。但单一的 MOFs 仍存在光能利用和载流子分离效率低等不足, 因此, 有必要对 MOFs 进行改性以提高可见光利用能力、促进电子-空穴有效分离。

传统的异质结光催化剂通常被定义为两个带边位置不同的半导体之间形成的界面区域。而对于 MOFs, 混合金属和混合配体是构建异质结类光催化剂的两种典型方式。特别是, 在相同的晶体结构下, 可获得具有相似行为的同质结, 以促进电子-空穴对的分离。 $N\equiv N^+$ 基团是偶氮染料合成中常用的引入其他基团的中间体。我们利用合成后修饰法, 将氨基化 MOFs 转化为含 $N\equiv N^+$ 的重氮盐, 引入合理比例的生色基团构建了偶氮体系 MOFs 同质结, 灵活调节最终 MOFs 产物的光吸收。偶氮键的形成和生色基团的引入有利于共轭效应的产生, 导致可设计的窄带隙和可见光响应, 且同质结结构有效实现了电荷分离, 抑制了光生载流子的复合, 最终提高可见光利用率。

为测试光催化剂的可见光催化活性, 我们选取了典型重金属污染物 Cr(VI) 进行光还原实验; 以大肠杆菌 (*E. Coli*) 和金黄葡萄球菌 (*S. aureus*) 作为抗菌目标物, 测试材料光催化抗菌活性, 并对其光催化过程和机理进行了探索。对新型光催化剂构建和光催化过程探究有一定意义, 前期相关成果发表在 *Chem Eng J* 上。

关键词: Ti-MOFs; 合成后修饰; 可见光催化; Cr(VI) 还原; 抗菌

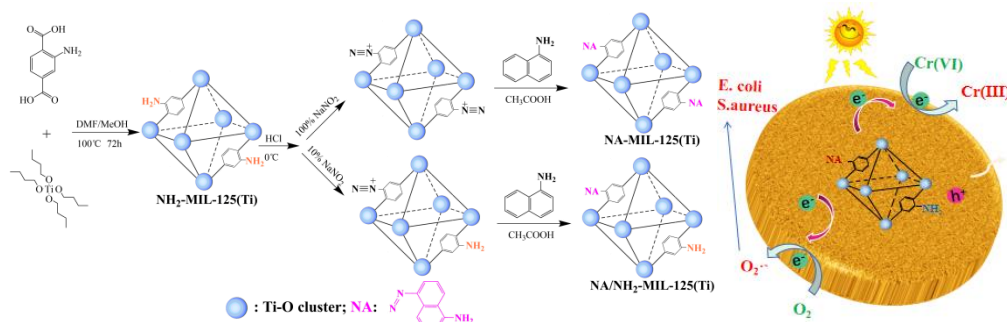


图 1 制备过程;

图 2 光催化反应机制示意图

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 21876154)、浙江省自然科学基金杰出青年项目 (LR18B070001)

参考文献

- [1] Xiao Y.-H., Tian, W., Jin, S., Gu, Z.-G., Zhang, J., *Small*, 2020, **16**(45), 2005111.
- [2] Lang X. J., Chen X. D.*, Zhao J. C.*, *Chem. Soc. Rev.* 2014, **43**, 473-486.
- [3] Chen Y., Chen F., Zhang S., Ma X., Wang B., et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2017, **46**(139), 16482-16485.
- [4] Fu, Y., Zhang, K., Zhang, Y., Cong, Y., & Wang, Q., *Chem. Eng. J.*, 2021, **412**, 128722

多功能 TMPs 调控卤氧化铋增强光催化有氧化性能研究

杨玮洁, 孙凯龙, 万俊*, 付峰*

延安大学, 延安, 716000

*Email: wjun1217@163.com; Phone: 17782583707

光催化有氧化是化学工业和环境治理方面的一项重要技术, 因此, 开发能够有效促进电荷分离并活化分子氧的催化剂是环境光催化领域的一个重要目标。通过缺陷工程以及异质结构建等手段, 促进载流子的分离和传输, 提高氧化活性物种的生成速率, 可实现光催化剂反应活性的有效增强。本研究通过改性卤氧化铋材料促进光催化有氧化过程, 主要开展两方面的研究: (1) 成功制备了 TMPs (Ni_2P 、 Co_2P 、 NiCoP) / $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 复合光催化剂, 在光催化降解含酚废水及硫醚的选择性有氧化反应中表现出优异的光催化活性, 通过捕获实验、ESR 以及 NBT 降解实验证明其反应活性物种为 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ , 而 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 的主要活性物种为 h^+ 。研究表明, TMPs 的多功能作用, 使得复合体系具有更强的光吸收能力, 形成的 Z 型异质结能促进体系载流子分离效率, 提高活性物种光生空穴的浓度, 且作为氧气活化位点实现氧分子的高效活化形成 $\cdot\text{O}_2^-$, 进而有效增强光催化反应活性。(2) 进一步, 通过 OV 与 TMPs 协同修饰手段, 构建 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}-\text{OVs}$ Z 型异质结复合光催化剂, 在促进电荷分离的前提下, 建立起氧空位和 Ni_2P “双位点”的 $\cdot\text{O}_2^-$ 产生路径, 为光催化反应提供更多的活性物种, 促进催化剂对含酚废水和硫醚的选择性有氧化性能。本研究不仅揭示了构建多功能 TMPs 调控卤氧化铋催化剂光催化活性增强的机理, 更为实现高效光催化有氧化材料及其体系的设计和合成提供了新的思路。

参考文献

- [1] J. Wan¹, W.J. Yang¹, J.Q. Liu, K.L. Sun, L. Liu*, F. Fu*, *Chinese J. Catal.*, 2021, accept.
- [2] L. Liu, J.Q. Liu, K.L. Sun, J. Wan, F. Fu, J. Fan, *Chem. Eng. J.*, 2021, 411, 128629.
- [3] X.J. Song, G.D. Qin, G. Cheng, W.J. Jiang, X. Chen, W.X. Dai, X.Z. Fu, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2021, 284, 119761.
- [4] Z.K. Tong, X. Li, J.Y. Dong, R. Gao, Q. Deng, J. Wang, Z.L. Zeng, J.J. Zou, S.G. Deng. *ACS Catal.*, 2021, 11, 6406–6415.

钒酸铋装载双助催化剂光催化降解草甘膦的研究

刘璐璐, 叶盛*

¹安徽农业大学, 安徽省合肥市, 230036

*Email: sye503@ahau.edu.cn; Phone: 15840618602

农药残留物污染环境及危害人体生命健康是当下人类追求绿色健康生活迫切需要解决的问题。光催化降解农残是通过光激发半导体材料产生电子-空穴对, 与水 (H_2O), 氧气 (O_2)、和羟基 (OH^\cdot) 反应生成活性氧物种 (ROS), 如羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和超氧阴离子 ($\cdot\text{O}_2^-$), 具有较强的氧化能力, 这些活性氧物质可参与降解水体中农药残留物, 该技术是解决农残环境污染的有效途径之一。钒酸铋 (BiVO_4) 半导体具有合适的带隙 (2.4 eV) 和宽广的可见光吸收能力。在此项工作中, 我们合成了十面体 BiVO_4 , 发现其对有机磷类农药草甘膦具有优异的光降解活性。有意义的是, 通过在 BiVO_4 的 $\{010\}$ 和 $\{110\}$ 表面分别装载还原和氧化型助催化剂, 有效提高了光生电荷的分离和利用效率, 相较于本体 BiVO_4 , 光降解草甘膦性能提升 63 倍。该研究为开发高效的半导体材料用于光催化降解有机磷农药提供了新的见解。

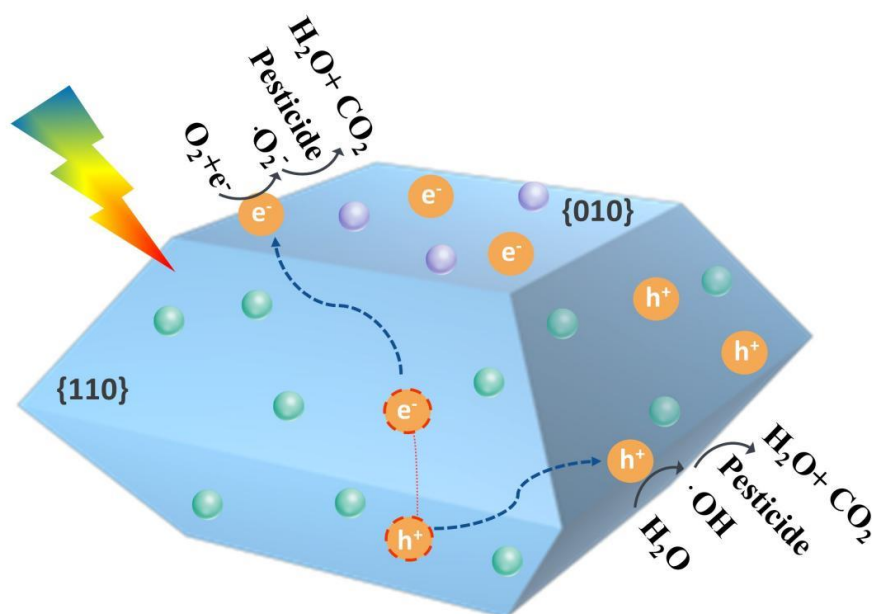


图 1. 钒酸铋装载双助催化剂光降解农药机理图

参考文献

- [1] R. Li, C. Li*, et al., *Energy. Environ., Sci.*, 2014, **7**, 1369.
- [2] J. Zhu, S. Ye* et al., *Nano Res.*, 2023, **16**, 6402-6443.
- [3] S. Ye, C Li* et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 12499.
- [4] S. Ye, C Li* et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 3250-3256.

Photothermal Synergistic Catalytic Reactions: An Investigation

Using CeO₂ as an Example

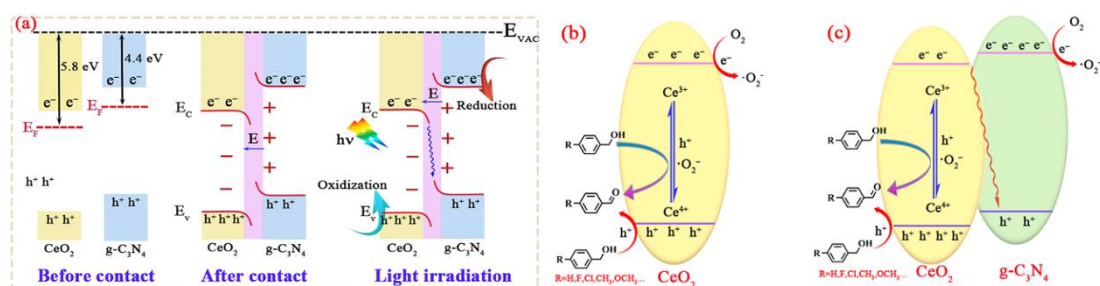
Ya Wang, Shu Gui, Jing Li, Gaoli Chen*, Sujuan Zhang*, Shifu Chen*

Huaibei Normal University, Huaibei, 235000, People's Republic of China.

* Emails: gaolichen@chnu.edu.cn, zhangsujuanogl@163.com, chshifu@chnu.edu.cn; Tel: +86-561-3802061; Fax: +86-561-3802061

This paper investigates the enhanced effect of photothermal synergistic catalytic reactions and demonstrates this effect using CeO₂ as an example. The experimental results demonstrate that CeO₂ exhibits remarkable ability to efficiently harness both light and thermal energy for catalytic reactions, which can achieve the enhanced effect of photothermal synergistic catalytic reaction. Furthermore, by incorporating other materials such as g-C₃N₄, the photothermal catalytic performance of CeO₂ can be further enhanced. Specifically, under visible light irradiation and a stable temperature of 363.15 K, the yield and selectivity of 50% CeO₂/g-C₃N₄ (50% COCN) catalyst for the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde reached 56.82% and 99%, respectively. Based on characterization and theoretical calculations, a possible mechanism of photothermal co-catalysis was proposed. This study provides a new idea for the implementation of photothermal synergistic catalytic reaction and provides a reference for the design and synthesis of related materials.

Keywords: Photothermal catalysis, Synergistic effect, Investigation of mechanism, Aromatic alcohol oxidation



参考文献

- [1] J. Zhang, Z. Li, J. He et al. *ACS Catal.* 2023, **13**: 785-795.
- [2] J. Li, S. Zhang, S. Gui et al., *Appl. Surf. Sci.* 2023, **611**: 155616.
- [3] J. Wang, X. Gu, L. Pei et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 2021, **283**: 119618.
- [4] X. Yang, X. Yu, M. Jing et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019, **11**: 730-739.

The stability and photocatalytic hydrogen production activity of $Zn_{0.2}Cd_{0.8}S$ were improved by rhomboid Ni-MOF derived Ni_2P

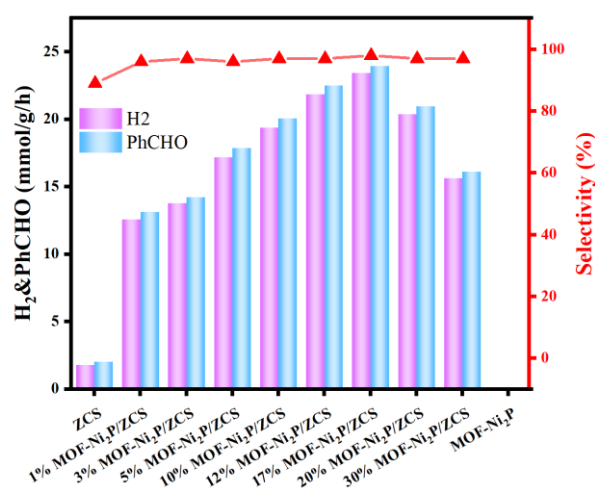
Danfeng Xu, Sujuan Zhang, Gaoli Chen, Shifu Chen*

College of Chemistry and Material Science, Huaibei Normal University, Huaibei, 235000

*Email: chshifu@chnu.edu.cn; Phone: 13965866012

Photocatalytic selective organic conversion (SOTs) for hydrogen production by single lens reflex (SLR) is an important approach for green sustainable organic synthesis and clean fuel production. In this paper, the diamond-shaped Ni-MOF-74 derived $Ni_2P/ZnCdS$ (MOF- Ni_2P/ZCS) composite photocatalyst was prepared, which significantly improved the hydrogen production of alcohol oxidation induced by visible light. The optimal 17% MOF- Ni_2P/ZCS sample had the highest H_2 ($23.45 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) and aromatic aldehyde ($23.23 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) yields under visible light ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$) irradiation, which was 13 times that of ZCS. More than 17% of MOF- Ni_2P/ZCS samples have an apparent quantum efficiency of 10.22% at 450 nm. In 17% of MOF- Ni_2P/ZCS samples, the improvement of photocatalytic hydrogen production performance is mainly attributed to the following synergies: close ohmic contact between MOF- Ni_2P and ZCS can significantly accelerate the separation of photogenerated carriers and reduce the overpotential of hydrogen evolution.

Keywords: collaborative utilization; MOF; Ni_2P ; Ohmic contact



参考文献

- [1] J. Zhang, S. Meng, X. Ye, et al., Appl. Catal. B Environ., 2017, 218, 420-429
- [2] S. Meng, S. Chen, et al., Appl. Catal. B Environ., 2021, 285, 119789.

Pt 负载 $Zn_3In_2S_6$ 光催化产 H_2 载流子转移机制的研究

张馨, 张素娟, 陈高礼, 陈士夫*

淮北师范大学化学与材料科学学院, 淮北市, 235000

*Emails: zhangsujuancgl@163.com, chshifu@chnu.edu.cn; Phone: 13965866015

通过光催化技术在纯净水中直接分解水, 我们可以实现高效地将太阳能转化为化学燃料, 从而有效解决全球能源问题和环境危机。为了提高催化剂的性能, 我们设计了一种具有单活性中心的助催化剂, 它可以在载体上以经济有效的方式利用贵金属。进一步优化催化剂性能, 对减少负载量是非常理想的。在本研究中, 我们采用原位光沉积方法, 使超低量的 Pt 稳定在 $Zn_3In_2S_6$ 薄片上, 与传统的 $Zn_3In_2S_6$ 催化剂相比, 负载 Pt 原子后的 H_2 产率提高了两倍。然而, 实验结果表明, Pt 原子的数量并非越多越好, 适量的 Pt 才能发挥最佳的光催化活性。这与经典 SA 化学反应形成鲜明对比, 在经典 SA 反应中, 根据陶斯特原理, 后者通常需要最大或非常高的 SA 负荷才能达到最大的活性。

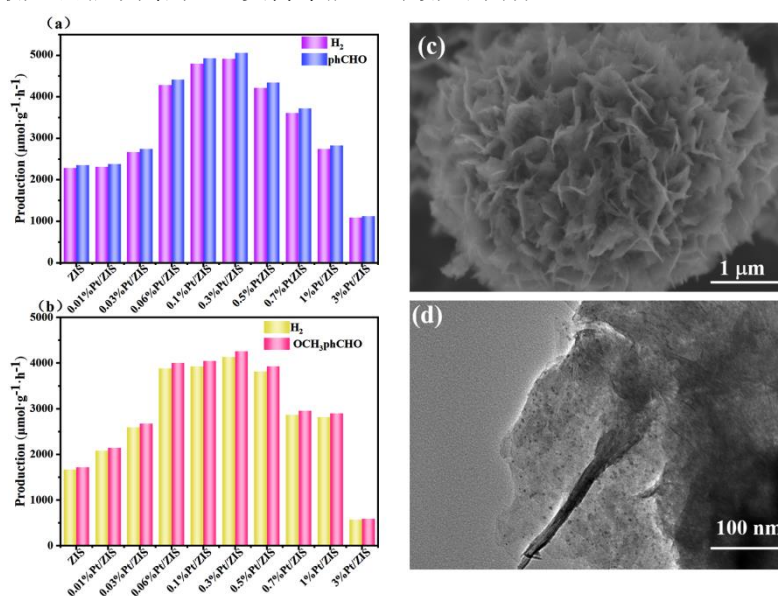


图 1 苯甲醇和对甲氧基苯甲醇为底物的光催化活性 a-b ZIS 的 SEM 图和 3%Pt/ZIS 的 TEM 图 c-d.

关键词: 原位光沉积; Pt; $Zn_3In_2S_6$; SA 反应

参考文献

- [1] Liu, J.; Zheng, X.; Pan, L.; et al. Appl. Catal. B: Environ. 2021, 298, 120619.
- [2] S. Qin, J. Will, H. Kim, et al., Single atoms in Photocatalysis: low loading is good enough!, ACS Energy Letters. 8 (2023) 1209–1214.
- [3] X. Shi, C. Dai, X. Wang, et al., Protruding Pt single-sites on hexagonal $ZnIn_2S_4$ to accelerate photocatalytic hydrogen evolution, Nat. Commun. 13 (2022) 1–10.

ZnO 晶面和缺陷对有机污染物光催化臭氧化的协同作用

杨洋, 彭俊敏, 杨洲, 侯乙东*

能源与环境光催化国家重点实验室, 福州大学, 福州, 350108

*Email: ydhou@fzu.edu.cn

开发高效催化剂对于光催化臭氧化处理有机废水具有重要意义。然而, 催化剂的暴露晶面和表面缺陷对光催化臭氧化性能的影响却很少被提及。在此, 合成了具有不同优先暴露晶面(棒状和片状分别暴露{1010}晶面和{0001}晶面)的 ZnO 纳米复合材料, 并将其用于苯酚的光催化臭氧化。表征和密度泛函理论计算结果表明, 暴露的{0001}晶面和氧空位促进了光生电荷的分离和转移, 并改善了臭氧分子在催化剂表面的吸附和活化。因此, UV-O₃/ZnO-disk 工艺中的 TOC 去除率(62.4%)远高于 UV-O₃/ZnO-rod 工艺(41.3%)和 UV-O₃ 工艺(15%)。此外, 活性物种的鉴定和猝灭实验结果表明, 在 UV-O₃/ZnO-disk 过程中更容易产生[•]OH, 而在 UV-O₃/ZnO-rod 过程中更容易形成 ¹O₂。大量的[•]OH 具有比 ¹O₂ 更强的氧化能力, 这使得 ZnO-disk 在有机污染物矿化方面优于 ZnO-rod。这项工作表明, 晶面和表面缺陷工程为构建光催化臭氧化过程的高效催化剂提供了有效的策略。

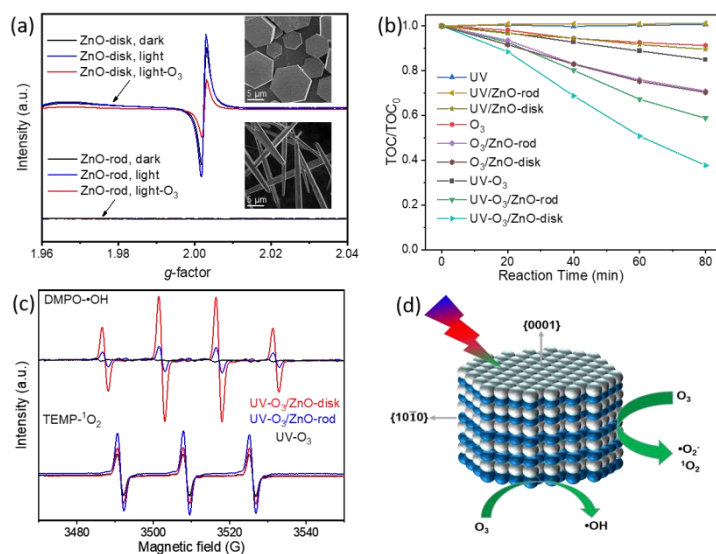


图 1.(a) ZnO 晶面和缺陷图; (b) ZnO 矿化苯酚效率图; (c) 羟基自由基和单线态氧 EPR 测试图; (d) 臭氧活化机理图

关键词: 光催化耦合臭氧; 晶面; 氧空位; 臭氧活化

参考文献

- [1] J. Yang, J. Xiao, H. Cao et al., *J. Hazard. Mater.*, 2018, **360**, 481-489
- [2] X. Chen, S. Zhan, D. Chen et al., *Appl. Catal. B*, 2021, **286**, 119928
- [3] Y. Chen, H. Zhao, B. Liu et al., *Appl. Catal. B*, 2015, **163**, 189-197

BiOBr/La-MOFs 复合材料的合成及其光催化性能的研究

李璐, 刘志伟, 王静静, 王丽英*

内蒙古工业大学, 内蒙古呼和浩特市, 010051

*Email: wly2004@imut.edu.cn; Phone: 13614819127

众所周知, 金属有机框架(MOFs)是由无机节点和有机连接体组成的多孔晶体材料^[1], 一经发现即在储能、催化和分离等领域取得了广泛的研究和应用。稀土金属框架(Re-MOFs)作为 MOFs 家族的一个分支很好的继承其尺寸可调、孔隙率高、比表面积大等特点^[2], 除此之外还具有稀土金属离子 4f 电子层、轨道耦合效应大、内部磁各向异性等优点^[3], 其中 4f 电子层赋予稀土金属框架 (RE-MOFs) 特殊的光学性质, 因此它们在光催化方面具有潜在的应用前景, 遗憾的是虽然对稀土金属框架 (RE-MOFs) 材料的研究很多, 但稀土金属框架 (Re-MOFs) 材料的设计仍有待改进, 本文通过构建异质结光催化的方式来抑制光激发电子空穴对的复合, 提高光催化活性。

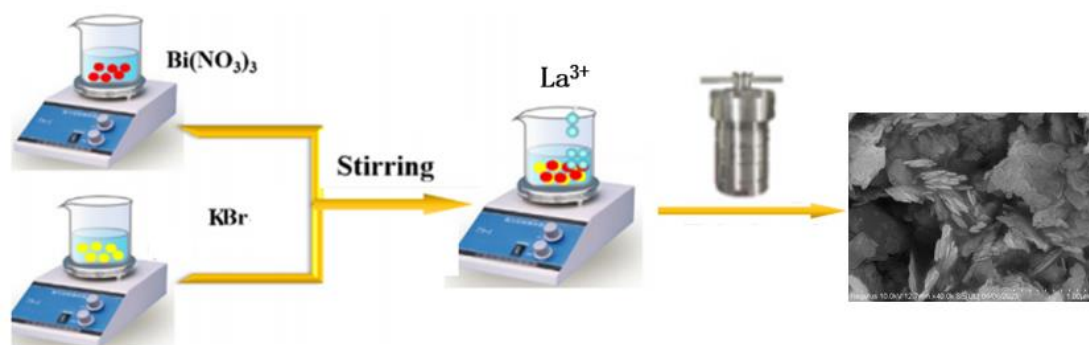


图 1. BiOBr/La-MOFs 复合材料的合成示意图

采用溶剂热法制备了 BiOBr/La-MOFs 复合光催化剂, 并对其进行了表征。BiOBr/La-MOFs 复合材料对 RhB 的降解表现出比原始单一组分更好的光催化性能, 光照 30 min 后 RhB 的光催化效率达到 99%。

参考文献

- [1] He J, Cai X, Chen K, et al. Performance of a novel-defined zirconium metal-organic frameworks adsorption membrane in fluoride removal[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 484:162-172.
- [2] Teo R D, Termini J S, Gray H B .Lanthanides: Applications in Cancer Diagnosis and Therapy[J].Journal of Medicinal Chemistry, 2016, 59(13):108-14.
- [3] Gao J , Huang Q , Wu Y ,et al.Metal–Organic Frameworks for Photo/Electrocatalysis[J].Advanced Energy and Sustainability Research, 2021.

CeO₂ 晶面效应诱导的氧缺陷调控光催化臭氧氧化矿化苯酚的研究

杨洲, 徐瑞章, 杨洋, 侯乙东*

能源与环境光催化国家重点实验室, 福州大学, 福州, 350108

*Email: ydhou@fzu.edu.cn

光催化臭氧化技术是净化水体污染物的一种有效方法。利用亲电反应物 O₃ 能有效促进光生电子的分离以及利用。然而, 其反应位点以及电子转移路径仍存在争议。在本工作中, 我们通过水热法制备了不同暴露面的 CeO₂ 催化剂, 探究了晶面效应的诱导的氧缺陷对 O₃ 的吸附活化能力以及吸附活化路径。研究表明, CeO₂ (110) 面比 CeO₂ (100) 以及 (111) 面具有更好的光催化耦合臭氧矿化苯酚的反应活性 (69%)。结合 *Quasi-situ* EPR, XPS, RDE 等表征分析表明 CeO₂ (110) 面较高的氧缺陷密度为 O₃ 提供了更多的吸附活化位点, 有利于 O₃ 吸附活化为 O^{*} 中间物种, 从而促进了活性氧物种的产生。

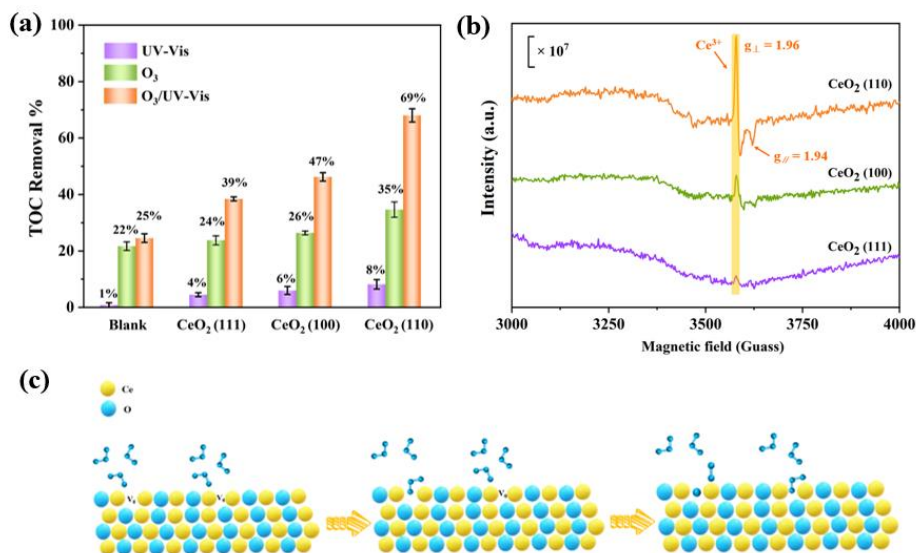


图 1.(a) 1 h 内苯酚的最终矿化效率; (b) 不同晶面的 CeO₂EPR 测试结果图; (c) 臭氧活化机理图

关键词: 光催化耦合臭氧; 晶面; 氧空位; 臭氧活化

参考文献

- [1] X. Zhang, J. Wang, X.X. Dong, Y.K. Lv, Chemosphere, 242 (2020).
- [2] N. Zhang, X.Y. Li, H.C. Ye, S.M. Chen, H.X. Ju, D.B. Liu, Y. Lin, W. Ye, C.M. Wang, Q. Xu, J.F. Zhu, L. Song, J. Jiang, Y.J. Xiong, J Am Chem Soc, 138 (2016) 8928-8935.
- [3] M.X. Ran, H. Wang, W. Cui, J.Y. Li, P. Chen, Y.J. Sun, J.P. Sheng, Y. Zhou, Y.X. Zhang, F., Acs Appl Mater Inter, 11 (2019) 47984-47991.

三元复合材料 AgBr-Ag-BiVO₄ 的制备及光催化杀菌性能研究

池智力, 包沈源, 田宝柱*, 张金龙

华东理工大学化学与分子工程学院, 上海, 200237

*Email: baozhutian@ecust.edu.cn; Phone: 021-64252062

近年来, 应用光催化技术进行水生致病菌的治理引起了研究者的广泛关注。光催化杀菌的原理在于光催化过程中产生的羟基自由基、超氧负离子以及过氧化氢等活性物种会破坏致病菌的细胞结构, 从而杀灭致病菌^[1]。一般来说, 能够响应可见光的光催化材料, 其禁带宽度较窄, 载流子分离效率差, 材料氧化还原性能较低, 这会严重影响材料的光催化活性。选择合适的半导体材料通过构建复合结构, 可以开发出具有强氧化还原性能的复合光催化材料, 产生的超氧自由基、羟基自由基等强氧化性活性物种可以有效的进行杀菌。

本文中, 我们首先通过选择性光还原在 BiVO₄ 的{100}晶面上负载 Ag, 然后利用原位转化技术将 Ag 部分转化为 AgBr^[2], 制备得到三元复合结构光催化材料 AgBr-Ag-BiVO₄ (图 1 A 和 B), 并研究了该材料光催化杀灭大肠杆菌的机理^[3]。在可见光激发下, BiVO₄ 产生的电子、AgBr 产生的空穴和 Ag 激发得到的空穴和电子分别进行复合, 这种结构特殊的载流子传输机制, 使得 AgBr-Ag-BiVO₄ 不仅能保留氧化还原能力较高的 e⁻和 h⁺, 增强其氧化还原能力, 同时也能实现 e⁻和 h⁺的空间位置分离, 提高复合光催化材料的光生载流子分离效率。由于 AgBr 晶体的 CB 电位高于 O₂/•O₂⁻的氧化还原电位, 所以 AgBr 晶体 CB 中光生电子会将水中溶解 O₂ 转化成•O₂⁻。因此, 在•O₂⁻和 h⁺的双重作用下, AgBr-Ag-BiVO₄ 展现出优异的光催化杀菌活性。

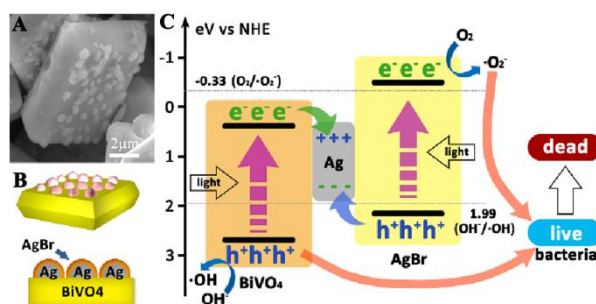


图 1 (A) AgBr-Ag-BiVO₄ SEM 照片; (B) AgBr-Ag-BiVO₄ 复合材料结构示意图; (C) AgBr-Ag-BiVO₄ 光催化杀菌机理。

本研究得到了国家自然科学基金 (U1862112 和 21573069) 的资助。

参考文献

- [1] T. C. An, H. J. Zhao, P. K. Wong, *Advances in photocatalytic disinfection*, Springer, 2017.
- [2] W. H. Kong, S. L. Wang, D. Wu et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019, **7**(16): 14051–14063
- [3] S. Bao, Z. Wang, J. Zhang, B. Tian. *ACS Appl. Nano Mater.* 2020, **3**(9): 8604–8617

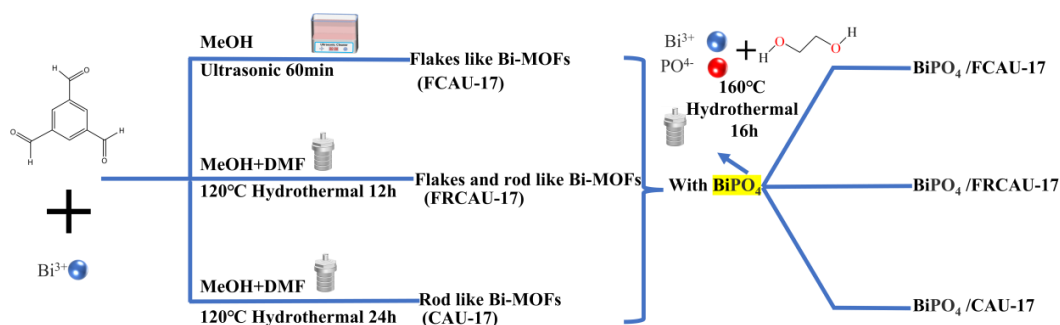
不同形貌 Bi-MOFs/BiPO₄ 复合物的设计及其在光催化反应中的应用

刘志伟, 李璐, 王静静, 王丽英*

内蒙古工业大学, 呼和浩特市, 010051

*Email: wly2004@imut.edu.cn; Phone: 13614819127

通过超声法合成片状 Bi-MOF (FCAU-17), 水热法合成了片和棒状混合 (FRCAU-17) 及棒状 (CAU-17) 的 Bi-MOFs, 分别与 BiPO₄ 进行复合, Bi³⁺ 的竞争性配位诱导 CAU-17 转变为具有增强界面接触的异质结复合物, 将其作为催化剂进行了降解有机污染物实验。实验证明, 棒状复合物 BiPO₄/CAU-17 在可见光照射下, 在降解 RhB(99.62%)、MO(39.40%)、MB(92.42%)和四环素 (TC 86.53%) 方面表现出较高的效率。BiPO₄/CAU-17 降解 RhB 的速度是 BiPO₄ 的 3.33 倍, 是 FCAU-17 的 1.45 倍, 是 FRCAU-17 的 1.36 倍, 是 CAU-17 的 1.32 倍。通过 VB-XPS、UV-VIS、Mott-Schottky 等方法揭示了 BiPO₄/CAU-17 的载流子密度、费米能级以及能带结构, 结果表明, RhB 的降解机制归因于异质结构光激发电子-空穴对分离的改善。本研究提出了以合适的 Bi-MOFs 为载体克服宽带隙材料 BiPO₄ 团聚问题的新策略, 为环境修复光催化剂的设计和应用提供了新思路。



参考文献

- [1] Shanghai Dong, Liying Wang, et al. Bi-MOFs with two different morphologies promoting degradation of organic dye under simultaneous photo-irradiation and ultrasound vibration treatment, *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 91, December 2022, 106223.
- [2] Weiyi Lou, Liying Wang, et al. BiOBr as template and Bi³⁺ source to support the growth of Bi-Zn bimetallic MOF and hybrid photocatalysts with highly visible-light photocatalytic performances, *J Mater Sci.*, 58, pages 2506–2524 (2023).
- [3] P. Chen, T. Du, H. Jia, L. Zhou, Q. Yue, H. Wang, et al. A novel Bi₂WO₆/Si heterostructure photocatalyst with Fermi level shift in valence band realizes efficient reduction of CO₂ under visible light[J]. *Applied Surface Science* 2022 Vol. 585

生物炭复合 ZnO 在紫外光条件下高效降解环丙沙星

韩佳澳、周华从、刘全生、乐树坤*

内蒙古工业大学化工学院，内蒙古自治区低阶碳质资源高值化利用重点实验室，呼和浩特，010051

* Email: leshukun@imut.edu.cn

抗生素等医药产品被广泛应用于治疗人类和动物疾病，其中的环丙沙星属于第三类喹诺酮类抗生素，通常被用来治疗泌尿生殖系统感染、呼吸道感染和胃肠道感染等。随着医药行业的迅速发展，抗生素残留成了亟待解决的问题。传统的去除方法因其各自的缺点难以用于抗生素的降解，比如物理吸附只能将抗生素污染物从水体中分离出来并不能降解为小分子，化学降解需要向水体中加入氧化还原试剂，可能对环境造成二次污染，生物治理对环境的要求比较严格。多相光催化技术具有稳定性好、操作方法简便等优点受到了广泛的关注。所以找到一种对环境友好、成本低光催化剂日益重要。

因为 ZnO 是一种环境友好型材料，不会对环境造成二次危害，并且相对于其他类型半导体，ZnO 的价格较低，同样 ZnO 在室温下具有 3.37eV 的带隙能，具有良好的光电性能和较高的化学稳定性。但是 ZnO 的能带较宽，光生电荷容易发生重组。因此以废弃板蓝根为生物炭前体复合 ZnO 制成催化剂在紫外光的照射下降解环丙沙星。采用先水热后热解的方法成功制备了该催化剂，并且在紫外光的照射下对环丙沙星有着 93% 的降解率。如图 1 所示，考察了不同质量比对催化剂的影响，可以看到当生物炭与 ZnO 的质量比从 0.1 提高到 0.5 时降解的影响不大。但是 0.3 复合比吸附量最少，所以后续实验选择 0.3 复合比催化剂。如图 2 所示，随着催化剂用量的减少，暗反应吸附量减少，但是开光后对环丙沙星的降解并没有减少，推测是当催化剂用量为 10mg 时在紫外光照射下已经产生了足够多的活性自由基降解抗生素污染物。

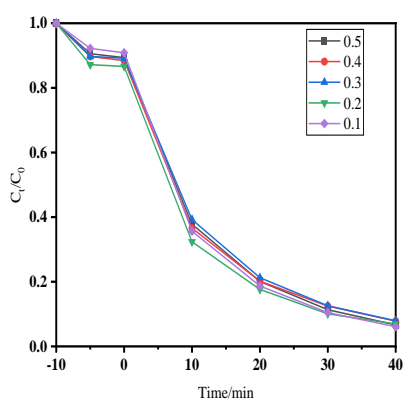


图 1、不同复合比降解 20mg/L 环丙沙星

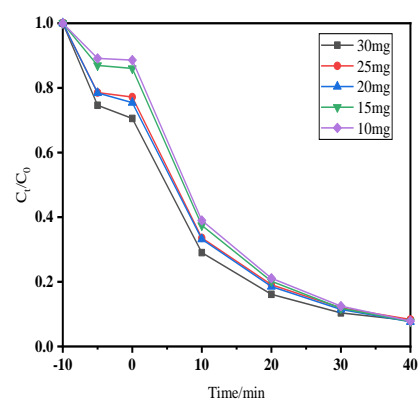


图 2、0.3 复合比不同催化剂用量降解 20mg/L

北京城市 PM_{2.5} 表面光诱导的 SO₂ 摄取和氧化

姬晓洁^{1,2}, 张悦^{1,2}, 陈春城^{1,*}

¹光化学国家实验室, 中国科学院化学研究所, 北京, 100190

²化学科学学院, 中国科学院大学, 北京, 100049

*Email: ccchen@iccas.ac.cn

大气颗粒物会显著影响灰霾的形成, 而硫酸盐作为大气颗粒物的主要成分, 对灰霾的形成具有很大的贡献。另一方面, 硫酸盐还能够直接或者间接的影响全球气候。目前, 虽然对于硫酸盐气溶胶的形成途径已经进行了广泛的研究, 但是, 通过外场观测与模型模拟之间的差异, 我们认为仍然存在未知的硫酸盐来源。因此, 我们在本文的研究中首次报道了北京城市PM_{2.5}表面光诱导的SO₂摄取和氧化过程。通过对比NO₂和O₃诱导的SO₂氧化途径, 发现北京城市PM_{2.5}表面的SO₂光氧化可能对日间硫酸盐的形成起到重要作用。通过将收集到的PM_{2.5}用不同有机溶剂和水分别处理后得到的水溶性物质 (WSM)、非水溶性物质 (WISM)、水不溶性有机物 (WISOM) 以及不可萃取物质 (NEM) 进行顺磁实验, 发现•OH 自由基是PM_{2.5}上SO₂光氧化的主要氧化剂, 并且 PM_{2.5} 中的WSM和WISOM被确定为主要的•OH 产生者。本文的工作提出了大气中一个重要的日间硫酸盐来源, 也加强了对大气气溶胶光化学老化过程的认识。

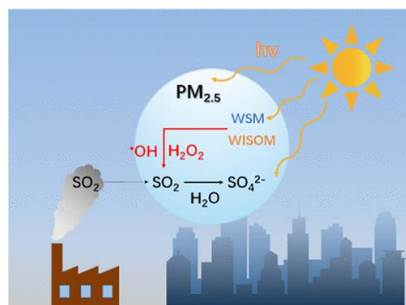


图. 1 PM_{2.5}表面光诱导SO₂摄取和氧化

关键词: SO₂; 硫酸盐; 非均相反应; 大气颗粒物

资助项目: 国家自然科学基金(No. 21525729, 21590811, 21777168, and 21827809)

参考文献

- [1] Zhang, R, et al. Formation of urban fine particulate matter. Chem. Rev. 2015, 115, 3803-3855.
- [2] Lelieveld, J. et al. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. Nature 2015, 525, 367-371.

Fe³⁺掺杂超薄 VO₂ 纳米带光催化剂促进过二硫酸盐高效活化降解抗 生素

王鹏、周华从、刘全生、乐树坤*

内蒙古工业大学化工学院, 内蒙古自治区低阶碳质资源高值化利用重点实验室, 呼和浩特,

010051

*Email: leshukun@imut.edu.cn

随着医药行业的发展, 抗生素耐药性造成了重大的全球健康隐患, 水环境中的抗生素残留成为亟待处理的问题。利用过二硫酸盐 (PDS) 在太阳光下活化制备铁基催化剂, 可以有效地降解具有威胁性的抗生素污染。然而, 在铁基光催化剂中实现 Fe(III)再生到 Fe(II)以实现持久的 PDS 活化仍然是一个挑战。如图 1a 采用水热煅烧法合成了高催化活性的 Fe 掺杂 VO₂ (Fe-VO₂) 超薄纳米片。如图 1b 所示, 铁离子的掺杂增强了催化剂电荷载流子转移的能力, 降低了 VO₂ 电子和空穴的复合率。并在模拟太阳光照下通过 PDS 活化去除甲硝唑 (MNZ) 废水。如图 1c 所示, 作为一种高效的类 Fenton 光催化剂, 当掺杂量为 2 wt% 的 VO₂ (2-Fe-VO₂) 在 40 min 内可去除 98% 的 MNZ。同时如图 1d, 在 5 次循环试验中, 2-Fe-VO₂ 表现出良好的可回收性。Fe-VO₂ 光催化生成 Fe(II)活化 PDS 的协同作用提高了光催化降解 MNZ 的性能。此外, 空穴 (h⁺)、硫酸盐 (SO₄^{•-}) 和超氧自由基 (O₂^{•-}) 是主要的活性自由基, 它们都负责 MNZ 的去除。系统研究了初始 MNZ 浓度、Fe-VO₂、PMS 投加量以及不同阴离子和阳离子对 Fe-VO₂/PDS 体系去除 MNZ 的影响。通过密度泛函理论 (DFT) 计算和高效液相色谱-质谱 (HPLC-MS) 分析确定了 MNZ 降解过程中的中间体和可能的降解途径。

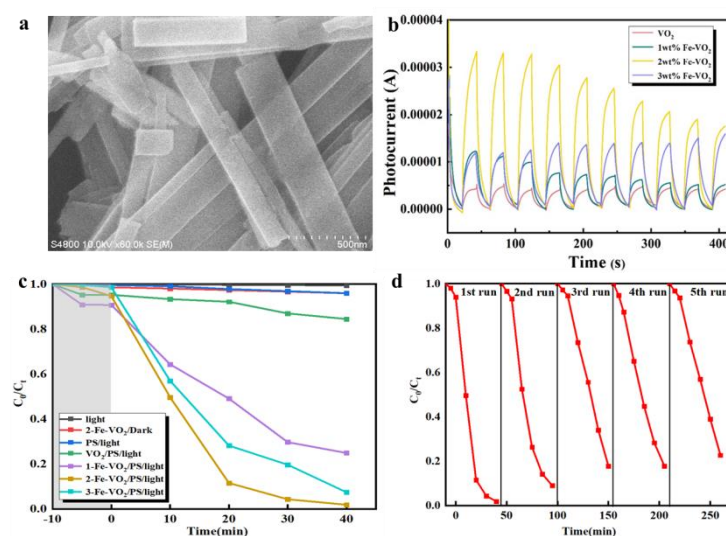


图 1、(a) 2-Fe-VO₂ 在 500nm 下的 SEM 图像; (b) VO₂、1-Fe-VO₂、2-Fe-VO₂、3-Fe-VO₂ 的光电流图谱 (c) 不同条件对甲硝唑的光催化降解、(d) 2-Fe-VO₂ 降解 MNZ 循环活性。

钛酸铋氮掺杂光催化降解农药

曹竹伟, 叶盛*

安徽农业大学, 安徽省合肥市, 230036

*Email: sye503@ahau.edu.cn; Phone: 15840618602

农药残留物污染环境及危害人体生命健康是当下人类追求绿色健康生活迫切需要解决的问题。光催化降解农残是通过光激发半导体材料产生电子-空穴对, 与水 (H_2O), 氧气 (O_2)、和羟基 (OH^\cdot) 反应生成活性氧物种 (ROS), 如羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和超氧阴离子 ($\cdot\text{O}_2^-$), 具有较强的氧化能力, 这些活性氧物质可参与降解水体中农药残留物, 该技术是解决农残环境污染的有效途径之一。半导体材料钛酸铋是一种新型具有铋系层状钙钛矿结构的光催化材料, 无毒性。我们合成了二维片状钛酸铋, 已有的研究发现钛酸铋对多种有机物有降解作用。然而纯相的钛酸铋由于其较大的带隙 ($\sim 2.99 \text{ eV}$) 和高电子-空穴重组率, 并不能作为理想的光催化剂。有意义的是, 通过氮掺杂钛酸铋, 拓展了钛酸铋的可见光吸收能力, 促进了光生电荷的分离和传输, 使得钛酸铋光降解农药性能显著提升。该研究为构筑高效、稳定的半导体光催化剂用于有机磷农药降解, 实现快速、高效的环境修复开辟了一条新道路。

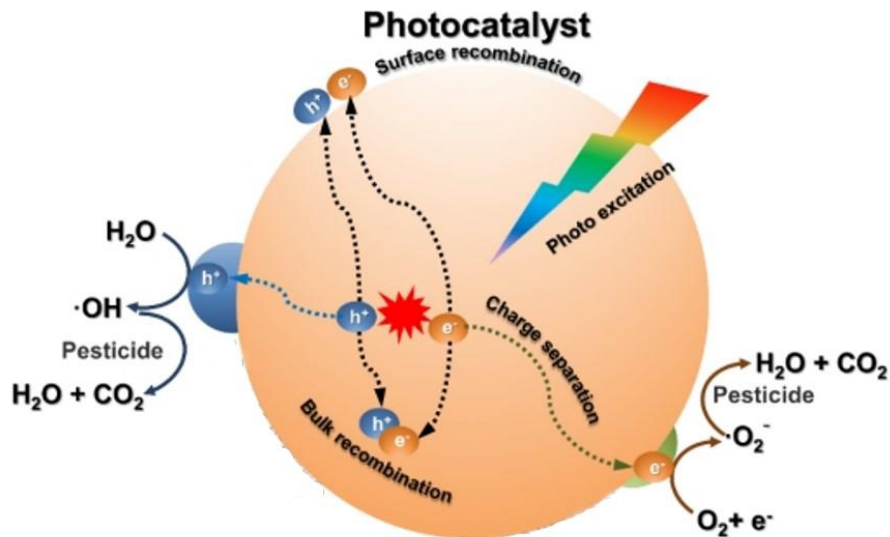


图 1. 钛酸铋降解农药机理

参考文献

- [1] S. Ye, C Li* et al., *Adv. Mater.*, 2019, **31**, 1902069.
- [2] W. Zhang, M. Wang, W. Zhao, B. Wang* et al., *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 15464-15474
- [3] S. Ye, C Li* et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 3250-3256.
- [4] J. Zhu, S. Ye* et al., *Nano Res.*, 2023, **16**, 6402-6443.

Dy 单原子负载 TiO₂ 光催化剂的制备及其降解草甘膦的研究

刘梦梦, 叶盛*

安徽农业大学, 安徽省合肥市, 230036

*Email: sye503@ahau.edu.cn, Phone: 15840618602

二氧化钛 (TiO₂) 因其具有无毒、低成本和优异的光吸收性质, 在水污染物去除方面的高效光催化作用引起了广泛关注。单原子催化剂 (SAC) 作为催化领域的新星, 其原子分散的活性中心使得相较于传统的催化剂具有优异的原子利用效率和增强的催化活性。然而, SAC 在光催化降解农药残留方面仍处于探索阶段。本工作以二维纳米片状 TiO₂ 作为载体负载镧系金属单原子用于有机磷农药 (草甘膦) 的光降解。实验结果显示负载单原子后 Dy-TiO₂ 光催化降解活性相对于本体 TiO₂ 提高 15 倍^[1-4]。该研究为构筑高效、稳定的半导体光催化剂用于有机磷农药降解, 实现快速、高效的环境修复开辟了一条新道路。

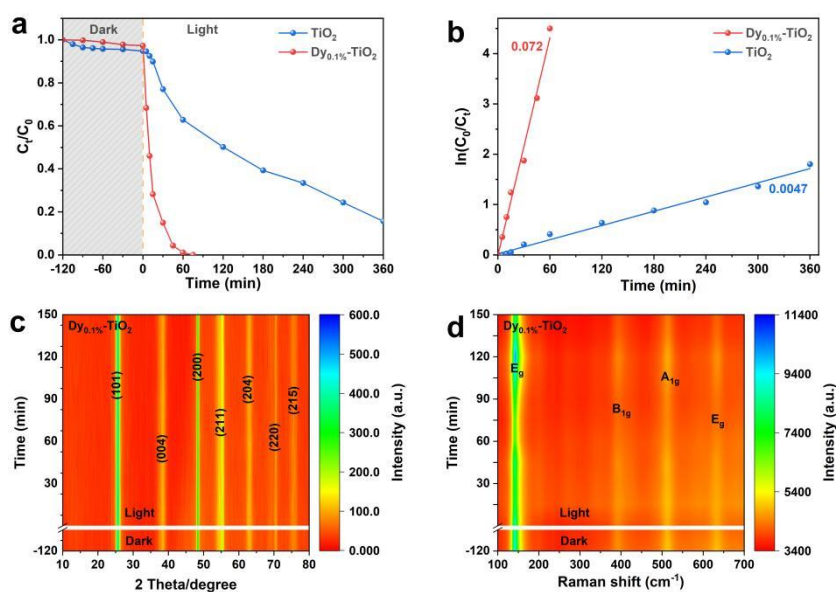


图 1. TiO₂ 和 Dy_{0.1%}-TiO₂ 对草甘膦的降解性能及原位表征。(a) 降解曲线, (b) 动力学曲线, (c) Dy_{0.1%}-TiO₂ 的原位 XRD, (d) Dy_{0.1%}-TiO₂ 的原位 Raman.

参考文献

- [1] S. Ye, C Li* et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 12499.
- [2] S. Ye, C Li* et al., *Adv. Mater.*, 2019, **31**, 1902069.
- [3] S. Ye, C Li* et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 3250-3256.
- [4] J. Zhu, S. Ye* et al., *Nano Res.*, 2023, **16**, 6402-6443.

针铁矿在可见光下活化过氧化氢降解头孢拉定：pH 依赖性和光辅助效应

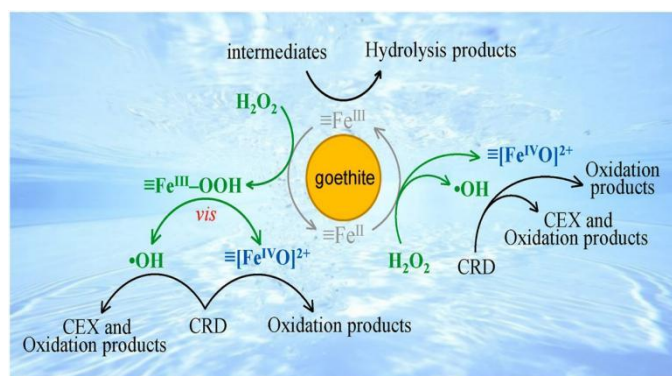
施妍^{1,2}, 刘红林^{1,2}, 刘湘², 李瑞萍^{1,2}, 黄应平^{1,2*}

¹三峡大学水利与环境学院, 湖北, 宜昌, 443002

²三峡库区生态环境教育部工程研究中心(三峡大学), 湖北, 宜昌, 443002

*Email: chem_ctgu@126.com

头孢菌素的过量使用污染水资源、引发环境风险, 含铁矿石活化 H_2O_2 催化头孢菌素降解普遍存在于自然界中, 但环境条件对活性氧物种产生和头孢菌素降解过程的影响尚不明晰。本研究以针铁矿为高效的非均相催化剂, 在不同 pH 和有无可见光照射下活化 H_2O_2 降解头孢拉定(CRD)。结果表明 CRD 的去除率与 pH 值和可见光照射具有高度相关性: 当 pH 在 4.0~7.0 时, 针铁矿/ H_2O_2 在黑暗和可见光照射下降解 CRD 产生相同的中间体, 当 pH 为 5.0 时, CRD 降解速率常数之比($k_{\text{Light}}/k_{\text{Dark}}$)达到最大值, 表明 CRD 以两性离子形式存在时有助于其光辅助降解。活性氧物种分析表明在反应过程中同时产生了 $\cdot\text{OH}$ 和 $\equiv[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$, 在酸性条件下形成的主要活性氧物种是 $\cdot\text{OH}$, 在中性条件和光辅助作用下形成的主要活性氧物种是 $\equiv[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$ 。针铁矿/ H_2O_2 催化 CRD 降解的可能机理是 $\cdot\text{OH}$ 进攻环己二烯发生抽氢反应、 $\equiv[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$ 氧化硫醚和烯烃、 Fe^{III} 催化 β -内酰胺环水解。本研究突出了 pH 和光辅助在针铁矿活化 H_2O_2 降解 CRD 中的重要作用。



参考文献

- [1] T. Luo, J. Xu, W. Cheng et al., *Environ. Sci. Technol.*, 2022, **56**(4): 2378-2385
- [2] Y. Chen, C. J. Miller, T. D. Waite et al., *Environ. Sci. Technol.*, 2021, **55**(21): 14414-14425
- [3] Y. Chen, C. J. Miller, T. D. Waite et al., *Environ. Sci. Technol.*, 2022, **56**(2), 1278-1288
- [4] X. Cao, A. Huang, C. Liang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144**(8): 3386-3397
- [5] B. Wu, C. Zhou, G. Zhao et al., *Water Res.*, 2022, **223**: 118971-118978

pH 介导 BiVO₄/BiPO₄ 偶极子控制和草甘膦电子云分布改变的光催化降解过程中选择性断键机制研究

金蕾¹, 陈云龙², 黄笛², 刘红林¹, 刘湘², 黄应平¹, 田海林^{2*}

¹三峡大学水利与环境学院, 湖北, 宜昌, 443002

²三峡大学材料与化工学院, 湖北, 宜昌, 443002

*Email: chem_ctgu@126.com

草甘膦是一种高效、广谱的灭生型除草剂, 草甘膦的大量使用导致草甘膦及其中间产物污染环境。草甘膦的主要降解产物氨甲基膦酸(AMPA)比草甘膦具有更大的毒性和更长的环境持久性, 因此, 草甘膦降解过程中的选择性断键——避免 AMPA 产生是一大挑战。本研究发现 BiVO₄ 和 BiVO₄/BiPO₄ 异质结光催化剂光催化降解草甘膦产生了不同的中间体, BiVO₄ 光催化草甘膦从 AMPA 途径降解, 降解的主要中间产物是具有较高生物毒性的 AMPA(81%); 而 BiVO₄/BiPO₄ 异质结光催化剂在酸性 (pH 4.0) 条件下显著抑制 AMPA(31%)的积累, 生成安全的肌氨酸、乙酸和 PO₄³⁻等降解产物; 更为重要的是制备的 BiVO₄/BiPO₄-2 在碱性(pH 10.0)条件下催化草甘膦降解几乎不产生 AMPA(< 5%)。AMPA 在酸性 (pH 4.0) 和碱 (pH 10.0) 条件下均不能被 BiVO₄/BiPO₄ 降解, 说明 AMPA 的积累量低归因于降解过程中未产生 AMPA, 而不是生成的 AMPA 被快速降解。质谱分析表明 BiVO₄ 和 BiVO₄/BiPO₄ 异质结光催化剂催化草甘膦从不同断键途径降解, 衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)和密度泛函理论 (DFT) 分析表明, 在碱性 (pH 10.0) 条件下, 草甘膦分子通过磷酸基团吸附在 BiVO₄/BiPO₄-2 光催化剂的表面, 有利于促进草甘膦分子的 C-P 键断裂进而抑制 AMPA 的形成。本研究揭示了 pH 介导的 BiVO₄/BiPO₄ 偶极子控制和草甘膦电子云分布的改变对草甘膦的选择性断键起着重要作用, 为土壤和水体中草甘膦的高效、绿色降解提供了理论指导, 具有重要的环境意义。

参考文献

- [1] F. E. Belbin, G. J. Hall, A. B. Jackson et al., *Nat. Commun.*, 2019, **10**: 3704-3714
- [2] Y. Chen, Y. Huang, H. Tian et al., *J. Environ. Sci.*, 2023, **127**: 60-68
- [3] Y. Huang, Z. Li, K. Yao et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2021, **299**, 120671-120678
- [4] H. Li, A. F. Wallace, M. Sun et al., *Environ. Sci. Technol.*, 2018, **52(3)**, 1109-1117.

光活化的氧化石墨烯用于催化还原二氧化碳和六价铬

刘禹含, 旷宇, 余梅, 尚静*

北京大学环境科学与工程学院, 北京市海淀区颐和园路 5 号, 100871

*Email: shangjing@pku.edu.cn; Phone: 13020019921

氧化石墨烯(GO)已被广泛用作光催化反应中的助催化剂。然而, 关于 GO 作为独立的光催化剂进行光催化还原的内在能力以及光辐射对 GO 的活化作用的研究有限。我们研究证明了 GO 及其改性材料都可以作为独立的光催化剂, 可见光或紫外光辐照制备的还原的氧化石墨烯(rGO), 以及制备的三维气凝胶(GOA)均能进一步提升 GO 的光催化能力, 具有优异稳定的可见光光催化还原二氧化碳(CO₂)为一氧化碳(CO)和甲烷(CH₄), 以及光催化还原铬(VI)为铬(III)。我们研究了 rGO 作为独立的光催化剂的还原能力, 这为开发基于 GO 的改性光催化剂提供了理论支持和技术参考。

在 rGO 光催化还原 CO₂ 的研究中^[1], 与原始 GO 相比, 模拟阳光(SS)和紫外线辐照后的 GO 均表现出增强的光催化 CO₂ 还原能力。辐照一方面可以消除光催化反应中 GO 光解释放的 CO, 另一方面可以还原 GO 以产生缺陷并恢复大的 π 共轭网络, 增加光电子产量和延长光生电荷载体的寿命, 从而有效提高了 GO 的光催化效率。

在 rGO 光催化还原六价铬(Cr)的研究中^[2], 紫外辐射 1 h 的 rGO 具有最高的缺陷密度和电子产生效率, 表现出最佳的 Cr(VI)还原效率, 约为 GO 的三倍, 其催化性能优于普通光催化剂 P25 TiO₂ 和大多数已报道的 GO 基的纳米光催化剂。此外, 在低 pH 值下和添加柠檬酸作为空穴捕获剂均可进一步提高光催化活性。在 GOA 光催化还原六价铬(Cr)的研究中^[3], GOA 表现出了比粉体 rGO 更优异的吸附能力、光催化还原效率和重复利用性能。GOA 制备过程中 GO 被水热还原且基面产生了更多缺陷, 作为交联剂的三聚氰胺和三聚氰酸交联在各 GO 片层间, 增大了层间距的同时使 GO 拥有大的比表面积和丰富的多孔结构。

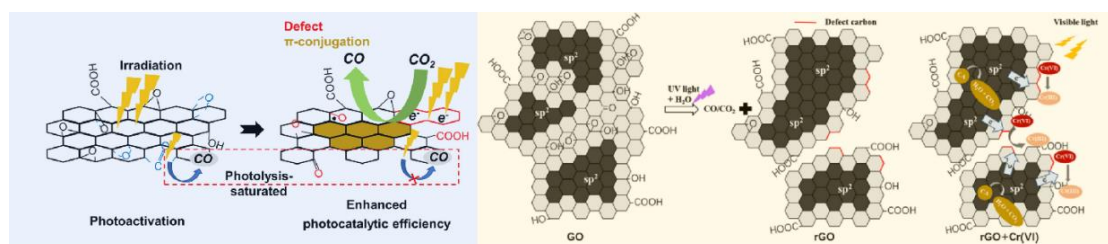


图. rGO 用于光催化还原 CO₂ 和 Cr(VI) 的示意图。

参考文献

- [1] Y. Kuang, J. Shang, and T. Zhu, ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12(3): 3580-3591
- [2] M. Yu, J. Shang, and Y. Kuang, J. Mater. Sci. Technol. 2021, 91: 17-27
- [3] M. S. Sheng, Yu M, Shang J, et al., Chin. Sci. Bull., 2022, 67: 447-458

新型烷氧基官能化 PDI 超分子的可控制备及光催化性能研究

刘迪*, 陈高原, 杨轩, 王昱东, 张新玲, 郭英杰

中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083

*Email: liudi0713@163.com; Phone: +86-135-0126-6410

3, 4, 9, 10-茈四羧基二酰亚胺(PDI)作为一种功能有机分子,具有优异的结构稳定性、电子亲和性和宽广的可见光吸收特性,因此在光催化领域显示出了优异的发展前景。然而,由于有机半导体具有低载流子迁移率和高激子结合能的固有特性,PDI基超分子中光激发载流子的产生、分离和转移效率仍有待提高。综合考虑PDI分子以上优点和性质,成功开发了一种新型超分子S-EPDI(烷氧基官能化PDI)光催化剂。由于其具有独特的旋转位错结构,超分子产生了由茈核中心指向末端取代基的内置电场,进而提高了载流子的分离效率。S-EPDI展现出了优异的可见光催化降解苯酚活性,其降解速率常数分别为烷氧基官能化样品S-APDI和粗产品C-EPDI的3.74倍和36.65倍。

从空间效应和分子间相互作用角度,探究并揭示了超分子结构的组装机制和 π - π 堆叠模式。此外,研究发现,相对于烷氧基官能化PDI超分子,烷氧基官能化PDI超分子纳米材料有效的电荷转移与分离是其光催化性能显著提高的原因。这种分子水平设计的新型光催化剂为优化有机光催化体系的活性和稳定性提供了新的策略。

关键词: 茈酰亚胺, 超分子, π -共轭, 光生载流子

参考文献

- [1] Zhang, G.; Lan, Z. A.; Wang, X., Conjugated Polymers: Catalysts for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Angew Chem Int Ed Engl* 2016, 55 (51), 15712-15727.
- [2] Chen, S.; Slattum, P.; Wang, C.; Zang, L., Self-Assembly of Perylene Imide Molecules into 1D Nanostructures: Methods, Morphologies, and Applications. *Chem Rev* 2015, 115 (21), 11967-98.
- [3] Wang, J.; Shi, W.; Liu, D.; Zhang, Z.; Zhu, Y.; Wang, D., Supramolecular organic nanofibers with highly efficient and stable visible light photooxidation performance. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017, 202, 289-297.
- [4] Li, H.; Wang, C.; Bai, X.; Wang, X.; Sun, B.; Li, D.; Zhao, L.; Zong, R.; Hao, D., In-plane polarization induced by the hydrogen bonding and π - π stacking of functionalized PDI supramolecules for the efficient photocatalytic degradation of organic pollutants. *Materials Chemistry Frontiers* 2020, 4 (9), 2673-2687.
- [5] Chen, P.; Blaney, L.; Cagnetta, G.; Huang, J.; Wang, B.; Wang, Y.; Deng, S.; Yu, G., Degradation of Ofloxacin by Perylene Diimide Supramolecular Nanofiber Sunlight-Driven Photocatalysis. *Environ Sci Technol* 2019, 53 (3), 1564-1575.

缺陷型氮化碳复合材料制备及光降解性能研究

郑艺, 宋金岳, 刘爱如, 王亚婷*

天津科技大学化工与材料学院, 天津, 300457

*Email: wangyating@tust.edu.cn; Phone: 13821965056

日益加剧的全球环境问题和能源短缺危机已经成为人类可持续发展的严重威胁。光催化作为一种新型、高效、绿色的技术因其自身环保、高效、在氢能源制备和环保等领域具有广阔前景等优点被认为是解决上述问题的理想方案之一。石墨相氮化碳 ($g-C_3N_4$) 由于具有合适的能带结构、简易的制备方法和良好的稳定性等优势作为具有可见光响应的非金属光催化剂, 制备简单、成本低、物理/化学稳定性好、无毒无污染, 一直是材料科学领域研究的热点。然而, $g-C_3N_4$ 的块状堆叠结构导致光催化剂比表面积减少、光生载流子快速复合, 这些缺点仍然是限制其实际应用的“瓶颈”。因此, 对 $g-C_3N_4$ 进行改性是当前研究中的一个紧迫问题。为此, 本论文采用缺陷调控以及与 ZIF-8 构建异质结对 $g-C_3N_4$ 进行改性, 旨在提高其光催化性能, 内容如下:

本论文首先以 N-羟基琥珀酰亚胺与尿素为前驱体, 高温煅烧制备出晶格氧掺杂和末端甲基修饰的 $g-C_3N_4$ 光催化剂 (CNN25)。通过表征改性 $g-C_3N_4$ 的分子结构, 证明氧元素和甲基成功引入到 $g-C_3N_4$ 的骨架结构中。DFT 理论计算表明, 氧的存在可以降低 C-C 键的结合能, 有助于终端基团的引入。CNN25 可见光吸收能力和载流子的迁移能力增强。且 CNN25 在抗生素降解 (30 min 内降解率, 四环素: 99%, 多西环素: 92%, 氧氟沙星: 65%, 磺胺嘧啶: 74%) 和制氢方面表现出突出的催化性能。

在上述研究的基础上, 制备出碳缺陷 $g-C_3N_4$, 随后将其与 ZIF-8 构建异质结 (ZCNP)。通过表征证明 $g-C_3N_4$ 和 ZIF-8 之间的强相互作用, 且 ZCNP 可见光响应范围增大, 电子-空穴对的复合程度减弱。通过自由基捕获实验证明 h^+ 、 $\cdot O_2^-$ 、 1O_2 三个活性物种在降解四环素的过程中起主要作用。改性后 ZCNP 光催化降解四环素活性相较于原始 $g-C_3N_4$ 提高 6.2 倍左右。

综上, 通过调控 $g-C_3N_4$ 半导体材料内的缺陷浓度和种类, 从而优化其可见光吸收性、载流子迁移分离效率, 进而提高光催化活性。期望本论文缺陷工程的研究策略可为设计其他高效光催化剂提供理论参考。

参考文献

- [1] Y. Wang, C Peng, A Liu, et al., Journal of Materials Chemistry C, 2023, 11: 1165-1172.
- [2] Y. Wang, A Liu, C Peng, et al., Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11: 109792.
- [3] Y. Wang, A. Liu, J. Song, et al., Chemosphere, under review.

具有上转换和直接 Z 型异质结协同效应的 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ - $\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{O}_4$ 宽光谱光催化剂

姚欣彤, 苏萍, 苏晓丽, 姜雪, 王仕凯, 张大凤, 刘君昌, 蒲锡鹏*

聊城大学, 材料科学与工程学院, 山东省聊城市, 252000

*E-mail: xipengpu@hotmail.com; Phones: 13869558272, 18660607622

开发高效光催化剂面临的关键问题是如何提高光能转换效率, 设计和开发能够吸收近红外光从而充分利用太阳能光谱的全光谱光催化剂是可行的策略。向光催化体系中引入具有上转换效应的稀土离子是实现红外光利用的有效方式之一。

在本文中, 通过快速简单的微波水热法制备了花球状 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 共掺杂的 BiOI (BYE), 并在超声辅助下与棒状 Bi_2O_4 (BO) 成功结合(图 1(a-c))。通过改变 BYE 和 BO 的比例制备了一系列 BYE/BO 复合材料。图 1(d-f) 是所制备样品的 X 射线衍射图谱, 图 1e 中 BYE 衍射峰位置的偏移能够证明 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 成功掺杂。为了研究复合材料的光催化活性, 分别在可见光和近红外光($\lambda = 720 \text{ nm}$)照射下对环丙沙星和罗丹明 B 进行光降解测试。从图 1(g-h) 中能够看出, BYE/BO 复合材料与单相 BYE 和 BO 相比, 光降解能力明显增强。其中 20%-BYE/BO 表现出最佳的光降解性能, 在红外光照射条件下对环丙沙星的光降解速率分别是 BYE 和 BO 的 66 倍和 103 倍。BYE/BO 复合材料实现了对红外光的利用, 展现出了优秀的全光谱光降解能力。BYE/BO 体系光降解活性提高的原因在于成功构建了 BYE/BO 直接 Z 型异质结, 提高了光生载流子的分离效率, 同时充分利用了 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 的上转换效应将红外光转化为可见光, 提高了 BYE/BO 对入射光的利用率。

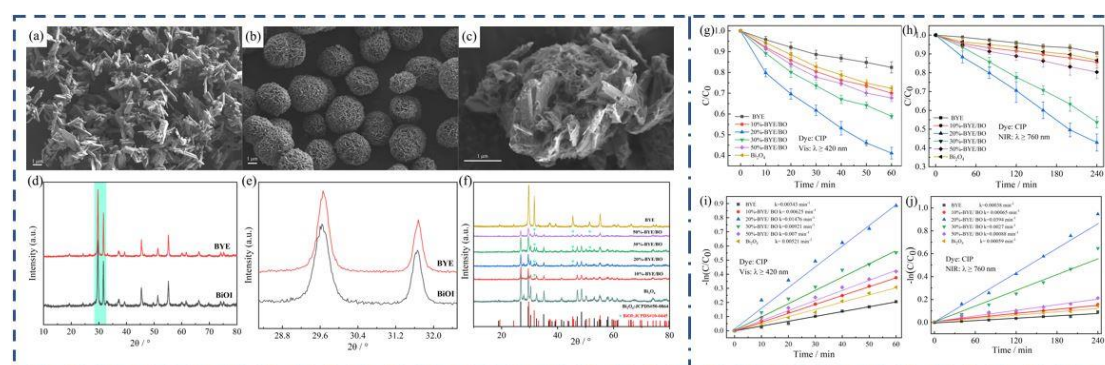


图 1 (a) BO, (b) BYE, (c) 20%-BYE/BO 的扫描电子显微镜图像; (d) BiOI 和 BYE 的 X 射线衍射图谱, (e) 28.3° 到 32.5° 主要衍射峰的放大图, (f) BO, BYE 和 BYE/BO 的 X 射线衍射图谱; 样品分别在 (g) 可见光和 (h) 红外光照射下对环丙沙星的光降解曲线和 (i, j) 对应的光降解动力学曲线。

黑碳在水中非均相光化学老化的研究：溶解性有机物的释放

主一汎, 李萌, 陈春城*

中国科学院化学研究所, 北京市, 100190

Email: ccchen@iccas.ac.cn; Phone: 13021170240

水相中黑碳的光化学老化可能对大气中的雾水和湿气溶胶等水环境以及湖泊和海洋产生重要影响, 本文系统地研究了水相中黑碳的光化学。黑碳在水相光化学老化中溶解性有机物的释放以及单线态氧 ($^1\text{O}_2$)^[1] 的产生, 伴随着黑碳上非极性不饱和 C-H 物质向极性 C=O 物质的光转换, 黑碳向水中释放溶解性有机物。同时, 黑碳的悬浊液, 特别是水溶性部分, 是产生 $^1\text{O}_2$ 的高效光敏剂。水溶性黑碳在 377 nm 光照下, $^1\text{O}_2$ 的量子产率达到 $33\pm 2\%$, 比水中大多数溶解性有机物的 $^1\text{O}_2$ 量子产率高出一个数量级^[2]。黑碳在光照下可以有效地降解双酚 A, 说明黑碳可以显著影响水相共存有机污染物的环境寿命。因此, 黑碳在水相中的光老化可通过有机物的释放和降解显著影响水相的化学组成 (图 1)。

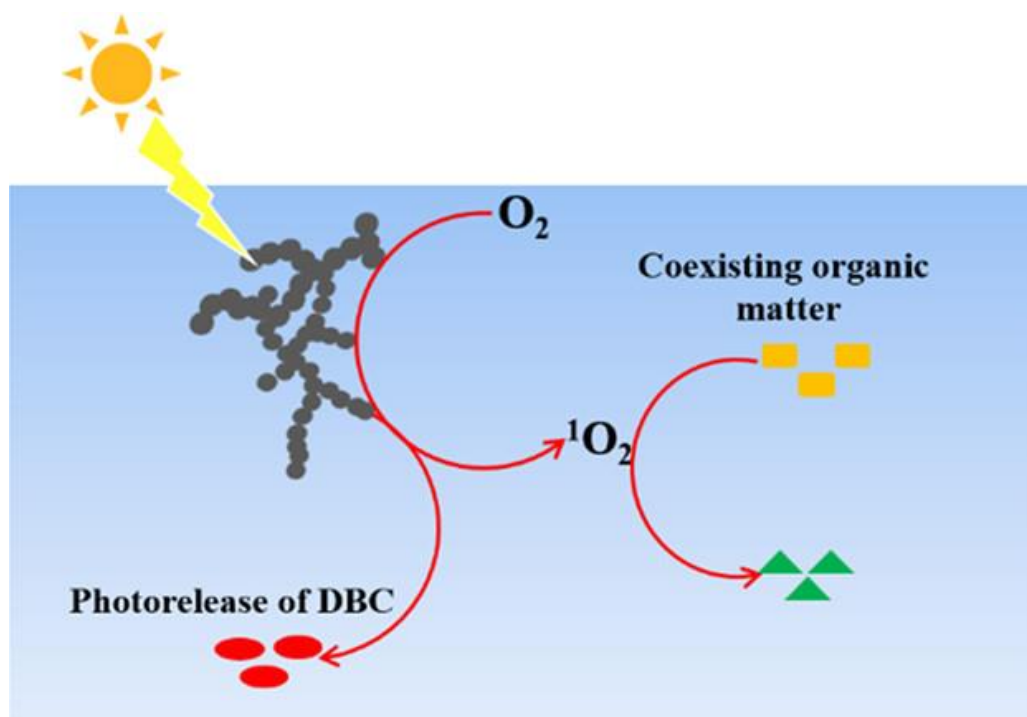


图 1 黑碳在水中的非均相光化学老化反应机理

参考文献

- [1] C. Han, Y. C. Liu, J. Z. Ma et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2012, **109**(52):21250-21255
- [2] M. Li, F. X. Bao, Y. Zhang et al., *Environ. Sci. Technol.*, 2019, **53**: 12311-12319

CuBi₂O₄/Zn₃V₂O₈ 复合光催化材料高效去除水体中四环素性能

罗金*

岭南师范学院化学化工学院, 湛江, 524048

*Email: luojin1108@lingnan.edu.cn; Phone: 0759-3174025

光催化净水技术被认为是最有前景的废水治理技术, 其关键是开发高效、稳定、廉价的半导体光催化材料, 一直是国内外研究的热点之一。钒酸锌 (Zn₃V₂O₈) 作为一种新型的可见光催化材料, 因其独特的晶体结构、适宜的禁带宽度及较高的价带电势等特性, 在可见光下表现出较好的光催化活性, 被广泛应用于光催化降解有机污染物。然而, 单一 Zn₃V₂O₈ 在实际应用中仍面临可见光利用率低及光生电子空穴对的分离效率低等问题。为了改善这一缺陷, 本文采用简单的化学沉淀-热分解法构建了零维/二维 CuBi₂O₄/Zn₃V₂O₈ 复合光催化剂, 并利用 XRD、SEM、XPS、UV-vis、PL 等技术对所制备样品的结构、形貌、组成和光学性质进行了表征, 考察了其在可见光下降解四环素的光催化性能。实验结果表明, 复合适量的 CuBi₂O₄ 可以显著提高 Zn₃V₂O₈ 光催化降解四环素的活性, 当复合 Zn₃V₂O₈ 的质量分数为 30 % 时其降解四环素的活性是单一 Zn₃V₂O₈ 的 2.7 倍, 这可能源于构建的 Z-型异质结不仅促进了光生电子和光生空穴的有效分离, 还保持了 CuBi₂O₄ 的强还原能力和 Zn₃V₂O₈ 的强氧化能力。这将为进一步发展高活性的 Z-型异质结光催化材料等提供理论上和实践上的依据。

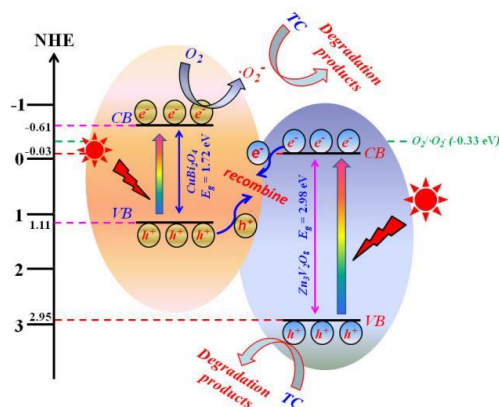


Fig. 1 Proposed photodegradation mechanism of TC over the CuBi₂O₄/Zn₃V₂O₈ hybrid under visible light irradiation.

参考文献

- [1] J. Luo, X.M. Ning, L. Zhan, X.S. Zhou, *Sep. Purif. Technol.*, 2021, **255**: 117691
- [2] J. Luo, J.Y. Chen, X.T. Chen, X.M. Ning, L. Zhan, X.S. Zhou, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2021, **587**: 831-844
- [3] J. Luo, R. Li, Y.Q. Chen, X.S. Zhou, X.M. Ning, L. Zhan, L. Ma, X.Y. Xu, L.M. Xu, L.L. Zhang, *Sep. Purif. Technol.*, 2019, **210**: 417-430
- [4] S.Y. Yao, R.F. Zheng, R. Li, Y.Q. Chen, X.S. Zhou, X.M. Ning, L. Zhan, J. Luo, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, **103**: 1709-1721

*国家自然科学基金面上项目 (51974158), 广东省自然科学基金 (2021A1515010363), 湛江市科技发展专项资金竞争性分配项目 (2020A01009)

PVDF 负载 TiO₂ 的光催化膜的制备及性能研究

法文君*, 张小龙, 杜玉萍, 陈昱阳, 钞春英, 葛素香, 崔占奎, 何伟伟
许昌学院, 许昌, 461000

*Email: fa_wenjun@163.com; Phone: 15893705970

采用非溶剂致相分离法 (NIPS) 制备 PVDF 膜, 然后用 TiO₂/PVA 胶体对 PVDF 薄膜进行表面改性, 制备出 TiO₂-PVDF 复合光催化膜。并研究其用于水污染处理的性能。通过傅里叶变换红外光谱仪测试 (FTIR), X 射线衍射测试 (XRD), 扫描电子显微镜测试 (SEM), 接触角测试仪等对光催化膜进行表征, 通过 0.1 MPa 下的水通量测试, 分析薄膜对水的透过率。通过紫外灯照射下的罗丹明 B 的降解速率分析薄膜的光催化活性。结果分析表明 TiO₂ 光催化剂在 PVDF 膜表面的负载增强了膜的亲水性以及防污性能。当 TiO₂ 的负载量为 2% 时, 光催化膜具有较高的水通量, 光照 4 h 能够使罗丹明 B 溶液完全降解, 并且重复实验 8 次, 降解效率保持不变, 且重复 8 次光催化实验后, 复合膜变为超亲水性薄膜。该光催化膜结合了膜分离技术和光催化技术的优点, 既能解决纯膜的膜污染问题, 又能解决传统的半导体粉末不宜回收, 消耗高, 容易造成二次污染的问题。该光催化膜能够应用在工业废水处理领域, 高效低耗进行污水处理。

参考文献

- [1] 秦锐. 二氧化钛光催化剂的制备, 改性及光催化性能研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2019.
- [2] Chen, X.; Zhao, Y.; Moutinho, J., et al.. Recovery of small dye molecules from aqueous solutions using charged ultrafiltration membranes[J]. Hazard Mater, 2015, 284: 58-64.
- [3] Rehan, Z. A.; Zahid, M.; Akram, S., et al.. Prospects of nanocomposite membranes for water treatment by pressure-driven membrane processes[J]. Micro and Nano Technologies, 2020, 12: 237-256.
- [4] Chidambaram, T.; Oren, Y.; Noel, M., et al.. Fouling of nanofiltration membranes by dyes during brine recovery from textile dye bath wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262: 156-168.
- [5] Li, M.; Wang, X.; Porter, C. J., et al.. Concentration and Recovery of Dyes from Textile Wastewater Using a Self-Standing, Support-Free Forward Osmosis Membrane[J]. Environmental Science and Technology, 2019, 53(6): 3078-3086.

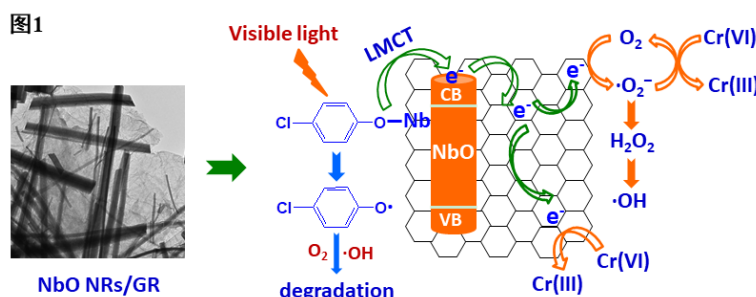
一维复合光催化剂的构建及其可见光催化性能研究

杨娟*

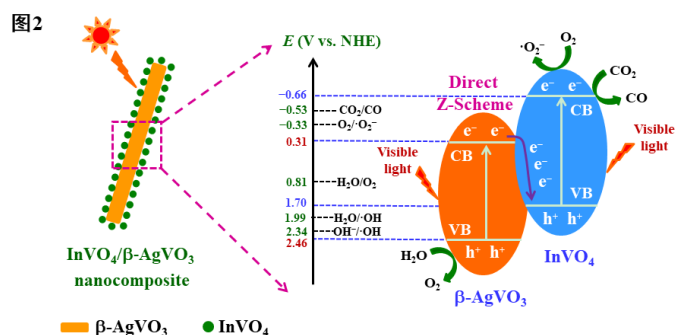
河南理工大学, 焦作, 454003

*Email: yangjuan@hpu.edu.cn; Phone: 15939119008

1、通过浓碱水热法制备了 Nb₂O₅ 纳米棒/石墨烯复合物, 因 4-CP 与 Nb₂O₅ 之间可形成表面配合物, 在可见光照射下发生基于 LMCT 的电荷迁移, 并产生活性氧自由基, 使得 4-CP 被有效降解; 经由 Nb₂O₅ 迁移至石墨烯表面的光电子可协同还原 Cr(VI)^[1], 这一体系的反应机理如图 1 所示。同时, 制备并考察了 TiO₂ 纳米管/石墨烯对苯胺的选择性光氧化性能, 由于 TiO₂ 纳米管/石墨烯高的 S_{BET} 有利于苯胺的吸附, 产生丰富的表面配合物与有效的可见光吸收, 并发生基于 LMCT 的电荷迁移与分离^[2], 因而具有更高的可见光催化性能。



2、采用阳离子交换法合成了 InVO₄/β-AgVO₃ 纳米带复合物, 可见光照射下能将 CO₂ 还原为 CO^[3], 基于催化剂能带结构与 ESR 测试结果, 提出了 Z-Scheme 电荷迁移机理 (图 2); 通过阴离子交换法制备了 AgI/β-AgVO₃, 研究了其对 Cr(VI) 的光还原去除性能与苯胺的选择性光氧化性能^[4], 提出 AgI 原位分解产生的 Ag⁰ 可作为电子传输剂, 发生 Z-Scheme 型电荷迁移, 有效的电荷分离显著提升了复合光催化剂的氧化-还原性能。



参考文献

- [1] J. Yang*, J.Y. Hao, S.Y. Xu, et al. *Chem. Eng. J.*, 2018, **353**: 100-114
- [2] J. Yang*, Z.H. Wen, X.X. Shen, et al. *Chem. Eng. J.*, 2018, **334**: 907-921
- [3] J. Yang*, J.Y. Hao, S.Y. Xu, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**: 32025-32037
- [4] X.H. Wang, J. Yang*, S.Q. Ma, et al. *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**: 243-253

超薄供体-受体聚合物纳米片用于高效光催化降解盐酸四环素

田潼, 朱储红*, 袁玉鹏*

安徽大学, 材料科学与工程学院, 合肥, 230601

Emails: chzhu@ahu.edu.cn; yupengyuan@ahu.edu.cn

目前, 抗生素不断排放到环境中, 对生态环境和人类健康构成了严重的威胁。作为新型无金属光催化剂, 供体-受体聚合物催化剂具有较高的激子解离效率和载流子迁移能力, 因而在光催化降解水中污染物表现出巨大的应用潜力。在此, 我们首先将三聚氰胺与均苯三甲酸通过溶剂热反应形成氢键连接的超分子聚合物纳米板, 然后在惰性气氛下通过氯化铵辅助热剥离合成出一种超薄供体-受体聚合物纳米片 (图 1)。与块状供体-受体聚合物相比, 超薄供体-受体聚合物纳米片具有较大的比表面积, 从而暴露了更多的催化活性位点和更强的电子传输能力, 故表现出更高的光催化降解盐酸四环素活性。在可见光照射下, 供体-受体聚合物纳米片对盐酸四环素的降解率在 30 min 内高达 92%, 是块状供体-受体聚合物的 15 倍。这项研究为设计出色的供体-受体聚合物光催化剂用于光降解抗生素提供了一种有效的策略。

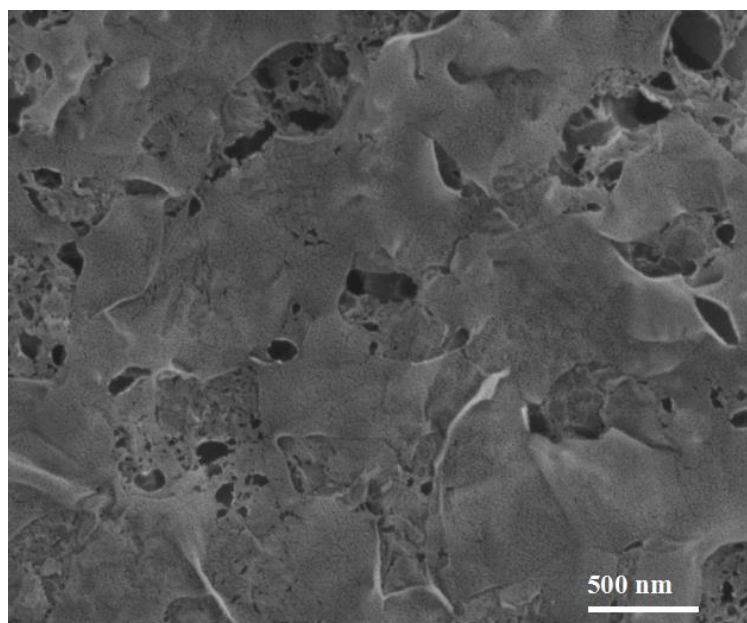


图 1 供体-受体聚合物纳米片 SEM 图片

单原子镍锚定的共价有机聚合物与超薄氮化碳构筑的范德华异质结

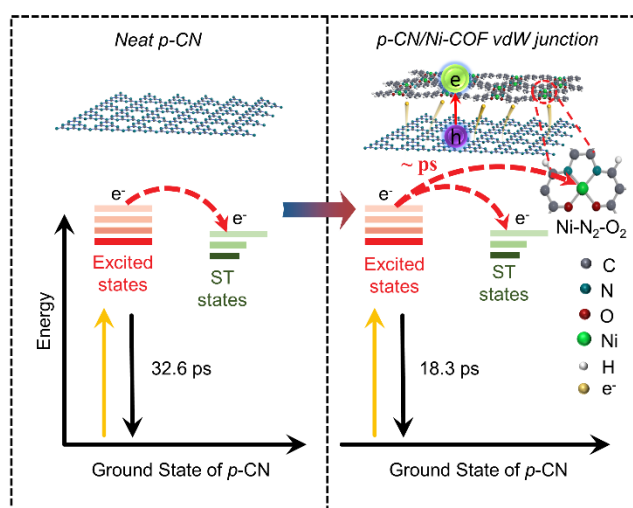
用于高效的光催化还原反应

祝亮, 江道传*, 袁玉鹏*

安徽大学, 材料科学与工程学院, 合肥, 230601

Emails: jdczlx@ahu.edu.cn; yupengyuan@ahu.edu.cn

基于半导体异质结构的光催化反应为可持续制氢 (H_2) 和将 CO_2 转化为高附加值碳氢化合物提供了有效的途径, 并具有很大的应用前景。但由于界面电荷转移效率低和缺乏催化活性位点等缺点, 目前太阳能转化为化学能的效率非常低。在此, 我们报道了单原子镍锚定的噻吩基共价有机聚合物 (Ni-COF) 与超薄氮化碳 (p -CN) 构筑的 2D/2D 范德华异质结, 以获得高效的界面电荷转移, 从而提升光催化制氢和 CO_2 还原的性能。X 射线吸收光谱和密度泛函理论计算揭示了 Ni-COF 中 Ni 元素以 Ni-N₂-O₂ 的方式键联, 并且 Ni 可以作为促进光催化还原反应的单原子活性位点。利用超快分秒瞬态吸收(fs-TA)光谱, 我们发现与空白 p -CN (32.6 ps) 相比, 构筑的 2D/2D 范德华异质结的显现出更快的激子湮灭衰减寿命 (18.3 ps), 这有效的加速了光生电子通过范德华异质结界面从 p -CN 到 Ni-COF 的转移, 因此会有更多的活性电子参与到光催化还原反应中。在此 p -CN/Ni-COF 2D/2D 范德华异质结构光催化体系中, 它的产氢速率能达到 $2.29 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 光催化 CO_2 转化为 CO 的速率能达到 $6.2 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 分别是空白 p -CN 的 127 和 3 倍。这项工作为将单原子过渡金属活性位点整合到 π 共轭范德华异质结构中以实现高效电荷分离和光催化提供了新的思路。



III-V 族半导体 InP 光腐蚀抑制及光催化分解水研究

吕功焯*

中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州, 730000

*Email: gxlu@lzb.ac.cn; Phone: 0931-4968178

氢是最清洁的可再生能源载体之一, 通过光催化分解水可以实现清洁可再生太阳能到氢能的转化。许多半导体光催化剂 CdS、TiO₂、WO₃、ZnO、Ta₃N₅、GaN、C₃N₄ 和 Ni(OH)₂ 都具有析氢活性。然而这些析氢催化剂只能吸收紫外光或者波长小于 600 nm 的可见光, 这些范围的太阳辐射在太阳辐射地球面总能占不到 40%。为有效地利用太阳能, 迫切需要开发能够吸收更长波长的可见光同时能够催化水分解析氢的催化剂。

III-V 型半导体具有优良的宽光谱响应、光吸收和高电荷迁移率, 对波长大于 600 nm 的可见光有很好的吸收。由 III-V 半导体构成的太阳能电池具有非常高的光电转换效率。但是大多数 III-V 族半导体在电解质中不稳定, 发生严重的化学腐蚀或光腐蚀。本文利用在 III-V 半导体表面构建保护层的策略, 制备了 SnO 保护的 InP 催化剂, SnO 保护层明显改善了 InP 在水溶液中的稳定性, 有效地抑制了催化剂的腐蚀和电子-空穴的复合, 具有更宽的光谱吸收特性和良好的光生电荷的转移能力。此外还通过在 InP 和 SnO 之间构筑 In(OH)₃ 层, 避免了 InP 和 SnO 之间的结构失配。制备的 SnO/In(OH)₃/InP 催化剂在可见光照射下对水的全分解表现出很好的活性, 3 小时析氢为 144.42 μmol/g, 是单独 InP 活性的 120 多倍。催化剂的析氢活性在连续的 4 个反应循环中没有衰减, 表明优异的稳定性的稳定性。

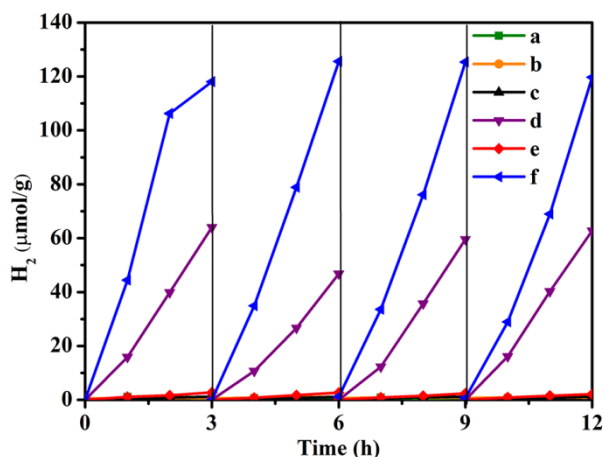


图 1 不同催化剂 a. SnO、b. Pt/SnO、c. In(OH)₃/InP、d. Pt/In(OH)₃/InP、e. SnO/In(OH)₃/InP 和 f. SnO/In(OH)₃/InP-Pt) 在可见光照射下光催化分解水析氢的循环稳定性

多酸分子催化剂光催化水分解以及二氧化碳还原研究

丁勇*

兰州大学化学化工学院, 兰州, 730000

*Email: dingyong1@lzu.edu.cn; Phone: 13993163408

利用太阳能模拟光合作用实现水分解制备氢气以及二氧化碳还原制备燃料是目前最为理想的能源转换方式。光催化分解水 ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$) 是由两个半反应组成, 质子还原为 H_2 和水氧化为 O_2 ^[1]。在人工光合作用中, 水的氧化提供电子给另一个产氢半反应, 故是整个分解水过程中的瓶颈。因此, 发展高效的水氧化催化剂 (WOC), 是实现全分解水的关键。多金属氧酸盐(简称多酸) 在保持结构稳定的同时, 还表现出可逆的多电子氧化还原特性, 具有广泛的光催化应用潜力^[2]。我们课题组发展设计了多种基于丰产金属 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 的全无机配体、稳定高效的多金属氧酸盐水氧化分子催化剂 (图 1)。最近我们通过简单的抗衡阳离子交换反应, 合成了 7 种 POM 团簇基固体催化剂, 其光催化水氧化性能可比拟于相应的均相分子催化剂^[3]。

我们将 Fe_{11}POM 分子助催化剂限制在 CdS-NH_2 的壳中, 成功地制备了一种用于核壳结构的光催化产氢复合光催化剂 $\text{Fe}_{11}\text{POM@CdS-NH}_3$, 实现了“均相催化剂多相化”。采用 CQDs@CdS 半导体复合物和 $[\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$ ¹⁰⁻ 多酸原位光反应制备了 $\text{Ni}_4\text{P}_2\text{-CQDs@CdS}$ 全分解水复合催化剂^[4]。我们把 Keggin 簇合物 $\{\text{SiW}_9\text{Ni}_4\}$ 与刚性的二羧酸连接物组装, 获得一组具有有限内部空隙的离散 POM_{2n}L_{3n} 型结构多酸, 这些多氧钨酸盐基金属有机多面体以 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 为光敏剂, 以三乙醇胺为电子供体, 可光催化 CO_2 还原反应, CO 选择性达 96.2%, 生成速率是 $15.3 \mu\text{mol h}^{-1}$ ^[5] (图 2)。

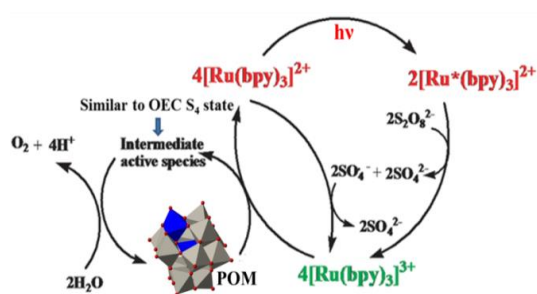


图 1. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 多酸光催化水分解

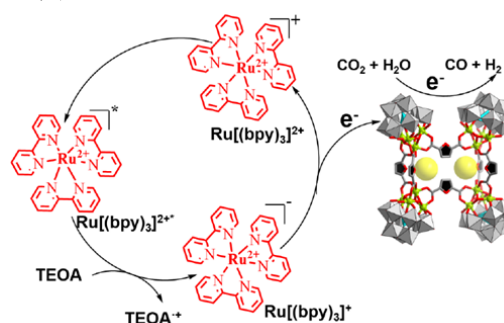


图 2. 光催化二氧化碳还原示意

参考文献

- [1] M. Zheng, Y. Ding et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2017, **27**:1605846.
- [2] F. Y. Song, Y. Ding, B. C. Ma, J. Song et al., *Energy Environ. Sic.* 2013, **6**, 1170-1184.
- [3] Q. Y. Hu, Y. Ding, X. B. Han et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62**, e202303290
- [4] Y. J. Dong, Q. Han, Y. Ding, Y. Q. Lan et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2021, **293**: 120214.
- [5] Q. Chang, Y. Ding, X. K. Fang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, **61**: e202117637.

氮化碳基高效电荷分离光催化剂体系的构建

孙再成*

北京工业大学, 北京, 100124

*Email: sunzc@bjut.edu.cn

作为模拟自然界光合作用过程的光催化过程, 是一种将光能转化为化学能, 提供清洁能源可持续发展的能量转化过程。然而其实际应用却受制于光催化剂对光能转化效率的低下, 因而构建具有高效能量转化的光催化剂成为这一过程的关键。石墨相氮化碳为具有共轭七嗪环结构的二维纳米片状结构, 且具有一定的可见光吸收, 因而成为优异的光催化剂, 但是其光催化效率依然偏低, 究其原因在于相对较窄的光吸收范围, 其带隙为~2.7 eV, 光生载流子复合几率较高。从合成过程的角度考虑, 石墨相氮化碳的合成以尿素为原料, 通过高温煅烧来制备而成。在其中引入不同的有机分子, 形成分子掺杂的石墨相氮化碳, 由于小分子的引入, 改变了氮化碳的共轭结构从而使其带隙变窄, 拓宽了光吸收范围^[1-3]。进一步小分子的引入也改变了氮化碳结构的电子分布, 致使其形成空间的电荷分离, 导致其电荷分离效率提升, 这也提升了光催化剂的产氢性能。进一步研究表明, 光催化性能的提升主要来自于电荷分离的效率的提升。进一步我们将 Ga 引入到氮化碳的框架结构中^[4], 其一方面促进了电荷的分离效率, 同时还作为光催化产氢的位点, 形成了集光吸收、电荷分离、产氢为一体的“一体化”光催化剂。

参考文献

- [1] D. Qu, J. Liu, X. Miao, et al., *Appl. Catal. B: Environ.* 2018, **227**, 418-4224,
- [2] X. Zong, L. Niu, W. Jiang, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2021, **291**, 120099
- [3] Z. Ma, X. Zong, Q. Hong, et al., *Appl. Catal. B Environ.* 2022, **319**, 121922
- [4] W. Jiang, Y. Zhao, X. Zong, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 6124-6129

缺陷态增强半导体光催化材料中电荷迁移及光催化产氢性能的研究

马雨威

内蒙古科技大学

目前, 环境污染和能源危机问题日益严重, 人们大力倡导保护环境, 使可持续发展理念深入人心。其中, 光催化技术是一种解决能源危机的有效途径。然而, 较高的光生电荷复合率与较低电荷迁移能力仍然是限制光催化技术发展的难题。因此, 设计高效、低成本的半导体光催化剂成为光催化技术解决环境、能源问题的关键。以光催化分解水产氢为应用背景, 以提升光生电荷迁移性能并降低光生电子-空穴复合率为研究目标。利用不同形式的缺陷态, 以逐层递进的方式设计、开发了具有高效电荷迁移性能的光催化材料: (1) 将缺陷态构筑在助催化剂中, 制备出兼具表面空位缺陷和碳插层结构助催化剂的新型光催化材料; (2) 将缺陷态构筑在主催化剂中, 制备出兼具微观掺杂缺陷结构和表面负载助催化剂的新型光催化材料; 通过实验与理论计算结合, 深入探究了缺陷态对光生电荷迁移性能的影响, 为高性能光催化剂的设计提供了新方法和新思路。

主要研究内容概括如下:

(1) 采用葡萄糖辅助水热法合成了兼具表面硫 (S) 空位和无定型碳插层结构的 C-MoS_{2-x}@CdS 光催化剂。葡萄糖还原 C-MoS_{2-x} 中部分 Mo⁴⁺ 为 Mo³⁺, 导致在 C-MoS_{2-x} 表面存在 S 空位, 从而提供更多额外的活性位点, 提高了光催化性能。同时, 葡萄糖作为碳源将无定型碳结构插入到 MoS_{2-x} 纳米片层中, 进一步提高了电荷迁移性能, 降低了电子转移电阻。通过密度泛函理论 (DFT) 计算证实, 表面 S 空位和无定型碳结构增加了光催化材料导带边缘的态密度, 提高了光吸收和光响应能力。C2-10%MoS_{2-x}@CdS 在可见光照射下 ($\lambda \geq 420$ nm) 的产氢速率为 61.5 mmol h⁻¹g⁻¹, 分别是无 S 空位及碳结构样品 (10%MoS₂@CdS) 和纯 CdS 的 1.98 倍和 158 倍。

(2) 采用两步热处理生长法和化学还原法制备了 Ni₂P@CdS-Ni 纳米复合光催化剂。Ni₂P 有助于加速光生电荷从 CdS-Ni 向 Ni₂P 迁移, 降低了电子-空穴的复合率。DFT 结果证实, Ni 离子掺杂会导致 CdS 在导带下方出现一个掺杂能级, 从而达到缩减 CdS 禁带宽度的目的。同时, 3.7%Ni₂P@CdS-Ni-3 中 CdS-Ni 的功函数低于 3.7%Ni₂P@CdS-Ni-0 中 CdS 的功函数。该结果表明, 经过 Ni 离子掺杂会使光生电子的迁移和分离能力增强。3.7%Ni₂P@CdS-Ni-3 在可见光照射下的产氢速率为 176.6 mmol h⁻¹g⁻¹, 是 CdS 的 63 倍。

使用不同形式的缺陷态, 以层层递进的方式尝试解决半导体光催化材料中电荷迁移性能的问题。利用实验和 DFT 理论计算验证了在助催化剂表面构筑表面 S 空位和主催化剂中构筑 Ni 元素掺杂有效增强光生电荷的迁移性能, 为高性能光催化剂的制备和设计提供了新思路。

原位生成 ZnIn₂S₄/Mo₂TiC₂ 肖特基结用于加速光催化析氢动力学： 局部配位与电子结构调控

席庆^{1,2}, 张璐璐¹, 谢芳霞¹, 樊彩梅¹, 任军², 刘建新¹, 李瑞^{1,*}

1. 太原理工大学化学工程与技术学院, 山西太原, 030024

2. 太原理工大学省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西太原, 030024

*Email: lirui13233699182@163.com; Phone: 13233699182

近年来, 氢能作为可持续的绿色能源备受关注。光催化分解水制氢能够将取之不尽的太阳能和分布广泛的水资源转化为氢能进行储存或利用, 被认为是最具潜力的氢能制取技术之一。然而, 单一光催化剂存在的动力学限制阻碍着该技术的应用。操纵局部配位调控活性位点的电子结构是改善光催化析氢 (PHE) 动力学的有利手段之一。因此, 我们基于不同材料之间的功函数差, 通过 In³⁺、Zn²⁺阳离子与 MXene 材料 Mo₂TiC₂ 表面的负电性终端基团-O 之间的界面局部配位原位合成了 ZnIn₂S₄/Mo₂TiC₂ 肖特基结光催化剂。开尔文探针力显微镜 (KPFM) 和差分电荷密度表明, ZnIn₂S₄/Mo₂TiC₂ 肖特基界面建立了从 ZnIn₂S₄ 到 Mo₂TiC₂ 的单向电子传输通道。Mo₂TiC₂ 的局部电子密度的增加抑制了电子的回流, 促进了光生电荷的转移和分离, 同时优化了氢吸附能。因此, ZnIn₂S₄/Mo₂TiC₂ 光催化剂展现出优异的光催化析氢性能, 在可见光下的析氢速率为 3.12 mmol·g⁻¹·h⁻¹, 是单一 ZnIn₂S₄ 的 3.03 倍, 且具有良好的循环稳定性和持续利用能力。本工作研究为 MXene 基肖特基结光催化剂的构筑以加速光催化析氢反应动力学提供了一些见解和启示。

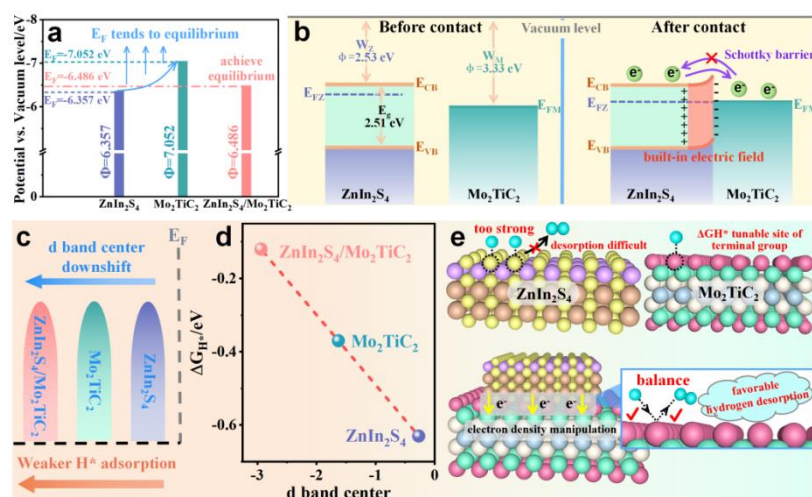


图 1. (a) ZnIn₂S₄, Mo₂TiC₂, ZnIn₂S₄/Mo₂TiC₂ 的费米能级和功函数比较, (b) ZnIn₂S₄/Mo₂TiC₂ 肖特基催化剂的形成机制, (c) d 带中心移动调节 H⁺吸附强度的示意图, (e) 催化剂表面的 H 吸附行为示意图。

参考文献

- [1] Q. Xi, F.X. Xie, J.X. Liu et al. Small, 2023, 2300717
- [2] S.W. Cao, B.J. Shen, T. Tong, et al. Adv Funct Mater, 2018, 1800136
- [3] J.R. Ran, G.P. Gao, F.T. Li, et al. Nature Communications, 2017, 8: 13907

聚合物氮化碳光催化全分解水

沈少华*, 王亦清, 赵大明

西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 西安, 710049

*Email: shenshaohua@xajtu.edu.cn; Phone: 13571963010

实现高效、稳定、低成本、大规模分解纯水制氢是太阳能光催化分解水制氢技术的最理想途径和最终目标。为此, 开发满足要求的光催化剂是我们从事该领域研究的核心内容和主要任务。非金属聚合物氮化碳 ($g-C_3N_4$) 因其具有前驱体来源广泛、制备方法简单、环境友好、光化学稳定性高、且能带结构适合光催化产氢/产氧等优点而在光催化分解水领域得到了广泛的持续性研究。在过去十年, 科研工作者们已经开发了包括热力学与动力学调控在内的多种改性策略去提升 $g-C_3N_4$ 的光催化分解水性能, 并且取得了一定的成果。然而, 目前其光催化分解水性能仍旧偏低, 尤其是分解纯水性能。本文以 $g-C_3N_4$ 为主要研究对象, 针对其可见光吸收能力差、光生载流子复合率高和反应驱动力弱等问题, 以负载单原子、设计超薄纳米片、调控能带结构、构建异质结等为改性手段, 分别从单激发体系和双激发体系为切入点提升 $g-C_3N_4$ 的光催化分解纯水性能, 并深入探讨构效关系, 旨在为光催化分解水技术的发展提供可借鉴的新思路。

参考文献

- [5] Daming Zhao, Yiqing Wang, Chung-Li Dong, Yu-Cheng Huang, Jie Chen, Fei Xue, Shaohua Shen*, Liejin Guo, *Nature Energy*, 2021, **6**, 388-397.
- [6] Yanrui Li, Yiqing Wang, Chung-Li Dong, Yu-Cheng Huang, Jie Chen, Zhen Zhang, Fanqi Meng, Qinghua Zhang, Yiliang Huangfu, Daming Zhao, Lin Gu, and Shaohua Shen*, *Chemical Science*, 2021, **12**, 3633-3643.
- [7] Yukun Zhu, Chunxiao Lv, Zhuocheng Yin, Jun Ren, Xianfeng Yang, Chung-Li Dong, Hongwei Liu, Rongsheng Cai, Yu-Cheng Huang, Wolfgang Theis, Shaohua Shen,* Dongjiang Yang,* *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59**, 868-873.
- [8] Daming Zhao, Chung-Li Dong, Bin Wang, Chao Chen, Yu-Cheng Huang, Zhidan Diao, Shuzhou Li, Liejin Guo, Shaohua Shen,* *Advanced Materials*, 2019, **31**, 1903545.

钙钛矿光催化性能研究

王朋*

山东大学, 济南, 250100

*Email: pengwangicm@sdu.edu.cn

在解决能源短缺、环境污染和全球变暖等问题上, 光催化剂有望发挥越来越重要的作用。^[1]光催化剂可以分解水生成氢气, 氢气具有能量密度大, 不产生二次污染等优点, 是一种优良燃料。光催化剂还可以在不引入额外污染物的情况下将有机污染物转化为 H₂O 和 CO₂。与此同时光催化剂还能将 CO₂ 还原成低碳烷烃等燃料, 利于减少大气中的 CO₂ 含量。因此, 开发高效稳定的可见光光催化剂具有重要的研究价值。目前制约光催化剂效率的关键科学问题是窄的光谱响应和光生电子和空穴的复合。为了解决目前光催化研究中所存在的关键科学问题, 我们课题组以钙钛矿光催化剂为研究对象, 开展了部分工作。

近年来, 钙钛矿太阳能电池受到了人民的广泛关注, 短短 5 的时间其太阳能转化效率就从 3.8% 提升到 22.1%。甲基氨基碘化铅中铅具有很大的毒性, 环境不友好, 从而大大制约了含铅钙钛矿的应用, 为此, 我们开展了系列研究。制备出铋/锑基卤化物钙钛矿 Cs₃Bi₂I₉ (CBI) 和 Cs₃Sb₂I₉ (CSI) 粉体, 针对其载流子非辐射复合过高的问题, 我们创新性地合成了固溶体钙钛矿材料 Cs₃Bi_{2-x}Sb_xI₉ (CBSI)。相比于纯相的 CBI、CSI, Cs₃Bi_{2-x}Sb_xI₉ 具有更小的带隙, 意味着更高的光吸收和更大的太阳光利用率。此外, Cs₃Bi_{2-x}Sb_xI₉ 改善了纯相材料中因缺陷能级大量存在而导致的载流子非辐射复合过高的问题, 极大改善了光生电子和空穴的利用效率。在此基础上, 进一步负载 Pt 作为产氢助催化剂, 得到的 Cs₃Bi_{2-x}Sb_xI₉/Pt 在 AM1.5G 光照下的产氢效率达到 92.6 μmol h⁻¹, 达到了铅基钙钛矿的水平, 并且在 50 个小时的产氢循环测试中没有发现性能衰减, 具有较高的稳定性。^[2]

参考文献

- [1] K. Maeda, K. Teramura, D. L. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue and K. Domen Nature 2006, **440**, 295
- [2] G.Q.Chen, P. Wang, Y.Q. Wu, Q.Q. Zhang, Q. Wu, Z.Y. Wang, Z.H. Zheng, Y.Y. Liu, Y. Dai, M.H. Whangbo,, B.B. Huang, Adv. Mater. 2020, 32001344

晶格出溶法构筑强界面耦合半导体/助催化剂光解水材料及其构效关系

敏世雄*, 李凯璐, 王芳, 张正国

北方民族大学化学与化学工程学院, 银川, 750021

*Email: sxmin@nun.edu.cn; Phone: 13895013746

强化半导体与助催化剂的界面耦合作用是有效促进光生电荷分离、迁移和表/界面化学反应的重要手段。在本文中, 我们以 Ni 掺杂的 Cd(OH)₂ 为前驱体, 采用低温水热硫化的方法一步实现了前驱体材料中 Cd(OH)₂ 向 CdS 的转变, 并同时驱动掺杂金属 Ni 在 CdS 表面的硫化出溶, 成功构筑了具有强界面耦合的 NiS/CdS 光催化剂材料 (NiS/CdS-*e*)。最佳 NiS/CdS-*e* 的析氢速率为 18.9 mmol g⁻¹ h⁻¹, 在 420 nm 处的表观量子效率 (AQE) 为 13.9%, 远高于纯 CdS (0.5 mmol g⁻¹ h⁻¹) 和浸渍-水热硫化法制备的 NiS/CdS-*h* (9.9 mmol g⁻¹ h⁻¹) 的催化活性。此外, 强耦合界面的形成使 NiS/CdS-*e* 在 30 h 的析氢循环反应中具有优异的稳定性。结构表征和光电化学实验结果表明, 出溶 NiS 高度的分散性、其与 CdS 之间大的接触面积和强耦合作用可有效促进光生电荷的分离、迁移, 并极大降低表面产氢反应的能垒, 从而增强了 NiS/CdS-*e* 的光催化产氢活性和稳定性。该工作为强耦合界面耦合助催化剂/半导体光催化剂的构建提供了一种有效的策略。

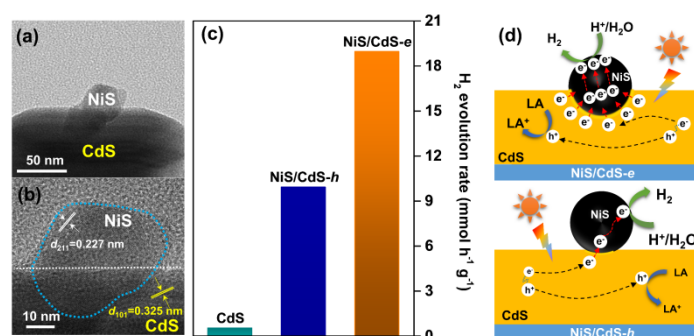


Fig 1. (a) TEM, (b) HRTEM images of 2% NiS/CdS-*e*. (c) The comparative diagram of H₂ evolution activity of CdS, 2% NiS/CdS-*e*, 2% NiS/CdS-*h*. (d) Different interfaces formed by in-situ exsolution and hydrothermal impregnation.

参考文献

- [1] F. Wang, X. Y. Liu, Z. G. Zhang and S. X. Min, *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 3281-3284
- [2] Y. Wu, P. Wang, X. Zhu, Q. Zhang, Z. Wang, Y. Liu, G. Zou, Y. Dai, M.-H. Whangbo and B. Huang, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1704342

致谢: 本工作得到了国家自然科学基金项目 (22162001)、宁夏省自然科学基金 (2022AAC02040、2020AAC03207)、宁夏省科技创新领军人才计划 (2020GKLRX14) 和中国科学院西部之光基金 (XAB2020YW11) 项目的支持。

金属硫化物缺陷调控人工光合成

于涛^{1,2,*}

¹天津大学化工学院, 天津市津南区海河教育园区雅观路 135 号, 300350

²天津大学环境学院, 天津市津南区海河教育园区雅观路 135 号, 300350

*Email: yutao@tju.edu.cn; Phone: 13752331520

金属硫化物因其 S 3p 轨道比金属氧化物的 O 2p 更离域化, 载流子有效质量较轻而具有更好的迁移动力学性质, 同时其可调的电子结构、较宽的光谱相应范围和优异的氧化还原可逆性, 近年来在人工光合成领域备受关注。本研究以“配体限域”策略设计合成了具有较好光稳定性的 CdS, 继而构建了 CdS-NiS_x 光-助催化剂体系, NiS_x 的边缘不饱和 S 位点有效促进了水解离而大幅度提高了析氢效率 (H₂O→H*→H₂); 以具有类金属性质的金属硫化物 (1T-WS₂ 和 NiCo₂S₄) 作为析氢助催化剂, 提高金属硫化物在可见光驱动光解水制氢性能, 将一种富含 S 空位的 1T-WS₂ 作为金属性助催化剂与 CdS 复合, S 空位的存在调制了界面的电子结构, 实现了电荷从 CdS 的导带到 S 空位的定向迁移, S 空位同时作为电子的接受位点和 *H 的吸附位点实现了光催化析氢效率的提高; 通过两步溶剂热策略将金属性质的 NiCo₂S₄ 负载到了 ZnIn₂S₄ 上, 紧密的界面接触实现了光生电子在助催化剂 NiCo₂S₄ 的有效富集, 由 NiCo₂S₄ 诱导的光热效应实现了对吸附态水中 H···OH 键的有效活化; 构造 Li-N 配位在光催化产氢中同时提高载流子分离效率、电导能力、稳定性, 以及降低水分解势垒的机理; 化学法构建了一系列具有硫空位的光催化剂并用于光催化 CO₂ 还原, 分别获得了选择性较高的 CO、C₂H₄、CH₄ 产物, 并深入解析了构效关系。

关键词: 光催化, 光解水, 金属硫化物, 缺陷调控

参考文献

- [1] Junyan Wang, **Tao Yu***, et.al. *Advanced Functional Materials*, 2023, DOI: 10.1002/adfm.202213999
- [2] Yuan Tang, Junying Zhang*, **Tao Yu***, et.al. *Advanced Energy Materials*, 2023, DOI: 10.1002/aenm.202203827
- [3] Yizhong Zhang, Yihui Ma*, **Tao Yu***, et.al. *Advanced Functional Materials*, 2023, DOI: 10.1002/adfm.202213999
- [4] Yuchen Guo, **Tao Yu***, Jinhua Ye*, et.al. *Nano Energy*, 2022, 95:107028. (ESI 高被引)
- [5] Zikang Geng, **Tao Yu***, Jinhua Ye, et.al. *Small*, 2023, 2206673
- [6] Yuan Tang, **Tao Yu***, Jinhua Ye, et.al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 310(5):121295. (ESI 高被引)
- [7] Junyan Wang, **Tao Yu***, et.al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 297, 120498.
- [8] Yizhong Zhang, **Tao Yu***, et.al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 27: 121055. (ESI 高被引)
- [9] Yizhong Zhang, **Tao Yu***, et.al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 27: 119152.
- [10] Yu Nie, **Tao Yu***, Jinhua Ye, et.al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11 (4), 1793. (JMCA Hot paper)

卟啉及其聚合物的合成、表征与光(电)催化产氢或 CO₂ 还原性能

彭天右*, 张妍妍, 汪进明, 王婷霞, 陈圣韬, 李仁杰, 张静

武汉大学化学与分子科学学院, 武汉, 430072

*Email: typeng@whu.edu.cn; Phone: 027-68752237

自然界植物的光合作用主要是通过叶绿体在光照条件下发生的一系列高效、有序的催化反应将二氧化碳 (CO₂) 和水转化为碳氢化合物并释放氧气。为寻求更高效的光能-化学能转化方式, 人们提出了“人工光合作用”的设想^[1], 旨在模仿绿色植物的光合作用, 利用太阳能(或电能)将水还原为氢或将 CO₂ 转化为高附加值的燃料或化学品。其中, 构筑高效、稳定的光(电)催化体系是人工光合成的重要途径, 而寻求高效的光(电)催化材料则是其关键。

金属卟啉类配合物是一类具有共轭大环结构的芳香族杂环化合物, 其在光合作用、太阳能开发与利用、分子电子学等领域均有广泛的应用前景。此外, 卟啉类配合物不仅可作为敏化剂拓展宽带隙半导体的光谱响应范围^[2-4], 还可与半导体结合形成 Z-型体系^[2-4]。近些年来, 我们设计合成了系列新型异金属卟啉基聚合物, 在对其结构与性能分析和表征的基础上, 发现该类卟啉基聚合物表现出了优于同类化合物的光(电)催化活性^[1-6]。此外, 还将该类卟啉基聚合物与无机半导体结合构筑了具有宽可见光响应、光生电荷定向转移通道和高量子效率的半导体/卟啉聚合物基光(电)催化产氢或 CO₂ 还原体系。相关成果为构筑人工光合成的光(电)催化材料、实现高效光能-化学能转换等研究提供了重要参考和新思路。

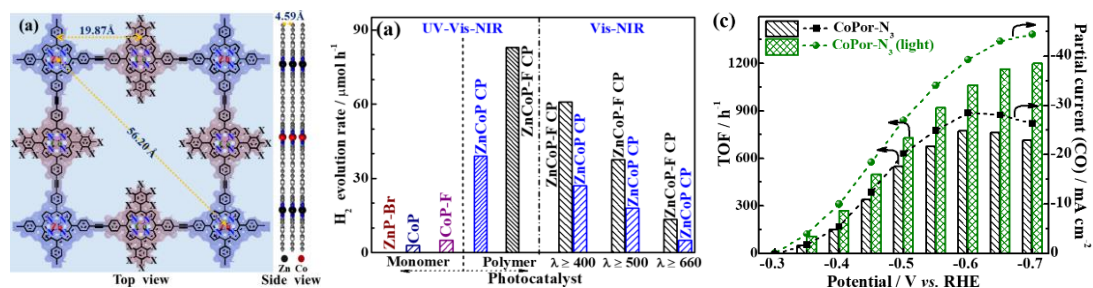


图 1 (a) 金属卟啉基聚合物的代表性基本结构单元; (b) 部分金属卟啉基聚合物的光催化产氢性能; (c) 部分金属卟啉基聚合物的光电催化 CO₂ 还原性能。

参考文献

- [1] K. Li, L. Lin, T. Y. Peng, et al., *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 12443-12446.
- [2] T. X. Wang, L. L. Guo, Z. Jiang, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31**: 2107290
- [3] J. M. Wang, L. Xu, T. X. Wang, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31**: 2009819.
- [4] J. M. Wang, L. Xu, T. X. Wang, et al., *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11**: 2003575.
- [5] Y. Y. Zhang, S. T. Chen, Y. X. Zhang, et al. *Adv. Mater.*, 2023, **35**: 2210727.
- [6] J. J. Yuan, S. T. Chen, Y. Y. Zhang, et al., *Adv. Mater.*, 2022, **34**: 2203139

聚合物光催化剂的分子结构设计

蓝志安*, 王心晨*

福州大学, 福州, 350108

*Email: lanzhian@fzu.edu.cn

有机聚合物半导体的组成结构灵活, 性能易于调控, 而且通常不含金属成分, 廉价易得, 近年来在光催化领域收到广泛关注。但是, 聚合物半导体普遍存在激子结合能高、导电性差, 光生电荷分离和迁移效率低等问题, 严重制约了其光催化活性。针对以上问题, 我们利用聚合物分子结构可灵活设计的优势, 提出理性设计合成高效聚合物光催化剂的策略和方法, 构建高效的光催化反应体系。主要包括: 1. 取具有不同电子亲和力的结构单元构筑 D-A 分子体系, 增大电荷分离的驱动力, 诱发电荷极化, 帮助电荷分离^[1,2]; 2. 通过设计具有不同平面性的分子结构, 减小电荷转移的空间位阻、降低电荷转移能、促进 π 共轭, 从而形成离域的电荷传输通路, 促进电荷分离^[3,4]; 3. 在聚合物分子结构中引入电子输出端口, 优化光生电荷从聚合物光催化剂到表面金属助催化剂的界面电荷迁移^[5]。这些工作为未来高效聚合物光催化剂的理性设计与合成提供了理论指导和实验借鉴。

参考文献

- [1] Z.-A. Lan, X. Wang*, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 470.
- [2] Z.-A. Lan, X. Wang*, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, **61**, e202201482.
- [3] Z.-A. Lan, X. Wang*, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 10236.
- [4] Z.-A. Lan, X. Wang*, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 16355.
- [5] Z.-A. Lan*, X. Wang*, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62**, e202303785.

晶态氮化碳材料制备及光催化分解水产氢研究

徐杨森*

深圳信息职业技术学院, 深圳, 518172

*Email: xuys2021@szit.edu.cn

氮化碳因其合适的带隙宽度、廉价易制备及合适的氧化还原能力已成为了光催化领域的一个新兴和热点材料。但传统的热缩聚方法仅能得到不定型结构材料, 高结晶性氮化碳的合成还需深入探索。熔融盐法是目前制备晶态氮化碳的主要方法, 但熔融盐中含有对水汽和空气敏感的锂盐, 制备过程需要有惰性气体保护; 而且混合盐在前驱体中大大过量(通常是 10 倍质量比例)。因此发展在常温常压大气环境下绿色制备高结晶度氮化碳材料的方法更有利于工业化应用。本研究采用单一固体盐导向生长方法, 可制备高结晶度的氮化碳材料所示)。制备得到的高结晶度氮化碳材料晶体结构与直接单体高温热缩聚得到的聚合物氮化碳材料结构发生明显变化, 而且可见光下光催化分解水产氢活性可以提高近 20 倍。结晶性的提高显著增强氮化碳材料的光生电子与空穴的迁移和分离, 迁移到表面的活性电子可以通过光催化分解水过程中原位形成的活波氢物种, 直接应用在烯烃的加氢反应; 也可以直接活化氧生成 H_2O_2 以及光催化灭菌。

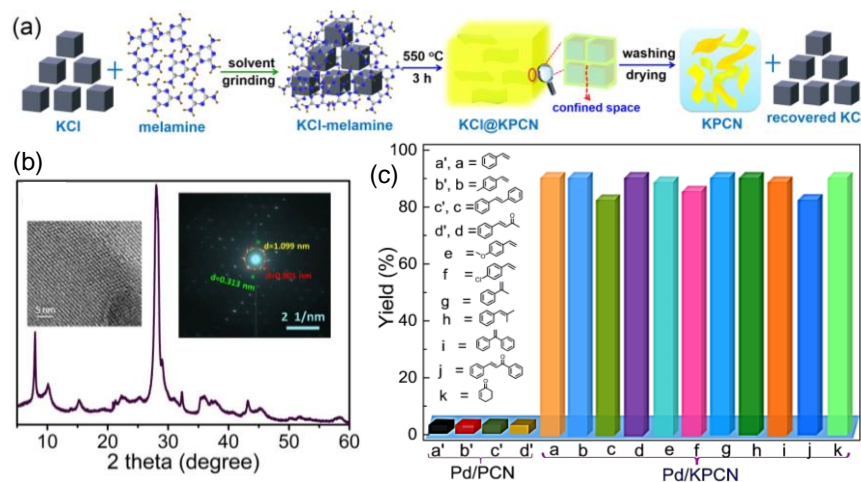


图 1. 晶态氮化碳材料的制备 (a), X 射线衍射谱及透射电镜和 SAED 图 (b), 可见光催化分解水产氢过程中原位烯烃加氢结果 (c)。

参考文献

- [1] Y.S. Xu, W. W. Shi, W. J. Wang, et al. et al, *J. Hazard Mater.*, 2023, 453, 131435.
- [2] Y. S. Xu, M. J. Fan, C. L. Su, Q. J. He. *Adv. Mater.* 2021,33,2101455.
- [3] Y. S. Xu, X. He, L. J. Zhang, R. H. Wang, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2019, 246, 349-355.

周期大孔结构材料在太阳能光催化制氢中的应用

王学文*

南昌大学化学化工学院，江西省能源与环境催化重点实验室，江西省南昌市，330031

*Email: wangxuewen@ncu.edu.cn

光催化作为一种潜在的太阳能燃料转化技术得到了广泛的关注和研究。长程周期大孔结构可形成光子晶体，不仅大幅提升传质效率和增强表面反应位点，而且可通过慢光子效应提高光子利用率利用。在光催化水分解反应在中就是大孔中的水和催化剂的孔壁周期出现组成。为了使得更多体相有效参与光化学反应以及提升光生电子利用率，最近我们设计并合成了一系列周期性大孔结构光催化材料^[1-4]。这些材料从简单氧化物到三元化合物及硫化物等周期大孔结构，并在此基础上，通过在周期大孔结构中构建异质结构，利用界面协同效应，大幅提升了光催化制氢性能。我们采用 PMMA 为模板获得单晶周期大孔 Ta₂O₅，晶界的消失大幅减少了光生电子空穴复合率，使得制氢性能得以明显提升。并通过两步浸渍法分别获得 CdS 和 NaTaO₃ 周期大孔结构，长程周期大孔结构形成光子晶体后，有效提升了光子利用率，特别是在 NaTaO₃ 实现了高效的光催化分解纯水制氢和双氧水。在上述单相周期性大孔材料的基础上，如图 1 所示，我们成功构建了 ZnO-CdS 周期大孔异质结构。通过交替排列的异质结构，在双 Z 型机制作用下成功形成了交替量子井带，使得光生电子空穴可控聚集并定向迁移，大幅提升了光生载流子利用率，进而获得太阳能催化制氢性能的大幅提升。

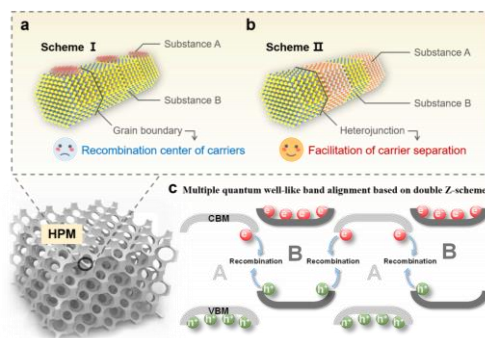


图 1. 基于双 Z 机制的 ZnO-CdS 周期大孔异质结构的构筑。

参考文献

- [1] Q. Z. Lin, S. D. Liang, J. T. Wang, R. B. Zhang, G. Liu, X. W. Wang, ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2023, 11, 3093–3102.
- [2] X. W. Wang, L. Gan, S. Ye, R. B. Zhang, J. Liu, Chemical Engineering Journal, 2022, 431, 134139.
- [3] X. W. Wang, Y. Zhang, C. X. Zhou, D. Z. Huo, R. B. Zhang, L. Z. Wang, Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 268, 118390.
- [4] X. W. Wang, Z. Q. Cao, Y. Zhang, H. P. Xu, S. S. Cao, R. B. Zhan, Chemical Engineering Journal, 2020, 385,123782.

光化学能转换功能材料

杨化桂*

华东理工大学, 上海, 200237

*Email: hgyang@ecust.edu.cn; Phone: 13122460308

人工光合成技术可实现太阳能到化学能的高效稳定转化, 也是助力“碳达峰、碳中和”目标实现的理想途径, 其核心是光化学能转换功能材料。然而, 传统光化学能转换功能材料吸光范围窄、电荷传输慢且表面催化反应速率低等因素限制了太阳能到化学能的转换效率。围绕上述关键问题, 我们在创制高效捕光材料和助催化剂材料、原子尺度精确结构调控新方法以及光化学能转换新机制等方面展开研究, 实现了光化学能转换效率的大幅提升: 通过调控半导体捕光材料的晶面结构、本体原子排布以及电子自旋结构, 有效拓宽其光吸收范围并提升电荷传输能力; 基于捕光材料活性晶面的研究, 研究人员通过环境透射电子显微镜, 首次观察到水分子在 TiO_2 表面上的吸附活化和反应; 通过宏观反应器设计提供晶体骤冷时晶格收缩所需的温度和浓度等环境, 可控制备出低自旋灰色赤铁矿捕光材料, 其分解水起始电位负移 530 mV; 通过原子尺度精确调控助催化剂几何电子结构, 研制出单向抑制氢气氧化逆反应的 PtO 助催化剂、打破析氧反应线性关系的 $\text{Rh}^0\text{-Rh}^{3+}$ 双功能助催化剂以及具有线性位错结构的 $\text{WO}_{2.9}$ 助催化剂; 借助自主搭建的原位核磁共振装置, 在线描绘光解水产氢动力学过程, 实现了 pmol 级别反应中间体的定量解析, 为研究固液界面质子耦合电子参与的光化学能转换反应提供了一种有效方法。

参考文献

- [1] Y. Liu, L. J. Wang, H. Zhang, et.al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60** (42): 22761-22768.
- [2] X. L. Wang, W. Liu, Y.-Y. Yu, et.al., *Nat. Commun.*, 2016, **7**: 11918.
- [3] Y. H. Li, P. F. Liu, L. F. Pan, et.al., *Nat. Commun.*, 2015, **6**: 8064.
- [4] Y. H. Li, J. Xing, Z. J. Chen, et.al., *Nat. Commun.*, 2013, **4**: 2500.

ABO₂ 型铜铁矿光催化材料的设计与开发

赵宗彦*

昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明, 650093

*Email: zzy@kust.edu.cn

太阳能分解水制氢技术融合了太阳能技术和氢能技术的优势, 但其光谱响应范围窄、能量转换效率低, 因此解决的关键是高效光(电)催化材料的开发。ABO₂型铜铁矿材料具有独特的准二维层状超晶格结构和物理化学性质, 具有太阳能分解水制氢的潜力, 但其太阳能至氢能的转换效率仍未超过传统光(电)催化材料, 未能实现实际应用或生产。其中的深层原因是这一材料体系独特的结构和物理化学性质优势仍然没有得到充分发挥和有效利用, 而且其中涉及的内在物理机制和效应还需要进一步深入系统地研究。

ABO₂型铜铁矿氧化物最初的应用方向是透明导电氧化物材料。1997年, 日本学者 Kawazoe 提出化学价带修饰理论, 首次报道了 CuAlO₂透明薄膜具有 p 型导电特性, 带隙达到 3.5 eV, 透过率达到 80%, 室温下的电导率达到 0.95 S/cm。随后, CuGaO₂、CuInO₂、CuYO₂、CuScO₂等也被发现并应用到透明导电氧化物领域。同时, 这类材料也被陆续应用到太阳电池、热电、光电探测、电致/光致发光等领域。由于具有高反应活性和选择性, ABO₂型铜铁矿氧化物在光(电)催化领域的不同技术方向也表现出良好应用潜力和前景。

我们采用第一性原理高通量计算发现不同的 A 位和 B 位元素组合会表现出丰富、可调的物理化学性质^[1]。例如: CuRhO₂具有优异的光催化分解水制氢性能, 同时还表现出自修复性; AgRhO₂则表现出比 CuRhO₂更优异的法拉第效率和量子转换效率; PdRhO₂材料中载流子表现出近自由电子行为; CuEuO₂的能带结构中出现适宜成为中间能带的孤立 4f 电子态, 可实现近红外光吸收、甚至全太阳光谱吸收。这些特征和相关的研究进展为构建高效光(电)催化材料提供了新的思路。通过多晶型、本征点缺陷、表/界面、固溶体、极化效应等多种材料改性手段, 我们对不同典型 ABO₂型铜铁矿光催化材料进行了材料设计, 并对相关材料进行制备和性能测试^[2-5]。一方面获得了增强 ABO₂型铜铁矿光催化材料的改性途径, 另一方面也证明了采用“理性设计-高效实验-大数据技术”循环迭代的研究策略可以显著地提高光催化材料的开发效率。

参考文献

- [1] Zhao, T.; et al. *J. Phys. Chem. C* 2019, **123**: 14292-14302.
- [2] Li, R.-P.; et al. *Appl. Surf. Sci.* 2023, **618**: 156594.
- [3] Dong, X.-D.; et al. *J. Mater. Chem. A* 2022, **10**: 4800-4816.
- [4] Zhao, Z.-Y.; et al. *J. Phys. Chem. Lett.* 2021, **12**: 10863-10873.
- [5] Liu, Q.-L.; et al. *Chem. Eng. J.* 2020, **396**: 125290.

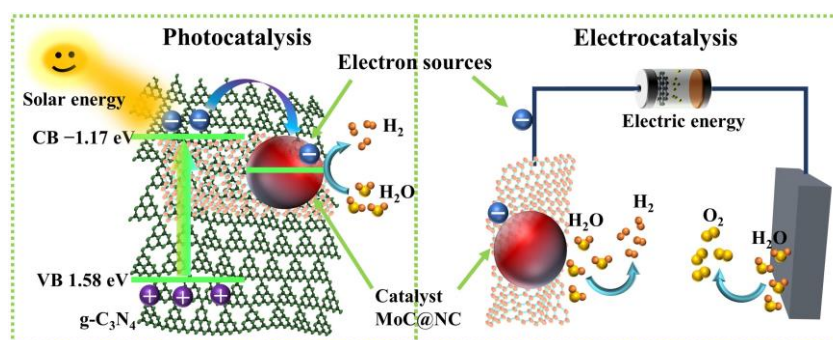
非贵金属光催化分解水产氢析氢助剂的设计及其机理研究

周训富, 罗金, 周小松*

岭南师范学院化学化工学院, 广东清洁能源材料化学普通高校重点实验室, 广东湛江,
524048

*Email: zhoux@lingnan.edu.cn

电催化或光催化水析氢反应, 是生产绿色氢能源的有效方法。为了实现低成本的氢能生产, 迫切需要开发经济、高效的非贵金属催化剂。在本研究中, 通过原位合成将 MoC 量子点锚定在氮掺杂的多孔碳上, 得到了双功能催化剂 MoC@NC。密度泛函理论(DFT)计算表明, MoC@NC 催化剂具有合适的吸附原子氢的吉布斯自由能(ΔG_{H^*}), 这对电催化和光催化析氢反应都有利。对于电催化析氢反应, 所制备的 MoC@NC 催化剂在 -10 mA cm^{-2} 时的过电位为 160 mV, 在碱性电解质中表现出显著的析氢速率。对于光催化析氢反应, MoC@NC 作为助催化剂修饰在二维石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 的表面, 构建了复合光催化剂。MoC@NC 降低了 g-C₃N₄ 的表面析氢反应的势垒, 提高了 g-C₃N₄ 中光生电荷的分离效率。MoC@NC/g-C₃N₄ 光催化剂的产氢速度为 $1709 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$, 是纯 g-C₃N₄ 的 213 倍。该工作为开发可持续的非贵金属电催化剂和光催化剂奠定了基础。



参考文献

- [1] L. Li, P. Wang, Q. Shao, X. Huang, *Chem. Soc. Rev.* 2020, **49**, 3072.
- [2] X. Zhou, Y. Tian, J. Luo, B. Jin, Z. Wu, X. Ning, L. Zhan, X. Fan, T. Zhou, S. Zhang, X.S. Zhou, *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 2201518.
- [3] X. Zhou, J. Luo, B. Jin, Z. Wu, S. Yang, S. Zhang, Y. Tian, Y. Fang, Y. Hou, X.S. Zhou, *Chem. Eng. J.*, 2021, **426**, 131208.
- [4] X. Zhou, Pai Wang, M. Li, M. Wu, B. Jin, J. Luo, M. Chen, X. Zhou, Y. Zhang, X.S. Zhou, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2023, **158**, 171-179.

人工光合成-光催化全分解水及二氧化碳还原研究

王征*

中国科学院生态环境研究中心, 北京, 邮编: 100085

*Email: zhengwang@rcees.ac.cn; Phone: 15011599460

通过人工光合成手段分解水制氢以及还原二氧化碳为高附加值燃料及化学品, 预示着一种绿色经济的碳中和技术。基于粉末催化剂体系的光催化分解水及二氧化碳还原被认为是操作简单、设备成本低、易规模化的太阳能转化技术。通过精准合成新策略并优化合成条件, 制备了高质量的宽光谱可见光吸收单晶材料, 减少体相和表面缺陷的产生。通过精细的表面修饰新方法, 促进光生电荷的有效传输和表面催化反应过程, 从而实现和提高了可见光驱动全分解水活性 (图 1a)。通过对光催化剂的精准制备以及对表面活性位点的精细调控, 实现了高效、产物高选择性的二氧化碳还原和水氧化全反应。还原反应产物与水氧化释放的氧气符合化学反应计量比, 证明了人工光合过程的实现。同时有效抑制了产氢过程, 使还原反应中产物一氧化碳的选择性接近 100% (图 1b)。

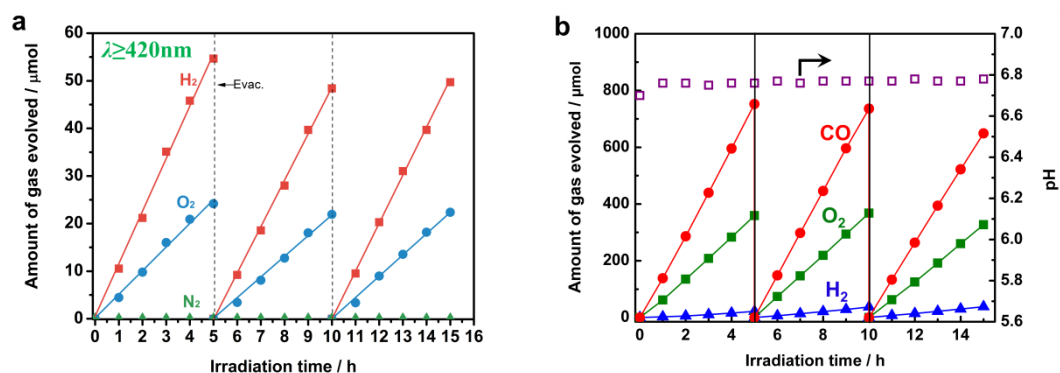


图 1. (a) KTaO_3 前驱体生长 Ta_3N_5 的一步激发全分解水活性^[1]; (b) Ag 负载 ZnGa_2O_4 光催化二氧化碳还原水氧化全反应活性^[2]。

参考文献

- [1] Z. Wang, Y. Inoue, T. Hisatomi, R. Ishikawa, Q. Wang, T. Takata, S. Chen, N. Shibata, Y. Ikuhara, K. Domen, *Nat. Catal.*, 2018, **1**: 756 – 763.
- [2] Z. Wang, K. Teramura, S. Hosokawa, T. Tanaka, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**: 11313 – 11319.

表面缺陷与晶格应变协同作用增强 TiO₂ 光催化制氢

薛晋波^{1,2,*}, 高佳琦¹, 申倩倩¹

¹太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 太原, 030024

²清华大学化学系, 北京, 100084

*Email: xuejinbo@tuyl.edu.cn; Phone: 13834041434

不断增长的能源需求和环境污染问题迫切地推动了人类对可再生和生态友好能源的追求。利用太阳能光催化分解水制氢技术获取绿色的氢能源, 为解决上述问题提供了一种极具潜力的途径。而如何提高光催化剂中电荷分离传输效率是光催化剂设计中的关键科学问题。本报告以 TiO₂ 光催化剂为研究模型, 设计合成了氧空位分布可调的黑色 TiO₂ 纳米管阵列光催化剂。具有表面氧空位的黑色 TiO₂ 规避了体相缺陷可能作为电荷湮灭中心的弊端, 抑制了非辐射复合并延长了光生载流子寿命。在表面缺陷的构筑过程中, 含缺陷的表面结构与完整结晶的体相结构间存在晶格失配, 其将进一步诱导产生应变效应。应变的存在将影响局部原子周围的电子环境, 诱导产生附加内建电场, 改善电荷传输行为。该研究通过实验与 DFT 理论计算相结合, 阐明了表面缺陷与晶格应变协同作用对黑色 TiO₂ 光吸收的调制及电荷输运行为的优化。此外, 该工作提出了一种切实可行的表面氧空位引入方法, 完善了表面缺陷工程与应变效应相耦合的理论, 为设计高效的太阳能光催化剂提供了实验与理论基础。

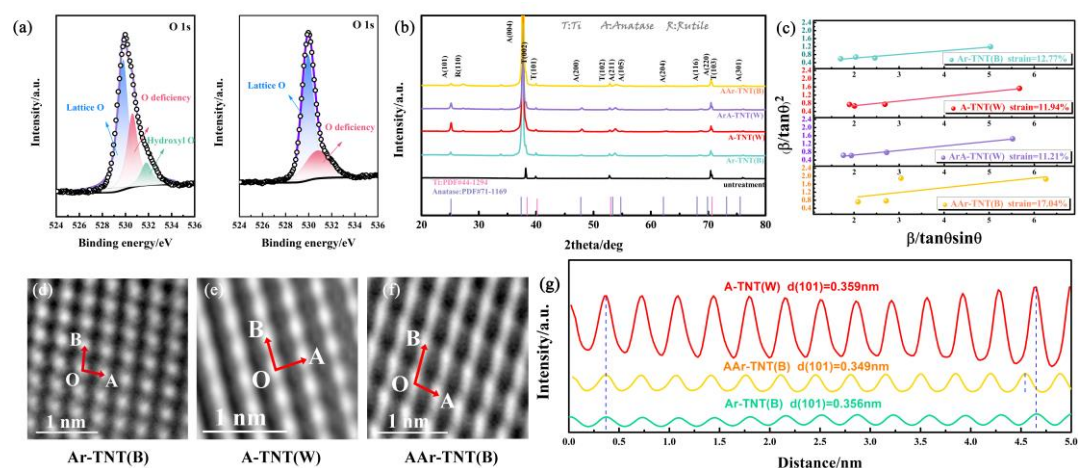


图 1. 黑色 TiO₂ 中化学键合环境、晶体结构与晶格应变的表征

参考文献

- [1] J.Q. Gao, J.B. Xue, S.F. Jia et al., *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2021, **13**(16): 18758–18771
- [2] Y. Li, J.B. Xue, Q.Q. Shen et al., *Chem. Eng. J.*, 2021, **423**: 130188
- [3] Q.Q. Shen, J.B. Xue, Y. Li et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2021, **282**: 119552
- [4] J.Q. Gao, Q.Q. Shen, J.B. Xue et al., *J. CO₂ Util.*, 2020, **35**: 205–215
- [5] Y. Li, J.B. Xue, Q.Q. Shen et al., *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**(3): 1025–1040

面向光催化产氢的多物理场耦合原位 XPS 技术

张鹏*

郑州大学材料科学与工程学院, 河南 郑州, 450001

*Email: zhangp@zzu.edu.cn; Phone: 13613712652

多相界面电荷转移过程对提高异质结催化剂的稳定性、活性和选择性, 从而优化催化活性和效率具有重要作用。对于光催化剂而言, 光生电子在异相界面的转移通道和反应位点是光催化反应的关键。一般来说, 能带结构理论和电子顺磁共振可以用来表征电子在异质界面间的迁移行为。然而, 传统方法只能从理论上解释电子迁移, 在实验直接上监测和观察光电子转移过程仍然是一个挑战。由于缺乏能够直接研究这些现象的技术, 我们对异质结构光催化剂中光生电子转移过程的理解仍然有限。原位辐照 XPS 是一种通过检测结合能的变化来研究光生电子的迁移方向的新型原位表征手段。弄清光生电子数与结合能之间的关系, 对于量化光催化剂的活性具有重要意义, 电子转移数的定量研究可以更好地结合现有的催化剂活性表征方法。因此, 探索不同波长下光催化剂的结合能变化以及电子行为对于高效光催化剂的设计具有重要意义。

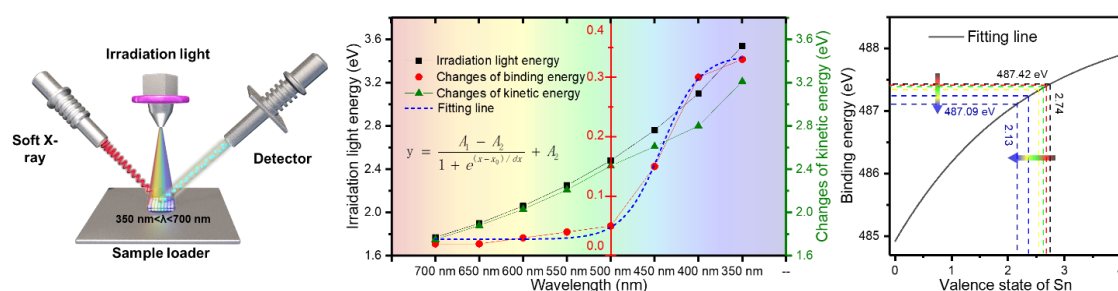


图 1. 多物理场耦合原位 XPS 技术

参考文献

- [1] Zhang P., Shao G., **Zhang P.** * et al. Adv. Sci., 2023, 10(8), 2206786.
- [2] Zhang P., Shao G., **Zhang P.** *et al. Adv. Sci., 2023, 10(4), 2205020.
- [3] Li N.*, Peng J., **Zhang P.***, et al. Adv. Mater., 2023, 35(26), 2300067.
- [4] Wang L., **Zhang P.***, et al. Adv. Func. Mater., 2023, 202306466.
- [5] Hou R., Shao G., **Zhang P.*** et al. Adv. Func. Mater., 2022, 32(19), 2200302.

光电催化

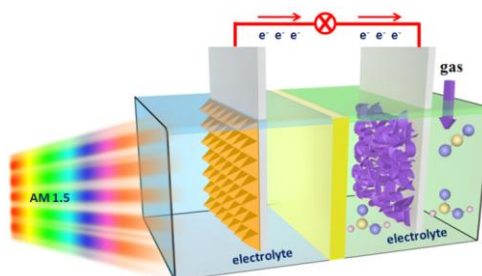
侯军刚*

大连理工大学化工学院精细化工国家重点实验室

*Email: jhou@dlut.edu.cn

太阳能储量丰富、清洁、可再生等优点，被认为是可以取代石油、煤和天然气的理想的绿色能源。太阳能通过光催化分解水制氢，是一种理想的太阳能转化、储存和利用方式，是人类从根本上解决能源和环境问题的一个最佳途径。开发高催化活性的实用光催化剂是实现这一过程的关键，也成为当前国际能源转化领域的研究热点。

材料的开发及应用发展到目前阶段，已遇到一定的瓶颈。因单一材料体系的局限性，集成光电体系成为突破单一材料性能上瓶颈的有效途径。集成光电体系因为其独特的电子和光学性质得到了广泛的关注，其集成结构可以促进电子和空穴分离，提供高活性面积以及拓宽光的吸收，所以对于光电催化反应性能的提高具有重要的意义。但是，构筑集成体系的过程往往由于界面之间的不良接触使得异质材料间的载流子传递受限，因而难以高效地实现电子空穴分离效率的提高。为此，报告人以集成光电体系的构筑，实现高效能源催化转化研究。



关键词: 太阳能; 光电催化; 催化转化

参考文献

- [1] J. G. Hou, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 17097-17109.
- [2] J. G. Hou, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, 20657-20669.
- [3] J. G. Hou, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, 7402-7413.
- [4] J. G. Hou, et al. *Nature Commun.*, **2023**, 14, 1873.
- [5] J. G. Hou, et al. *Nature Commun.*, **2021**, 12, 4587.
- [6] J. G. Hou, et al. *Nature Commun.*, **2020**, 11, 5462.
- [7] J. G. Hou, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e202306420.
- [8] J. G. Hou, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e202216326.
- [9] J. G. Hou, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 60, e202200946.
- [10] J. G. Hou, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, e202208904.
- [11] J. G. Hou, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 27126-27134.
- [12] J. G. Hou, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 8480-8484.
- [13] J. G. Hou, et al. *Adv. Mater.*, **2023**, 35, 2209307.
- [14] J. G. Hou, et al. *Adv. Mater.*, **2022**, 34, 2202523.
- [15] J. G. Hou, et al. *Adv. Mater.*, **2021**, 33, 2104361.

氮化钽基光电催化分解水制氢

李严波*

电子科技大学基础与前沿研究院，成都，610054

*E-mail: yanboli@uestc.edu.cn

氮化钽 (Ta_3N_5) 作为一种理想的光电催化水分解光阳极材料，其理论太阳能-氢能转化效率超过 15%。但是，目前报道的效率值仍远低于其理论极限。 Ta_3N_5 光阳极体相和表面存在的深能级缺陷可能是制约其效率提升的主要因素。在过去几年，本课题组致力于通过缺陷和能带结构调控^[1-2]、界面工程^[3]、以及表面助催化剂修饰^[4-5]等手段来提升 Ta_3N_5 薄膜光阳极的效率。通过梯度 Mg 掺杂的方式，在 Ta_3N_5 薄膜内部构建梯度能带结构以提升体相光生电荷分离能力，显著提升了 Ta_3N_5 光阳极的光电催化水氧化性能，实现了当时单光子光阳极国际最高的半电池太阳能-氢能转化效率 (HC-STH = 3.31%)^[1]。另外，通过对 Ta_3N_5 薄膜的上下界面使用选择性空穴传输层 (HTL: Mg 掺杂 GaN) 和选择性电子传输层 (ETL: In 掺杂 GaN) 分别进行修饰，提升了光生电荷界面分离效率，实现了 3.46% 的 HC-STH 值^[2]。最近，我们提出了一种表面 La 掺杂与体相梯度 Mg 掺杂相结合的异质掺杂策略，以解耦 Ta_3N_5 薄膜的光吸收和载流子传输，实现了目前国际最高 4.07% 的 HC-STH 值 (图 1)^[3]。这些结果确立了 Ta_3N_5 在可见光响应水分解光阳极中的领先地位。

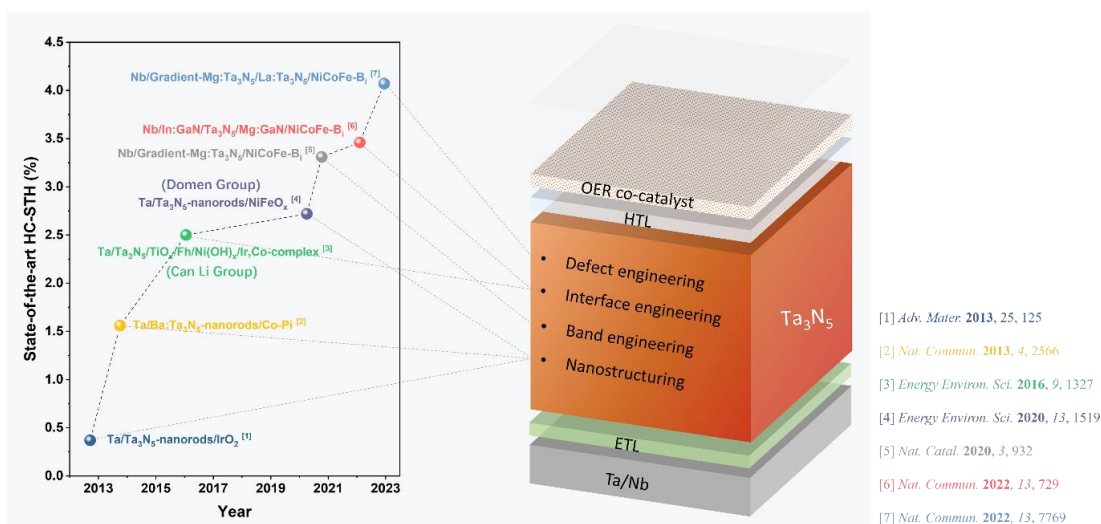


图 1. 不同阶段性能领先的 Ta_3N_5 光阳极的器件结构示意图及性能调控策略

参考文献

- [1] Xiao, Y. & Li, Y.* *et al.* Nat. Catal. **2020**, 3: 932-940.
- [2] Xiao, Y. & Li, Y.* *et al.* Nat. Commun. **2022**, 13: 7769.
- [3] Fu, J. & Li, Y.* *et al.* Nat. Commun. **2022**, 13: 729.
- [4] Feng, C. & Li, Y.* *et al.* Nat. Commun. **2021**, 12: 5980.
- [5] Feng, C. & Li, Y.* *et al.* Angew. Chem. Int. Ed. **2023**, 62: e202218738.

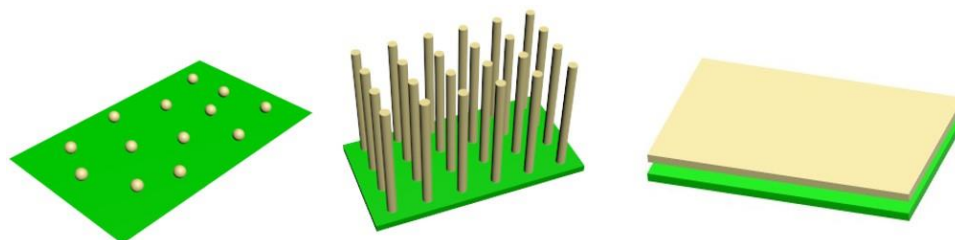
高效二维复合光催化材料

曹少文*

武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉, 430070

*Email: swcao@whut.edu.cn; Phone: 15926268609

以二维材料为基础的复合光催化材料体系在太阳能转化应用中具有巨大前景。获得高效二维复合光催化材料的关键是构建具有紧密接触和强相互作用的界面, 促进光生电荷在界面的快速转移。本次汇报的工作主要包括以下内容。(1) 通过强配位作用构建氮化碳/金属单原子 2D/0D 体系, 建立层间内建电场主导的电荷转移通道, 增强光催化制氢和 CO₂ 还原性能。(2) 通过静电吸附—原位生长的方法构建聚合物/量子点 2D/0D 体系, 建立界面内建电场主导的电荷转移通道, 增强光催化杀菌和制氢性能。(3) 通过溶解重结晶—原位生长的方法构建石墨烯/氮化碳 2D/1D 体系, 利用界面极化作用促进分子吸附和表面电荷利用, 增强光催化 CO₂ 还原性能。



参考文献

- [1] C. Yang, S. J. Wan, B. C. Zhu, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, **61**: e202208438.
- [2] C. Cheng, B. W. He, J. J. Fan, et al., *Adv. Mater.*, 2021, **33**: 2100317.
- [3] J. Wang, T. Heil, B. C. Zhu et al., *ACS Nano*, 2020, **14**: 8584-8593.

金属单原子-氧基团修饰氮化碳的合成及光催化水氧化性能

李海平*, 于飞, 侯万国

山东大学, 济南, 250100

*Email: hpli@sdu.edu.cn; Phone: 15866773394

光催化水分解制氢是缓解当前能源和环境危机的潜在有效手段, 但受限于水氧化析氧反应 (OER) 速率, 当前光催化剂的全解水活性还不够高, 太阳能能-氢能转化率尚未达到工业化应用要求 (5~10%)^[1]。氮化碳 (PCN)^[2]是近些年研究的“明星”光催化剂, 具有无毒、稳定、成本低、合成易、可见光响应、易于结构修饰等优点, 应用潜力巨大, 但其 OER 活性较低, 须创建高效 OER 活性位点 (如 B 掺杂)^[3], 提高光催化 OER 速率和水分解活性。基于此, 本工作将金属单原子-氧基团 (MO, 如 CoO、MoO 和 WO) 掺入 PCN 结构中, 创建高效 OER 活性位点(图 1)^[4, 5], 加速 OER 动力学, 并提升光吸收与光生电荷分离性能, 大幅提升了光催化 OER 活性; 然后选取 WO 修饰 PCN 作为 OER 半导体与 CdS 复合, 构建 S 型 (或直接全固态 Z 型) 异质结, 大幅提高光催化全解水活性, 阐释 S 型异质结建立机制, 为后续高效全解水光催化剂的研发奠定了基础。

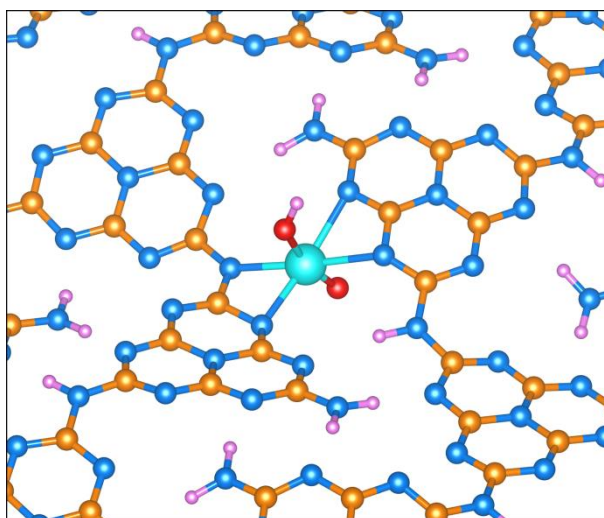


图 1. MO 掺杂 PCN 结构示意图

参考文献

- [1] H. Nishiyama, T. Yamada, M. Nakabayashi et al., *Nature*, 2021, **598**: 304-307
- [2] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas et al., *Nat. Mater.*, 2009, **8**: 76-80
- [3] D. Zhao, Y. Wang, C. -L. Dong et al., *Nat. Energy.*, 2021, **6**: 388-397
- [4] F. Yu, T. Huo, Q. Deng et al., *Chem. Sci.*, 2022, **13**: 754-762
- [5] F. Yu, Q. Deng, H. Li et al., *Appl. Catal. B*, 2023, **323**: 122180

结晶氮化碳可见光及近红外光活性的调控策略

张国强*

大湾区大学（筹），东莞，523000

*Email: zhangguoqiang@gbu.edu.cn; Phone: 13823169534

传统氮化碳面临着不完全聚合的问题，导致其无定型结构，严重阻碍了聚合物平面上光生载流子的转移。此外，特定的能带结构决定了其太阳光利用范围仅到 460 nm 和不到 10% 的太阳能量，严重制约了在能源光催化领域的应用。针对结晶度低、缓慢的电荷分离以及光吸收范围窄的问题，我们提出了结晶氮化碳的面内缝补和层间裁剪^[1]、梯度掺杂^[2]、激子解离^[3]和氰基修饰等策略来加速电荷分离，通过 *n* 型掺杂^[4]、氧掺杂^[5]和给体的带隙工程策略来扩展光吸收，最终实现了结晶氮化碳可见光及近红外光活性的调控。

参考文献

- [1] G. Zhang, J. Zhu, Y. Xu et al., *ACS Catal.*, 2022, **12**: 4648-4658.
- [2] G. Zhang, Y. Xu, D. Yan et al., *ACS Catal.*, 2021, **11**: 6995-7005.
- [3] G. Zhang, Y. Xu, G. Liu et al., *Chinese Chem. Lett.*, 2023, **34**: 107383.
- [4] G. Zhang, Y. Xu, M. Rauf et al., *Adv. Sci.*, 2022, **9**: 2201677.
- [5] G. Zhang, Y. Xu, C. He et al., *Appl. Catal. B-Environ.*, 2021, **283**: 119636.

基于分子催化剂的人工光合成研究

李斐*

大连理工大学精细化工国家重点实验室, 大连, 中国, 116024

*Email: lifei@dlut.edu.cn

模拟光合作用, 利用太阳能分解水制氢或还原 CO_2 是破解环境污染难题、发展清洁能源的理想途径。报告人围绕催化水氧化这一关键问题, 从分子水平模拟天然光合作用体系释氧活性中心的结构和功能, 在发展高活性模拟酶催化剂和揭示 O-O 键形成机理的基础上建立了高效的均相光催化水氧化体系, 展现出比传统氧化物水氧化催化剂更优异的催化性能。为进一步实现分子催化剂的多相化, 使其出色的催化性能在不依赖于牺牲剂的光电催化分解水器件中得以充分发挥, 建立了基于分子水氧化催化剂和光敏染料的光阳极构筑方法, 揭示了催化剂分子在固体电极表面的催化机理, 获得了分子基光阳极的最高太阳能转化效率; 提出了模拟天然光合作用体系梯度电子传递, 调控光电极界面电荷分离的新思想, 基于此构筑了现阶段最稳定的分子基光阳极; 将光阳极的界面调控策略拓展应用于光阴极, 光电催化 CO_2 转化的选择性达到 100%, 为构建光阳极和光阴极相耦合的自驱动光解水器件奠定了基础。

参考文献

- [1] F. Li et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2022, **144**, 19770-19777.
- [2] F. Li et al. *Nat. Commun.* 2020, **11**, 4610.
- [3] F. Li et al. *PNAS* 2020, **117**, 12564-12571.
- [4] F. Li et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, e202216082.
- [5] F. Li et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, e202303483.
- [6] F. Li et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, e202201086.
- [7] F. Li et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, **60**, 25939.
- [8] F. Li et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, **60**, 24022.
- [9] F. Li et al. *Chem. Soc. Rev.* 2021, **50**, 2663-2695.
- [10] F. Li et al. *Chem. Sci.* 2022, **13**, 4955-4961.
- [11] F. Li et al. *ACS Catal.* 2023, **13**, 8445-8454.
- [12] F. Li et al. *ACS Catal.* 2022, **12**, 5502-5509.

半导体复合材料的设计与提升光(电)催化性能的研究

王豆苗, 赵晓娟, 黄静伟, 王其召*

西北师范大学化学化工学院, 兰州, 730070

长安大学水利与环境学院, 西安, 710054

*Email: wangqizhao@163.com

能源短缺和环境污染是当前社会面临的两大根本问题, 尤其是在“碳中和”和“碳达峰”的大背景下, 如何有效降低二氧化碳的排放和危害, 是重中之重的问题。而清洁能源氢能和利用二氧化碳光催化还原 CO_2 制备碳氢燃料是达到“碳中和”的有效途径。近年来, 我们课题组一直在氢能的开发、利用; 二氧化碳的转化等方面开展相关研究。并取得了一系列的研究进展。在光电制备氢能领域, 课题组一直以来围绕 BiVO_4 阳极材料开展相关研究。课题组通过在 FTO 导电玻璃基底上沉积多孔 BiVO_4 薄膜, 采用构建异质结、等离子激元效应、助催化剂、表面结构调控等多种研究手段减小光生电子与空穴复合, 提升光电转换效率 (IPCE), 光电催化分解水性能得到显著提高。在二氧化碳转化领域, 课题组利用 MOFs 和 COFs 的结构可调, 高表面积, 高选择性等特点, 通过结合多种金属离子/金属团簇的光敏组分, 有机连接基和包封的物质来针对材料进行调控, 构筑无机有机复合体系, 研究表明所制备的复合材料在光催化转化二氧化碳方面表现出良好的光吸收特性和较好的选择性, 能有效促进光生电荷的分离。

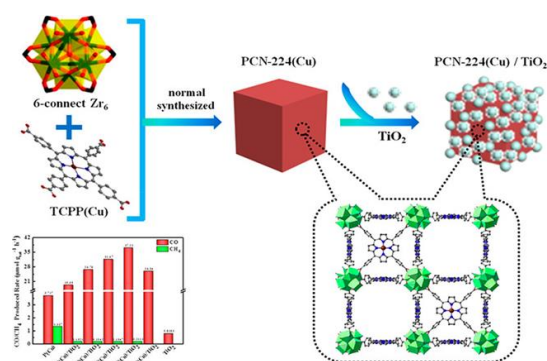


图 1. PCN-224(Cu)和 TiO_2 复合构建 Z 型异质结系统

参考文献

- [1] Wang QZ*. et al. Applied Catalysis B: Environmental, 2021 286: 119875.
- [2] Wang QZ*. et al. Applied Catalysis B: Environmental, 2020 268: 118513.
- [3] Wang QZ*. et al. Chemical Engineering Journal, 2017, 326, 411-418.
- [4] Wang L, Wang QZ*. et al. Journal of Energy Chemistry, 2022, 64: 85-92.
- [5] Wang QZ*. et al. Chemical Engineering Journal, 2019, 371, 885-892.

缺陷态 Ti^{3+} 在非贵金属光催化水分解产氢的研究

周雪梅*

四川大学化学工程学院, 成都, 610065。

*Email: xuemeizhou@scu.edu.cn

自从 1972 年 Fujishima 发现二氧化钛在紫外光照下具有分解水的能力, 二氧化钛成为被广泛研究的光催化剂^[1]。但是其光催化活性一直受窄吸光范围、缓慢电子传输动力学、和氧化还原力较弱的影响。2010 年 Mao 和 Chen 发现高压氢化后的黑色二氧化钛在铂辅助下具备可见光的催化活性^[2]。2014 年 Schmuki 教授课题组发现在黑色二氧化钛在不需要贵金属助催化剂作用下的产氢活性^[3]。但是其作用机理尚不清楚。

因此本文研究黑色或者灰色二氧化钛与白色二氧化钛相比的不同性能, 例如导电性的变化, 无定形的形成, 以及带宽的调控^[4]。通过研究纳米颗粒和单晶样品, 结合光电化学和 XPS 测试表征黑色金红石, 黑色锐钛矿以及黑色 P25 的电子结构。实验证实黑色金红石的导带比黑色锐钛矿更负, 在 P25 的同质结结构中, 光照下电子从有利于从黑色金红石转移至黑色锐钛矿从而参与反应。

针对二氧化钛中 Ti^{3+} 缺陷态的研究认为 Ti^{3+} 起到电子传输的作用, 但是 Ti^{3+} 在空气条件下并不稳定。本项工作^[5]针对纳米结构锐钛矿和 Magnéli 晶相的异质结结构在水制氢中的运用。研究发现该催化剂在不需要贵金属共催化剂和外加电压的情况下可以使水分解产生氢气, 最优化的掺杂比例为 30% 的锐钛矿, 25% 的 Ti_4O_7 和 20% Ti_5O_9 , 颗粒尺寸为 5–10 nm。产氢活性的关键是 Ti_4O_7 的金属态起到颗粒内部电荷分离和转移的作用。这项工作不仅促进了针对亚稳态相在光催化中的作用的研究, 而且使用的合成方法可以原位改变 Magnéli/锐钛矿催化剂的组分, 有利于进行进一步的科学研究和工业化生产。

参考文献

- [1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 1972, **238**: 37-38.
- [2] X. Chen, L. Liu, P. Y. Yu, S. S. Mao, *Science*, 2011, **331**: 746-750.
- [3] N. Liu, C. Schneider, D. Freitag, U. Venkatesan, V. R. R. Marthala, M. Hartmann, B. Winter, E. Spiecker, A. Osvet, E. M. Zolnhofer, K. Meyer, T. Nakajima, X. Zhou, P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**: 14201-14205.
- [4] X. Zhou, E. Wierzbicka, N. Liu P. Schmuki, *Chem. Commun.*, 2019, **55**: 533–536.
- [5] M. Domaschke, # X. Zhou, # L. Wergen, S. Romeis, M. E. Miehlich, K. Meyer, W. Peukert, P. Schmuki, *ACS Catal.* 2019, **9**: 3627–3632, (# indicates equal contribution).

1T 相硫化物和 Ti_3C_2 MXene 作为助催化剂用于改善光催化性能

田健*

山东科技大学材料科学与工程学院, 青岛, 266590

* Email: jiantian@sdust.edu.cn; Phone: 15006586293

光催化分解水产氢是一种应对环境与能源危机的清洁能源生产技术, 具有广阔的应用前景。然而, 迄今为止, 光催化产氢仍然受较低的可见光吸收, 光生电子空穴对的快速复合导致产氢能力和量子效率低下, 以及催化剂表面 HER/OER 反应的迟滞动力学等因素的限制而不能实际应用。已有大量致力于改善半导体光催化剂的催化活性, 比如 Z-scheme, 异相结, 晶面结等。除此之外, 助催化剂也对载流子分离和加速反应进行至关重要, 贵金属, 如 Pt, Pd, Au, Ag 等, 沉积在光催化剂上, 在金属-光催化剂界面可形成肖特基势垒。但贵金属的使用不经济。

基于此, 我们设计和制备了 2H MoS₂, 1T MoS₂, Ti₃C₂ MXene, Ti₃C₂ QDs 等作为助催化剂改善光催化剂的光催化性能。

参考文献

- [1] Xiaolin Hu, Shucao Lu, Jian Tian*, Na Wei, Xiaojie Song, Xinzhen Wang, Hongzhi Cui, Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 241, 329-337.
- [2] Yujie Li, Zhaohua Yin, Guanrui Ji, Zhangqian Liang, Yanjun Xue, Yichen Guo, Jian Tian*, Xinzhen Wang, Hongzhi Cui, Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 246, 12-20.
- [3] Yujie Li, Lei Ding, Shujun Yin, Zhangqian Liang, Yanjun Xue, Xinzhen Wang, Hongzhi Cui, Jian Tian*, Nano-Micro Letters, 2020, 12, 6.
- [4] Benteng Sun, Zhangqian Liang, Yeye Qian, Xuesong Xu, Ye Han, Jian Tian*, ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12, 7257-7269.
- [5] Yujie Li, Lei Ding, Zhangqian Liang, Yanjun Xue, Hongzhi Cui, Jian Tian*, Chemical Engineering Journal, 2020, 383, 123178.

太阳能分解水制氢

李朝升*

南京大学，南京，210093

*Email: zsli@nju.edu.cn

本报告介绍课题组利用太阳能分解（海）水制氢的最新研究进展。主要研究成果包括：（1）构造图灵结构的光阳极，显著提升电荷分离效率，从而增加光电催化分解水制氢的性能；（2）提出了两种增加亚稳相光催化剂热稳定性的策略，并利用Sn掺杂抑制 β - Fe_2O_3 光阳极活性位点的流失，实现高效光电催化分解海水制氢，稳定性超过3000小时；（3）获得了高效稳定分解海水制氢的新型电催化剂。

参考文献

- [1] Y. M. Zhang, N. S. Zhang, Y. Liu, Y. Chen, H. T. Huang, W. J. Wang, X. M. Xu, Y. Li, F. T. Fan, J. H. Ye, Z. S. Li, Z. G. Zou, *Nat. Commun.*, 2022, **13**: 2942.
- [2] C. H. Liu, N. S. Zhang, Y. Li, R. L. Fan, W. J. Wang, J. Y. Feng, C. Liu, J. O. Wang, W. C. Hao, Z. S. Li, Z. G. Zou, *Nat. Commun.*, 2023, accepted.

纳米介孔二氧化钛相结的可控构筑及其光催化性能研究

张威*

复旦大学，化学与材料学院，先进材料实验室

*Email: w_zhang@fudan.edu.cn

构筑相结结构已经被证明是一种提升半导体材料光催化性能的有效手段，但大部分报道的相结材料都是块体结构，比表面积小，导致表界面可用催化活性位点较少，限制了性能发挥。针对上述问题，我们发展了一种配位介导自组装的策略，通过表面活性剂的参与成功将介孔结构引入了二氧化钛相结中，并深入阐明了形成机制。基于对组装过程的理解，实现了对材料形貌、孔道、晶相和缺陷等微纳结构的精确控制，构筑了系列纳米介孔二氧化钛基材料。上述材料具有大的比表面积，丰富的表界面活性反应位点并能促进反应物/产物的高效扩散和传输，在光催化领域表现出极大的应用潜力。作为概念验证，我们系统的测试了其在光催化产氢和二氧化碳还原方面的性能，并初步探索了构效关系。

参考文献

- [1] Zhang, W.; He, H.; Tian, Y.; Lan, K.; Liu, Q.; Wang, C.; Liu, Y.; Elzatahry, A.; Che, R.; Li, W.*; Zhao, D. Y. * *Chem. Sci.*, **2019**, 10, 1664.
- [2] Zhang, W.; He, H.; Tian, Y.; Li, H.; Lan, K.; Zu, L.; Xia, Y.; Duan, L.; Li, W. *; Zhao, D. Y. * *Nano Energy*, **2019**, 66, 104113.
- [3] Zhang, W.; Tian, Y.; He, H.; Li, W. *; Zhao, D. Y. * *Natl. Sci. Rev.*, **2020**, 7, 1702.
- [4] Zu, L.*; Zhang, W.*; Li, W.; Zhao, D. Y.; Qiu, L.; Liu, L.; Li, W. *; Yu, A.; Zhao, D. Y. * *Adv. Energy Mater.*, **2020**, 10, 2002152. (Contributed equally)
- [5] Zhang, W.; He, H.; Li, H.; Duan, L.; Liu, Y.; Li, W. *; Wang, L. *; Fu, H. *; Zhao, D. Y. *Adv. Energy Mater.*, **2021**, 11, 2003303.

硫化物复合光催化体系的设计及光催化分解水性能研究

戈磊*, 李旭力, 李松松, 苏慧, 高旻钦, 李宁*

中国石油大学(北京)新能源与材料, 北京, 102249

*Email: gelei@cup.edu.cn; Phone: 010-89739096

光催化材料可利用清洁的太阳能光解水制氢和降解环境污染物等, 设计与合成新型高效的光催化材料是迫切而具有挑战性的重要课题。本文通过研究复合硫化物光催化材料的可控合成, 探讨了体系结构和性能之间的关系, 有效提升了半导体光催化材料的性能和光量子效率:

(1) 通过两步法将非贵金属助催化剂 CoP 和 Ni₂P 原位负载在 Zn_{0.5}Cd_{0.5}S 上, 复合光催化剂析氢速率显著提升, 其中 5%含量的复合催化剂性能最高, 在可见光条件是纯 Zn_{0.5}Cd_{0.5}S 的 20 倍。其中 4%Ni₂P/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S 复合催化剂在 420 nm 下的可见光量子效率为 18.2%, 提出了一种可能的反应机理对其它助催化剂的合成具有一定的指导意义;

(2) 通过 SiO₂ 模板法, 合成了中空 CdS 材料, 通过在空心 CdS 内外负载不同的助催化剂, 构建了具有特定空间分布的氧化还原双助催化剂体系, 光生电荷分别被 Au 和 PdS 捕获, 定向分离, 有效的促进了 CdS 材料的光解水产氢性能, 通过 ESR 和反应活化能测试, 表征了复合体系光活性物种的浓度和反应活性, 优化后的复合样品产氢速率达到 16.35 mmol h⁻¹ g⁻¹, 该研究为设计光生电荷定向分离的复合体系提供了新思路;

(3) 利用 ZIF-67 MOF 作模板, 合成了 Co₉S₈ 中空材料, 在中空材料中原位生长硫化物光催化材料, 构筑 Co₉S₈/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S 复合体系, 二者之间形成了紧密接触界面, 采用 ESR、表面光电压谱、功函数测量等手段, 对复合体系光生电荷的迁移分离机制进行了研究, 并获得了性能优良的光解水产氢光催化材料体系;

(4) 将 CdS 纳米棒与 MOF 衍生的共包覆 N 掺杂碳材料耦合, 制备了空心结构的复合 CdS 体系。最佳光催化活性为 3.8mmol·h⁻¹·g⁻¹, 结合实验证据和密度泛函理论(DFT)计算, 揭示了异质结界面上一种新的光电子转移通道, 加速了 CdS 光致载流子的迁移和分离, Co 纳米团簇的存在可以作为活性中心, 促进析氢反应。

参考文献

- [1] H.Su, J. Jiang, S.J. Song, L. Ge et al, *Chin. J. Catal.*, **2023**, 44, 7-49.
- [2] H.Su, J. Jiang, S.J. Song, L. Ge et al, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2021**, 293, 120225.
- [3] D.S. Dai, H.Xu, L.Ge, et al, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2017**, 217, 429-436.
- [4] X.L.Li, G.Q.Yang, S.S. Li, L.Ge. et al, *Chem.Eng.J.*, **2020**, 379, 122350.
- [5] X.L.Li, G.Q.Yang, S.S. Li, L.Ge. et al, *Chem.Eng.J.*, **2020**, 400, 125474.
- [6] X.L.Li, S.J.Song, Y.Q.Gao, L.Ge. et al, *Small*, **2021**, 31, 2101315.
- [7] S.S. Li, Y.Q. Gao, N. Li, L.Ge, et al, *Energy & Environ Sci.*, **2021**, 14,1897-1927.
- [8] S.S. Li, L. Wang, Y.D. Li, L. Ge, et al, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**, 254, 145-155.

镍基磷化物助催化剂的可控制备及性能

付先亮*

武汉工程大学, 武汉, 430205

*Email: fuxl@wit.edu.cn

镍基磷化物 (NiP_x) 为代表的过渡金属磷化物在涉氢的热催化、电催化及光催化反应中具有良好的催化性能, 有望替换贵金属催化剂。温和、安全、成分可控的合成 NiP_x 仍然有待探究。

近来我们开发出一种简便温和的溶剂热工艺, 通过调控原料配比和反应条件, 选择性地合成了 Ni、 Ni_{12}P_5 、 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ 、 $\text{Ni}/\text{Ni}_2\text{P}$ 和 Ni_2P 等系列 NiP_x 。随后比较了它们对光催化析氢反应的助催化性能。基于优选组分, 采用球磨制备工艺, 进一步研究了 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 析氢反应性能及活性提升机制。此外, 将该制备工艺拓展到准原位沉积制备 Ni_2P 修饰的 CdS 纳米棒, 实现了样品的高效稳定地光催化析氢, 并观察到 Ni_2P 储电子现象。该现象使得 CdS 在关闭激发光源后还能在暗态下继续发生析氢反应近 15 分钟。

参考文献

- [1] Yutong Xiao, Ziqun Wang, Longfeng Li, Quan Gu, Man Xu, Li Zhu, Xianliang Fu. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2023, 48: 15460-15472.
- [2] Ziqun Wang, Longfeng Li, Mingzhu Liu, Tifang Miao, Xiangju Ye, Sugang Meng, Shifu Chen, Xianliang Fu*. *J. Energy Chem.* 2020, 48: 241-249.
- [3] Ziqun Wang, Zhulin Qi, Xiujun Fan, Dennis Y. C. Leung*, Jinlin Long, Zizhong Zhang, Tifang Miao, Sugang Meng, Shifu Chen, Xianliang Fu*. *Appl. Catal. B: Environ.* 2021, 281: 119443.

可规模化太阳能光催化分解水制氢探索研究

李仁贵*

催化基础国家重点实验室，洁净能源国家实验室（筹），中国科学院大连化学物理研究所，大连，116023

*Email: rgli@dicp.ac.cn; Phone: 0411-84379698

太阳能光催化分解水制氢是太阳能到化学能转化的重要途径，具有重要的应用前景，但仍面临巨大挑战，如转化效率低、氢气氧气分离挑战以及逆反应等问题。光生电荷分离问题是太阳能光催化分解水中最为关键的科学问题，如何提高光生电荷分离效率将会直接决定太阳能转化效率的高低。半导体光催化剂不同暴露晶面间光生电荷分离已经发展成为一种普适的光生电荷分离新策略，利用这种策略将氧化还原双助催化剂构筑在单晶的不同暴露晶面上，发现可大幅度提升光催化的效率，目前已经被成功应用于多个半导体体系中。本报告将系统介绍研究团队近年来在光催化新材料设计、光催化分解水氢气氧气可逆反应抑制等方面的探索，以及基于单晶光催化剂的晶面间光生电荷分离策略构建高效太阳能光催化分解水体系中的最新进展，聚焦基于晶面光生电荷分离策略解决分解水中可逆反应等问题。在电荷分离认识的基础上，借鉴农场庄稼种植的思路，提出了可规模化太阳能分解水制氢的氢农场策略，进一步在高效水氧化催化剂和储能电对可逆反应抑制等方面做了一些探索，为规模化太阳能分解水制氢奠定基础。

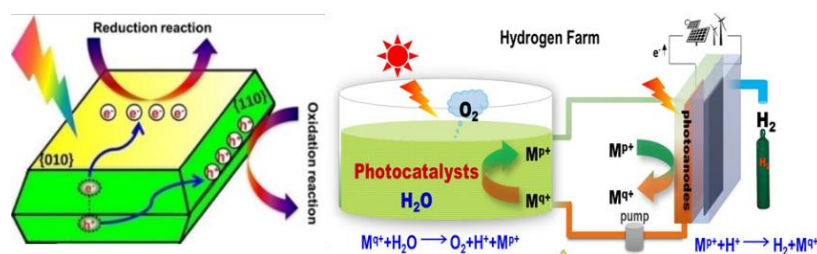


Figure 1. 晶面间光生电荷分离与氢农场策略。

关键词：光催化，分解水，电荷分离，助催化剂。

参考文献

- [1] Wenchao Jiang, Can Li and Rengui Li* et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, e202207161.
- [2] Wenchao Jiang, Can Li* and Rengui Li* et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, e202302575.
- [3] Yue Zhao, Rengui Li* and Can Li* et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59, 9653-9658.
- [4] Ming Shi, Rengui Li* and Can Li* et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59, 6590-6595.
- [5] Zheng Li, Rengui Li*, and Can Li* et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59, 935-942.
- [6] Xiaoping Tao, Can Li and Rengui Li* et al. *Chem. Soc. Rev.*, 2022, 51, 3561-3608.
- [7] Hongpeng Zhou, Rengui Li* and Can Li* et al. *Adv. Mater.*, 2022, 2110610.
- [8] Hongpeng Zhou, Rengui Li* and Can Li* et al. *Adv. Mater.*, 2023, 202300914.
- [9] Xiaoping Tao, Rengui Li* and Can Li* et al, *Adv. Mater.*, 2023, 2211182.
- [10] Zheng Li, Rengui Li, Can Li et al, *Nature Catal.*, 2023, 6, 80-88

有机光电化学储能材料

王要兵*

中国科学院福建物质结构研究所, 福建省福州市闽侯县上街镇高新大道 8 号, 350100

*Email: wangyb@fjirsm.ac.cn

光充电电池是一项比肩光伏和光电催化的太阳能利用技术, 以具有光吸收和氧化还原活性功能单元的光电化学材料作正极, 通过光耦合离子电子传输(PCIT)实现太阳能-电化学能直接储存。^[1-2]本论文注重有机光电化学材料的可控合成以及新型光充电电池设计组装, 以具有光吸收电子给-受体和氧化还原基元的共价有机框架(COFs)作为光电化学储能材料, 通过高效的电荷分离促进光生电荷和氧化还原反应之间的耦合, 提高电极材料的光到电化学能存储效率。^[3-4]进一步设计一种新型的光充电电池, COF基光电化学储能正极和负极耦合两种PCIT反应, 基于光互耦电子-离子转移(PIEIT)机制, 最终实现光电化学能转换效率(6.9%)的突破, 显示了光充电电池具有实际应用潜力。^[5]

关键词: 光充电电池; 光电化学能存储效率; 共价有机框架; 电荷转移; 氧化还原反应

As an emerging technology for solar energy utilization, coupled solar batteries use photoelectrochemical materials with light harvesting and redox activity as cathode to realize direct solar-electrochemical storage via photo-coupled ion transfer (PCIT).^[1-2] This thesis focuses on the controlled synthesis of organic photoelectrochemical materials as well as the design and assembly of novel coupled solar batteries, uses covalent organic frameworks (COFs) with electron donor-acceptor units as photoelectrochemical storage materials to promote the coupling between photogenerated charges and redox reactions through efficient charge separation, thereby improving the light-to-electrochemical energy storage efficiency of coupled solar batteries.^[3-4] In this thesis, a novel coupled solar battery is designed, in which the COF-based photoelectrochemical energy storage cathode and anode couple two PCIT reactions, based on the photo-intercoupled electron-ion transfer (PIEIT) mechanism, ultimately achieving a record photoelectric conversion efficiency (6.9%) and large scale solar-to-electrochemical energy storage, demonstrating that coupled solar batteries have great potential for practical applications.^[5]

参考文献

- [1] Lv, J. Q.; Xie, J. F.; Yuan, D.; Wang, Y. B.* et al *Nat. Rev. Chem.* **2023**, *57*, 16996
- [2] Tan, Y.-X.; Zhang, X.; Lin, J.; Wang, Y. B.* et al *Energy Environ. Sci.*, **2023**, *16*: 2432
- [3] Lv, J. Q.; Yuan, D.*; Wang, Y. B.* et al *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*: 12716
- [4] Zhang, X.; Yuan, D.; Wang, Y. B.* et al *Energy Environ. Sci.*, **2022**, *15*: 780
- [5] Jiao, L.; Yuan, D.; Wang, Y. B.* et al *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**: e202306506

各向异性异质结与体相光催化

李越湘*

南昌大学, 南昌, 330031

*Email: liyx@ncu.edu.cn; Phone: 13870615806

基于 ZnIn_2S_4 在水平向的导电性显著地大于垂直向, 提出了层状半导体光催化剂的各向异性异质结的概念 [[H(垂直向)型和 J(水平向型)]^[1]。通过水热转化前驱体的方法, 使 $\text{In}(\text{OH})_3$ 定向生长在 ZnIn_2S_4 片边缘形成了高效的 J 型 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{In}(\text{OH})_3$ 异质结光催化剂, 该异质结在 420 nm 的制氢表观量子效率达到 38.3%。通过草酸辅助的水热法, 构建了具有空心结构的 J 型 $\text{Zn}_m\text{In}_2\text{S}_{m+3}/\text{In}_2\text{S}_3$ 异质结光催化剂, 扩展了可见光吸收范围与产氢效率、降低了反应物种扩散, 所以复合光催化剂活性显著增加, 产氢速率高达 $330\mu\text{mol h}^{-1}$ ^[2]。

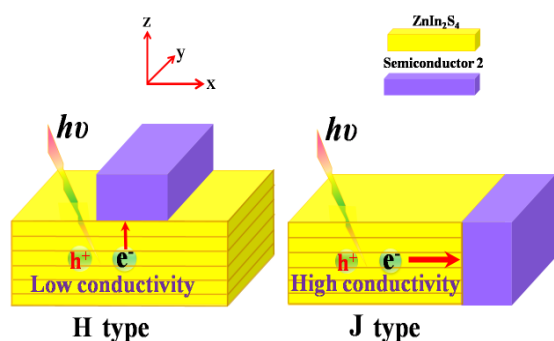


Fig1. Concept of J type heterojunction and H one.

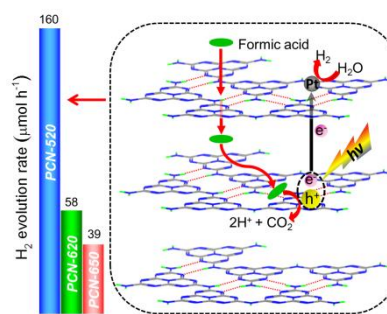


Fig2. Proposed VPs mechanism of Pt-PCN via diffusing formic acid into PCN bulk.

通常认为, 多相光催化反应只发生在固体催化剂表面, 即表面光催化 (Surface photocatalysis, SPs)。要实现 SPs, 光激发的电子和空穴必须从体相扩散到表面。由于扩散路径较长, 电子和空穴的体相复合变得严重。因此, SPs 通常显示出较低的效率。如果采用一种固体光催化剂, 能使反应物 (电子受体或给体) 扩散到催化剂体相, 原位清除光激发电子或空穴, 则电子和空穴的体积复合将大大减少, 从而实现高效的体相光催化 (Volume photocatalysis, VPs)。在此, 我们提出了固体光催化 VPs 新概念和策略, 并以低聚合氮化碳(PCN)为体相光催化剂(Volume photocatalyst, VPt), 生物质甲酸为反应物, 构建了一个高效的 VPs 反应体系^[3]。

感谢“国家重点研发计划”(2018YFB1502004)和国家自然科学基金(21962010, 21563019)经费支持。

参考文献

- [1] Y. X. Li*, Y. L. Hou, Q.Y. Fu, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2017, **206**: 726-733
- [2] Y. X. Li*, P. Han, Y. L. Hou, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2019, **244**: 604-611
- [3] Y. X. Li*, R. C. He, P. Han, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2020, **279**: 119379

非晶态 FeOOH 修饰光控氧空位 BiOBr 复合材料的制备及其光催化分解水析氧性能研究

谢芳霞, 席庆, 张璐璐, 张媚, 刘建新, 樊彩梅, 李瑞*

太原理工大学化学工程与技术学院, 太原, 030024

*Email: lirui13233699182@163.com

近年来, 光催化分解水因能将太阳能直接转化为化学燃料而受到了人们的广泛关注, 其中析氧半反应 (ORR) 因涉及复杂的四电子转移, 成为了此过程的决速步骤。因此, 开发简单有效的策略来提高光催化分解水析氧性能成为了目前该领域的重大挑战之一^[1, 2]。BiOBr 因价带位置适中、析氧性能优异稳定, 在光催化分解水析氧反应中引起了广大科研人员的青睐。但纯 BiOBr 的活性受限于光响应能力弱、光生载流子分离效率低等问题。基于此本研究以 FeOOH 为助催化剂, 采用醇解法合成了非晶态 FeOOH/光控氧空位 BiOBr 复合光催化剂, 利用 XRD、FT-IR、Raman、XPS、HRTEM、EDS、EPR 等对其进行表征。通过 KPFM、电化学测试、荧光光谱和 DFT 计算表明, 在此体系中 FeOOH 为空穴存储层, OV_s 为电子陷阱中心, 在两者协同效应下光生电荷表现出了优异的定向转移性能, 从而有效延长了光生载流子的寿命。此外, FeOOH 作为析氧助催化剂, 可以提供丰富的析氧活性位点并有效降低析氧反应的动力学能垒。最终在上述机理的共同作用下, 2%FeOOH/BiOBr 在模拟太阳光照射下光催化析氧活性可达到 $284.34 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, 是纯 BiOBr 的 1.71 倍左右。

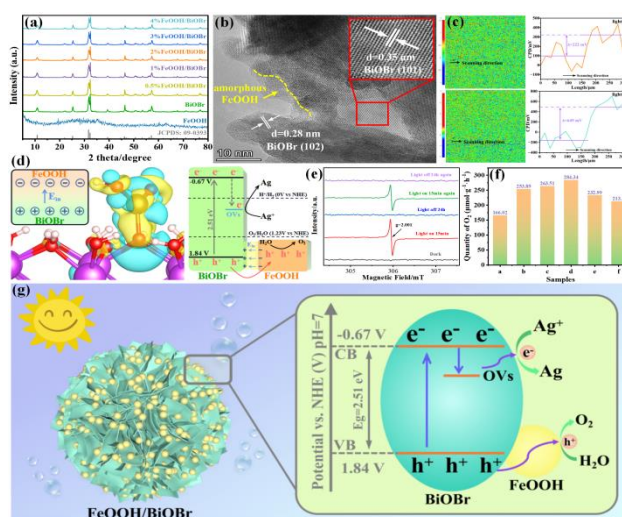


图 1: FeOOH/BiOBr 的(a)XRD 图谱, (b)TEM 形貌结构, (c)光照前后的 KPMF 图像, (d)差分电荷密度图, (e)EPR 图谱, (f)析氧速率图, (g)机理示意图

参考文献

- [1] H. Zhang, Y.Q. Cao, S. Q. Qin et al, Applied Surface Science, 2022, **581**: 152328.
- [2] X. L. Deng, H.J. Li, Y. Liu et al, International Journal of Hydrogen Energy, 2021, **46**: 21289-21297.

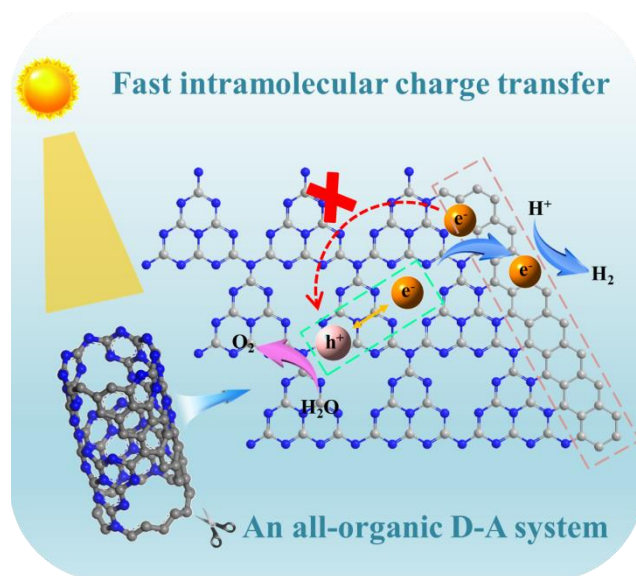
基于 D-A 型机制的碳环/氮化碳纳米管全有机材料的构筑及其光催化 全解水性能研究

莫翌*, 雷玉成, 李华明, 许晖*

江苏大学, 江苏镇江, 212013

*Email: zhaomo@ujs.edu.cn, 18252586656; xh@ujs.edu.cn; Phone: 15896387738

针对 bulk g-C₃N₄ 存在的激子易复合问题^[1-2], 本工作借鉴供体-受体 (D-A) 型结构在太阳能电池领域的成功经验, 采用超分子自组装法成功制备具有 D-A 型结构的 C 环/g-C₃N₄ 纳米管共轭全有机聚合物^[3]。通过 ¹³C 固态核磁与同步辐射等表征发现, C 环结构成功植入到 g-C₃N₄ 纳米管的骨架结构中, 这表明成功构筑了具有 D-A 型结构的光催化剂。该 D-A 型结构能驱动分子内的电荷转移, 进而抑制激子的复合, 加速电荷的分离与传输, 真正实现了电子与空穴在空间上的分离。最终在不使用任何牺牲剂的情况下实现了光催化全解水反应, 相应的生成 H₂ 和 O₂ 的速率分别达到 204.6 和 100.8 μmol g⁻¹ h⁻¹, 同时在 405 nm 处的量子效率为 2.6%。



参考文献

- [1] Z. Mo, H. Xu, Z. Chen et al., *Appl. Catal. B*, 2019, **241**: 452-460
- [2] Z. Mo, X. Zhu, Z. Jiang et al., *Appl. Catal. B*, 2019, **256**: 117854
- [3] Z. Mo, J. Di, P. Yan et al., *Small*, 2020, **16**: 2003914

构建 2D/2D Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/CuInS₂ 复合光催化剂及其在可见光下光解水制氢性能

陈方¹, 许煜植², 田蒙奎*

1 贵州大学化学与化学学院, 贵阳, 550025, 贵州

*Email: tianmk78@126.com

探索高效、稳定的水裂解光催化剂是实现太阳能转化为氢能的关键, 金属硫化物半导体以其合适的能带间隙成为高效光催化剂的理想选择。本文通过两步水热法将无机-有机杂化 ZnS 化学转化为无机 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 纳米片, 再通过 350 °C 以及 N₂ 条件退火处理 2 h 下, 合理设计了一种独特具有硫空位的 S-型异质结 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/CuInS₂。最终得到的复合光催化剂有 2D/2D 结构增强了可见光吸收, 也加速了光生电荷的转移和分离。通过改变 Cd 和 Zn 比得到固溶体材料 Cd_{1-x}Zn_xS, 在可见光下对水裂解产 H₂, 结果显示最佳比例纯 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 纳米片的光催化产氢 H₂ 速率为 0.79 mmol.g⁻¹.h⁻¹, 2D/2D 纳米片 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/CuInS₂ S-型异质结提高了光催化产氢效率和拓展了可见光吸收, 产率为 7.73 mmol.g⁻¹.h⁻¹, 比纯的 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 高 9.8 倍。此外, Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/CuInS₂ 光催化剂在 24 小时内表现出优异的稳定性和活性 (Fig. 1)。

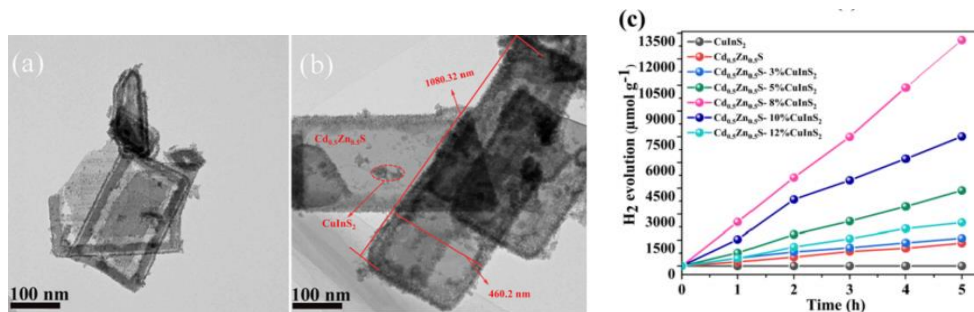


Fig1. TEM images of (a) Cd_{0.5}Zn_{0.5}S, (b) Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/CuInS₂ heterostructures; and the hydrogen evolution rate with different CuInS₂ amount (c)

关键词: Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 纳米片; Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/CuInS₂; 2D/2D 纳米片; S-型异质结; 光催化

参考文献

- [1] Fang Chen, JiaYu Liao, Xuan Lu et al. *Applied Surface Science*, 2023, **621**,156721
- [2] Wending Zhou, Feng Li, Xiangfei Yang et al. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, **76**:(75–89)

构筑和解析高效光电化学合成氨行为

蒋三平^{1,*}, 郑建云²

¹先进能源科学与技术广东省实验室佛山仙湖实验室, 佛山, 528216

²湖南大学化学化工学院, 长沙

*Emails: s.jiang@xhlab.cn; jyzheng@hnu.edu.cn

光电化学能直接实现太阳能转化为化学能, 弥补光热转换和光伏转换的瞬时性和难储存/运输等问题, 是太阳能分布式发展和清洁化利用的理想途径。光电化学合成的“绿氨”是一种清洁的零碳能源载体, 可长期稳定地储存太阳能和氢能, 实现长距离的能源运输和应用, 符合国家“双碳目标”战略需求。在光电化学合成氨体系中, 当前的研究主要存在着两大难题: 光电极固有问题和氨合成反应固有问题。针对上述关键科学问题, 本人聚焦光生载流子动力学行为、光电极材料防护工程和固液界面催化性能, 开展光电化学合成氨研究。在这主要介绍以下工作: 设计了一种多层级的 PEC 光电阴极体系, 该体系具有基于 Si 基底的多层结构 (PdCu/TiO₂/Si), 同时, 通过大量的筛选, 选择三氟乙醇作为锂介导的 PEC 氨还原的质子源, 最终在 0.07 V 锂电位下实现了 43.09 μg/h/cm² 高效合成氨产率和 46.15% 的超高法拉第效率。更重要的是, 进行了一系列的原位表征实验探索 Li 介导 NRR 的机理, 结果表明 Li 介导的 PEC NRR 过程受两个主要限速步骤控制: 1) Si 基光电阴极产生的光电子促进金属 Li 还原 N₂ 形成氮化锂(Li₃N), 然后与活性质子反应生成 NH₃; 2) 随后 Li₃N 分解释放 Li⁺重新启动 PEC NRR 循环。基于对 Li 介导机理的理解, 通过优化影响 NRR 反应的不同因素 (包括 N₂ 压力、施加电势、质子源的化学性质和反应条件) 进一步提高 Li 介导的 PEC NRR 的性能。目前为止, 这是第一次阐明 Li/Li₃N 循环在 Li 介导的 PEC NRR 中具有重要性的报道, 这项工作首次明确了对锂介导 PEC NRR 过程的机理的理解, 为 N₂ 到 NH₃ 的高效太阳能绿色转化开辟了新途径。

半导体材料的电子态调控与光催化性能研究

程合锋*

山东大学, 济南, 250100

*Email: chenghefeng@sdu.edu.cn; Phone: 15689737066

半导体材料的电子结构, 即电子态, 是决定其光催化性能的关键因素, 因此高效光催化的功能设计依赖于电子态的有效调控。人工光合成可以将 CO_2 还原为高附加值的碳氢燃料是缓解温室效应和能源危机, 是实现碳中和的一种有前景的策略。然而 CO_2 分子活化比较困难, 同时 CO_2 还原是一个多电子-质子耦合过程, 涉及大量的中间产物, 还面临析氢反应的竞争作用, 导致了 CO_2 光催化还原到特定产物的活性和选择性较差。

近期, 我们通过精准缺陷设计定向调控半导体材料的电子态, 提高了光催化 CO_2 还原性能的活性和选择性^[1-4]。我们通过配体交换策略将 Au 单原子锚定在 ZnIn_2S_4 纳米片表面, 实现了光催化 CO_2 还原生成 CH_4 的高活性和高选择性。原位红外光谱结合理论计算表明具有低配位结构的 $\text{Au}_1/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 催化剂可以有效活化 CO_2 分子, 稳定*CO 中间体, 使其进一步质子化生成 CH_4 。随后, 我们通过电子结构调控策略制备了一种富电子的 Bi 纳米片 (Cu-Bi 双金属纳米结构), 其中 Cu 作为电子给体向 Bi 电子受体提供电子, 这种富电子 Bi 纳米片能够有效促进 CO_2 的活化, 实现了 13.7% 的太阳能到化学能 (甲酸) 的转化效率。原位电化学拉曼光谱结合理论计算表明, 富电子 Bi 纳米片能够有效活化 CO_2 分子, 促进了 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 自由基阴离子中间体的形成, 使其进一步质子化形成*OCHO 中间体。

参考文献

- [1] S. Si, L. Song*, B. Huang, H. Cheng*, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, **61**: e202209446.
- [2] Z. Li, H. Cheng*, B. Huang, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, **62**: e202217569.
- [3] Y. Mao, H. Cheng*, B. Huang, et al., *ACS Catal.* 2023, **13**: 8362.
- [4] Z. Li, H. Cheng*, B. Huang*, et al., *Cell Rep. Phys. Sci.* 2022, **3**: 100972.

三维纳米结构非贵金属电催化剂分解碱性水/海水研究

余颖^{1,*}, 余罗², 黄楚强¹, 余家国², 任志锋³

¹华中师范大学物理科学与技术学院, 武汉, 430079

²中国地质大学(武汉), 武汉, 430074

³休斯顿大学物理系, 美国德克萨斯休斯顿, 77204

*Email: yuying01@mail.ccnu.edu.cn

氢能是有望替代传统化石能源的新一代清洁能源, 电解水是一种绿色且高效的大规模制备氢气的方法, 但是目前几乎所有的体系都使用淡水资源作为电解液, 这无疑将加剧淡水资源短缺问题。如果直接电解海水生产氢气, 氢气作为燃料又会生产高纯度淡水, 将同时实现海水净化和产氢的目的, 可谓一箭双雕。但是, 海水成分非常复杂, 其中高浓度 Cl⁻离子不仅会在阳极与电解水的产氧反应(OER)发生竞争, 更会严重腐蚀大部分含有金属元素的催化剂, 导致催化剂的活性和稳定性都比较差。为了解决该问题, 我们在前期制备出三维核壳结构高效电解水催化剂的基础上, 选择过渡金属氮化物作为研究对象, 将 NiFeN 纳米颗粒均匀地修饰在 NiMoN 纳米棒上面, 在泡沫 Ni 基底上制备了 NiMoN@NiFeN 的三维核壳纳米结构电极, 外部的 NiFeN 纳米颗粒在 OER 过程中会原位形成一层无定形的 NiFeOx 和 NiFeOOH, 该无定形薄层不仅是 OER 真正活性物种, 也极大提升了催化剂抗腐蚀性; 而且, 该催化剂独特的三维核壳纳米结构提供了超大比表面积和丰富活性位点, 使得该催化剂在电解海水的 OER 过程中表现出优异的电催化活性和稳定性。将该 OER 催化剂和另一产氢反应(HER)催化剂 NiMoN 组合搭建碱性电解槽用于全分解海水测试, 在 60°C 碱性海水中, 电流密度达到 500 和 1000 mA/cm² 时, 所需电位分别为 1.608 和 1.709 V, 显示了广阔的应用前景^[1]。为了进一步降低催化剂的制备成本, 我们还发明了简单的表面处理方法, 在室温下几分钟内就能在商业泡沫镍表面刻蚀一层高度多孔的 S 掺杂 Ni/Fe(O)OH 催化剂 (S-(Ni,Fe)OOH), 该催化剂可以直接用作高效电解碱性海水的 OER 电极^[2]。最近, 我们发现所制备的铁修饰羟基硫化镍样品在 OER 过程中随着 S 元素析出, 导致样品快速自重构, 同时还产生了高价态 Ni⁴⁺物种, 使析氧过程更多地服从活性更高的晶格氧反应机理, 从而使该催化剂能在 500 mA/cm² 的电流密度下稳定电解碱性海水超过 900 小时^[3]。而且, Co、Fe 共同修饰的 Ni₂P 沉积到镍毡所得到的双功能电极在阴离子交换膜电解水器件中能在工业运行 1A/cm² 的大电流密度下 6 M KOH 的碱性海水电解质体系中稳定工作超过 350 小时^[4]。

参考文献

- [1] L. Yu, et al., Y. Yu, S. Chen, Z. Ren, *Nat. Common.* 2019, **10**: 5106.
- [2] L. Yu, et al., Y. Yu, S. Chen, Z. Ren, *Energy Environ. Sci.* 2020, **13**: 3167.
- [3] C. Huang, et al., J. Yu, Y. Yu, *Energy Environ. Sci.* 2022, **15**: 4547.
- [4] C. Huang, et al., Y. Yu, *Adv. Energy Mater.* In press: <https://doi.org/10.1002/aenm.202301475>

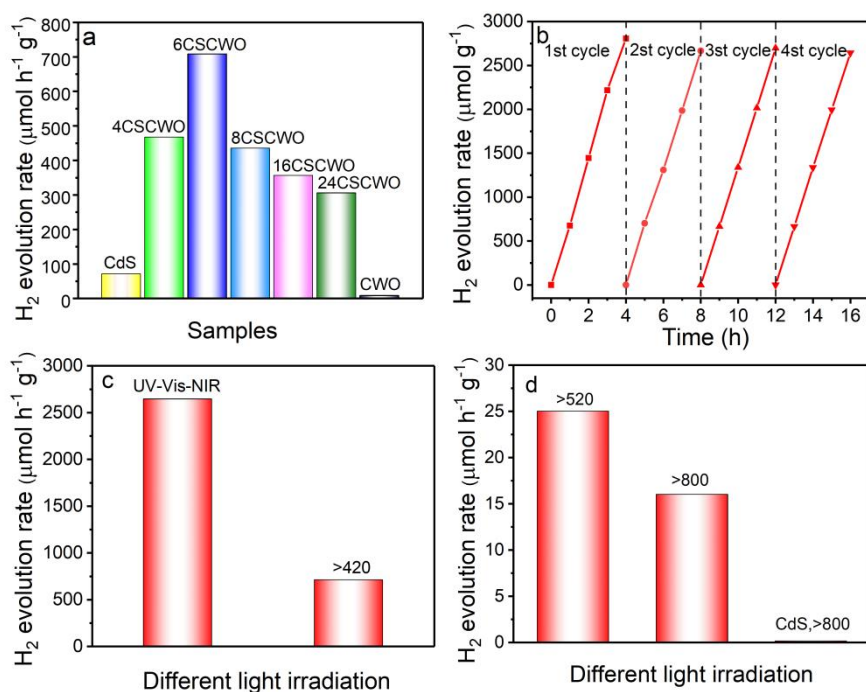
全光谱驱动光催化制氢体系的开发及其机理研究

李宁*, 高雪云, 樊海宽, 高旻钦, 戈磊*

中国石油大学(北京), 北京, 021100

*Emails: wubian.good@163.com; Gelei08@sina.com

太阳光全光谱的有效利用是提高光催化效率的主要途径。钨系化合物, 如钨青铜或 WO_{3-x} , 表现出优异可调的等离子共振效应, 对全光谱有效吸收, 具有实现全光谱催化的潜力。基于上述考虑, 我们尝试了将这类红外吸收材料引入到光催化剂表面, 形成异质结纳米光催化剂, 并成功的实现了全光谱产氢。其中在 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3/\text{CdS}$ 体系中, 复合材料产氢效率分别是 $2648 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (全光谱激发), $708 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (可见光激发) and $16 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (红外光激发)。通过一系列的测试分析, 优异的全光谱产氢性能归因于异质结结构和 LSPR 效应的协同作用。



参考文献

- [1] Ning Li*, Haikuan Fan, Lei Ge et.al, **Applied surface science**, 2020, 42, 426-434
- [2] Ning Li*, Xueyun Gao, HaikuanFan, YangqinGao, LeiGe. **Applied surface science**, 2020, 529, 147038

有机-无机钙钛矿材料光（电）催化合成太阳燃料研究

宗旭*

船舶洁净能源研究中心，大连海事大学，大连，116026

*Email: xuzong@dlmu.edu.cn; Phone: 13591743212

有机-无机钙钛矿材料具有优异的光电物理性质，是制备太阳燃料的理想载体。近几年本课题组利用有机-无机钙钛矿材料通过表界面电荷传输调控实现稳定、高效太阳燃料生产。课题组利用该类材料在水溶液中特有的溶解-沉淀平衡机制，通过在其表面构建与纳米电荷传输体具有动态作用机制的异质结，极大促进了该类材料在纳米尺度的电荷分离、传输及催化反应过程，在甲基铅碘（MAPbI₃）体系实现光催化制氢性能提升 89 倍；通过在甲基铅溴（MAPbBr₃）表面构建与电子、空穴传输体的双动态异质结，实现电子、空穴的协同传输调控，实现光催化 HBr 分解制氢反应，并将太阳能转化效率提升 52 倍；通过在二维有机-无机钙钛矿表面通过构建稳定的肖特基结，促进了钙钛矿与助催化剂间的电荷传输，获得了优于三维钙钛矿的光催化产氢反应性能，太阳能转化效率高达 1.57%；此外，通过在有机-无机钙钛矿材料表面构建导电封装结构，形成具有“三明治”结构的光阴极，实现高达 7.63% 的光电催化产氢效率；进一步优化光阴极组成及分子助催化剂界面担载，实现无偏压 CO₂ 还原反应，效率高达 3.34%。

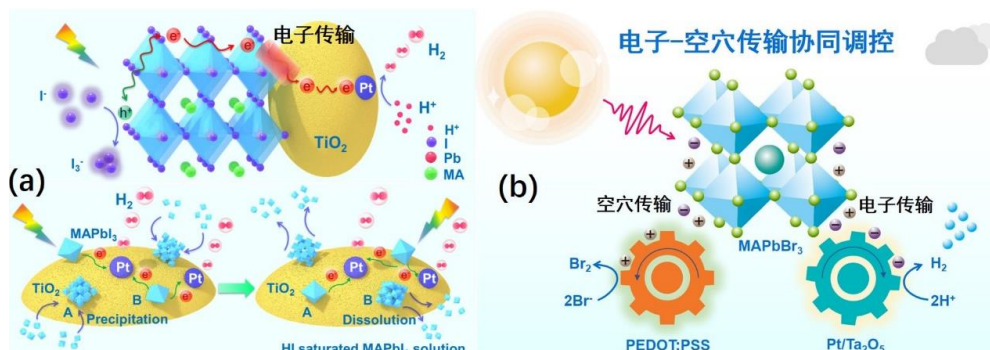


图 1.有机-无机钙钛矿光催化剂 (a) 电子和 (b) 电子-空穴协同传输调控示意图。

参考文献

- [1] Wang H, Zhang H F, Wang J H, Gao Y Y, Fan F T, Wu K F, Zong X,* Li C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 133, 7452-7457.
- [2] Zhang H F, Chen Y, Wang H, Wang H, Ma W G, Zong X*, Li C. *Adv. Energy Mater.* 2020, 2002105.
- [3] Zhang H F, Yang Z L, Yu W, Wang H, Ma W G, Zong X*, Li C*. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8, 1800795.
- [4] Wang H, Wang X M, Chen R T, Zhang H F, Wang X L, Wang J H, Zhang J, Mu L C, Wu K F, Fan F T, Zong X*, Li C*. *ACS Energy Lett.*, 2019, 4, 40-47.
- [5] Wang X M, Wang H, Zhang H F, Yu W, Wang X L, Zhao Y, Zong X*, Li C*. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3, 1159-1164.

ZnIn₂S₄@CuCo₂S₄ 在喹诺酮类抗生素废水中回收氢能

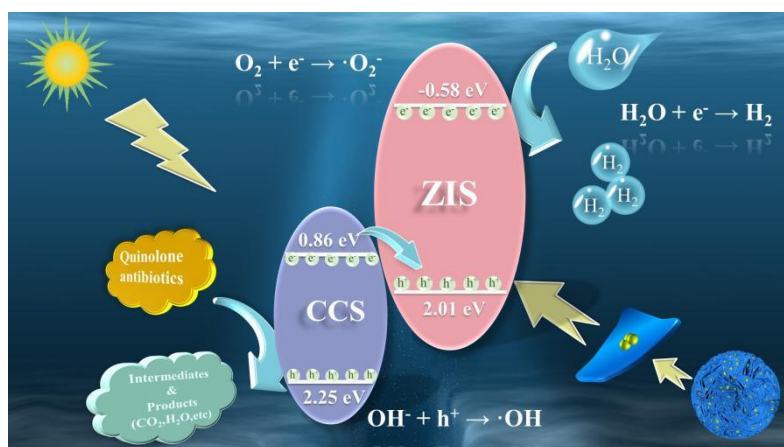
王若冰, 余玮莉, 方宁杰*

四川大学建筑与环境学院, 成都, 610065

*Email: 1362988451@qq.com; Phone: 18247160924

光催化反应过程分为还原反应和氧化反应。最近有报道称, 在同一种光催化材料上, 重金属的还原和苯甲醇的氧化可同时进行^[1]。因此, 整合不同光催化领域, 共同构建双功能光催化体系是当前需要解决的机遇和挑战^[2]。

基于以上讨论, 本文首次采用简单的低温合成, 将 ZnIn₂S₄ 和 CuCo₂S₄ 结合形成 p-n 型异质结, 使产氢位点和有机污染物去除位点分离, 从而提高光催化性能, 形成双功能催化剂。本文讨论了该耦合体系的电荷转移途径和可能的光催化机理, 探讨了不同类型污染物、不同污染物浓度和不同浓度催化剂条件下最实用和最经济的配比。实验结果表明, 该催化剂可以在光催化产氢的同时去除喹诺酮类抗生素, 在氧氟沙星水溶液中产氢效果最好, 产氢速率可达到 0.3578 mmol·g⁻¹·h⁻¹, 4 小时去除率为 89.35%, 实现了从抗生素废水中收获氢能的目标。本研究不仅为光催化产氢与光去除污染物的相结合提供了新场景, 也为实现废水中有机污染物的去除与新能源的同步生成开辟了新途径, 为同时解决环境污染与能源危机做出贡献。



参考文献

- [1] WU J, WANG Y, ZHANG S, et al. Poly(dibenzothiophene-S,S-dioxide)-Fe₂O₃ heterojunction for photocatalytic hydrogen production coupled with selective oxidation of benzyl alcohol [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 332: 122741.
- [2] LI K, CAI Y, YANG X, et al. H₂S Involved Photocatalytic System: A Novel Syngas Production Strategy by Boosting the Photoreduction of CO₂ While Recovering Hydrogen from the Environmental Toxicant [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(20).

构筑 TiO₂/FePS₃ 梯形异质结促进高效光催化制氢

夏兵全

化学与环境工程学院, 武汉工程大学, 武汉, 430073

*Email: xiab@wit.edu.cn; Phone: 18502760200

考虑到自然界中丰富的太阳能, 利用绿色可持续的太阳能将水分解转化为清洁低碳氢气 (H₂) 燃料极具发展前景, 可用于解决全球能源短缺和化石燃料燃引发的环境问题。虽然已经有许多研究人员在利用半导体光催化剂对太阳能驱动制氢上进行了大量探索, 但开发性能优异和成本低廉的光催化剂仍是一项巨大的挑战。由于光激发电子/空穴对容易复合以及缺乏高度活性的表面反应中心, 大多数已开发的光催化剂都存在产氢活性不足的问题。本研究介绍了用 TiO₂ 纳米颗粒 (NPs) 和二维 FePS₃ 超薄纳米片 (FPS NS) 构建梯形 (S-scheme, S 型) 异质结, 该异质结具有增强的内部电场, 能显著加快光催化析氢速率。FPS/TiO₂ 梯形异质结的最高析氢速率为 99.5 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$, 超过了纯 TiO₂ 约 16.8 倍。本工作通过一系列先进表征技术, 例如瞬态荧光光谱/表面光电压谱、原位原子力-开尔文探针力显微镜 (AFM-KPFM)、原位 X 射线光电子能谱 (XPS) 和 X 射线吸收近边吸收光谱 (XANES), 研究了该体系光驱动析氢反应速率急剧增快的原因。值得注意的是, 通过原位 AFM-KPFM 可以观察到在光激发状态下 TiO₂/FPS 的光生电荷迁移路径和表面电势变化。此外, 原位 XPS 和理论计算结果揭示了 TiO₂ 和 FPS 之间的密切电子相互作用。这些结果表明, TiO₂ 纳米颗粒与新型二维 FePS₃ 纳米片耦合可形成基于 n-p 结的梯形异质结, 不仅显著地促进了电子-空穴分离/迁移, 而且在 FPS 导带和 TiO₂ 价带上分别保留了具有较高氧化还原能力的电子和空穴。因此, 构筑的 FPS/TiO₂ 梯形异质结的光催化析氢速率得到了显著提高。

参考文献

- [1] B. Xia, B. He, J. Zhang, L. Li, Y. Zhang, J. Yu, J. Ran, S.-Z. Qiao, *Adv. Energy Mater.* 2022, **12**, 2201449.
- [2] L. Zhang, J. Zhang, H. Yu, J. Yu, *Adv. Mater.* 2022, **34**, 2107668.
- [3] X. Ruan, C. Huang, H. Cheng, Z. Zhang, Y. Cui, Z. Li, T. Xie, K. Ba, H. Zhang, L. Zhang, X. Zhao, J. Leng, S. Jin, W. Zhang, W. Zheng, S. K. Ravi, Z. Jiang, X. Cui, J. Yu, *Adv. Mater.* 2022, **34**, 2209141.
- [4] C. Cheng, B. He, J. Fan, B. Cheng, S. Cao, J. Yu, *Adv. Mater.* 2021, **33**, 2100317.
- [5] Q. Xu, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi, X. Li, *J. Mater. Sci. Technol.* 2022, **124**, 171-173.

多组分纳米纤维体系中载流子动力学的有效级联调制及其高效光催

化产氢性能研究

荆雪东^{1,2}, 张振翼^{2,*}, 米晓云^{1,*}

¹ 长春理工大学材料科学与工程学院, 长春, 130022

² 大连民族大学物理与材料工程学院, 大连, 116600

*Emails: mixiaoyun@126.com; zhangzy@dlnu.edu.cn

利用半导体作为催化剂, 将水光催化还原为 H_2 , 为缓解全球能源危机以及环境污染问题提供了一种经济环保的途径。优化调控载流子动力学行为对提高半导体光催化分解水还原为绿色燃料 H_2 的活性具有十分重要的意义。目前, 基于半导体异质结效应或局域表面等离子激元共振的敏化过程来设计和调控半导体基异质结构体系已成为调控载流子动力学行为的一种经典策略。然而, 通过精细设计异质结构, 合理耦合上述敏化过程, 实现载流子动力学的级联调制, 从而获得高效的光催化产 H_2 活性仍然任重道远。在本文中, 我们通过原位氧化 ($g-C_3N_4$ 的剥离和 Ag_2S) 和还原 (Ag) 反应, 将等离子激元 Ag 纳米颗粒 (NPs) 和两种不同的半导体 Ag_2S NPs 和 $g-C_3N_4$ 纳米片 (NSs) 组装在电纺 TiO_2 纳米纤维 (NFs) 中, 形成了一种新型四元异质组分纳米纤维 (HNFs) 体系。结合时间分辨光致发光光谱, 3D 时域有限差分模拟以及对照实验, 我们证明了等离子激元 Ag NPs 和 $g-C_3N_4$ NSs 由于吸收光谱重叠可以诱导从 Ag NPs 到与其相邻的 $g-C_3N_4$ NSs 上的等离子激元共振能量转移, 从而促进上述四元 HNFs 体系中 $g-C_3N_4$ 上光生载流子的产生。同时, 由 Ag NPs 产生的等离子激元热电子能够进一步转移到与其相接触的 TiO_2 、 $g-C_3N_4$ 、以及 Ag_2S 组分上, 促进体系中光生载流子的产生和分离。而且, $g-C_3N_4/TiO_2$ 异质界面处的能带结构属于“II 型”异质结, 而 TiO_2/Ag_2S 异质界面处的能带结构属于“I 型”异质结。这样可以在 $g-C_3N_4/TiO_2/Ag_2S$ 异质界面构建连续的“能带阶梯”, 使光生电子从 $g-C_3N_4$ 跨越 TiO_2 转移到 Ag_2S 上, 从而促进光生电荷-载流子的分离和迁移。因此, 将等离子激元共振能量转移, 热电子转移过程和连续的“能带阶梯”诱导的载流子分离过程合理地整合在所制备的四元 $Ag/Ag_2S/g-C_3N_4/TiO_2$ HNFs 中, 从而实现了光生载流子产生、分离和迁移的有效级联调制。因此, 在模拟太阳光的照射下, 最优的 $Ag/Ag_2S/g-C_3N_4/TiO_2$ HNFs 光催化产 H_2 速率与等比例随机机械混合的 TiO_2 NFs、 $g-C_3N_4$ NSs、 Ag NPs 和 Ag_2S NPs 光催化产 H_2 速率相比高~9 倍。这种新颖的载流子动力学级联调制为开发高光活性半导体基异质结构体系, 实现太阳能-燃料转换提供了一条崭新的途径。

参考文献

- [1] N. Lu, X. D. Jing, Y. Xu et al., *Acta Phys. -Chim. Sin.* 2022, 38 (X), 2207045
- [2] X. B. Wei, C. L. Shao, X. H. Li et al., *Nanoscale* 2016, 8, 11034
- [3] Z. Y. Zhang, Y. Z. Huang, K. C. Liu et al., *Adv. Mater.* 2015, 27, 5906

活体能源材料

钟超*

中国科学院深圳先进技术研究院 合成生物学研究所, 深圳, 518055

*Email: chao.zhong@siat.ac.cn; Phone: 13023209475

自然界中很多生物材料体系—例如骨骼组织和细菌生物被膜—能够生长、自修复并适应环境, 具有人工合成材料所不具有的独特“活体”属性。课题组前期利用合成生物技术创建了基于细菌生物被膜(大肠杆菌或枯草芽孢杆菌生物被膜)活体功能材料, 展现出可编程、自生长、和环境响应等特征; 在本次报告中, 报告人将介绍基于该活材料平台开发的多种半导体-微生物人工光合作用体系及其他能源方面的应用。研究为活材料在人工光合作用(光催化)以及可持续技术等方面的应用打下基础。

参考文献

- [1] B. An#, Yanyi Wang, Yuanyuan Huang, et al. Zhuojun Dai*, Xiao Yi*, Tzu-Chieh Tang*, Chao Zhong*, Engineered Living Materials for Sustainability, *Chemical Reviews* 2023, 123, 5, 2349–2419
- [2] X. Y. Wang*, J. C. Zhang*, et al., C. Zhong, Photocatalyst-mineralized biofilms as living bio-abiotic interfaces for single enzyme to whole-cell photocatalytic applications. *Science Advances* 2022. 7665 (2022).
- [3] Y. Wang#, B. L. An#, et al. C. Zhong*, Living Materials Fabricated via Gradient Mineralization of Light-Induced Biofilms. *Nature Chemical Biology* 2021,17, 351-359.
- [4] Zijay Tang#, B. An#, et al., Timothy K. Lu*, and C. Zhong*, Materials Design by Synthetic Biology. *Nature Reviews Materials* 2021, 6, 332-350.
- [5] J. F. Huang#, C. Zhang#, et al., C. Zhong*, Programmable and printable *Bacillus subtilis* biofilms as engineered living materials. *Nature Chemical Biology* 2019,15, 34-41.

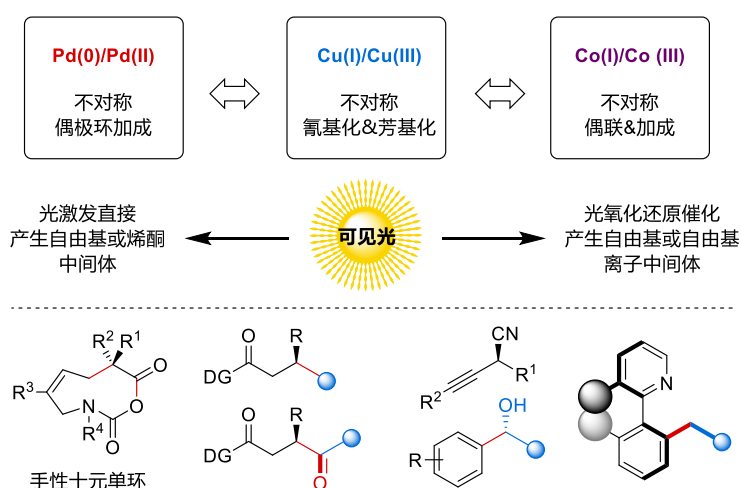
可见光与金属协同催化的不对称合成

陆良秋^{1,*}, 肖文精^{1,*}

华中师范大学, 武汉, 中国, 430079

*Email: luliangqiu@ccnu.edu.cn; wxiao@ccnu.edu.cn

太阳光的主要成分是可见光, 具有来源广泛、可持续供应的特点。可见光驱动的化学转化符合绿色化学和可持续合成化学的特点, 是现代合成化学的一个新兴研究方向和重要研究领域¹。可见光作用于光敏剂或有机试剂能够在温和条件下产生自由基、自由基离子等多种活泼中间体。我们研究团队利用这一特性, 在过去五年集中发展了可见光“加持”的不对称金属催化², 实现了不对称偶极环化、自由基加成、自由基偶联等若干重要的光化学转化³⁻¹⁰。与此同时, 我们通过合作深入研究了相关反应的机理, 也将这些有机光反应应用于药物分子的合成与修饰以及新型手性 AIE 材料与抗肿瘤活性分子的发现。具体研究内容如下图所示:



参考文献

- [1] Y. Chen, L.-Q. Lu, D.-G. Yu, et al., *Sci. China Chem.* **2019**, 62, 24-57.
- [2] F.-D. Lu, J. Chen, X. Jiang, J.-R. Chen, L.-Q. Lu, W.-J. Xiao, *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50, 12808-12827.
- [3] W. Xiong, X. Jiang, W.-C. Wang, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145, 7983-7991.
- [4] H. Jiang, X.-K. He, X. Jiang, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145, 6944-6952.
- [5] X. Jiang, H. Jiang, Q. Yang, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 8347-8354.
- [6] X. Jiang, W. Xiong, S. Deng, et al., *Nat. Catal.*, **2022**, 5, 788-797.
- [7] F.-D. Lu, L.-Q. Lu, G.-F. He, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, 4168-4173.
- [8] Q.-L. Zhang, Q. Xiong, M.-M. Li, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 14096-14100.
- [9] K. Zhang, L.-Q. Lu, Y. Jia, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 13375-13379.
- [10] Y. Wei, S. Liu, M.-M. Li, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 133-137.

催化剂表界面化学结构调控助力光催化精准有机合成

苏韧*

苏州大学能源学院, 苏州, 215006

中科合成油技术有限公司, 北京, 101407

*Email: suren@suda.edu.cn; Phone: 15600461864

光催化有机合成高附加值产物逐渐成为本领域研究热点。一些选择性氧化和还原过程可以通过控制催化剂物性及反应条件实现, 但是反应的量子效率和选择性还需要进一步提高。这要从理解反应机理出发, 从催化角度找出决定反应速率的路径的关键参数, 理性设计出具有特定表界面化学结构的光催化剂。此外, 光催化合成化学由于需要考虑入射光的有效吸收, 其规模化应用还需要设计相应的反应装置。

本报告将探讨通过理解光催化反应机理、理性设计新型光催化剂实现光催化选择性合成高附加值化学品的的方法。我们将介绍使用质谱-红外光谱联用等原位技术, 实现定量追踪光催化合成化学过程中催化剂表面反应过程、活性位点、及反应决速步; 本报告还将介绍“原位程序升温脱附”方法实现表征氢原子转移反应过程中, 光生氢原子在催化剂表面的结合能^[1]。在此基础上, 我们将介绍通过构造具有特殊表面物化特性的光催化剂及精准调控催化助剂的微结构和组成, 开发高性能光催化剂, 实现绿色、精准合成一系列高附加值精细化学品, 如偶氮苯及氧化偶氮苯, 亚胺及仲胺、连苯、卤代烃等^[2-5]。

本报告还将简单介绍基于光催化过程的模块化流动相反应器及配套的薄膜式光催化剂的发展, 及其在实验室规模光催化 N-N 偶联、C-C 偶联、加氢、卤代等反应的放大应用^[6,7]。与传统的釜式反应器相比, 所设计的流动相反应器在高浓度反应条件下仍然展现出优异的产物选择性、时空产率及稳定性, 具有一定的应用前景。

参考文献

- [1] Y. Dai, *et al.*, **Ren Su***, *Nat. Commun.*, 2018, **9**, 60, 1-7.
- [2] Y. Dai, *et al.*, **Ren Su***, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 48, 16711-16719.
- [3] Y. Dai, *et al.*, **Ren Su***, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, DOI: 10.1002/anie.201900773.
- [4] D. Zhang, *et al.*, **Ren Su***, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, DOI: 10.1002/anie.202204256.
- [5] Y. Li, *et al.*, **Ren Su***, *J. Am. Chem. Soc.*, 2023 **145**, 9, 5353-5362.
- [6] Y. Li, *et al.*, **Ren Su***, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62**, e202302979.
- [7] Y. Li, *et al.*, **Ren Su***, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62**, e202302994.

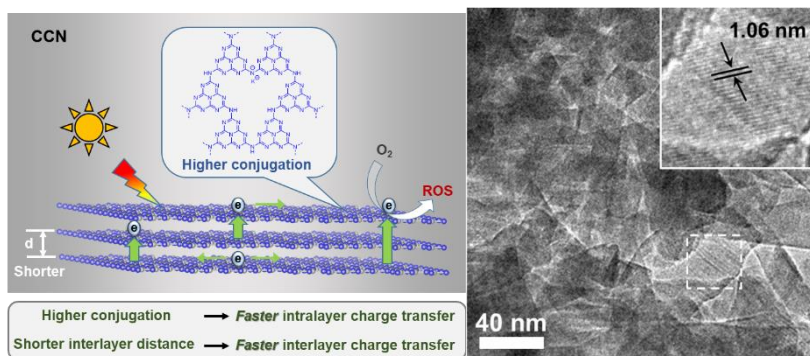
氮化碳结构调控增强可见光催化选择性有机合成

成佳佳*, 王心晨*

福州大学, 能源与环境光催化国家重点实验室, 福州, 350108

*Emails: jjcheng@fzu.edu.cn; xcwang@fzu.edu.cn; Phone: 0591-23533670

氮化碳聚合物半导体光催化剂具有高可见光响应、结构易调控、性能稳定、廉价易得等优点, 在光催化有机合成、水分解、二氧化碳还原以及环境净化中表现出良好的应用前景。然而传统的氮化碳材料常为无定形态, 光生载流子复合严重, 光催化效率较低。如何有效提高其聚合度和结构有序度、改善光吸收、促进光生电荷的分离和迁移、促进表界面反应动力学过程, 是制约氮化碳高效高选择性光催化有机合成研究的一个关键问题。围绕这一问题, 我们通过调控前驱体的聚合程度, 利用熔盐法制备了不同聚合度和结晶度的氮化碳聚合物, 深入探讨结晶度与光生电子迁移以及超氧自由基 ($\bullet\text{O}_2^-$) 生成的关系, 研究了其对光催化分子氧活化过程的影响; 通过一种温和的方式对七嗪基高结晶度氮化碳聚合物进行了局部缺陷化处理 and 表面改性, 在保持其高结晶度的同时成功扩展其可见光吸收, 提高了氮化碳光催化有机化合物转化制备高附加值化学品反应的效率及选择性。



参考文献

- [1] X. Wang,* K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen,* M. Antonietti, *Nat. Mater.* 2009, **8**: 76-80.
- [2] I. Ghosh, J. Khamrai, A. Savateev, N. Shlapakov, M. Antonietti,* Burkhard König,* *Science* 2019, **365**: 360-366.
- [3] L. Lin, Z. Lin, J. Zhang, X. Cai, W. Lin, Z. Yu, X. Wang,* *Nat. Catal.* 2020, **3**: 649-655.
- [4] W. Ren, J. Cheng,* H. Ou, C. Huang, M.-M. Titirici and X. Wang,* *ChemSusChem* 2019, **12**: 3257-3262.
- [5] W. Ren, J. Cheng,* H. Ou, C. Huang, M. Anpo* and X. Wang,* *J. Catal.* 2020, **389**: 636-645.
- [6] C. Wang, Q. Wan, J. Cheng,* S. Lin, A. Savateev, M. Antonietti, X. Wang,* *J. Catal.* 2021, **393**: 116-125.
- [7] C. Wang, Y. Hou, J. Cheng *, M.-J. Lin, X. Wang,* *Appl. Catal. B-Environ.* 2021, **294**: 120259.

PdAu 双金属催化剂光催化选择性转化

郝彩*

中北大学, 太原, 035001

*Email: chhao@nuc.edu.cn; Phone:18636137019

光催化转化作为可持续的低碳技术, 能够直接将太阳能转化为化学能, 在简单温和的条件下实现化合物定向选择性转换及合成, 是助力实现“碳达峰”和“碳中和”的有效途径之一。针对目前催化效率、太阳能利用率低, 产物选择性差等问题, 构筑高效光催化剂, 优化光吸收利用及催化过程, 开发新型反应路径是关键。

本文以无机半导体碳化硅为载体, 设计合成双金属 PdAu 催化剂, 通过调控双金属结构、尺寸, 双金属和半导体界面, 调节了光吸收和电子转移的方向和强度, 提高金属/半导体界面处吸附和活化反应物的能力。基于 PdAu 双金属纳米粒子和载体之间的协同作用, 所设计催化剂在可见光照射, 常温常压的条件下, 就可以实现硝基苯加氢得到苯胺, 并且通过密度泛函理论计算和表征, 证明反应是通过直接路径加氢。构建的催化剂不仅可以用于选择性加氢, 在选择性氧化方面也表现出优势, 在无碱, 有氧、温和条件下实现苯甲醇选择性氧化为苯甲醛。

参考文献

- [1] C. H. Hao, X. N. Guo*, M. Sankar*, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**(27), 23029-23036.
- [2] H. L. Wu, X. B. Li, C. H. Tung, et al., *Adv. Mater.*, 2019, **31**(36), 1900709-1900732.
- [3] Q. Yang, T. Wang, Z. Q. Zhang, et al., *Appl. Catal. B-Environ.*, 2022, **315**, 121575-121586.

光转化 CO₂: 从 C₁ 到 C₂₊产物选择性调控

周勇^{1,2,*}

¹ 南京大学环境材料与再生能源研究中心, 江苏省南京市汉口路 22 号, 邮编 210093

² 安徽工程大学工作单位化学与环境学院, 安徽省芜湖市北京中路 8 号, 邮编 241060

*Email: zhouyong1999@nju.edu.cn

光催化还原 CO₂ 是基于模拟植物的光合作用, 是 CO₂ 转化和利用的创新技术, 利用了取之不尽的清洁太阳能, 一方面可以直接减低 CO₂ 在大气中的排放和浓度, 另一方面可以实现太阳能化学转换和储存。本报告将围绕解决提高太阳能化学转化效率和产物选择性两个基本问题: (1) 率先提出和构建了一系列超薄、高比面积和高结晶性的光催化材料, 用于光还原 CO₂, 一方面此类催化剂材料同时具备了纳米材料和体相块材的特点, 另一方面超薄结构缩短了光生载流子从体相内部迁移到表面的距离, 降低迁移过程中光生电子和空穴复合几率, 显著提高光催化性能; (2) 结合最新的计算科学手法, 发展新的晶/界面理论, 阐明了半导体的特殊晶面暴露直接导致晶体表面原子排布及原子的配位环境、电子结构发生变化, 因而对反应物的吸附、脱附、催化反应产生直接明显的影响。通过缺陷工程, 调控 CO₂ 光还原进程和电子转移数目, 揭示电子传递机制, 实现 C₂₊产物的选择性转化。



图 1. 光催化还原 CO₂ 示意图

关键词: 光催化; 半导体; 电荷分离; 二氧化碳转化; C₂₊

参考文献

- [1] Y. Shen, C. Ren, Z. G. Zou, Y. Zhou*, et al, *Nat. Commun.*, **2023**, *14*, 1117.
- [2] W. Gao, S. Li; Z. G. Zou, Y. Zhou*, et al, *Nat. Commun.*, **2021**, *12*, 4747.
- [3] Q. Han, X. Bai, Z. G. Zou, Y. Zhou*, et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4209.

面向地外生存的月球人工光合成材料与系统研究

姚颖方

南京大学现代工程与应用科学学院

地外生存作为太空探索的核心，是人类实现长期太空飞行、地外长期居住和移民的基本能力。将呼吸产生的二氧化碳转换为氧气，实现密闭空间的废弃资源再生，可大大降低载人航天器的物资供应需求。同时利用月球、火星等地外大气环境丰富的 CO_2 和 H_2O 原位资源生产氧气和燃料，可满足人类在其它天体上长期生存和深空往返运输的物质供给，是支撑可承受、可持续的载人深空探索的重要基础¹。然而现有美国、日本发展的 Sabatier 法、Bosch 法等往往存在能耗高，效率低等问题，无法满足地外生存需求。因此，亟待发展基于地外太阳能、高效、低能耗的原位物质能量转换材料科学，阐明转换过程中的物理化学机制，指导开发新型地外原位资源利用技术，有力支撑载人航天发展²。

本研究面向月球和火星矿产和能源资源，发展高效人工光合成材料设计理论、制备方法和微结构调控技术；针对月球、火星地外特殊能量场，发展地外多元能量同步转换技术，有效提高太阳能光化学转换效率；针对地外极端环境，阐明地外人工光合成材料的热稳定性、抗光腐蚀及抗辐射腐蚀特性对光化学转换性能的影响规律；并构建高效地外人工光合成系统，研制空间实验装置，开展空间环境验证，推动在轨验证实施，为应用系统研制和优化提供设计依据。本研究发展基于模拟月壤的地外人工光合成材料及其可控制备技术，构建高效地外人工光合成材料体系，实现太阳能转换效率达到 5% 以上；发展地外人工光合成系统，日产氧速率达到 $0.86 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ day})$ ，为地外生存提供一条变革性的技术路线（图 1）。

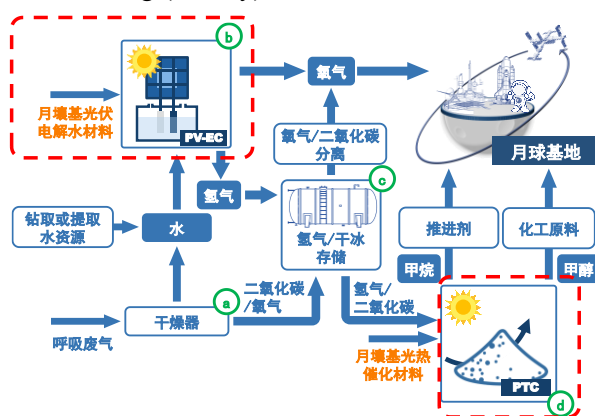


图 1. 月球人工光合成技术可行方案

参考文献

- [1] Y. F. Yao*, L. Wang, X. Zhu, W. Tu, Z. Zou*, etc. Extraterrestrial Photosynthesis by Chang' E-5 Lunar Soil, *Joule*, 6, 1-7 (2022).
- [2] L. Q. Yang, C. Zhang, X. W. Yu, Y. F. Yao*, Z. S. Li, C. P. Wu, Wei Yao*, Z. G. Zou*, Extraterrestrial artificial photosynthetic materials for in-situ resource utilization. *Nat. Sci. Rev.* 8, nwab104 (2021).

基于活性位点工程的光热催化 CO₂ 转化

王璐^{1,*}

香港中文大学(深圳), 深圳, 518172

*Email: lwang@cuhk.edu.cn; Phone: 13806426200

针对纳米材料表面活性位点的构建, 可以有效调节催化反应的催化性能以及选择性。我们发现表面含有羟基的氧化钨纳米颗粒, 具有表面受阻路易斯酸碱对, 可以异裂活化氢气分子, 产生 H⁺与 H[•][¹]。该氢气活化机制有益于多种催化反应, 在能源和环境等领域的新兴应用中具有广阔的发展前景。在进一步应用该活性位点时, 我们发现氧化钨纳米颗粒在常压、光照和加热的条件下可以高选择性地催化二氧化碳加氢制备甲醇等燃料。在将其组装成超结构纳米棒后, 该材料的催化性能被显著提升[^{2,3}]。在之后的工作中, 我们通过氢化氧化钨表面, 制备了以氧空位为主要催化活性位点的黑色氧化钨, 为氧化钨光热二氧化碳加氢制备甲醇奠定了基础[⁴]。在前期黑色氧化钨的基础上, 我们在表面再生受阻路易斯酸碱对, 实现了无外部加热制备甲醇, 并探索出了该黑色氧化钨串联催化制备甲醇新机制[⁵]。同时, 我们近期发现了氧化钨与表面疏水碳氢层的独特催化机制。

关键词: 光热催化 · 二氧化碳转化 · 活性位工程

[1] Lu Wang, Tingjiang Yan*, Rui Song, Wei Sun, Yuchan Dong, Jiuli Guo, Zizhong Zhang, Xuxu Wang, Geoffrey A Ozin*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 58, 9501.

[2] Lu Wang, Mireille Ghossoub, Hong Wang, Yue Shao, Wei Sun, Athanasios A Tountas, Thomas E Wood, Hai Li, Joel Yi Yang Loh, Yuchan Dong, Meikun Xia, Young Li, Shenghua Wang, Jia Jia, Chenyue Qiu, Chenxi Qian, Nazir P Kherani, Le He*, Xiaohong Zhang*, Geoffrey A Ozin*, *Joule*, 2018, 2, 1369.

[3] Tingjiang Yan*, Lu Wang (co-first author), Yan Liang, Meysam Makaremi, Thomas E Wood, Ying Dai*, Baibiao Huang, Abdinoor A Jelle, Yuchan Dong, Geoffrey A Ozin*, *Nat. Commun.*, 2019, 10, 2521.

[4] Lu Wang*, Yuchan Dong, Tingjiang Yan, Zhixin Hu*, Abdinoor A Jelle, Débora Motta Meira, Paul N Duchesne, Joel Yi Yang Loh, Chenyue Qiu, Emily E Storey, Yangfan Xu, Wei Sun, Mireille Ghossoub, Nazir P Kherani, Amr S Helmy, Geoffrey A Ozin*, *Nat. Commun.*, 2020, 11, 2432.

[5] Zeshu Zhang, Chengliang Mao*, Débora Motta Meira, Paul N. Duchesne, Athanasios A. Tountas, Zhao Li, Chenyue Qiu, Sanli Tang, Rui Song, Xue Ding, Junchuan Sun, Jiangfan Yu, Jane Y. Howe, Wenguang Tu, Lu Wang* & Geoffrey A. Ozin*, *Nat. Commun.*, 2022, 13, 1512.

高选择性光催化双氧水的合成及应用

张鹏*

上海大学, 上海市, 200444

*Email: pengzhang@shu.edu.cn; Phone: 15800703991

双氧水 (H_2O_2) 作为本世纪前 100 种中最重要的化学物质, 已经广泛应用于化学合成工业和环境修复工程中。然而针对市场上的大量需求, 实现规模化且成本低廉的 H_2O_2 生产具有很大的商业价值^[1]。我们在传统的合成工艺基础上, 通过一步法引入多种掺杂元素来制备聚合物碳氮化物。该光催化剂不仅有效的促进了电荷分离, 而且增强了氧气的吸附, 使 H_2O_2 的产出量在可见光照射一小时内达到毫摩尔水平, 并在 450 nm 处实现了约 100% 的表观量子产率^[2]。通过表面光电压谱和时间分辨红外吸收光谱以及分子动力学模拟, 系统性的阐明了杂原子协同掺杂对结构和电子性质的改变以及促进高效选择性生产 H_2O_2 的光催化机理。在应用方面, 原位生成的 H_2O_2 也表现出了高效的污水处理及饮用水杀菌效果 (大肠杆菌), 并成功实现了葡萄糖的仿生检测^[3]。这些工作将为杂原子在表面和层间修饰石墨烯及开发相关材料在环境催化、生物医学和光电子学领域的应用提供新的途径, 也为高级氧化技术在实际水体中的原位应用奠定了基础。

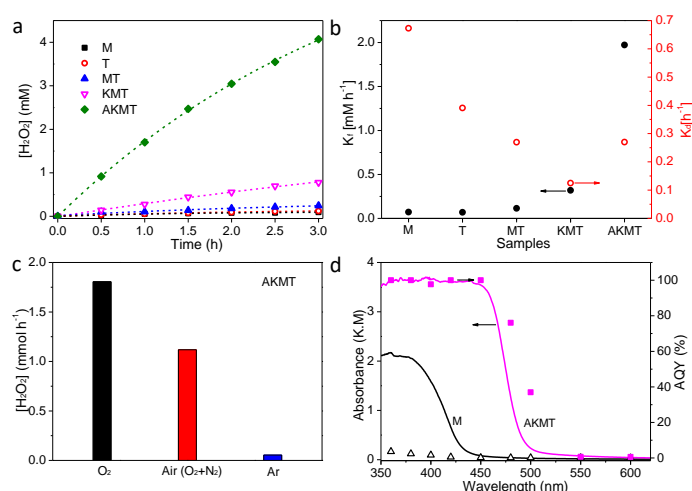


图 1. 光催化质子耦合氧气还原的 H_2O_2 合成过程。a, pH = 3 时 H_2O_2 合成时间曲线; b, H_2O_2 的形成速率常数和分解速率常数; c, 溶解氧对活性的影响; d, 表观量子产率 (AQY)。

参考文献

- [1] Y. Xue, Y. Wang, Z. Pan, K. Sayama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**: 2 -14.
- [2] P. Zhang, Y. Tong, Y. Liu, J. Vequizo, H. Sun, C. Yang, A. Yamakata, F. Fan, W. Lin, X. Wang, W. Choi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **132** (37): 16343 - 16351.
- [3] P. Zhang, D. Sun, A. Cho, S. Weon, S. Lee, J. Lee, J. Han, D. Kim, W. Choi, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 904.

基于氮化碳基光催化材料的光催化耦合反应体系构建

顾泉*

陕西师范大学, 西安, 710119

*Email: guquan@snnu.edu.cn; Phone: 15029972719

传统的光催化反应如产氢、染料降解、光催化有机合成等通常是只利用光生电子或光生空穴进行的半反应, 需要加入牺牲剂消耗另一种光生电荷, 不能同时有效利用光生电子和空穴。将光生电子参与的还原半反应和光生空穴参与的氧化半反应两个过程耦合(如图 1), 在提高其中一个半反应效率的同时, 又能利用另一光生电荷产生高附加值产物, 这样反应能够循环进行, 且实现“双赢”的目的。如何设计制备光催化剂是实现耦合反应的关键。在热力学和动力学分析基础之上, 从半导体载体、活性金属及其界面相互作用等方面综合考虑, 构筑氮化碳复合双功能催化剂, 有望发展光催化耦合绿色反应新途径。为此, 我们(1)在含 N 空位的 O 掺杂结晶氮化碳(CN)上负载 Pd 纳米颗粒, 制备了 Pd/CN 异质结型光催化剂^[1-2], 并把 Ullmann C-C 偶联与芳香醇氧化两个过程进行光催化耦合, 构成了一个完整的光催化循环。芳香醇的加入不仅提高了 Ullmann 偶联反应的活性, 而且还得到了有价值的氧化产物芳香醛酮。(2)在无氧条件下 AgCl/CN、Ni(OH)₂/g-C₃N₄/CdS 等催化剂上实现了光催化水中质子还原产氢和苜胺选择性氧化偶联反应产生 N-苜烯丁胺的耦合。与牺牲剂(TEOA)体系中产氢相比, 耦合不但有效提高了产氢效率, 而且还获得了高附加值产物。(3)利用氮化碳光生电子活化卤代芳烃, 光生空穴活化有机硼试剂^[3], 实现了光催化 Suzuki C-C 偶联。采用合金化策略和单原子工程调控 Pd 金属的电子结构、晶体结构、以及催化活性, 合成对光催化 Suzuki 偶联反应具有高活性和高选择性的 Pd/氮化碳基光催化剂。

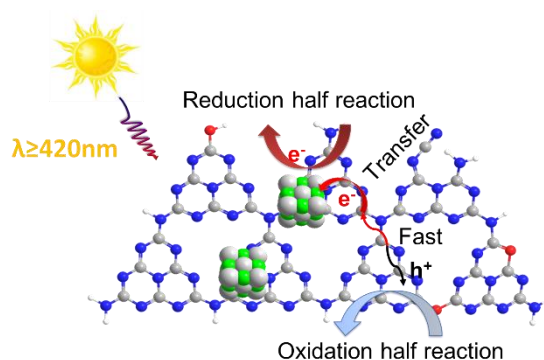


图 1 氮化碳基材料上的光催化耦合反应过程

参考文献

- [1] Q. Jia, S. Zhang, Q. Gu, *Journal of Energy Chemistry*, 2019, **30**: 152-161.
- [2] Q. Jia, S. Zhang, X. Jia et al., *Catalysis Science & Technology*, 2019, **9**: 5077-5089.
- [3] Q. Gu, Q. Jia, J. Long et al., *ChemCatChem*, 2019, **11**: 669-683.

有机高分子光催化材料与器件

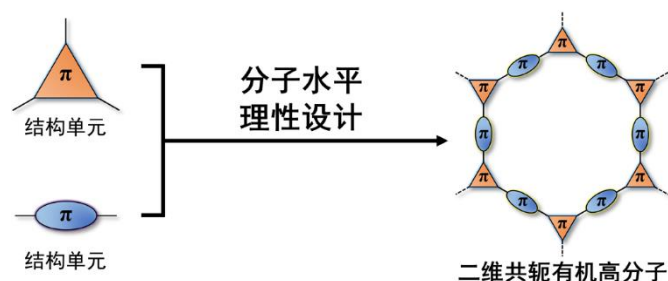
徐航勋*

中国科学技术大学, 安徽合肥, 2300226

*Email: hxu@ustc.edu.cn

绿色植物通过光合作用将太阳能转化为化学能, 模仿上述能量转换过程将太阳能转化为可存储和可运输的化学能, 为解决能源和环境危机提供了一种有效的科学途径。共轭高分子光催化材料因其化学结构可设计性强、电子结构可调性高, 特别是其表面催化活性位点可以合理构筑等独特优势, 近年来逐渐成为太阳能光化学转换研究领域一类新兴材料。^[1]

系统研究高分子光催化材料的反应机理与调控机制对提高催化反应效率与反应产物选择性非常关键。我们设计并发展具有高效太阳能光化学转换效率的二维共轭有机多孔高分子材料体系, 结合原位光谱表征技术与第一性原理计算揭示出高分子材料表面活性位点以及反应路径, 阐明有机官能团能调控能带结构与反应中间态能垒的机制。^[2-4]基于上述研究结果, 我们设计出含有可电化学聚合的新型有机高分子光催化材料并与无机光阴极/光阳极材料形成能带结构匹配的异质结, 成功实现稳定高效的无偏压串联光电化学全解水器件。^[5,6]我们的设计理念与研究结果能够更加深入地理解如何发展高分子半导体材料应用于太阳能光化学转换领域, 极大地拓宽高分子半导体材料在太阳能转换与利用领域的应用。



理性设计有机共轭高分子材料用于光化学能量转换研究

参考文献

- [1] 张颖, 王磊, 徐航勋. *高分子学报*, 2020, **51**, 1201.
- [2] Cheng, H.; Cheng, J.; Wang, L.;* Xu, H.* *Chem. Mater.* 2022, **34**, 4259.
- [3] Chen, L.; Wang, L.; Wan, Y.; Zhang, Y.; Qi, Z.; Wu, X.; Xu, H.* *Adv. Mater.* 2020, **32**, 1904433.
- [4] Cheng, H.; Lv, H.; Cheng, J.; Wang, L.; Wu, X.*; Xu, H.* *Adv. Mater.* 2022, **34**, 21074880.
- [5] Zhang, Y.; Lv, H.; Zhang, Z.; Wang, L.; Wu, X.; Xu, H.* *Adv. Mater.* 2021, **33**, 2008264.
- [6] Wang, L.; Lian, W.; Liu, B.; Lv, H.; Zhang, Y.*; Wu, X.; Wang, T.; Gong, J.*; Chen, T.*; Xu, H.* *Adv. Mater.* 2022, **34**, 2200723.

人工光合成稳定同位素氘标记药物

苏陈良*

*深圳大学

*Email: chmsuc@szu.edu.cn

光合作为地球上几乎所有生命提供了赖以生存的能量和物质。学习自然，利用人工光合作用存储能量和清洁生产汽油，甚至药物契合国家发展战略。氘代化合物是一类重要的高附加值化学品，在核磁共振、有机发光显示器件及新药发展领域具有广泛应用。科技部十四五重大新药创制战略报告将氘代药物开发技术列为推动我国新药创制全面进步的关键共性技术之一。报告人聚焦高值氘代物质精准制造的国家战略需求，借鉴光合作用“光反应释氢物种（还原型辅酶II，NADPH）协同酶催化用氢还原三碳酸合成三碳醛”的核心机制，创新提出“光反应释氘物种协同金属催化用氘还原有机物质的氘代创新策略；阐明了催化材料载流子行为调控与水/重水高效活化的内在关联；揭示了表界面氢/氘物种形成、有机物活化及碳氢/氘成键机制；建立了基于重水裂解的多种官能团精准氘代反应体系；实现了抗肿瘤等氘代药物苄基、*N*-烷基等主要代谢位点精准氘代。

参考文献

- [1] Liu, C. B.; # Chen, Z. X.; # Su, C. L.;* Loh K.P.* Nat. Commun., 2018, 9, 80.
- [2] Zhang, B.; Qiu, C. T.; Su, C. L.* Sci. Bull. 2021, 562-569.
- [3] Zhang, Z. F.; Qiu, C. T.; Su, C. L.* Nat. Commun., 2020, 11, 4722.
- [4] Ou, W.; Su, C. L.* Angew. Chem. Int. Ed., 2021, 6357-6361.
- [5] Teng, Z. Y.; Zhang, Q. T.; Su, C. L.* Liu, B.* Ohno, T.* Nat. Catal., 2021, 374-384.

人工光固氮体系的理性构筑与拓展初探

赵运宣*, 张铁锐*

中国科学院理化技术研究所, 北京, 100190

*Email: yunxuan@mail.ipc.ac.cn; Phone: 18141901237

*Email: tierui@mail.ipc.ac.cn; Phone: 13693059506

大自然中的固氮酶激发了新型人工光固氮系统的迅速发展, 该系统可用水和氮气作为原料, 在常温和常压条件下太阳能直接驱动氮气转化。近年来, 人工光固氮逐渐成为热门研究的新领域。针对人工光固氮过程中氮气活化难等关键科学问题开展相关研究工作, 我们首先专注于搭建严谨系统的人工光固氮产物检测体系^[1-3], 以及设计合成二维富缺陷结构的光催化剂, 进而促进氮气分子高效转化为氨、硝酸、尿素等^[4-5]。此外, 我们还结合先进的原位表征和 DFT 理论模拟, 来进一步揭示光催化剂的结构与人工光固氮性能关系, 以及相应的氮气转化机理。我们期望能够指导新兴、高性能的人工光固氮反应系统的构筑, 以促进人工光固氮技术的蓬勃发展。

参考文献

- [1] Zhao Y, Shi R, Bian X et al. *Advanced Science*, 2019, **6(8)**: 1802109.
- [2] Zhao Y, Wu F, Miao Y et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60(40)**: 21728-21731.
- [3] Li D, Xu N, Zhao Y et al. *Small Methods*, 2022, **6(9)**: 2200561.
- [4] Li D, Zhao Y, Miao Y et al. *Advanced Materials*, **34**: 2022: 2207793.
- [5] Zhao Y, Miao Y, Zhou C et al. *Molecular Catalysis*, 2022, **518**: 112107.

高效光催化 CO₂ 还原催化剂研发及其反应机理研究

韦岳长*

中国石油大学(北京), 北京, 102249

*Email: weiyc@cup.edu.cn; Phone: 13401099297

利用太阳能和半导体催化剂, 通过光催化过程将 CO₂ 和 H₂O 分子转化为烃类燃料的技术引起了研究者广泛的兴趣。提高光催化还原 CO₂ 转化效率的关键在于寻找和开发高催化活性和高选择性的光催化剂。本研究首先从设计催化剂结构出发, 将催化剂制备成三维有序大孔结构, 利用慢光效应提高催化剂对太阳光吸收能力^[1-4], 同时以贵金属纳米颗粒、半导体氧化物纳米薄层以及两种改性方法结合制成核壳结构催化剂等手段来提高光催化性能^[2,3]。例如, 设计并制备了 3DOM TiO₂ 担载 Pt@CdS 核壳结构纳米颗粒催化剂。在光激发下, CdS 和 TiO₂ 会各自产生光生电子-空穴对, 并且电子转移矢量方向为 TiO₂→Pt→CdS, 从而提高了光吸收效率和分离光生电子-空穴的能力, CH₄ 最高生成速率为 36.8 μmol·g⁻¹·h⁻¹。另外, 以择优暴露 {001} 和 {110} 晶面比例的 TiO₂ 为基础, 通过担载 Pt 纳米颗粒和石墨烯材料调节 TiO₂ 基催化剂的表面特性和形貌结构, 从而有效提高光吸收效率、增强光生载流子分离效率以及提高光生电子和反应物分子 (CO₂ 和 H₂O) 在催化剂表面的富集程度, 达到提高光催化 CO₂ 还原性能和有效控制 CH₄ 产物选择性的目的(图 1)。(Pt/TiO₂)@rGO 核壳催化剂展示了极好的光催化 CO₂ 还原性能, 其中, CH₄ 生成速率最高为 41.3 μmol g⁻¹ h⁻¹, 是商业化 P25 的 31 倍, CO₂ 还原生成 CH₄ 的选择性为 99.1%^[5-11]。

参考文献

- [1] Y. Wei, J. Liu, Z. Zhao, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, 2326-2329.
- [2] Y. Wei, J. Jiao, Z. Zhao, et al., *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 11074-11085.
- [3] Y. Wei, J. Jiao, Z. Zhao, et al., *Appl. Catal. B*, 2015, 179, 422-432.
- [4] J. Jiao, Y. Wei, Y. Zhao, et al., *Appl. Catal. B*, 2017, 209, 228-239.
- [5] Y. Wei, X. Wu, Y. Zhao, et al., *Appl. Catal. B*, 2018, 236, 445-457.
- [6] Y. Zhao, Y. Wei, X. Wu, et al., *Appl. Catal. B*, 2018, 226, 360-372.
- [7] C. Wang, X. Liu, W. He, Y. Zhao, Y. Wei, et al., *J. Catal.*, 2020, 389, 440-449.
- [8] C. Wang, Y. Zhao, H. Xu, Y. Li, Y. Wei, et al., *Appl. Catal. B*, 2020, 263, 118314.
- [9] W. He, Y. Wei, J. Xiong, et al., *J. Energy Chem.*, 2023, 80, 361-372.
- [10] Z. Tang, W. He, Y. Wang, Y. Wei, et al., *Appl. Catal. B*, 2022, 311, 121371.
- [11] W. He, Y. Wei, J. Xiong, et al., *Chem. Engin. J.*, 2022, 433, 133540.

基于 MOF/COF 调控的 CO₂ 转化为可再生燃料

涂文广^{1,*}

¹香港中文大学(深圳), 深圳市龙岗区, 518172

*Email: tuwenguang@cuhk.edu.cn

利用光催化技术直接将 CO₂ 还原成碳基燃料是实现碳中和的理想途径之一, 但目前光催化还原 CO₂ 的效率远低于实际应用的需求。通常认为, 光生电荷分离是 CO₂ 光还原的关键科学问题。此外, CO₂ 分子的吸附与活化也是影响光催化还原 CO₂ 效率的一个重要因素。针对以上关键科学问题, 1) 合成超薄的 Cu-TBAPy 材料光催化还原 CO₂ 为 CO, 其具有有序的孔道结构、高比表面积, 从而具有更多 Cu 位点参与还原 CO₂ 为 CO; 2) 单原子 Cu-O/N 修饰的二维 COF 超薄纳米带用于可见光还原 CO₂ 为 CO, 形成的 Cu-O/N 位点起到收集电子和 CO₂ 反应活性位点的作用, 从而提高了光生载流子的分离和光还原 CO₂, 0.2 wt% Cu 单原子负载的 COF 在可见光照射条件下, 实现了 206 μmol g⁻¹ h⁻¹ 的 CO 生成率和 94% 的选择性。

关键词: CO₂还原; MOF; COF

参考文献

[1] Tu, W.; Zou, Z et al. *Small Struct.* **2013**, *4*: 2200233.

金属纳米团簇功能化用于小分子活化研究

崔晓峰*, 章俊

¹ 安徽师范大学, 芜湖市, 安徽省, 241002

*Email: xfcui@ahnu.edu.cn

近年来, 精准制备化学引起了极大的关注, 金属纳米团簇, 其分子纯、原子精确的组成和结构、清晰的表面化学环境等特性, 为催化剂构效关系的研究提供了良好的平台。^[1] 金属纳米团簇主要可分为贵金属团簇 (Cu, Ag, Au 和 Pt 等) 和多金属氧簇合物 (Ti, Mo 和 W 等), 可简称为“金属簇 (MCs)”和“金属氧簇 (MOCs)”。

从功能来划分, 光催化剂主要可分为吸光中心和催化位点两个部分, 分别起到光捕集和反应物活化的功能。金属簇具有良好的可见光响应, 可作为吸光单元。^[2] 但是, 金属簇表面通常需有机配体的保护, 惰性有机配体的包覆使得金属簇缺乏活性位点, 其光生载流子难以参与到催化反应中而导致单纯的金属簇光催化活性很低甚至没有活性。^[3] 我们通过配体嫁接法在金团簇表面嫁接可变价的金属离子 (Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cu^{2+}) 作为催化位点 (图 1a), 激活了金团簇光催化还原 CO_2 的活性, 证实了金属簇表面引入催化位点是一种有效构筑高效光催化材料的方法。此外, 我们通过精准地调控 Fe 在钛氧簇中的掺杂模式 (共晶模式和掺杂模式) 来调控光生电荷和能量转移过程, 实现了高效的光催化选择氧化碳氢化合物 (C_5 至 C_{16}) (图 1b), 证实了金属氧簇可提供丰富可调变的催化位点。^[4]

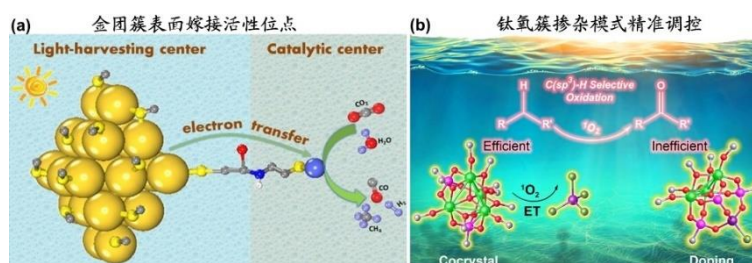


图 1 (a)金团簇通过配体嫁接金属离子构筑催化位点的示意图,^[1] (b) 调变铁掺杂钛氧簇的掺杂模式调控其电荷转移机制用于光催化选择氧化的示意图。^[4]

关键词: 金属纳米团簇; 光催化二氧化碳还原; 光催化甲苯氧化

参考文献

- [1] X. F. Cui, T. T. Kong, Y. J. Xiong* et al., *J. Environ. Sci.*, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.06.022>.
- [2] J. Zhang, X. F. Cui,* Y. J. Xiong* et al., *Chem. Commun.*, 2023, **59**, 2299–2302.
- [3] X. F. Cui, J. Wang, Y. J. Xiong* et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 16514–16520.
- [4] M. Y. Gao, X. F. Cui,* Y. J. Xiong* et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, **61**, e202215540.

有机分子电催化转化

王双印*

湖南大学，湖南省长沙市岳麓区麓山南路麓山门，邮编 410082

*Email: shuangyinwang@hnu.edu.cn

有机电催化转化，是利用电催化的手段，通过催化剂与有机分子（包括气体小分子）之间的电子相互作用，降低反应活化能，从而加快有机物转化反应的过程。因为与传统有机反应相比具有高效绿色的优点，近几年来有机电催化转化在能源，环境，医药，化工等领域有着重要发展。我们课题组近期在有机电催化转化方向开展了部分工作，主要集中在“气体小分子耦合的有机电催化合成”、“亲核有机小分子的电催化氧化”及“生物质平台衍生物的转化升级”等几个方面。研究工作首次在常温常压条件下利用电催化技术将惰性分子耦合转化为有机分子；揭示了亲核有机分子在镍基催化剂上的反应机理，提出了有机分子电催化转化中的非电化学过程，解析了有机分子电催化转化过程中的反应路径并用以设计高附加值目标分子；设计了系列高性能电催化剂，实现了生物质的高效绿色转化。这些工作对于进一步扩展有机电催化反应底物，明确催化机理，实现有机物可控精准合成等具有重要的指导意义。

王双印，湖南大学教授



国家杰出青年基金获得者（2018）、科睿唯安全球高被引科学家（化学、材料），科技部重点研发计划首席科学家（2021），基金委原创探索项目负责人（2022）。现为湖南大学二级教授，博士生导师。2006年本科毕业于浙江大学化工系，2010年在新加坡南洋理工大学获得博士学位，随后在美国凯斯西储大学，德克萨斯大学奥斯汀分校、英国曼彻斯特大学（玛丽居里学者）开展研究工作。主要研究方向为电催化与电合成，主要研究成果：开辟了电催化剂缺陷化学方向，首次实现了CO₂与N₂的电催化偶联，首次实现了电化学双极产氢，首次构建了集成式热催化-电催化中温耦合体系。代表性论文发表在国家科学评论，中国科学，科学通报，*Nature Chem.*, *Nature Catalysis*, *JACS*, *Angew. Chem.*, *Adv. Mater.*, *Chem*等期刊，总引用35000余次，H指数105，获中国青年科技奖、教育部青年科学奖、湖南省自然科学奖一等奖、中国侨届贡献一等奖、青山科技奖。

晶态多孔材料光催化 CO₂ 还原

周天华*

中国科学院福建物质结构研究所, 福州, 350002

*Email: thzhou@fjirsm.ac.cn; Phone: 13599434968

太阳光驱动二氧化碳转化为高附加值的化学品或燃料是解决能源短缺和气候问题的最理想途径之一。设计与制备出高效稳定、高选择性的催化剂, 成为发展二氧化碳高效转化技术的关键, 也是二氧化碳资源化利用研究领域的一个重要课题。至今, 不同的光催化材料被发展, 比如多相、均相光催化材料。其中, 均相分子催化材料结构明确且活性高, 但它们常面临稳定性差。相应地, 多相催化材料通常稳定且廉价, 但结构不明确限制了对反应机制深入理解。因此, 设计与合成高效、稳定且结构明确的分子多相催化材料成为当前研究的热点。

晶态多孔材料结构明确且可调控, 是一类分子多相催化材料, 已受到广泛关注。然而, 这类材料具有较大的激子结合能和低的电荷分离能力导致低的光催化效率。为此, 本工作提出了几种有效策略, 比如后修饰策略构建分子内异质结, 成功地构建了具有低激子结合能的晶态多孔光催化材料, 有效地促进光生电子和空穴自发分离, 提升光生电子的利用率。本工作的研究对高效催化剂合成与光催化还原二氧化碳反应机制的认识具有重要的科学意义, 为设计高催化活性及高选择性二氧化碳还原催化剂提供理论指导与实验依据, 同时, 为人工光合成的潜在应用提供新思路。

参考文献

- [1] Yayong Sun, Jing Wei, Zhihua Fu, Minyi Zhang, Sangen Zhao, Gang Xu, Chunsen Li, Jian Zhang, Tianhua Zhou.* *Adv. Mater.*, **2023**, 35, 2208625.
- [2] Huaxing Lin, Yuan Liu, Zirui Wang, Liying Ling, Hao Huang, Qiaohong Li, Linxiu Cheng, Yibao Li, Jilong Zhou, Kaifeng Wu, Jian Zhang, Tianhua Zhou.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, e202214142.
- [3] Huaxing Lin, You Xu, Bing Wang, Dong-Sheng Li, Tianhua Zhou,* Jian Zhang. *Small Structures.*, **2022**, 3, 2100176.
- [4] Hai-Xia Zhang, Qin-Long Hong, Jing Li, Fei Wang,* Xinsong Huang, Shumei Chen, Wenguang Tu, Dingshan Yu, Rong Xu, Tianhua Zhou* and Jian Zhang. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 11752-11756.

基于金属氧化物的醇分子光催化选择性氧化

赵桂霞*

华北电力大学, 北京市昌平区北农路 2 号, 102206

*Email: guixiazhao@ncepu.edu.cn

利用光催化过程中光生空穴的氧化作用对典型醇分子底物包括一元芳香醇如苯甲醇及其衍生物、一元脂肪醇如异丙醇、二元芳香醇如邻苯二甲醇、二元脂肪醇如戊二醇、己二醇等进行常温催化氧化具有非常重要的研究价值, 采用稳定的宽带隙和窄带隙氧化物作为催化剂则进一步提高了基础研究的应用前景。我们利用掺杂钛酸锶, 氧化铌等传统金属氧化物材料, 在水溶剂中研究了典型醇分子底物的选择氧化反应。

1) 借助铈、铁、镍、铜等元素掺杂钛酸锶材料, 实现了厌氧条件下可见光甚至近红外光驱动的苯甲醇等一元醇的羰基化转化, 避免了过度氧化产物的生成, 同时得到了氢气作为伴随产物, 并通过同位素示踪分析验证氢气来源于醇分子的脱氢而非水分子的还原, 经红外分析证明催化剂表面的氧空位对 α C-H 的活化起到关键性作用。

2) 通过在 Nb_2O_5 中掺杂 Ti 和 Ce 引入丰富的 OV_s, 并系统地研究了 OV_s 在有氧条件下光催化醇氧化中的作用。醇底物通过解离性化学吸附在 OV_s 形成中间体复合物, 实现可见光下的 LMCT 过程, 促进光催化醇氧化反应的发生。与 Ti 掺杂相比, Ce 掺杂 Nb_2O_5 的晶体结构的扭曲在很大程度上受到抑制, OV_s 由于更好的保持原始状态从而更有利于醇底物的解离化学吸附, 加速了 LMCT 过程, 增强了光氧化性能。

3) 用未掺杂钛酸锶进行二元醇的氧化探索, 确立了有氧暗态条件下邻苯二甲醇, 1,5-戊二醇, 1,6-己二醇等二元醇的环内酯化催化体系, 经红外分析证明了表面氧空位作为路易斯酸性位点, 对中间产物羟基醛的脱氢环内酯化的关键作用。

参考文献

- [1] D. Y. Tang, G. L. Lu, Z. W. Shen, et al., *J. Energy Chem.*, 2023, 77, 80-118
- [2] D. Y. Tang, Z. W. Shen, S. Lechler, et al., *J. Catal.*, 2023, 418, 237-246
- [3] Z. W. Shen, Y. Z. Hu, Q. S. Pan, et al., *Appl. Surface Sci.*, 2022, 571, 151370
- [4] B. F. Li, J. H. Hong, Y. J. Ai, et al., *J. Catal.*, 2021, 399, 142-149.
- [5] Y. T. Zou, Y. Z. Hu, A. Urich, et al., *Appl. Catal. B-Environ.*, 2021, 298, 120584.
- [6] G. Zhao, S. A. Bonke, S. Schmidt, et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, 9, 5422-5429.
- [7] G. Zhao, G. W. Busser, C. Froese, et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10, 2075-2080.
- [8] G. Zhao, B. Hu, G. W. Busser, et al., *ChemSusChem*, 2019, 12, 2795-2801.
- [9] Y. Hu, G. Zhao, Q. Pan, et al., *ChemCatChem*, 2019, 11, 5139-5144.

* 国家自然科学基金(22176054)、中央高校基本科研业务费资助项目(2020MS036)

细菌生物被膜驱动的半人工光合作用体系

王新宇, 张继聪, 钟超*

中国科学院深圳先进技术研究院, 深圳, 518000

*Email: chao.zhong@siat.ac.cn

人工光合作用是模拟植物或藻类, 利用太阳能固定二氧化碳合成化学分子的技术。将微生物活细胞与无机半导体材料结合起来构建半人工光合作用体系, 可以结合微生物的高选择性和半导体材料的强吸光性, 有望实现可持续的高附加值化学品生产, 并且对于太空探索中的物资供应也有重要的意义。如何创建稳定的生物-无机兼容界面是太阳能向化学能成功转化的关键, 但是通常面临着各种挑战, 包括半导体材料和细胞膜的直接接触造成的高能损伤, 或者半导体材料和生物体系之间的不兼容造成的体系敏感。基于此, 本研究报道了活体矿化生物被膜的生物兼容稳定界面, 可以用于从酶到全细胞的光催化应用。矿化生物被膜具有有效的光电响应, 可以用于构建多样化光催化反应系统。通过在大肠杆菌细胞中同时表达生物被膜和甲酸脱氢酶, 实现了光驱固定二氧化碳生成甲酸。未来本项目将通过通路改造, 进一步优化生物被膜体系, 实现长链高附加产物的可持续生产。

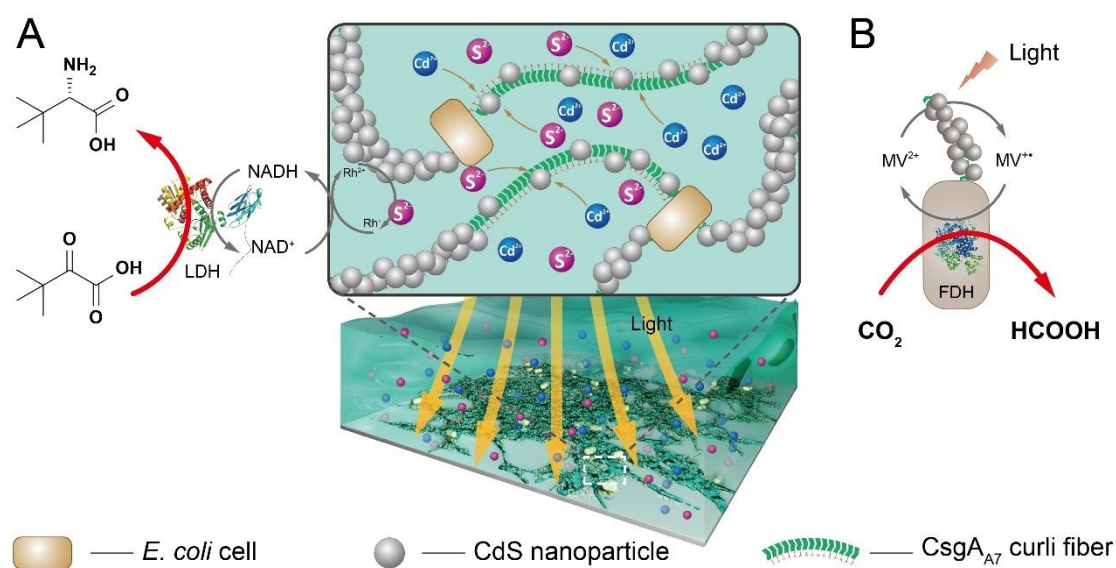


图 1 矿化生物被膜用于光催化应用示意图

参考文献

- [1] Xinyu Wang, Jicong Zhang, Ke Li, Bolin An, Yanyi Wang, Chao Zhong. Photocatalyst-mineralized biofilms as living bio-abiotic interfaces for single enzyme to whole-cell photocatalytic applications. *Science Advances* **2022**, 8 (18), eabm7665.

CuO/TiO₂ 异质结复合催化剂的构筑及其在气固相光催化甲醇制备甲酸甲酯反应研究

李杲*

中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连

*Email: gaoli@dicp.ac.cn; Phone: 0411-82463017

以甲醇为原料合成甲酸甲酯对化工产业的发展具有重要的意义。锐钛矿 TiO₂ 能够在接近室温下光催化氧化甲醇合成甲酸甲酯, 由于反应温度低、副产物少, 成为近年来的研究热点。但目前用于此类光催化反应的催化剂的光生电子和空穴的分离效率低, 活性差。申请人基于 CuO 纳米粒子在锐钛矿 TiO₂{101}晶面的选择性沉积, 构筑了 CuO/TiO₂ 异质结复合催化剂体系, 借此增强晶面和异质界面的相互协同作用, 实现光生电子和空穴最大程度的分离, 在光催化氧化甲醇制备甲酸甲酯反应中表现了增强的光催化活性, 在 25 °C, 其甲醇的转化率为 97%, 甲酸甲酯的选择性达到 83%, 量子效率高到 55.2%, 如图 1 所示。

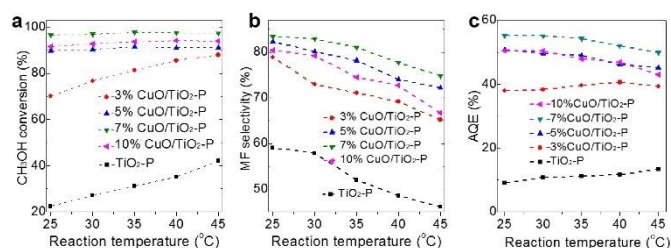


图1. CuO/TiO₂复合催化剂光催化甲醇制备甲酸甲酯的反应性能。

申请人进一步利用 X 射线光电子能谱 (XPS)、电子顺磁共振能谱 (EPR)、原位衰减全反射红外光谱 (In-situ ATR-IR) 等表征技术表明氧空位 (O_v) 能够有效促进甲醇到甲酸甲酯的转化, 揭示了甲氧基 (CH₃O*) 转化为甲醛 (CHO*) 是该反应的速控步骤, 如图 2 所示。该项工作为制备高效的醇酯光催化转换反应的催化剂提供理论指导。

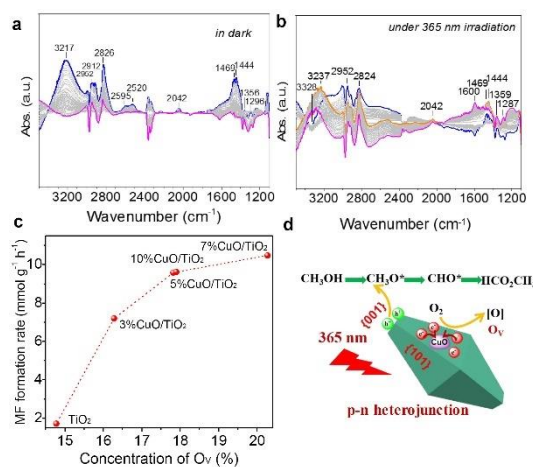


图2. CuO/TiO₂复合催化剂光催化甲醇制备甲酸甲酯的反应机理。

S-型异质结 Cs₃PMo₁₂/CC 在光催化“双通道”合成 H₂O₂ 中的应用

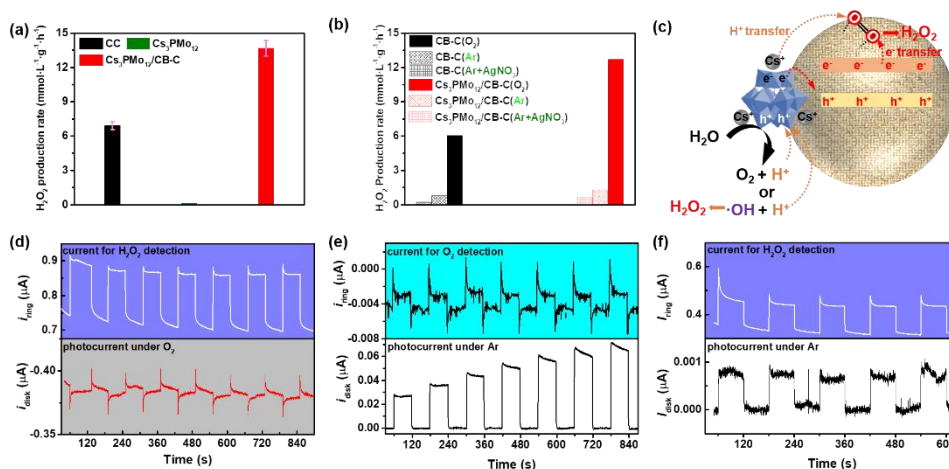
刘季铨*, 魏冲, 张宇, 薛岗林

化学与材料科学学院, 西北大学, 西安, 710127

*Email: jiquan-liu@nwu.edu.cn; Phone: 15809216810

双氧水 (H₂O₂) 是一种绿色的氧化剂和消毒剂。以光催化氧气还原实现小规模现场合成来替代传统蒽醌法是一种安全的、清洁可持续的无碳策略。本研究将碳纤维素(CC)与磷钼酸铯盐 (Cs₃PMo₁₂) 复合得 Cs₃PMo₁₂/CC, 并将应用于光催化 H₂O₂ 合成。FTIR 和 XPS 结果表明复合过程中 CC 的官能团和 Cs₃PMo₁₂ 的 Keggin 型结构未发生变化, 且 Cs₃PMo₁₂ 与 CC 中的 C=O 有较强的相互作用。SEM 和 TEM 结果表明, Cs₃PMo₁₂ 以晶型和非晶形纳米颗粒的形式分散于 CC 的表面, 与其形成异质结界面。能级结构分析和自由基捕获实验表明, CC 与 Cs₃PMo₁₂ 之间形成 S-型异质结, Cs₃PMo₁₂ 作为“电子存储器”, 促进光生载流子的分离。

在 O₂ 气氛下, CC、Cs₃PMo₁₂ 和 Cs₃PMo₁₂/CC 上 H₂O₂ 生成速率分别为 6.9、0.1 和 13.7 mmol·L⁻¹·g⁻¹·h⁻¹。相对于 CC, Cs₃PMo₁₂/CC 的活性增加了近一倍, 表明构建 S-型异质结能增强了光催化性能。在 Ar 气氛下, H₂O₂ 生成速率显著降低, 由于存在 H₂O→O₂→H₂O₂ 过程, 催化剂仍具有产 H₂O₂ 的活性。为进一步甄别是否发生 H₂O→H₂O₂, 反应在 Ar 气氛下进行并加入电子淬灭剂 AgNO₃。结果表明 CC 上几乎无 H₂O₂ 生成。由于 CC 的 VBM 为 1.33 V 不足以氧化 H₂O 生成·OH 和 H₂O₂。相对而言, Cs₃PMo₁₂/CC 上生成的 H₂O₂ 表明存在“双通道”过程, 机理如图所示。在瞬态原位 RRDE 光电流测试中, O₂ 气氛下 RRDE 的盘电流为负, 且伴随光响应, 表明在光照条件下存在 O₂→H₂O₂ 过程。在 Ar 气氛下, RRDE 的盘电流为正, 且伴随光响应, 表明氧化反应的进行。通过设置 RRDE 环电压来检测 O₂ 或 H₂O₂。结果表明 H₂O 在光辐照下可生成 O₂ 和 H₂O₂, 即 H₂O→O₂→H₂O₂、H₂O→H₂O₂ 过程。这表明 S-型异质结 Cs₃PMo₁₂/CC 的构建, 可实现光催化“双通道”合成 H₂O₂。



碳材料负载 Cu 基复合光催化剂及其还原 CO₂ 制甲醇

贾爱忠*, 张慧榴, 池成龙, 赵新强, 王延吉

河北工业大学化工学院, 天津, 300401

*Email: zhjia@hebut.edu.cn; Phone: 022-60203540

利用太阳能将 CO₂ 转化为高附加值化学拍, 既可实现资源化利用又能缓解其所导致的环境问题, 是双赢之举, 被认为是 CO₂ 资源化利用的理想策略。当前大多数已报道催化剂存在潜在带隙宽、兼容性差、活性低等问题, 极大限制了该工艺的快速的发展, 因此开发高性能催化材料, 实现光催化 CO₂ 高效转化具有重要的意义。

本文以 n 型半导体 g-C₃N₄ 为载体, 采用溶剂热法合成了 Cu/g-C₃N₄ 复合光催化剂。基于 Cu 纳米粒子 (Cu NPs) 与 g-C₃N₄ 间形成 Mott-Schottky 异质结, 加速光生载流子的分离和转移有效改善其光催化性能 (如图 1), 从而实现了高效光催化还原 CO₂ 制甲醇 (如图 2)。

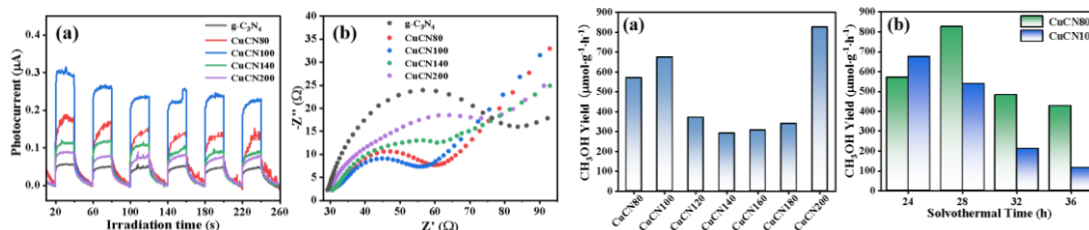


图 1 不同条件合成样品的光电性能.

图 2 不同样品光催化还原 CO₂ 制甲醇性能.

研究发现, Cu NPs 尺寸增大, 可能会导致 Cu NPs 在光催化反应中因光蚀作用由零价 Cu 转变为可溶性 Cu²⁺[1], 一部分 Cu²⁺与反应体系中碳酸根原位形成 Cu₂(OH)₂CO₃ [142-143], 故 g-C₃N₄ 与 Cu₂(OH)₂CO₃ 形成新异质结得到双异质结结构, 显著改善光催化性能; 然而大部分 Cu²⁺则溶解到反应液中, 导致催化剂稳定性差[145] (如图 3)。

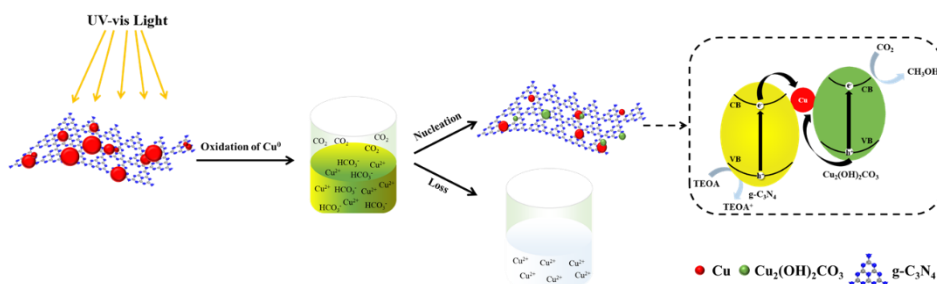


图 3 Cu NPs 尺度对光催化剂稳定性影响示意图

参考文献

- [1] B. Weng, M. Y. Qi, C. Han, et al., *ACS Catalysis*, 2019, **49**(5): 4642-4687.
- [2] Y. Liu, H. Yu, X. Cui, et al., *Separation and Purification Technology*, 2022, **282**: 119871.
- [3] H. Zeng, W. Cai, P. Liu, et al., *ACS nano*, 2008, **2**(8): 1661-1670.

光催化甲烷选择性氧化

蒋雨恒^{1,2}, 唐智勇^{1,*}

¹中国科学院纳米系统与多级次制造重点实验室, 中科院纳米科学卓越中心, 国家纳米科学中心, 北京, 100190

²纳米科学与技术研究中心, 前沿交叉学科研究院, 北京大学, 北京 100871

*Email: zytang@nanoctr.cn

甲烷是天然气的主要成分, 具有丰富的储量, 但是也是一种温室气体, 对全球变暖的影响是二氧化碳的 25 倍。将甲烷直接转化为高附加值液体产物, 例如甲醇、甲醛, 可以有效利用化石能源同时减少温室气体排放。传统的热催化甲烷转化过程需要剧烈的反应条件, 光催化可以通过可再生的太阳能获得反应所需活化能, 在温和条件下产生一系列活性自由基, 促进甲烷的转化。在温和条件下光催化甲烷选择性转化提供了一条可持续能源利用途径, 然而通过设计催化剂结构实现高的目标产物产量和选择性仍然是一个挑战。

通过综合考虑光催化剂能带结构和活性位点以及反应器设计, 我们开发了光催化甲烷高效转化为甲醇或甲醛的反应体系, 实现了产物选择性的调控以及反应体系放大潜力的证明。通过晶相工程得到的锐钛矿和金红石的双相二氧化钛催化剂具有匹配的能带结构和丰富的相界面, 在全光谱光照射的条件下表现出优异的甲醛的产量, 选择性高达 97.4%。同时, 我们发明了“暂停流动”反应器证明了甲醛放大化生产的可行性。此外, 我们提出了一种通过设计催化剂活性位点来精确控制反应中自由基的高效途径, 借此首次在甲烷氧化反应中同时实现了甲醇和甲醛的高产量和高选择性。通过调节 Au/In₂O₃ 催化剂中的能带结构和活性位点的尺寸 (单原子 Au₁ 或纳米粒子 AuNPs), 分别形成了两种自由基·OOH 和·OH, 这导致甲醇和甲醛通过不同的反应路径生成。在室温下 Au₁/In₂O₃ 对甲醛的选择性高达 97.62%, 而 AuNPs/In₂O₃ 对甲醇的选择性高达 89.42%。我们的工作为可持续和经济地转化甲烷开辟了道路。

参考文献

- [1] Fan, Y.; Zhou, W.; Qiu, X.; Li, H.; Jiang, Y.; Sun, Z.; Han, D.; Niu, L.; Tang, Z., Selective photocatalytic oxidation of methane by quantum-sized bismuth vanadate. *Nature Sustainability* 2021, **4** (6), 509.
- [2] Jiang, Y. H.; Zhao, W. S.; Li, S. Y.; Wang, S. K.; Fan, Y. Y.; Wang, F.; Qiu, X. Y.; Zhu, Y. F.; Zhang, Y.; Long, C.; Tang, Z. Y., Elevating Photooxidation of Methane to Formaldehyde via TiO₂ Crystal Phase Engineering. *J Am Chem Soc* 2022, **144** (35), 15977.
- [3] Jiang, Y.; Li, S.; Wang, S.; Zhang, Y.; Long, C.; Xie, J.; Fan, X.; Zhao, W.; Xu, P.; Fan, Y.; Cui, C.; Tang, Z., Enabling Specific Photocatalytic Methane Oxidation by Controlling Free Radical Type. *J Am Chem Soc* 2023, **145** (4), 2698.
- [4] Jiang, Y.; Fan, Y.; Li, S.; Tang, Z., Photocatalytic Methane Conversion: Insight into the Mechanism of C(sp³)-H Bond Activation. *CCS Chemistry* 2023, **5** (1), 30.

Interface and Defect Engineering of a Hollow $\text{TiO}_2@\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ Heterojunction for Highly Enhanced CO_2 Photoreduction Activity

杜君, 李克艳, 郭新闻*

大连理工大学, 大连, 116024

*Email: guoxw@dlut.edu.cn; Phone: 13079880207

光催化 CO_2 还原过程模拟自然光合作用中的光反应, 可在一定程度上降低 CO_2 排放、缓解温室效应, 同时降低传统化学品生产工艺对化石能源的消耗与依赖^[1]。针对目前该反应中存在的惰性 CO_2 分子活化较难、催化效率低等问题, 本项工作创制了具有核-壳结构的中空 $\text{TiO}_2@\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 异质结催化剂; 通过界面与缺陷工程的构建, 促进光生电子转移, 实现 CO_2 高效转化制备合成气组分 CO (图 1)。

本项工作利用低温煅烧策略, 实现了中空 TiO_2 纳米球与外延生长的 ZnIn_2S_4 纳米片间的良好接触, 结合 UV-Raman、XPS 光谱等测试, 证实了该策略可有效提高活性界面数量, 并增强异质结双组分间相互作用。同时, 该策略显著促进 ZnIn_2S_4 纳米片中活性硫空位的形成, EPR 结果表明其带隙宽度由 2.36 eV 降低至 1.84 eV, 增强了可见光吸收并抑制光腐蚀; 催化剂稳定性提高, 在三次循环测试中未出现明显失活。在可见光区内, 研制的低温煅烧-中空 $\text{TiO}_2@\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 异质结材料表现出较高的光催化 CO_2 还原活性, CO 的产率达到 $1330 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 为单相 ZnIn_2S_4 催化剂~6.3 倍与低硫空位浓度的 $\text{TiO}_2@\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 催化剂~2.1 倍。本工作所开发的低温煅烧-构筑高活性界面与缺陷位的策略可进一步推广到其他异质结材料的制备与应用中, 为高效 CO_2 还原光催化剂的设计合成提供了新思路。相关工作发表在美国化学会顶级期刊 *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 上。

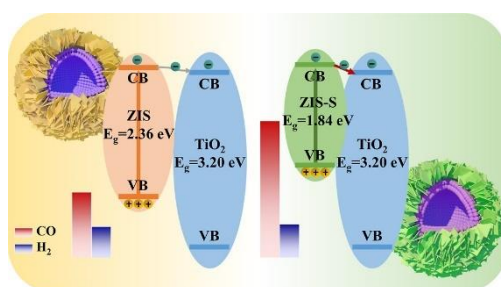


图 1. 界面与缺陷工程助力高效 $\text{TiO}_2@\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 异质结催化剂的合成与光催化 CO_2 还原制备 CO

参考文献

- [1] J. Albero, Y. Peng, H. García, *ACS Catal.*, 2020, **10**(10): 5734-5749
- [2] J. Du, H. Shi, J. Wu et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2023, **11**(6): 2531-2540

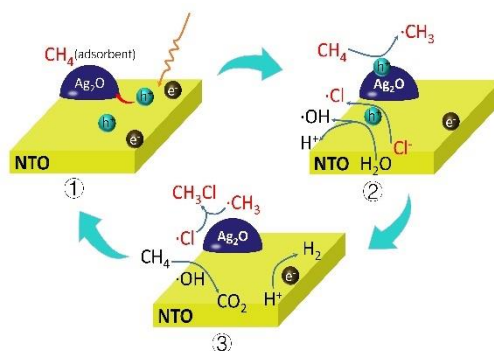
光催化氯化甲烷体系的探索与调控

李冬苗, 张子重*

福州大学能源与环境光催化国家重点实验室, 福州, 350116

*Email: z.zhang@fzu.edu.cn

天然气是一种重要的清洁化石能源和化工原料。甲烷是天然气的主要成分, 具有稳定的四面体结构, 没有偶极矩, 也没有官能团, 需要较高的能量才能活化 C-H 键。由于甲烷的化学性质很不活泼, 需经中间体才能将其转变成高附加值的化工产品。目前, 甲烷利用的主要途径是先将其转化为合成气, 进而转化成高附加值化工产品, 是高能耗和高投入过程, 难以满足经济效益和环保需求^[1]。一氯甲烷 (CH_3Cl) 是生产有机化合物的重要化学中间体, 在制药、金属清洗/脱脂、石油精炼和其他化学加工应用中也用作溶剂^[2]。并且一氯甲烷比甲烷分子更活泼, 然而通过传统方式进行甲烷制备氯甲烷存在选择性差, 制备过程毒性大和设备腐蚀等缺点^[3]。近年来, 随着光催化技术的发展, 光催化甲烷转化的研究越来越多。光催化材料能够利用太阳光驱动甲烷转化为高附加值产物, 这不仅解决了甲烷难以活化的问题, 而且太阳能是绿色廉价的再生资源, 提高了经济效益。本文基于 NaTaO_3 光催化剂化学性质稳定, 而且具有优异的氧化能力和还原能力, 是目前全解水性能最好的催化剂之一^[4]。另外, 金属负载有利于甲烷的活化。本研究表明, 一种在室温常压下, 以碱金属氯化物溶液为氯源, 在 NaTaO_3 光催化剂上成功地将甲烷转化为氯甲烷。该方法不仅节约经济, 而且克服了传统的甲烷氯化法的毒性和腐蚀性的缺点。



参考文献

- [1] X. Meng, X. Cui, N. P. Rajan, L. Yu, D. Deng and X. Bao, *Chem* **2019**, 5, 2296-2325.
- [2] D. Wen, Q. Liu, Z. Fei, Y. Yang, Z. Zhang, X. Chen, J. Tang, M. Cui and X. Qiao, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2018**, 57, 446-455.
- [3] P. Tang, Q. Zhu, Z. Wu and D. Ma, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 2580-2591.
- [4] K. A. Hideki Kato, and Akihiko Kudo, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 3082-3089.

可见光铈催化塑料降解

姜雪峰*

华东师范大学化学与分子工程学院，上海市普陀区中山北路 3663 号，上海，200062

*Email: xfjiang@chem.ecnu.edu.cn; Phone: 021-62233009

铈酰离子 (UO_2^{2+}) 具有独特的光催化性质：1) 可见光激发从配体到金属中心的电荷转移模式 (LMCT)；2) 优越的高氧化电势 ($E^\circ = +2.6 \text{ V vs SHE}$)；3) 出众的激发态攫氢能力 ($\text{BDE} > 100 \text{ kcal/mol}$)；4) 可控可调的多配位位点。基于这些独特的光催化性质，常温、常压、空气、水兼容条件下我们实现了：a) 芳胺 C-N 活化^[1]；b) 木质素 C-O 活化^[2]；c) 硫醚可控阶梯式氧化^[3]；d) 苜位逐级可控氧化^[4]。运用以上机制，已实现数十种塑料降解至单体，并放大至公斤级真实塑料升级降解^[5]。



图 1. 真实塑料的降解

参考文献

- [1] D. Hu, Y. Zhou, X. Jiang*, *Natl. Sci. Rev.* 2021, **9**(6): nwab156.
- [2] Y. Zhou, D. Hu, X. Jiang*, *JACS Au* 2021, **1**: 1141-1146.
- [3] Y. Li, S. A. Rizvi, X. Jiang* et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, **58**: 13499-13506.
- [4] D. Hu, X. Jiang*, *Green Chem.* 2022, **24**: 124-129.
- [5] J. Meng, Y. Zhou, D. Li, X. Jiang*, *Science Bulletin*, 2023, 10.1016/j.scib.2023.06.024.

介观尺度光催化材料构筑新策略

江卓*

武汉大学, 武汉, 437100

* Email: zhuoJiang@whu.edu.cn; Phone: 18986012507

经过数万年的进化, 植物细胞形成了一套精密的空间分隔、有序和专门化的结构, 用于高效的 CO_2 转化。近年来, 研究人员广泛关注如何利用半导体等人工材料构建仿植物细胞的精细结构, 以开发新型人工光合体系。本研究利用金属有机框架 (MOF) 的丰富孔道结构, 在不同尺寸的介孔孔道中注入半导体纳米颗粒, 并在介观尺度上研究光吸收中心和催化中心的相对位置、含量、孔道化学环境和孔道拓扑结构等因素对载流子分离及 CO_2 转化效率的作用机制。基于 MOF 骨架结构的多样性, 我们设计了一系列类似于植物细胞精细结构的“分子隔间”。通过对“分子隔间”组分的优化, 成功实现介孔内半导体与 MOF 骨架上的金属节点之间的协同作用, 将半导体光生载流子分离效率提升 3 个数量级, 从而获得光催化 CO_2 还原性能的突破。基于这种特殊结构, 我们在紫外光 (350 nm) 和可见光 (420 nm) 波段下实现了表观量子产率 (AOE) 的显著提高, 分别达到了 11.3% 和 1.5%。通过 X 射线衍射及电子显微技术, 确定半导体在三维空间中的位置其催化反应机理的影响。基于上述研究成果, 我们提出了如何基于孔材料大幅降低半导体表面电荷复合新策略, 为构筑新型人工光合体系给出理论及实验指导。

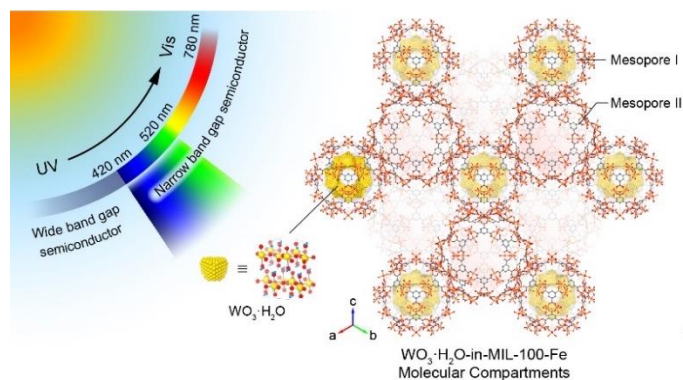


Figure 1 Illustration of CO_2 reduction in mesopores of MOF backbones.

参考文献

- [1] Z. Jiang, X.Xu, Y.Ma, H.Cho, D. Ding, C. Wang, J. Wu, P. Oleynikov, M.Jia, I. Cheng, Y. Zhou, O.Terasaki, T.Peng, L. Zan,H.Deng, Nature, 2020, 586, 549-554.
- [2] C.Zhao, Z.Jiang, Y.Liu, Y.Zhou, P.Yin, Y.Ke, H.Deng, J. Am. Chem. Soc,2022, 144, 23560-23571.

人工光合成体系的催化功能基元调控

高超*, 熊宇杰*

中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 能源材料化学协同创新中心, 合肥 230026

*Email: yjxiong@ustc.edu.cn; gaoc@ustc.edu.cn

人工光合成通过模仿自然界的光合作用过程, 利用人造功能材料, 将 CO₂、N₂ 和生物质等资源化利用转化为人类必需的燃料和化学品等物质资源, 是实现“碳中和”目标的重要路径。人工光合成的材料体系需要同时具备吸光和催化两种功能基元。得益于半导体光伏材料的快速发展, 已经可以便利地为人工光合成体系提供广谱高效的吸光功能基元。然而, 人工光合成的应用仍然面临转化效率低和产物定制难的双重瓶颈, 其关键在于催化功能基元难以从吸光功能基元高效获得光生电荷和难以高效活化反应分子且控制转化路径。因此, 实现高效人工光合成的关键在于催化功能基元的理性设计。报告人通过结合无机功能材料化学与配位化学, 设计合成了具有明晰催化功能基元结构的人工光合成体系, 发展了催化功能基元微环境和耦合态的精准调控策略, 实现了人工光合成效率的大幅提升, 并进一步揭示了催化功能基元精细结构的动态演化, 为人工光合成材料体系的理性设计提供了新的思路。

参考文献

- [1] Xia, T.; Gong, W.; Chen, Y.; Duan, M.; Ma, J.; Cui, X.; Dai, Y.; **Gao, C.;*** Xiong, Y.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202204225.
- [2] Shao, T.; Wang, X.; Dong, H.; Liu, S.; Duan, D.; Li, Y.; Song, P.; Jiang, H.;;* Hou, Z.; **Gao, C.;*** Xiong, Y.* *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2202367.
- [3] Deng, X.; Li, R.; Wu, S.; Wang, L.; Hu, J.; Ma, J.; Jiang, W.; Zhang, N.; Zheng, X.; **Gao, C.;*** Wang, L.; Zhang, Q.;;* Zhu, J.; Xiong, Y.* *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10924.
- [4] Zhang, N.; Jalil, A.; Wu, D.; Chen, S.; Liu, Y.; **Gao, C.;*** Ye, W.; Qi, Z.; Ju, H.; Wang, C.; Wu, X.;;* Song, L.; Zhu, J.; Xiong, Y.* *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9434.
- [5] **Gao, C.;** Chen, S.; Wang, Y.; Wang, J.; Zheng, X.; Zhu, J.; Song, L.;;* Zhang, W. and Xiong, Y.* *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704624.

光催化还原二氧化碳材料的设计及极化增强效应

于洪鉴*

扬州大学化学化工学院, 扬州, 225002

*Email: yhj@yzu.edu.cn; Phone: 13269672358

利用太阳能将二氧化碳转换为高附加值的化学燃料对解决当前世界所面临的能源短缺与环境污染等问题都具有重要的意义^[1]。然而, 由于光催化剂中较低的光生载流子分离效率使得 CO₂ 转化率远远不能满足工业应用的需求^[2]。铁电材料内部存在着自发极化电场, 可作为促进电子和空穴分离的有效驱动力, 为提升材料光催化活性提供了独特的解决方案^[3-5]。在本报告中, 我们开发新型的合成方法用于制备层状钙钛矿结构钛酸盐光催化材料, 并对极性进行调控, 以强化的极化电场作为驱动力促进载流子的分离和迁移。运用溶剂热法和模板法等合成手段制备出比表面积大和活性位点丰富的极性光催化材料, 并通过优化的掺杂工艺进一步调控材料的极性。对具有不同极化强度的材料进行系统的光催化性能测试, 利用第一性原理对调控前后的材料进行模拟计算, 研究不同调控手段对微观结构、能带结构、电荷密度和铁电畸变的影响, 阐明极化电场调控提升光催化性能的作用机制; 通过选择性光沉积和原位成像的观测, 揭示光生电荷分离、迁移和转化行为过程, 阐释极化电场-晶体结构-光催化性能的内在联系; 在加强对光催化剂纳尺度电荷分离驱动力认识的同时, 提出极化调控促进光催化活性的有效策略, 为设计和研发高效光催化剂提供新的思路 and 参考。

关键词: 铁电光催化材料; 电荷分离; 极化调控; 光催化还原 CO₂

参考文献

- [1] F. Chen, T. Ma, H. Huang, et al., *Adv. Mater.* 2021, **33**, 202005256
- [2] G. Zhang, Z. Zhao, J. Gong, et al., *Nat. Commun.* 2021, **12**, 1-11.
- [3] H. Yu, F. Chen, H. Huang, et al., *Nat. Commun.* 2021, **12**, 4594.
- [4] H. Yu, J. Li, H. Huang, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, **58**, 3880-3884.
- [5] H. Yu, Y. Zhang, H. Huang, et al., *Appl. Catal. B Environ.* 2021, **284**, 119709.

二氧化碳还原光/电催化剂

王珊, 龚云南*

*天津理工大学新能源材料与低碳技术研究院, 天津市西青区宾水西道 391 号, 300384

人类生活和社会发展中大量使用煤、石油和天然气等导致了大气中二氧化碳 (CO₂) 浓度急剧增加, 造成了能源短缺和环境污染问题。光/电催化 CO₂ 还原制备化学燃料或高附加值化学品, 是解决这些问题的有效途径, 其中高性能 CO₂ 还原催化剂的开发是关键。原子级分散的金属催化剂具有金属最大化利用率、活性位结构均一和独特的几何/电子结构, 不仅在 CO₂ 还原中展现出了优异的催化活性和选择性, 而且为分析构效关系和揭示催化机理提供了理想平台, 在化学和材料科学中受到科研人员的广泛关注。本文以原子级分散金属催化剂为研究对象, 通过调控 CO₂ 还原反应的催化中心电子结构、金属位点的配位环境和催化反应介质, 提高了金属位点的催化效率 (图 1), 获得系列性能优异的 CO₂ 还原光/电催化剂^[1-3]。

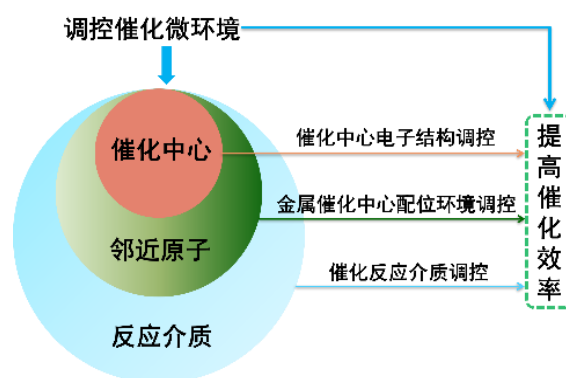


图 1. 二氧化碳还原反应的催化微环境调控

参考文献

- [1] Y.-N. Gong, W. Zhong, Y. Li, Y. Qiu, L. Zheng, J. Jiang, H.-L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* 2020, **142**, 16723-16731.
- [2] Y.-N. Gong, L. Jiao, Y. Qian, C.-Y. Pan, L. Zheng, X. Cai, B. Liu, S.-H. Yu, H.-L. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, **59**, 2705-2709.
- [3] Y.-N. Gong, C.-Y. Cao, W.-J. Shi, J.-H. Zhang, J.-H. Deng, T.-B. Lu, D.-C. Zhong, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, **61**, e202215187.

碱式碳酸铜光催化 CO₂ 还原作用机制

植亚青^a, 杨思源^b, 彭峰^{a,*}

^a广州大学化学化工学院, 广州, 510006; ^b华南农业大学材料与能源学院, 广州, 510642

*Email: fpeng@gzhu.edu.cn (F. Peng)

利用半导体进行光催化二氧化碳还原(PCO₂R)制备高价值的含碳衍生物, 是一种解决能源危机实现全球“双碳战略”目标的理论技术之一。本研究打破了碱式碳酸铜不稳定、不能单独用作光催化剂的传统观点, 开发了一种新的 PCO₂R 体系, 取得的主要结论: (1) 首次证明 Cu₂(OH)₂CO₃ 是一类新型光催化剂, 具有合适的半导体性能, 能够满足 PCO₂R 的热力学能量要求。(2) 在不添加任何牺牲剂和助催化剂的情况下, Cu₂(OH)₂CO₃ 在 PCO₂R 中的组成、结构和形貌保持稳定。CO、CH₄和 H₂的选择性分别为 86.7%、4.5%和 8.8%。(3) 基于 Cu₂(OH)₂¹³CO₃ 和 ¹³CO₂, 结合原位红外和原位微分质谱分析, 在原子水平上深入阐明了光分解和自重构机理。(4) 揭示了碱式碳酸铜上 CO₂ 光还原的两条路径, 与实验和理论计算相吻合。

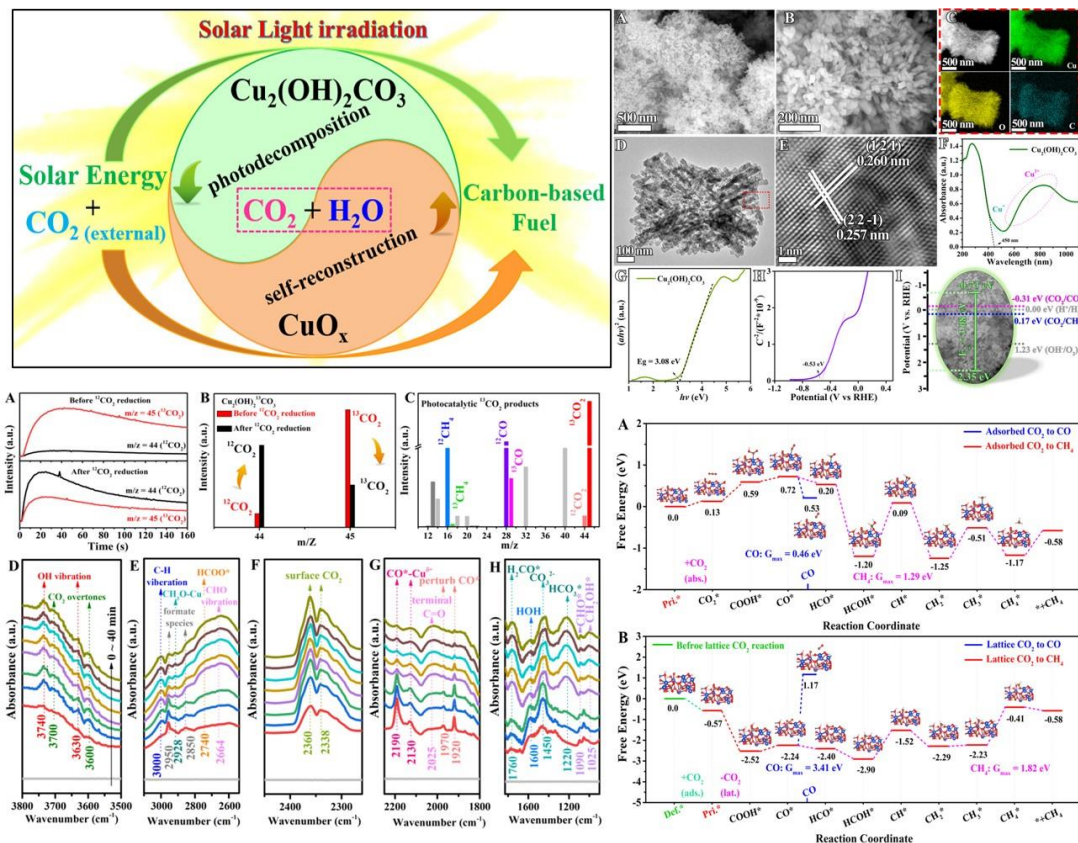


图 1. 碱式碳酸铜催化剂在 CO₂ 光催化过程中光分解与重构原理图与催化作用机制的有关表征。

国家自然科学基金资助 (21673080; 22272038)。

Functional Tetrapyrrole-based Covalent Organic Frameworks: Preparation and Applications

Kang Wang*

Beijing Key Laboratory for Science and Application of Functional Molecular and Crystalline Materials, Department of Chemistry and Chemical Engineering, School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

*Email: kangwang@ustb.edu.cn

A series of functional porphyrin/phthalocyanine-based covalent organic frameworks have been designed and synthesized. These tetrapyrrole-based materials exhibit excellent photo-/electrocatalytic O₂ reduction and CO₂ reduction activity as well as high alkali metal ions storage performance. In particular, their well-defined chemical composition and unambiguously identified structure enable to gain an in-depth understanding of the structure-function relationship.

参考文献

- [1] W. Liu, K. Wang, X. Zhan, Z. Liu, X. Yang, Y. Jin, B. Yu, L. Gong, H. Wang, D. Qi, D. Yuan, J. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 8141–8149.
- [2] Q. Zhi, W. Liu, R. Jiang, X. Zhan, Y. Jin, X. Chen, X. Yang, K. Wang, W. Cao, D. Qi, J. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 21328-21336.
- [3] W. Liu, L. Gong, Z. Liu, Y. Jin, H. Pan, X. Yang, B. Yu, N. Li, D. Qi, K. Wang, H. Wang, J. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 17209-17218.
- [4] W. Liu, X. Li, C. Wang, H. Pan, W. Liu, K. Wang, Q. Zeng, R. Wang, J. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17431-17440.
- [5] W. Liu, E. Wu, Ba. Yu, Z. Liu, K. Wang, D. Qi, B. Li, J. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, e202305144.
- [6] X. Yang, L. Gong, X. Liu, P. Zhang, B. Li, D. Qi, K. Wang, F. He, J. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202207043.
- [7] X. Yang, L. Gong, K. Wang, S. Ma, W. Liu, B. Li, N. Li, H. Pan, X. Chen, H. Wang, J. Liu, J. Jiang, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2207245.
- [8] X. Liu, Y. Jin, H. Wang, X. Yang, P. Zhang, K. Wang, J. Jiang, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2203605.

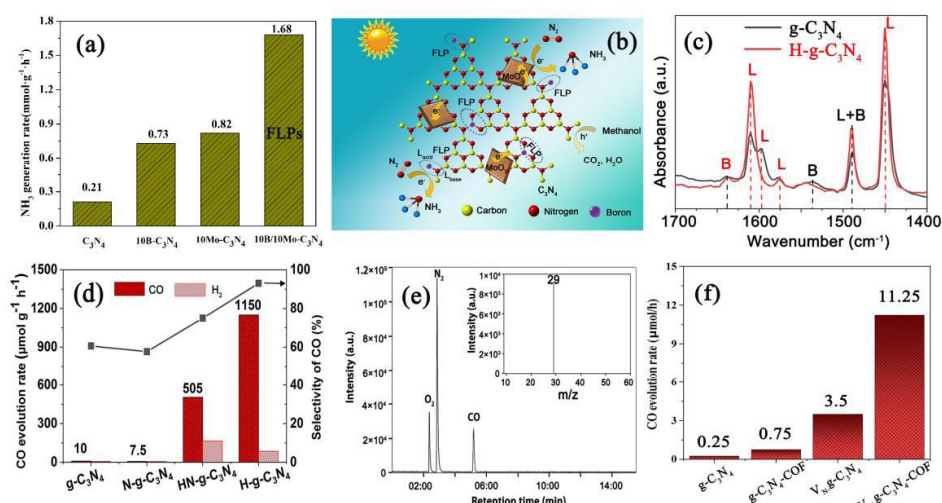
光催化材料表面活性位点的构建及性能研究

于雪莲*

中国地质大学（北京），北京，中国，100081

*Email: xlyu@cugb.edu.cn

催化剂缺陷的存在不仅影响表面位点与反应物间的吸附配位作用，电子局域态的改变更与微界面电荷转移过程密切相关，从而为调控光催化反应速率和选择性提供有效途径。以 C_3N_4 光催化固氮反应为例，通过将缺电子的硼（B）插入氮化碳中，构造了受阻的路易斯酸碱对（FLPs），利用其“推拉”效应将 N_2 活化并高效还原为 NH_3 （图 a, b），为合理设计光固氮催化剂提供了新的途径。FLPs 策略在活化 CO_2 及转化方面也具有重要的作用，如图 c-e 所示，受阻路易斯酸碱对作用显著加速了 CO_2 的活化，使光催化 CO_2 还原为 CO 的效率得到显著提升，同位素 ($^{13}CO_2$) 示踪剂证实还原产物来自于 CO_2 源。进一步将缺陷态 C_3N_4 与二维共价有机骨架 COF 结合构筑了 2D/2D 结构的范德华异质结，得益于界面处高效的电荷转移，使得 $V_N-C_3N_4-COF$ 异质结表现出优异的光还原 CO_2 性能（图 f），为新型 CO_2 还原光催化剂的开发提供了新思路和新方法。



参考文献

1. **Xuelian Yu**, Xiaoqiang An, Jinhua Ye*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, e202302050.
2. Jiangpeng Wang, **Xuelian Yu***, Jinhua Ye*, *Appl. Catal. B: Environ* 2022, 301, 120814.
3. Jinyu Qiu, **Xuelian Yu***, Xiaoqiang An, Guocheng Lv, *J. Mater. Chem. A* 2023, 11, 4572.
4. Tao Wang, **Xuelian Yu***, Xiaoqiang An, *Appl. Catal. B-Environ* 2020, 264, 118527.
5. **Xuelian Yu***, Li-Min Liu, Jinhua Ye, Andreu Cabot, *Chem. Mater.* 2020, 32, 2774. • 1

富铋卤氧铋新型异质结的构筑及光催化 CO₂ 还原性能研究

金晓丽*, 王慧青, 陈卓华, 曹建, 吕雄涛, 杨凯婷

南阳师范学院, 河南南阳, 473061

*Email: xljin_nnu@sina.com; Phone: 18804634352

在两种不同的光催化剂之间建立异质结是一种通过电子能带改善光激发电子-空穴对分离效率的简便方法, 因此探索构筑新型异质结的方法对于提高富铋卤氧铋光催化性能具有重要意义。本文基于具有良好应用前景的 Bi₃O₄Cl 和 Bi₄O₅Br₂ 两种富铋卤氧铋材料, 通过与其他材料进行复合分别构筑了范德华 (vdW) 异质结、Z 型异质结、p-n 异质结和 S 型异质结, 对催化界面的电荷分离和传递途径进行了调控, 详细研究了不同的电子传递机制对光催化还原 CO₂ 性能的影响。

1. 通过将 Bi₃O₄Cl 和 g-C₃N₄ 在乙醇溶液中超声混合使两者紧密附着在一起生成 Bi₃O₄Cl/g-C₃N₄ 2D/2D vdW 异质结, vdW 力加速了光诱导电子从 g-C₃N₄ 向 Bi₃O₄Cl 表面的迁移, 提高了光激发电子-空穴的迁移和分离效率, 从而显著提高了 CO₂ 还原性能。本研究为合成具有高效光催化活性的二维材料间的 vdW 异质结提供了一种有希望的参考方法。

2. 由于贵金属粒子优异的电子导电性, 贵金属桥接的 Z 型异质结体系能有效抑制电子-空穴对的复合, 并克服传统 II 型异质结有限的氧化还原能力。通过简单的离子交换法成功开发 Z 型 Bi₄O₅Br₂/AgBr 异质结构。在该催化剂中, Ag 单质作为电子在 Bi₄O₅Br₂ 和 AgBr 之间穿梭的桥梁, 有效地分离了电子-空穴对, 从而提高了光催化还原 CO₂ 效率。

3. 通过两步法合成了 Bi₄O₅Br₂/Cu₂O 的 p-n 异质结材料。当 p-n 异质结形成后, 内建电场促使光生电子从 Cu₂O 向 Bi₄O₅Br₂ 表面迁移, 提高了光生电子-空穴对的分离效率, 从而显著提升了 CO₂ 还原性能。本研究为从构筑 p-n 异质结的角度来合理设计光催化剂以促进载流子分离。

4. 通过一步溶剂热法制备了 S 型 Bi₄O₅Br₂/TiO₂/Ti₃C₂T_x 光催化剂。界面 Bi-O-Ti 键不仅提供了电荷从 TiO₂/Ti₃C₂T_x 向 Bi₄O₅Br₂ 转移的途径, 也降低了界面处 *CO 转化为 *OC-COH 中间体进行 C-C 偶联的反应能垒, 从而使 Bi₄O₅Br₂/TiO₂/Ti₃C₂T_x 在可见光照射下表现出优异的光催化还原 CO₂ 至 C₂ 产物性能。该工作为光催化还原 CO₂ 制 C₂ 产物提供了有利的参考。

参考文献

- [1] X. Wang, Z. Wang, Y. Li et al., Appl. Catal. B: Environ., 2022, **319**: 121895.
- [2] Z. Miao, Q. Wang, Y. Zhang et al., Appl. Catal. B: Environ., 2022, **301**: 120802.
- [3] B. Yu, Y. Wu, F. Meng et al., Chem. Eng. J., 2022, **429**: 132456.
- [4] H. Deng, X. Fei, Y. Yang et al., Chem. Eng. J., 2021, **409**: 127377.
- [5] P. Madhusudan, R. Shi, S. Xiang et al., Appl. Catal. B: Environ., 2021, **282**: 119600.

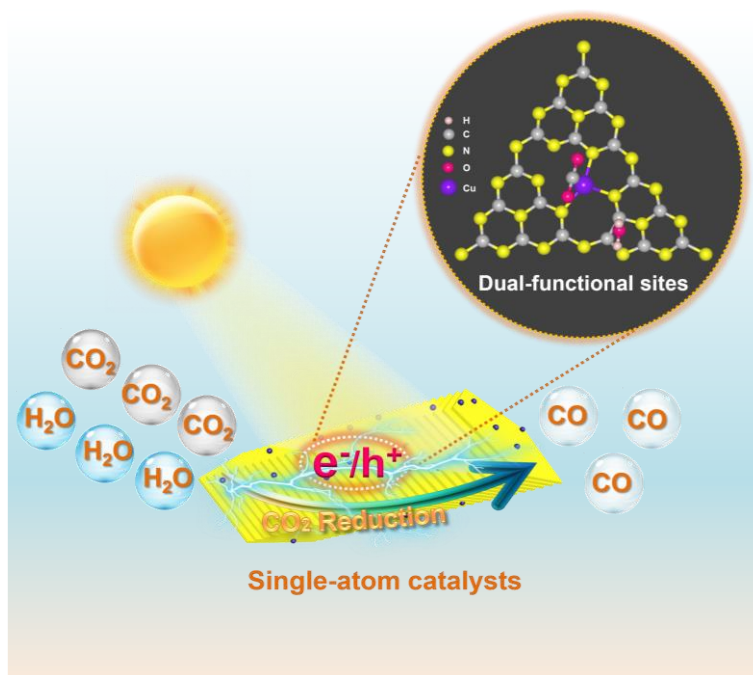
位点调控对氮化碳光催化 CO₂ 还原的影响

段有雨, 甘立勇*, 陶晓萍*, 周小元*

重庆大学, 重庆, 401331

*Email: xiaoyuan2013@cqu.edu.cn; Phone: 15766228668

“2030 年前实现碳达峰、2060 年前实现碳中和”是党中央经过深思熟虑做出的重大战略部署, 也是我国应对气候变化对世界做出的庄严承诺。通过模拟自然光合作用, 利用太阳光驱动水和 CO₂ 光催化转化为高附加值的燃料或化学品被认为是实现“碳达峰、碳中和”的最有前景的技术之一。光催化剂是该技术的核心, 因此, 发展高效光催化剂, 具有重要的科学意义和广阔的应用前景。光催化 CO₂ 还原反应涉及 CO₂ 还原和 H₂O 解离, 然而单位点单原子催化剂通常只能实现单分子活化, 无法同时实现多分子活化和解离过程。因此, 报告人聚焦于 CN 材料表面反应活性位点匮乏、反应物吸附困难以及光生载流子分离效率低等关键科学问题, 采用缺陷工程和单原子修饰等方法来调控该体系的表面反应物分子吸附附动力学、光吸收能力和光生载流子动力学等, 并初步探索了一种 SACs 的工业化制备方法。



参考文献

- [1] Y. Y. Duan, L. Y. Gan, X.Y. Zhou et al., *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11**: 2004001.
- [2] Y. Y. Duan, L. Y. Gan, X.Y. Zhou et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 2301729.
- [3] C. G. Ban, Y. Y. Duan, X.Y. Zhou et al., *Nano-Micro Lett.*, 2022, **14**: 74.

C₀₃O₄ 调节中间体的稳定性以促进 CH₄ 光催化转化为 CH₃OH

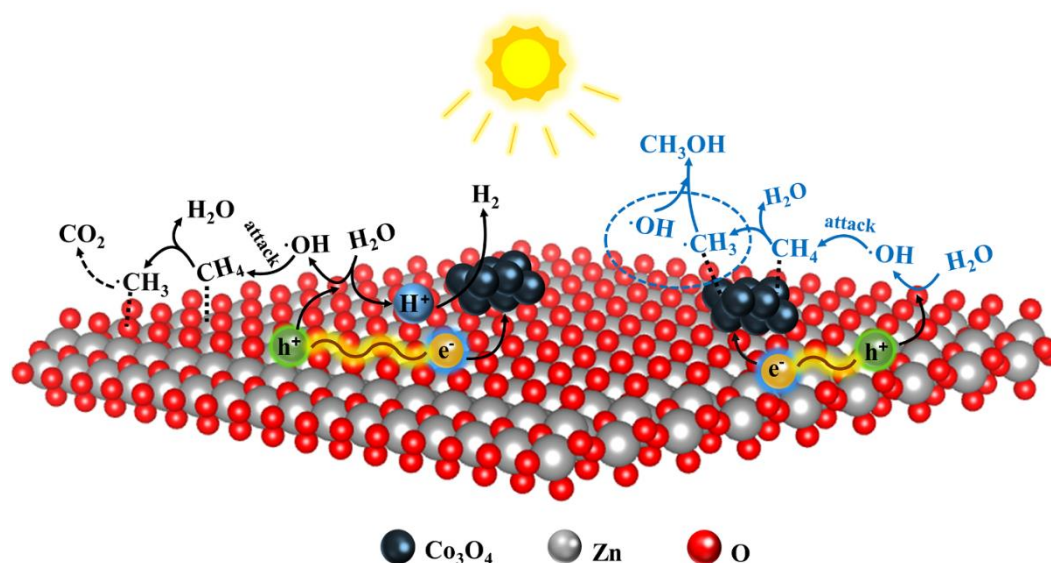
肖针, 张子重*

福州大学能源与环境光催化国家重点实验室, 福州, 350108

*Email: z.zhang@fzu.edu.cn; Phone: 13799387047

将 CH₄ 转化为 CH₃OH 等增值化学品具有重大的经济效益。然而, CH₄ 的 C-H 键很难被活化, 而 CH₃OH 等产物更容易被过度氧化^[1], 因此 CH₄ 转化为 CH₃OH 被称为“圣杯”反应。在光催化系统中, 提高 CH₄ 的活化效率和抑制 CH₃OH 过度氧化为 CO₂ 是 CH₄ 转化的核心。

活性氧自由基物种造成的过度氧化是阻碍 CH₄ 向 CH₃OH 高效光催化转化最重要的因素之一^[2]。我们提出了一种增强关键中间体·CH₃ 稳定性的策略, 即将·CH₃ 从主体光催化剂表面转移到助催化剂表面^[3]。设计了一种 Co₃O₄/ZnO 复合光催化剂, 在模拟阳光照射下, 能够以 366 μmol g⁻¹ h⁻¹ 的速率有效地将 CH₄ 转化为 CH₃OH, 而 ZnO 仅将 CH₄ 完全过度氧化为 CO₂。我们发现, Co₃O₄ 作为活性位点提高了·CH₃ 的吸附能力, 同时也增强了 CH₃OH 的解吸, 这有利于抑制 CH₄ 在 ZnO 表面的过度氧化。这项工作重点介绍了助催化剂可用于稳定·CH₃ 中间体, 从而控制 CH₄ 光催化选择性氧化为 CH₃OH。



参考文献

- [1] H. Song, X. Meng, Z.j. Wang, H. Liu, J. Ye., *Joule*, 2019, **3**(7): 1606-1636
- [2] N. Feng, H. Lin, H. Song, L. Yang, D. Tang, F. Deng, J. Ye., *Nat. Commu.*, 2021, **12**(1): 4652
- [3] X. Zhen, J. Shen, Z. Zhang., *J. Catal.*, 2022, **413**: 20-30

共价有机骨架材料的合成及光催化研究

杨启华*

浙江师范大学, 金华, 321004

*Email: qhyang@zjnu.cn

共价有机骨架材料 (COFs) 具有高结晶性、大比表面积以及组成可控的优势, 在催化、吸附以及能源存储等领域得到广泛应用。具有共轭体系的 2-D COFs 是一类重要的有机半导体材料, 在光催化领域具有潜在的应用前景。然而, 由于有机半导体材料的低极性和大的激子结合能引起其电荷分离困难, 限制了他们在光催化领域的应用。针对上述问题, 我们研究组通过提高 COFs 的极性、引入供体-给体结构、减少电荷迁移距离以及形成复合结构等策略, 在光催化产氢半反应以及辅酶 NADH 的光催化再生反应中极大提高了 COFs 光催化活性。

全解水光催化材料与多功能器件

李炫华*

西北工业大材料学院, 西安

*Email: lixh32@nwpu.edu.cn

针对光催化全分解水反应势垒较大、效率较低的问题, 通过催化剂、反应体系, 以及多功能器件的有效设计与调控, 抑制了反应势垒, 显著提升了光催化效率。首先, 从光催化材料方面, 通过热扩散诱导理论, 构筑了 CdTe 量子点/V-In₂S₃ 异质结光催化剂, 通过掺杂和量子效应协同调控, 实现了多激子效应在光催化全解水中的有效利用, 最终获得了在 350 nm 处 114%的内量子效率和 1.31%的太阳能-氢能转化效率。其次, 从光催化反应体系方面, 提出将反应体系由三相转变为两相, 减小催化反应表界面势垒, 并充分利用气态水构造了水伏效应增强的光催化体系, 实现了较快的光催化全分解水反应动力学特性。再次, 设计了光催化分解水产氢并协同产电的多功能器件, 为高效光催化系统设计开辟了新思路。

关键词: 光催化分解水; 反应势垒; 相界面; 多功能器件

光催化半导体异质结材料设计及光诱导载流子动力学研究

廉孜超*

上海理工大学, 上海, 200093

*Email: zichaolian@usst.edu.cn; Phone: 13262297148

在传统的煤炭、石油和天然气等化石燃料给人类带来环境污染、温室效应等诸多问题的当今, 洁净新能源和可再生能源的开发已是迫在眉睫。氢能作为21世纪最具发展潜力的清洁能源之一, 具有环境友好、资源丰富、可再生以及能源利用率高等优点, 其产业的发展在各国备受瞩目^[1-10]。然而光催化分解水制氢技术在实际应用中有很多局限性。对标双碳战略下清洁能源的需求, 针对太阳光催化分解水制氢的效率、光利用率低、光生载流子寿命短、电荷转移方向不明晰、稳定性和低成本等瓶颈问题, 也是实现当前国家对能源战略需求的主要科学问题。如图1, 以构建半导体异质结纳米晶材料研究为例, 研究光生载流子动力学及界面特性等, 提高光催化制氢性能。

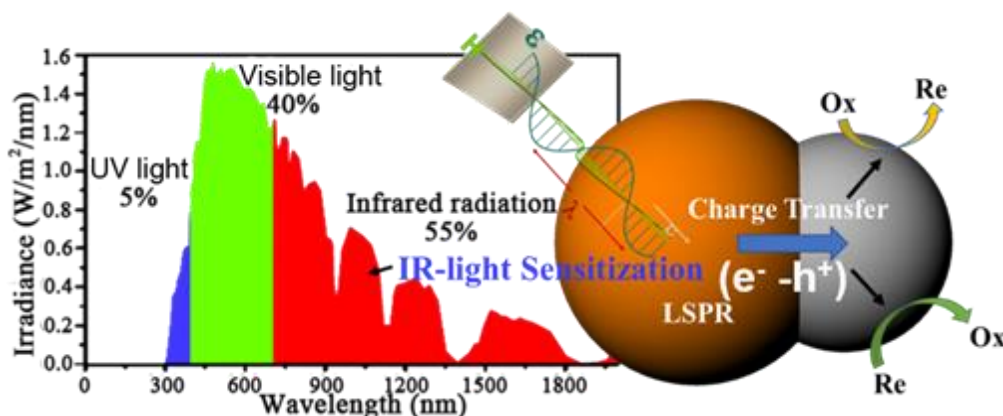


图1. 无机半导体异质结纳米晶用于太阳能转换。

参考文献

- [1] Lian, Z.; Teranishi, T.*; Sakamoto, M.* et al., *Nat. Sustain.* **2022**, *5* (12), 1092-1099.
- [2] Lian, Z.; Sakamoto, M.*; Teranishi, T.* et al., *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 2314.
- [3] Lian, Z.*; Li, G.*; Wang, W.*; Li, H.* et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, DOI: 10.1021/jacs.3c03990.
- [4] Lian, Z.; Sakamoto, M.*; Teranishi, T.* et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (6), 2446-2450.
- [5] Lian, Z.*; Li, H.*; Sakamoto, M.* et al., *Appl. Catal. B: Environ.* **2022**, *318*, 121860.
- [6] Zhong, Y.; Lian, Z.* et al., *Appl. Catal. B: Environ.* **2023**, *335*, 122859.
- [7] Wang, W.; Lian, Z.*; Zhu, R.*; Phillips, D. L.*; Li, G. et al., *Appl. Catal. B: Environ.* **2021**, *282*, 119568.
- [8] Li, Z.; Lian, Z.* et al., *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *2303069*.
- [9] Luan, X.; Lian, Z.* et al., *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *2304259*.
- [10] Yang, W.; Lian, Z.*; Li, H.* et al., *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32* (39), 2205920.

电催化材料的缺陷调控和表面重构

王勤*, 薛辉, 孙静

化学化工学院, 内蒙古大学, 呼和浩特, 邮编 010021

*Email: qinwang@imu.edu.cn; Phone: 15147102339

电解水制氢技术是目前工业化制备高纯氢气的重要手段。然而, 作为电解水制氢的重要半反应, 析氧反应的过电位较高、动力学相对缓慢, 因此, 设计高活性的催化剂实现低电位下的电解水制氢意义重大。尖晶石和钙钛矿催化材料因具有热稳定性好、结构多变可调、价格低廉等优点, 在电解水制氢、金属-空气电池、燃料电池等领域受到广泛关注。缺陷已被证实是多种反应物分子的催化活性位点, 调控表面缺陷已经成为高效电催化材料的设计重点。其次, 催化剂表面活性位点具有动态演变的特点, 通过表面化学重构可以有效调节吸附、活化、解吸附等催化反应中间过程, 调节活性金属的价态, 从而影响电催化活性。选取杂原子掺杂取代、缺陷构筑、表面修饰, 并结合金属溶解浸出、原位电化学氧化等表面化学重构手段, 调控尖晶石、钙钛矿的晶相、组成、价态、应力、缺陷等, 可以揭示“掺杂-缺陷-重构-催化性能”之间的关系原理。

参考文献

- [1] J. Sun, H. Xue, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, **60**, 19435-19441.
- [2] J. Sun, H. Xue, et al. *Nano Lett.* 2022, **22**, 3503-3511.
- [3] N. Guo, H. Xue, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, **59**, 13778 – 13784.
- [4] J. Sun, N. Guo, et al. *Adv. Energy Mater.* 2018, 1800980.
- [5] J. Sun, H. Xue, et al. *Applied Catalysis B: Environmental* 2022, **313**, 121429.

高熵纳米材料的制备科学及其在能源转化中的应用研究

王冰, 邹志刚*

南京大学, 南京, 210093

*Email: bingwang@nju.edu.cn; Phone: 13515110376

高熵材料通常包含五种或以上主元, 且每种主元摩尔百分数不超过 35% 且不低于 5%, 即按等原子比或近等原子比形成的固溶体。该类材料的纳米化在许多领域 (如生物医学, 催化, 能量存储和传感器) 已显示出广阔的应用前景, 但因成分复杂, 缺乏一种可靠的合成策略。在此, 我们提出了一种简单而通用的方法, 激光扫描烧蚀技术 (如图 1), 在常温常压下通过脉冲激光辐照负载在载体表面的前驱体, 仅使用单个脉冲的时间 (5 纳秒) 即可在载体表面合成高熵纳米颗粒, 包括合金和陶瓷。超快反应过程确保了热力学不相容的金属元素也可以实现有效结合。由于激光脉冲可以将能量限制在微米区域内, 该方法可将纳米颗粒装载在任何载体上, 包括热敏感性载体 (如玻璃, 金属等)。激光扫描烧蚀技术与目前已报道的合成纳米高熵材料的方法相比, 具有明显的优势。本研究合成的高熵纳米合金材料在电催化分解水方面表现出了优异的催化性能。在此基础上, 团队进一步开发了激光种植策略, 在常温常压下实现了多种金属单原子在包括炭黑, 石墨烯量子点, 金属和氧化物等基底上的高载量担载。由于多金属单原子协同作用, 少贵金属负载的高熵单原子具有更佳的催化产氢活性。研究成果开启了一个丰富且尚未开采的新材料宝藏, 有望进一步扩大该类材料在新能源转化方面的应用领域。

参考文献

- [1] **B. Wang**, C. Wang, X. Yu, Y. Cao, L. Gao, C. Wu, Y. Yao, Z. Lin, Z. Zou. *Nature Synthesis* 2022, 1: 138-146.
- [2] **B. Wang**, X. Zhu, X. Pei, W. Liu, Y. Leng, X. Yu, C. Wang, L. Hu, Q. Su, C. Wu, Y. Yao, Z. Lin, Z. Zou. *J. Am. Chem. Soc.* 2023, 145: 13788-13795.

光催化反应环境效应研究

刘贵高*

化学与化工学院，南京理工大学，南京，210094

*Email: guigao.liu@njust.edu.cn

光催化技术为实现太阳能的利用转化提供了一条有效途径，但一直面临反应效率不足的关键问题。目前大多数研究者专注于光催化剂设计以及微纳结构与表界面调控方面的研究工作，以期从增强光催化剂太阳光吸收能力、提升光生电荷分离传输效率等方面提高光催化反应效率，并已取得重大进展。本报告主要研究光催化反应过程中的环境效应，探讨了在光催化制氢反应过程中磷酸氢根在加速质子传输，降低质子还原势垒，促进氧化端牺牲剂反应等方面的重要作用，阐释了一种“类开尔文循环”光催化制氢新机制，并证实该机制在提升不同类型光催化剂（包括聚合物半导体氮化碳、氧化物 TiO₂、硫化物 CdS 等）制氢反应效率方面的普适性。另外，该报告还将探讨在全无机反应体系中碳酸氢钾/亚硫酸钾缓冲反应介质对于光催化二氧化碳还原反应的影响，以及多场效应对催化反应的耦合增强效应。该研究为高效光催化体系的设计构筑提供了新的思路。

参考文献

- [1] H. Shi, H. Guo, S. Wang, G. Zhang, Y. Hu, W. Jiang, G. Liu, *Energy & Fuels* **2022**, *36*, 11404-11427.
- [2] G. Liu, T. Wang, H. Zhang, X. Meng, D. Hao, K. Chang, P. Li, T. Kako, J. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13561-13565.
- [3] X. Meng, Q. Yu, G. Liu, L. Shi, G. Zhao, H. Liu, P. Li, K. Chang, T. Kako, J. Ye, *Nano Energy* **2017**, *34*, 524-532.
- [4] G. Liu, P. Li, G. Zhao, X. Wang, J. Kong, H. Liu, H. Zhang, K. Chang, X. Meng, T. Kako, J. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9128-9136.

报告人简介：

刘贵高，南京理工大学教授，博导，国家海外高层次人才。本科、硕士毕业于天津大学，博士毕业于日本北海道大学，师从叶金花教授。2017-2020 年，先后在新加坡南洋理工大学与香港城市大学从事博士后研究工作，师从张华教授。主要从事光热催化、电催化实现可再生能源高效利用与转化方面的研究，专注于 C1 分子转化、水分解及其他小分子转化反应。目前已发表国内外学术期刊论文 70 余篇，引用超过 8000 次，H 因子 42。以第一/共一/通讯作者在 *Nature*, *J. Am.*



Chem. Soc., *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Sci. Adv.*, *Adv. Mater.* 等期刊发表论文 20 余篇，获得国家优秀自费留学奖学金。担任 *Catalysts*, *Frontiers in Chemistry* 等期刊编委，*SmartMat* 杂志青年编委。主持国家海外高层次人才、国家自然科学基金面上基金、青年基金、江苏省双创等项目。

尖晶石材料结构与性能调控

刘兆清*

广州大学

*Email: lzqgz@gzhu.edu.cn

贵金属催化剂（如 Pt, IrO₂ 和 RuO₂）虽然具有高效的电催化活性，但高昂的价格以及低的稳定性限制了其广泛应用。尖晶石材料价格低廉、易合成、结构稳定，具有丰富的元素组成和独特的电子结构，通过控制反应条件可以对其物相、组成、结构、形貌和缺陷等进行有效调控。然而，由于缺乏可以增加电催化活性位点和调控其本征催化活性的有效策略，尖晶石氧化物的电催化活性仍然有待于大幅提升。报告主要介绍我们课题组在尖晶石基复合材料催化剂研究中的一些重要进展，如结构、组成和形态的设计与制备，各活性组分之间的电荷调控策略，结构调控与性能优化之间的内在联系和构效关系；及以该类催化材料组装高性能锌空电池及电解水制氢的相关研究工作。

报告人简介/Biography（附个人照片）：

刘兆清，教授

广州大学，化学化工学院副院长，博士，博士生导师，广州大学“广州学者”A类特聘教授、第五届学术委员会委员、首批青年拔尖人才，中组部“万人计划”青年拔尖人才，广东省杰出青年基金项目获得者，羊城学者，“岭南英杰工程”后备人才（第二梯队），广州市高层次人才-优秀专家，中国化学会会员，中国感光学会青年理事，中国颗粒学会青年理事，广东省自然科学基金委化学学科委员、化学会青年专业委员会委员、青年科学家协会第四届会员，广州腐蚀与防护学会第五届常务理事，广州市社会组织专家。迄今为止，以第一作者/通讯作者发表 SCI 论文 144 篇，影响因子 10.0 以上论文 46 篇，27 篇入选 1% ESI Highly-Cited 论文，1 篇入选 2019 年度全国百篇最具影响力国际学术论文，29 篇封面论文，31 篇引用 > 100 次，单篇最高引用达 760 次，论文被国际权威期刊引用 14177 次，H 值 60。其中 *Angew. Chem. Int. Ed.* (9 篇), *Adv. Mater.* (4 篇), *Adv. Energy Mater.* (1 篇), *Adv. Funct. Mater.* (5 篇), *Energy Environ. Sci.* (2 篇), *Appl. Catal. B Environ.* (3 篇), *Sci. Bull.* (2 篇), *Chem. Comm.* (10 篇) 等。撰写 1 个英文专著章节，申请国家发明专利 11 项（授权 5 项）。入选科睿唯安全球高被引科学家 (2021、2022)、入选全球学者库“全球顶尖前 10 万科学家名单” (2021)，获 2021 年广东省自然科学二等奖 (第一)。



参考文献

- [1] Kang Xiao, Yifan Wang, Peiyuan Wu, Liping Hou, and **Zhao-Qing Liu***. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e202301408.
- [2] Zepan Wang, Jiahui Huang, Ling Wang, Yangyang Liu, Wenhui Liu, Shenlong Zhao* and **Zhao-Qing Liu***. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, e202114696.
- [3] Cheng Chen, Xiao-Tong Wang, Jia-Huan Zhong, Jinlong Liu, Geoffrey I. N. Waterhouse, **Zhao-Qing Liu***. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 22043–22050.
- [4] Xiao-Tong Wang, Ting Ouyang, Ling Wang, Jia-Huan Zhong and **Zhao-Qing Liu***. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 6492–6499.
- [5] Xiao-Tong Wang, Ting Ouyang, Ling Wang, Jia-Huan Zhong, Tianyi Ma*, and **Zhao-Qing Liu***. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 13291–13296.

MOF based Heterojunction synergistically boost

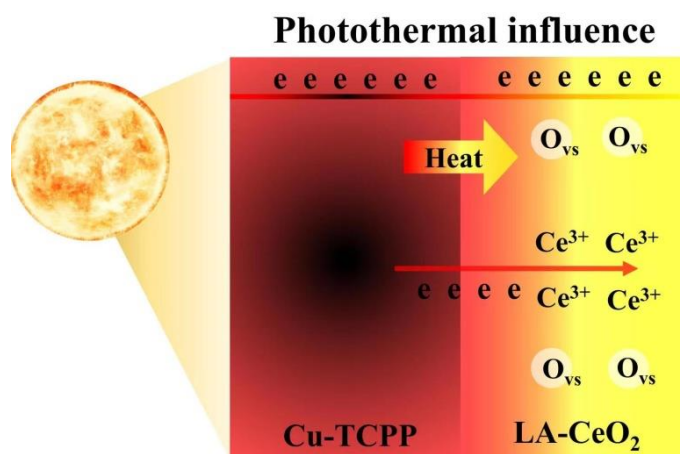
Photothermal/Photocatalytic CO₂ Reduction

张娜, 罗有国, 房永征*

上海应用技术大学, 材料科学与工程学院, 上海市, 201418

*Prof. Yong-Zheng Fang, E-mail: fyz1003@sina.com; Phone: 13564362742

Herein, CeO₂@Cu-TCPP S-Scheme architecture with enriched oxygen vacancies (O_{vs}) is successfully constructed via in-situ wet chemistry route. S-scheme charge transfer path is more deep-seated in facilitating separation and transfer of photogenerated carriers, as well as acquiring strong photoredox ability, verified by DFT calculation and in-situ irradiated XPS. Meanwhile, the abundant O_{vs} proved by XPS and ESR, have enhanced the light harvest capacity, the conductivity, and shortened the transfer route. As a result, the synergistic heterojunction could mostly promote the photocatalytic CO₂ reduction reaction and degradation of pollutants. The typical 0.25CeO₂@Cu-NS exhibited best photocatalytic CO₂RR into CO and CH₄ (yield rate: 229.6 μmol g⁻¹), which is even 45.8 folds and 1.5 folds higher than those of pristine LA-CeO₂ (5.0 μmol g⁻¹) and Cu-TCPP (152.2 μmol g⁻¹), higher than other reported CeO₂-based photocatalysts. This study presents a reinforcement and matrix prospect for domain charge behaviors to accelerate CO₂ activation and organic pollute treatment.



参考文献

- [1] National Ocean and Atmospheric Administration (NOAA), National Centers for Environmental Information, Global Climate Change Indicators. <https://www.ncdc.noaa.gov/monitoring-references/faq/indicators.php#warming-climate> (2020).
- [2] M. Wang, M. Shen, X. Jin, et al. Chem. Eng. J., 2022, 427:130987.
- [3] N. Zhang, Y.G. Luo, et al. ACS Sustainable Chem. Eng. 2023, 11(12):4813

2D COFs 光催化产氢材料的表界面调控

沈荣晨, 郝磊, 李鑫*

华南农业大学生物质工程研究院, 农业部能源植物资源与利用重点实验室, 广东省高校生物质能源重点实验室, 广东广州, 510642

*Email: Xinli@scau.edu.cn; Phone: 13632268922

半导体光催化技术是公认的最具潜力的绿色及可再生的技术之一, 可同时解决环境污染和能源短缺的问题。半导体光催化技术可将可再生的太阳能转化为绿色氢能, 已经引起了人们极大的兴趣。近年来, 2D 共价有机框架 (COFs) 是一类由有机小分子通过共价键连接的晶态多孔聚合物材料, 具有明确且有序结构、容易修饰等特点, 为光催化提供了一种可以调节的材料平台, 因此在光催化产氢领域中展现出了很好的应用前景。但是作为一类聚合物, 2D COFs 具有较大的激子结合能, 激子解离比无机半导体材料更加困难, 从而阻碍了电荷空穴分离的过程, 降低了有机半导体材料的光催化性能^[1]。因此, 在设计 2D COFs 产氢光催化剂时, 除了像无机半导体一样考虑电荷空穴分离及能带结构以外, 还必须系统性调控 COFs 中的激子效应, 从而深入研究其在光催化中的构效关系^[1]。为解决 2D COFs 光催化剂光生载流子高效分离并有效降低激子结合能等关键科学问题, 通常需要对 COFs 半导体进行表界面改性^[2]。本报告主要从表面供体-受体 (重点聚焦在苋酮类受体) 结构调控、COF 半导体内界面调控 (如 D-A 界面键合方式) 以及 COF/半导体异质界面调控 (重点聚焦在 Z/S 型异质结) 等三个角度介绍本课题组最近所取得主要进展^[3-9]。同时, 通过多种手段 (载流子动力学分析、飞秒瞬态吸收光谱表征, 激子结合能分析、理论计算、瞬态表面光电压及瞬态荧光测试等) 系统地研究了体系的激子解离、载流子传输分离机制及光催化产氢机理^[10-12]。这些研究为改进 COFs 有机光催化剂的载流子及激子分离提供可参考的解决方法, 也可为 2DCOFs 在其它光催化体系 (如 CO₂ 还原及 N₂ 还原等) 的推广应用提供参考。

参考文献

- [1] Liang, Z.; Shen, R.; Ng, Y. H., et al. *Chem Catalysis* 2022, **2**(9): 2157.
- [2] Li, X., Yu, J., Jaroniec, M., et al. *Chem. Rev.* 2019, **119**(6): 3962.
- [3] Hao, L.; Shen, R.; Huang, C., et al. *Appl. Catal. B-Environ.* 2023, **330**: 122581.
- [4] Liang, Z.; Shen, R.; Zhang, P., et al. *Chin. J. Catal.* 2022, **43**(10): 2581.
- [5] Hao, L.; Huang, K.; Wang, N., et al. *Dalton Trans.* 2022, **51**(39): 14952.
- [6] Gao, R.; Bai, J.; Shen, R., et al. *J. Mater. Sci. Technol.* 2023, **137**: 223.
- [7] Shen, R.; Liang, G.; Hao, L., et al. *Adv. Mater.* 2023, **35**: 2303649.
- [8] Shen, R.; Li, N.; Qin, C., et al. *Adv. Funct. Mater.* 2023, **33**: 2301463.
- [9] Shen, R.; Li, X.; Qin, C., et al. *Adv. Energy Mater.* 2023, **13**: 2203695.
- [10] Shen, R.; Zhang, L.; Li, N., et al. *ACS Catalysis* 2022, **12**(16): 9994.
- [11] Shen, R.; Hao, L.; Ng, Y. H., et al. *Chin. J. Catal.* 2022, **43**(10): 2453.
- [12] Hao, L.; Shen, R.; Chen, S., et al. *J. Mater. Chem. A* 2022, **10**(45): 24064.

光热测试过程中温场分布对其测量准确性的影响

刘欢*, 王诗义, 龚原正

北京泊菲莱科技有限公司, 北京, 100039

*Email: liuhuan@perfectlight.cn; Phone: 18966891880

光热催化反应是当前多物理场耦合催化研究的重要方向, 试验结果是光催化反应体系——包含催化剂在内的反应介质、光反应器、物理场分布(以光场、温度场为主)等条件的整体性能的反映, 对相关条件的可靠监测十分重要。

光热反应过程温度分布, 特别是材料表面温度情况, 是所有研究者非常关注的, 相对于热催化反应的测量, 两者存有一定的差异。常用的温度测量, 有多种分类, 如接触式测量、非接触式测量、单点测量和温场成像测量等。在光热反应过程中, 现阶段的研究以单点接触式测量为主, 其使用方法及布置形式都会影响测量的准确性, 且不易直接获得表面温度。本文着重论述光热反应过程中温度测量方法及其影响因素。

接触式测量以热电偶、热电阻等传感器测温较为常见, 其应用要避免对原有温场的明显干扰, 影响测量的可靠性, 同时也要注意对电加热及光热作用进行区分。本文研究表明接触式测量方式传感器须遵循“等温度梯度分布”布置的原则, 使传感器所处温场尽量均一, 减小传感器的干扰影响, 如使用不当, 将严重偏离实际预期温度, 约达 50 °C。

光热过程一般会在材料的入射光方向上形成明显的光场及温场梯度分布情况, 接触式测量如前所述要布置得当, 但即使如此, 强光照射条件下, 微米级的表面温度与亚毫米级探头所测温度仍将有明显差异, 本文为此构建了非接触式温度测量方案, 实际测试也反映了这一情况, 两者温度差异达 20 °C 以上。

相对于常规的热催化反应测温方法, 光热过程存有较大差异, 本文明确了光热温度测量中接触式传感器应遵循的规范, 构建了非接触式测温方案, 有效解决了光热反应过程中的单点温度测量, 测量结果准确可靠。

法拉第结光生电荷存储与人工光合作用暗反应制氢

阮秋实*

东南大学, 南京, 210000

*Email: ruanqs@seu.edu.cn; Phone: +86 15189831427

自然光合作用中的暗反应过程可以将光生电荷存储后在黑暗条件下使用, 是一种解耦的太阳能利用策略。报告人利用法拉第结模拟自然光合作用中暗反应过程, 实现了光催化反应在间歇性阳光下的持续高效产氢。法拉第结是一种具有电容特性的异质结, 由南京大学罗文俊教授首次提出。不同于常规的 p-n 结、z 型异质结、II 型异质结, 当光生电荷穿过法拉第结界面时电荷会以氧化还原反应的方式被储存。由于此电化学充电过程几乎不损失能量, 使得存储的电子/空穴具有与最初激发状态近似的氧化还原能力。基于法拉第结概念, 报告人首次发现 TiO_x/CN 法拉第结不仅可以提高光照下甲醇重整产氢的产量, 还能在光照停止后的 30 分钟内进行质子还原释放氢气。在以 6 分钟为周期持续一小时的光暗交替环境下, 其产氢量高出持续光照 30 分钟的 16%。这意味着法拉第结可以将多余的光生电子存储用来提高光催化反应效率, 并为太阳光与光催化反应的解耦提供了有效途径。

参考文献

- [1] Ruan Q, Xi X, Yan B, et al. Chem, 2023. doi.org/10.1016/j.chempr.2023.03.001
- [2] Ruan Q, Miao T, Wang H, et al. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(6): 2795-2802.

光催化材料的结构设计及性能调控

王育华*, 张楠, 吴文丽

兰州大学光转换材料与技术国家地方联合工程实验室, 兰州, 730000

兰州大学材料与能源学院, 兰州, 730000

*Email: wyh@lzu.edu.cn

光催化技术作为解决能源危机和环境污染问题的重要途径, 已经被视为未来科技发展的重要研究方向。但当前的光催化技术仍存在着一些关键科学问题需要解决, 例如光催化材料的光吸收范围不足、光生电子和空穴分离效率低等, 这些问题导致光催化材料难以实际应用。本报告将从拓宽光吸收范围、形貌调控以及异质结构筑等协同增强的策略来增强光催化反应过程中的三个主要步骤方面介绍研究进展。(1) 拓宽光吸收范围: 利用引入窄带隙的半导体或者离子掺杂获得了全光谱响应的光催化材料, 进而提升光催化制氢的能力。(2) 形貌调控: 用表面活性剂和模板法等制备了多孔结构和空心结构等使光催化材料的光生电子和空穴分离效率得到增强, 从而改进了材料的光催化性能。(3) 异质结构筑: 设计和构建了多种能带结构匹配的异质结光催化剂, 结果表明异质结催化材料界面处的电荷运动和分离得到了有效的增强, 从而增强了材料的光催化性能。

参考文献

- [1] F. Zhao, Y.L. Law, N. Zhang, X. Wang, W.L. Wu, Z.T. Luo, Y.H. Wang, *Small*, 19 (2023).
- [2] F. Zhao, N. Zhang, H. Li, X. Zhang, Z. Luo, YH. Wang, *Energy & Environmental Materials*, 5 (2022) 1229-1237.
- [3] N. Zhang, T. Liu, F. Zhao, X. Zhang, YH. Wang, *Sustainable Energy Fuels*, 2021,5, 2325-2334.
- [4] X. Zhang, T. Liu, F. Zhao, N. Zhang, YH. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental* 298 (2021) 120620.
- [5] T. Liu, X. Zhang, F. Zhao, Y. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental* 251 (2019) 220-228.

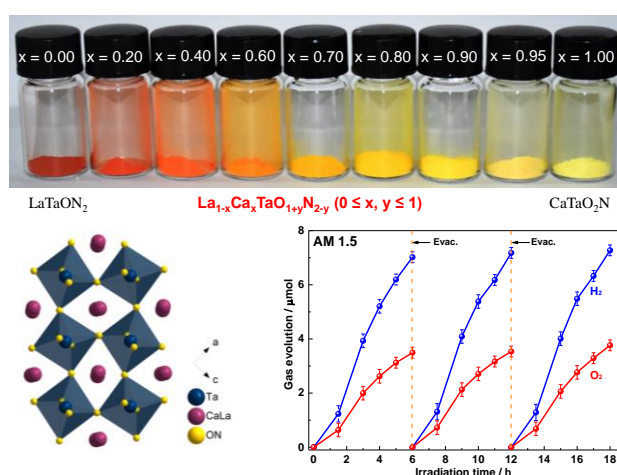
钙钛矿型氮氧化物光催化材料的设计与改性

徐晓翔*

同济大学, 上海市杨浦区四平路 1239 号, 200092

* Email: xxxu@tongji.edu.cn; Phone: 18221769490

钙钛矿型化合物作为一种功能材料已在光催化, 超导, 光电, 介电等领域有广泛应用。这很大程度上归因于钙钛矿结构的多变性, 既可以容忍多种阴阳离子的取代, 也可以允许多样的原子排列。这些性质对光催化反应而言是非常有利的, 因为光催化反应包括多个步骤, 需要对每个步骤进行优化才能获得较高的转化效率, 比如光子的吸收, 光生载流子的形成、分离以及载流子在材料表面的转移等等。我们课题组对一些钙钛矿型氮氧化物做了一些系统的工作, 初步实现了对钙钛矿型氮氧化物的光学吸收、电荷传递和缺陷浓度等性质的有效调控。通过这些性质的调控, 我们极大的提高了这些钙钛矿型氮氧化物光催化水分解效率¹⁻⁵。



图一. LaTaON₂-CaTaO₂N 钙钛矿固溶体粉体外观、晶体结构示意图和光催化全解水性能。

参考文献

- [1] Wang, Y. W.; Kang, Y. Y.; Zhu, H. Z.; Liu, G.; Irvine, J. T. S.; **Xu, X. X.**, *Adv. Sci.* **2021**, 2003343.
- [2] **Xu, X. X.**; Wang, R.; Sun, X. Q.; Lv, M. L.; Ni, S., *ACS Catal.* **2020**, **10**, 9889-9898.
- [3] S. F. Chang, J. X. Yu, R. Wang, Q. Y. Fu and **X. X. Xu**, *ACS Nano*, **2021**, **15**, 18153-18162
- [4] J. X. Yu, S. F. Chang, L. Shi and **X. X. Xu**, *ACS Catal.* **2023**, **13**, 3854-3863
- [5] G. A. Lin, X. Q. Sun and **X. X. Xu**, *Appl. Catal. B-Environ.*, **2023**, **324**, 122258
- [6] L. Yang, J. X. Yu, Q. Y. Fu, L. L. Kong and **X. X. Xu**, *Nano Energy*, **2022**, **95**, 107059

连续光激发催化高能反应

胡可*, 赵子建, 李鹏举

复旦大学化学系, 上海市邯郸路 220 号, 200433

*Email: khu@fudan.edu.cn

可见光光敏剂分子的二重激发态结合了两个光子能量, 可突破单个光子的能量限制, 具有极强的氧化还原能力。然而, 分子的二重激发态极短的激发态寿命使其难以突破扩散限制将高能电子转移至底物, 这极大地限制了利用连续可见光激发产生的超强还原剂的应用。本演讲介绍, 将茈二酰亚胺 (PDI) 光敏剂通过水杨酸基团锚定在介孔纳米晶二氧化锆 (ZrO_2) 表面, 可见光激发下, $^2(\text{PDI}^{\bullet-})^*$ 的高能电子注入 ZrO_2 导带中, 形成的电荷分离态 $\text{ZrO}_2(\text{e}^-)|\text{PDI}^{\bullet-}$ 相比 $\text{PDI}^{\bullet-}$ 的激发态寿命, 提升了近 6 个数量级。由于 ZrO_2 较高的导带位置 (-2.4 V vs SCE), PDI 无法将激发态电子注入 ZrO_2 。然而纳秒瞬态吸收光谱表明, 红光激发的 $\text{PDI}^{\bullet-}$ 能有效地将激发态电子注入 ZrO_2 导带中, 注入效率达到 23%。激发态电子注入后形成微秒级长寿命电荷分离态的同时, 保持约 -2.4 V 的强还原能力。得益于此, 在溶液中加入低浓度的 CO_2 还原催化剂时, $\text{ZrO}_2(\text{e}^-)|\text{PDI}^{\bullet-}$ 仍可有效将电子转移至催化剂。该体系也成功应用于低催化剂浓度条件下的太阳光催化 CO_2 还原, 波长选择性实验证明了红光在第二次光激发中的重要作用, Fig.1。此外, 本体系也成功应用于低底物浓度的光催化卤苯脱卤反应, 证明了该策略的普适性^[1]。在上述工作的基础上, 本演讲进一步介绍了连续可见光激发产生超强氧化剂用于氯原子中间体介导的反应, 从而实现太阳光谱中的低能量光子催化广泛的高需能反应^[2]。

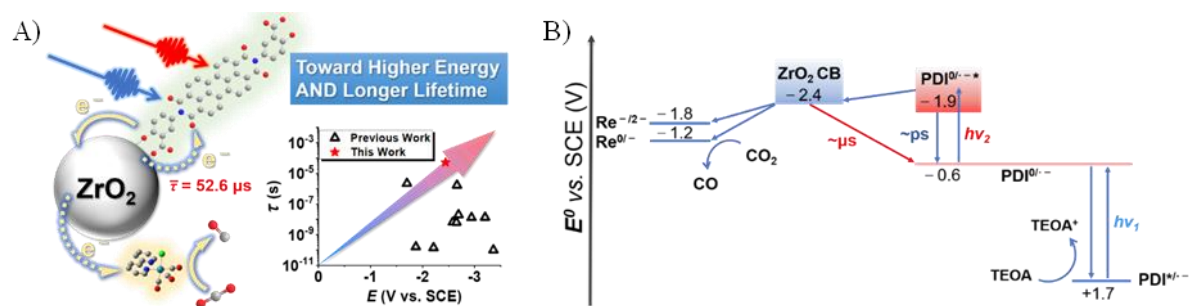


Fig. 1 (A) Visible light generation of a microsecond long-lived potent reducing agent. (B) Energetic diagram for excited-state electron transfer mechanism and CO_2 reduction.

参考文献

- [1] Z. Zhao, F. Niu, P. Li, H. Wang, Z. Zhang, G. J. Meyer, K. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* 2022, **144** (16): 7043-7047
- [2] P. Li, A. M. Deetz, J. Hu, G. J. Meyer, K. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* 2022, **144** (38): 17604-17610

光催化 CO₂ 还原原子级活性位点设计与性能研究

欧鸿辉

光催化 CO₂ 还原是促进自然界的碳循环的有效手段，既可以生产可再生能源，还可以缓解温室效应和能源短缺问题。光催化 CO₂ 还原过程包括氧化还原反应：CO₂ 的还原和水的氧化。半导体材料表面是二氧化碳和水吸附、反应和产物脱附的活性位点，不同反应位点会对 CO₂ 还原的过程有重要影响。欧鸿辉博士的研究主要致力于开发高效的、稳定的，具有金属单原子，双单原子，单原子/颗粒反应活性位点的光催化剂，为结构化光催化剂的开发与 CO₂ 还原反应机理提供理论基础和实践指导。

光催化甲烷直接氧化制高值化学品

宋辉*, 叶金花

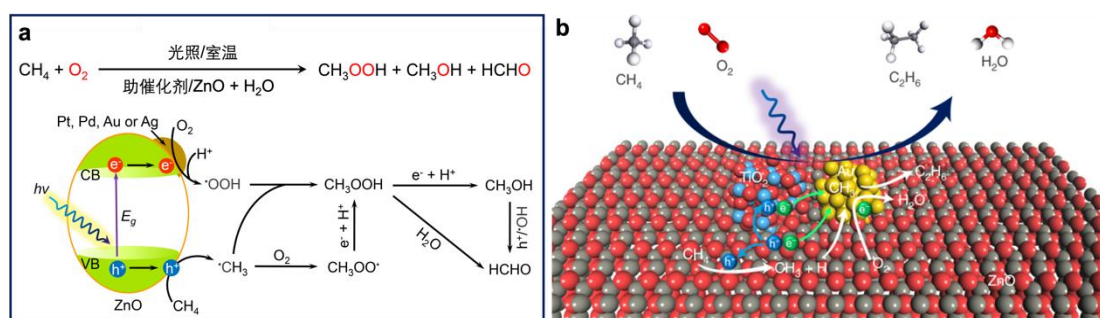
天津大学, 材料科学与工程学院, 天津大学-日本国立物质材料研究所 (NIMS) 联合研究中心, 天津, 300350

*Email: hui.song@tju.edu.cn; Phone: 18812511893

甲烷是天然气、页岩气、可燃冰等的主要成分, 具有储量丰富、价格低廉和相对清洁等优势。除了用作燃料, 甲烷还可以替代煤或石油作为合成大宗化学品的化工原料。目前工业化的甲烷-合成气-甲醇合成 (或者费托合成) 间接工艺路线面临高能耗、高成本、低碳氢利用率等问题。因此, 开发温和条件下甲烷转化技术势在必行。光催化甲烷直接氧化为高附加值化合物可以在低温甚至室温下进行, 近些年得到了广泛的关注。但甲烷分子具有四面体对称性, 其碳氢键特别稳定, 而高值化合物又比甲烷更容易氧化, 因而甲烷的选择性催化活化和定向转化是光催化甲烷转化所面临的最关键科学问题。

针对这一关键科学问题, 我们开发了负载纳米金属助催化剂的 ZnO 和 TiO₂ 光催化剂, 并采用水相介质和对甲烷加压的反应条件, 首次用氧气以高反应量子效率以及高选择性 (>90%) 将甲烷直接氧化为甲醇等含氧化合物[1-3]。CH₄ 和 O₂ 分别被光激发产生的空穴和电子氧化还原为[•]CH₃ 和[•]OOH, 这两者结合并经过一系列反应最终生成甲醇和甲醛, 避免了过度氧化的发生 (图 a)。

此外, 我们设计了负载 Au 纳米颗粒的 ZnO/TiO₂ 复合光催化剂, 其在气固相流动反应器中利用氧气将甲烷高效、高选择性 (>90%) 地光氧化偶联生成乙烷[4]。通过构建 ZnO/TiO₂ 异质结构并调控其组分和表界面, 促进了光生电子和空穴的分离。同时开发 Au 助催化剂来增强 O₂ 活化和促进甲烷解离生成的甲基物种的脱附, 即在气相中形成[•]CH₃ 自由基, 并进一步通过 C-C 键偶合生成 C₂H₆, 避免了 CH₄ 的过度氧化成 CO₂ (图 b)。



参考文献

- [1] H. Song, J. Ye, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2019, **141**(51): 20507-20515
- [2] H. Song, J. Ye, et al., *ACS catal.* 2020, **10**(23): 14318-14326
- [3] H. Song, J. Ye, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, **62**(4): e202215057
- [4] S. Song, H. Song, J. Ye, et al., *Nat. Catal.* 2019, **4**, 1032-1042.

单原子 Pt 增强超声-光催化降解对硝基苯酚

颜雯, 孙竞翔, 胡涛, 田双红, 冯锦茜*, 熊亚*

中山大学环境科学与工程学院, 广州, 510006

*Email: cesxya@mail.sysu.edu.cn; Phone: 020-84115556

对硝基苯酚 (PNP) 作为一种重要的化工产品和中间体, 其广泛应用于制造燃料、农药、工业溶剂和其他产品^[1]。PNP 在环境中不仅非常稳定, 传统的处理工艺难以有效降解, 且毒性较大。因此, 迫切需要开发一种高效、经济、绿色的技术来处理高浓度 PNP 的污水。

自张涛^[2]课题组于 2011 年报道了负载原子分散的 Pt (Pt_1) 的 FeO_x 对 CO 氧化具有超高催化活性以来, 由于单原子催化剂具有可最大限度地利用金属原子、活性位点均匀等特点引起了广泛的关注。最近, 我们发现将负载在 SiO_2 上单原子 Pt (Pt_1/SiO_2) 能有效促进超声-光催化降解 PNP。如图 1(a)所示, 在 $\text{Ar}(80\%)/\text{O}_2(20\%)$ 气氛下, 超声波和 25W UV 光的同步辐射下 PNP 降解效率可达 97.4%, 其超声-光催化的降解速率常数为 0.05638 (在 $\text{Ar}(80\%)/\text{O}_2(20\%)$ 气氛下), 分别是负载纳米 Pt_n (Pt_n/SiO_2) 和单纯 SiO_2 的 9.64, 110.55 倍。进一步研究发现该高降解效率与 Pt_1 选择性活化氧分子和水分子裂解、高效产 H_2O_2 ($3027.1 \mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$) 有关, 如图 1b 所示, 这是目前报道的超声产 H_2O_2 的最高浓度。在 UV 光的作用下 H_2O_2 分解为高氧化性的 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 通过氧化开环等途径高效降解 PNP。该研究结果再一次表明单原子催化剂的多样性的高催化活性。

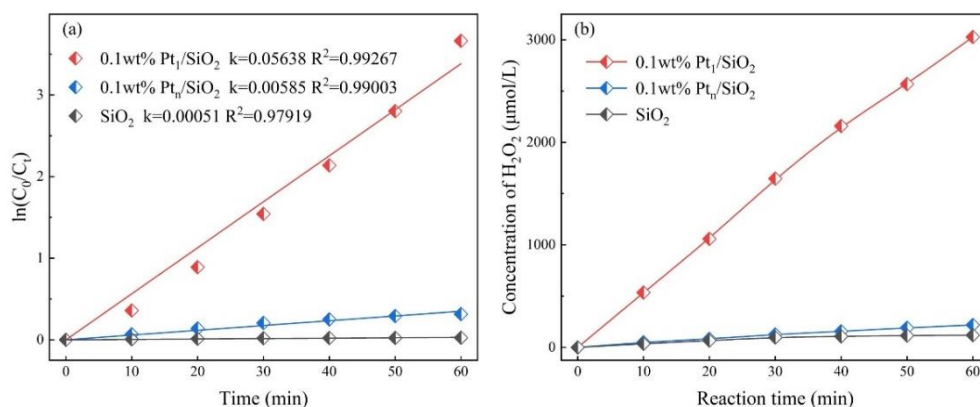


图 1 (a) 超声-光催化降解对硝基苯酚 (PNP) 动力学曲线, (b) 超声生成 H_2O_2 曲线

参考文献

- [1] M. J. Vaidya, S. M. Kulkarni, R.V. Chaudhari, Synthesis of p-aminophenol by catalytic hydrogenation of p-nitrophenol. *Organic Process Research & Development* 2003, **7** (2): 202-208.
- [2] B.T. Qiao, A.Q. Wang, X.F. Yang, L.F. Allard, Z. Jiang, Y.T. Cui, J.Y. Liu, J. Li, T. Zhang, Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt_1/FeO_x . *Nat. Chem.* 2011, **3** (8): 634-641.

在 Nb₂O₅ 表面光热协同分解 CO₂

岳宣宇, 戴文新^{1,2,*}, 付贤智^{1,2}

¹能源与环境光催化国家重点实验室, 福州大学, 福建福州, 350002

²清远创新实验室, 福建泉州, 362801

*Email: daiwenxin@fzu.edu.cn

光热催化被认为是一种很有前途的高效CO₂分解方法。本文以Nb₂O₅为模型, 研究了CO₂分解过程中光与热的相互作用。光照下, 由室温升高到250 °C, CO₂分解为CO的速率从极少量增加到68 μmol/g/h, 而移除光照则完全没有活性, 即使在250 °C。光热协同作用促进光生载流子有效注入CO₂中生成CO₂•⁻物种, 进一步与表面氧空位相互作用生成CO并填补氧空位。值得注意的是, CO₂以m-CO₃²⁻的吸附形式可以作为电子供体与光热协同效应共同促进了氧空位的循环再生。最后, 我们充分利用光热效应和光电效应设计了一种Nb₂O₅/C纳米纤维, 实现长期稳定的CO₂分解, 验证了该方法的可行性。

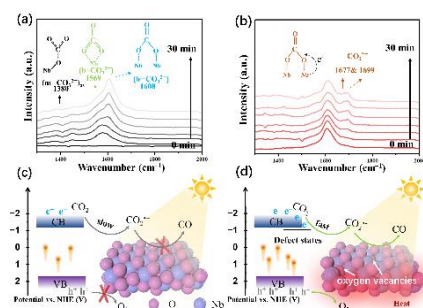


Fig. 1 In situ DRIFTS of Nb₂O₅ under (a) dark and (b) light conditions for CO₂ decomposition at 250 °C. (c-d)

Schematic diagram of photothermal synergistic catalysis for CO₂ decomposition.

关键词: 光热催化; CO₂分解; Nb₂O₅

参考文献

[1] Yue, X.; Wang, K.; Yang, Z.; Dai, W.; Fu, X.; *Chem. Eng. J.* **2023**, **458**: 141491.

光电催化表界面原位动态变化机制研究

毕迎普*

中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州, 730000

*Email: yingpubi@licp.cas.cn; Phone: 0931-4968651

太阳能光电催化分解水制氢是有效解决全球能源与环境问题的理想途径之一, 一旦突破将对世界能源格局产生巨大影响。然而, 目前光电催化转化效率仍然普遍较低, 其发展瓶颈在于光电催化分解水反应过程非常复杂, 激发态下光生电荷的多尺度分离迁移与表面催化反应机制认识有限, 缺乏原子及电子微观层面的原位动态表征技术用于研究光生电荷激发、分离、界面转移及表面催化反应机制。我们研究工作主要围绕制约太阳能光电催化效率的核心科学问题—光生电荷, 设计开发原位光照-X 射线光电子能谱 (ISI-XPS/UPS)、原位光催化-X 射线衍射 (ISP-XRD) 等多种原位动态表征技术, 对光电催化反应过程中的光催化剂光生电荷分离迁移、化学价键、活性中心、表面结构等微观动态变化过程进行直接观测研究, 同时研究水分子吸附、助催化剂等对光生电荷分离迁移的影响作用机制, 从光电催化本质上认识制约光催化效率的关键科学问题, 为设计构建高效太阳能光电催化分解水反应体系提供新思路与新策略^[1-5]。

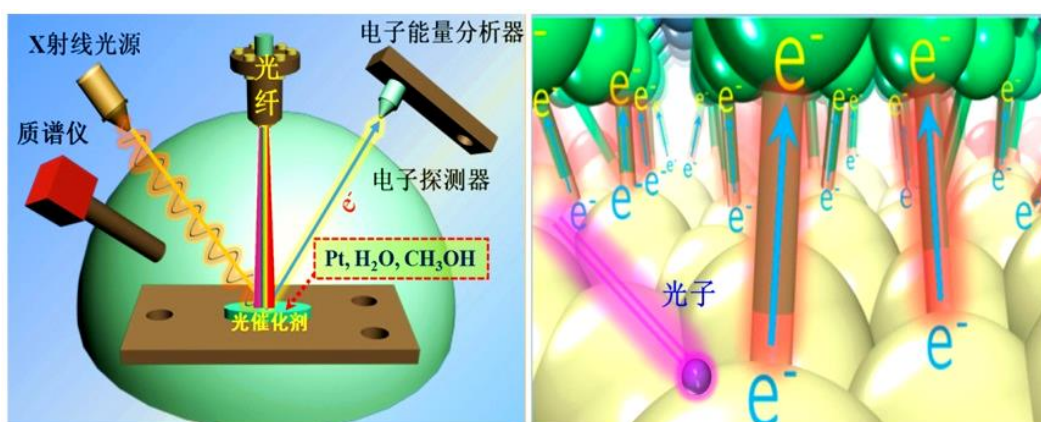


Fig. 1 The diagram and mechanism of ISI-XPS technique.

参考文献

- [1] B. Zhao, X. Huang, Y. Bi. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, 61, e202204271.
- [2] Z. Zhang, X. Huang, B. Zhang, Y. Bi, *Energy Environ. Sci.*, 2022, 15, 2867.
- [3] G. Dong, X. Huang, Y. Bi*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61, e202204271. Article
- [4] B. Zhang, S. Yu, Y. Dai, X. Huang, L. Chou, G. Lu, G. Dong, Y. Bi, *Nat. Commun.*, 2021, 12, 6969.
- [5] B. Zhang, X. Huang, Y. Zhang, G. Lu, L. Chou, Y. Bi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 18990.

Atomically Dispersed Metals on Carbon Nitrides for Self-cleaning and Solar Water Disinfection

Zhenyuan Teng^{1,*}, Chenliang Su, Liu Bin

City University of Hong Kong, Tat Chee Avenue, Kowloon, HK SAR

*Email: zy.teng@foxmail.com

The Global Water Crisis has been drastically aggravated by the COVID-19. It is estimated that 40 percent shortfall will occur in freshwater resources by 2030 coupled with a rising world population. To acquire safe drinkable water, photocatalytic production of radiative oxygen species is one of the most promising strategies. It only uses sunlight, O₂ and H₂O as resources and the cost of the photocatalytic sheet is relatively cheap even noble metal is used. Based on the reaction pathways boosted by photogenerated electrons and holes, i. e., oxygen reduction reactions and water oxidation reaction, we developed a series of single-atom photocatalyst for H₂O₂ production and OH radical production by isolating metals on carbon nitrides. Both of the charge dynamics and surface kinetics of the polymeric photocatalysts were carefully tuned to achieve the highest photocatalytic activity. The apparent quantum yield of single-antimony based photocatalyst reached to about 18% at 420 nm for photocatalytic H₂O₂ production, combining with a record high solar to chemical conversion efficiency of about 0.6 %. This is comparable with the solar to chemical conversion efficiency of most efficient photocatalyst for overall water splitting reported by Prof. Domen. The concentration of H₂O₂ within 6 hours is affordable for efficient photo Fenton reaction to obtain large amount OH radicals for solar water disinfection and pollutant degradation.

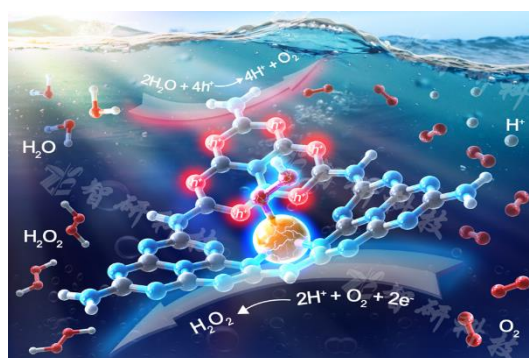


Figure 1. Sb-SAPC for photocatalytic H₂O₂ production.

参考文献

- [1] Z. Teng, Q. Zhang, H. Yang, et al. 2021 *Nat. Catal.* **4**, 374-384.
- [2] J. Ding, Z. Teng, Xiaozhi Su, et al. 2023 *Chem* **9**, 1-19.
- [3] C. Wu, Z. Teng, Q. Han, et al. 2022 *Adv. Mater.* **34**, 2110266.

BiVO₄-Cu₂O 串联光电池催化分解水性能研究

蒋海英*, 张纹, 唐军旺

西北大学, 陕西西安, 710127

*Email: jianghy@nwu.edu.cn; Phone: 13689203026

人类社会对化石能源的依赖所带来的诸如资源短缺、环境污染、地方冲突等一系列问题, 严重制约着当今社会的稳定与发展。将太阳能转化为氢能储存并使用被认为是缓解能源危机的有效途径之一。通过光电化学(PEC)分解水技术, 利用半导体材料将吸收的太阳光用于产生具有强氧化性的空穴和强还原性的电子, 并将分离的电子和空穴用于驱动分解水反应释放氢气和氧气, 已成为将太阳能转化为氢能的有效途径。然而, 目前低的光电转换效率和差的光电极稳定性严重制约着 PEC 分解水制氢技术的实际应用。因此, 制备高性能、稳定良好的复合半导体光电极, 用于构筑零偏压串联光电解池提高 PEC 分解水效率, 是推动 PEC 分解水技术应用于实际的关键。

本论文针对目前半导体光电极光电转换效率低和长时间工作稳定性差等问题, 选取具有较高理论太阳能-氢能转换效率的 BiVO₄ 和 Cu₂O 作为研究对象, 结合表面助催化剂修饰、半导体异质结构筑、形貌调控、金属有机聚合物包覆等方法, 设计并构筑具有较高稳定性的 FeOOH(P-II)/BiVO₄ 光阳极^[1], OEC/BiVO₄/WO₃ 纳米碗光阳极^[2]和 Ph-C≡C-Cu/Cu₂O 光阴极^[3], 有效提升了半导体材料中电荷的分离效率。相关研究为开发具有高效光电催化活性和较高稳定性的 BiVO₄、Cu₂O 基半导体复合材料, 用于光电催化分解水制氢具有借鉴意义。

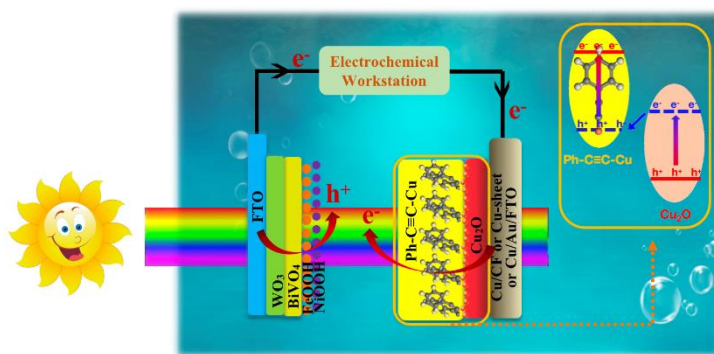


图 1 WO₃/BiVO₄/OEC-Cu₂O/Ph-C≡C-Cu 串联光电池

参考文献

- [1] W. Zhang, J. Ma, L. Xiong, H.-Y. Jiang, J. Tang, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, 3, 5927-5936.
- [2] W. Zhang, M. Tian, H. Jiao, H.-Y. Jiang, J. Tang, *Chin. J. Catal.* **2022**, 43, 2321-2331.
- [3] W. Zhang, Y. Bai, M. Tian, Y.-G. Liu, J. Hou, C. Li, H.-Y. Jiang, J. Tang, *Adv. Mater. Interfaces*, **2023**, 10, 2201380.

氮化碳固体界面化学调制及光催化小分子转化

刘景海*

内蒙古民族大学, 通辽, 028000

*Email: jhliu2008@sinano.cn

氮化碳是一种具有优异光电性能的二维材料, 研究其界面的调制对于促进光催化水解产氢和有机小分子转化具有重要的研究意义。通过调控氮化碳的结构和组分, 可以实现对其光学和催化性能的精准调控。1、采用光化学还原方法引入铂簇, 成功制备了具有改变氮化碳局域电场的 Pt/g-C₃N₄ 材料。通过光热激活光催化 (STAP) 策略, 实现了高效的产氢和三乙醇胺 (TEOA) 聚合^[1]。2、通过构筑单/双金属活性位点氮化碳材料 (Pt/g-C₃N₄, M/PW₁₂O₄₀/g-C₃N₄, Fe- $\{W_{10}\}$ -CNNS), 并成功用于光催化氧化醇、烷烃和 Minisci 烷基化反应中, 这些材料在光催化反应中展现出良好的催化活性和选择性^[2-3]。3、利用有机半导体材料对氮化碳进行修饰, 成功制备了 PTCDA/g-C₃N₄ 材料。该材料在可见光下 Minisci 烷基化反应中, 展现出优异的催化活。该研究为可见光催化领域提供了一种新的策略, 并为有机合成过程中的烷基化反应提供了高效的催化材料。

氮化碳作为优异的光电材料在光催化领域将继续发挥重要作用。进一步调控氮化碳的结构和组分, 将实现更精准的光学和催化性能调控。同时, 探索更多新型的氮化碳材料修饰方法, 如有机半导体材料修饰, 将为可见光催化领域提供更多新策略。将进一步推动光催化水解产氢和有机小分子转化的应用, 为可持续能源和有机合成领域提供高效催化材料。

参考文献

- [1] Jinghui Wang[†], Ziping Wang[†], Xia Wang, Peihe Li*, Danhui Sun, Limei Duan, Jie Bai, Sarina Sarina, Huaiyong Zhu, and Jinghai Liu*. Solar thermal-activated photocatalysis for hydrogen production and aqueous triethanolamine polymerization. *J. Mater. Chem. A*, 2022, 10, 19984.
- [2] Yingying Wang[†], Peihe Li^{†*}, Jinghui Wang, Zhifei Liu, Yin Wang, Ye Lu, Ying Liu, Limei Duan*, Wanfei Li, Sarina Sarina, Huaiyong Zhu*, and Jinghai Liu*. Visible-light Photocatalytic Selective Oxidation of C(sp³)-H Bonds by Anion-Cation Dual-metal-site Nanoscale Localized Carbon Nitride. *Catal. Sci. Technol.*, 2021, 11, 4429.
- [3] Danhui Sun[†], Peihe Li^{†*}, Xia Wang, Yingying Wang, Jinghui Wang, Yin Wang, Ye Lu, Limei Duan*, Sarina Sarina, Huaiyong Zhu, and Jinghai Liu*, Heterogeneous Photocatalytic Anaerobic Oxidation of Alcohols to Ketones by Direct Hole Oxidation. *Chem. Commun.*, 2020, 56, 11847.

Ni-Ga-Zn 催化剂常压催化二氧化碳加氢制甲醇研究

韩林伽, 罗艳红*, 孟庆波*

中国科学院物理研究所清洁能源实验室, 北京

*Email: yhluo@iphy.ac.cn; qbmeng@iphy.ac.cn

化石燃料具有不可再生性, 且其过量燃烧造成温室气体——特别是二氧化碳——超额排放, 对生态系统形成巨大威胁。因此, 以环境友好的方式对二氧化碳进行回收利用, 一方面减轻温室效应对环境造成的压力, 另一方面提供了一种能源利用的新思路。甲醇是重要的化学原料, 常用于烯烃、生物柴油、燃料添加剂等的制造。目前, 利用二氧化碳氢化制备甲醇的催化还原反应多采用铜基催化剂, 相应反应需要在高压、和较高温度下进行, 耗能高, 不利于环境保护。基于以上背景, 我们探索利用共沉淀方法^[1], 制备了 Ni-Ga-Zn 催化剂实现了在常压、较低温下, 二氧化碳向甲醇的转化。Ni-Ga-Zn 催化剂与以多孔硅胶为基底的 Ni-Ga 合金型催化剂^[2, 3]对甲醇的产出性能相当; 通过进一步调整溶液组分并优化相应热处理条件, Ni-Ga-Zn 催化剂可在提升甲醇产出的同时将选择性由 10%提升至 70%。

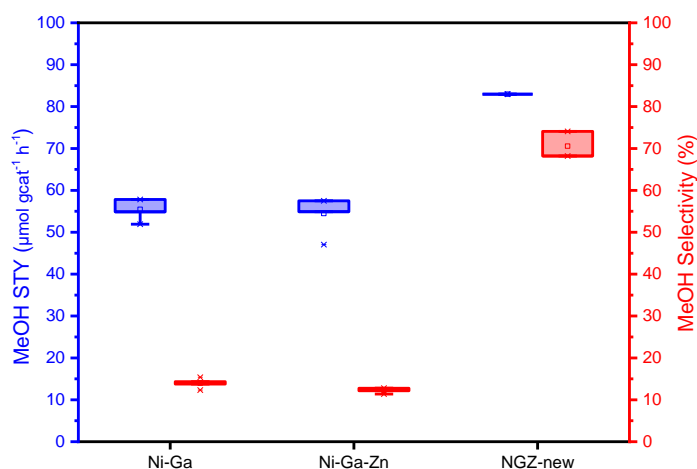


图 1 不同 Ni-Ga 催化剂活性比较

参考文献

- [1] Li, M.M.J., et al., CO₂ Hydrogenation to Methanol over Catalysts Derived from Single Cationic Layer CuZnGa LDH Precursors. *ACS Catalysis*, 2018. 8(5): p. 4390-4401.
- [2] Studt, F., et al., Discovery of a Ni-Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol. *Nat Chem*, 2014. 6(4): p. 320-4.
- [3] Sharafutdinov, I., et al., Intermetallic compounds of Ni and Ga as catalysts for the synthesis of methanol. *Journal of Catalysis*, 2014. 320: p. 77-88.

钯负载高结晶氮化碳的制备及在光热催化双戊烯脱氢中的应用

郑云^{1,*}, 王诣凯¹, 陈亦琳¹, 饶小平²

¹ 华侨大学材料科学与工程学院, 福建厦门, 361021

² 华侨大学先进碳转化技术研究院, 福建厦门, 361021

*Email: zheng-yun@hqu.edu.cn; Phone: 15005970253

将可再生的生物质原料催化转化为增值化学品正受到广泛关注。双戊烯作为一种可再生的环状单萜烯, 具有来源广泛、价格低廉的优点。通过双戊烯脱氢芳构化产生对伞花烃, 是化工上实现对伞花烃清洁生产的最理想途径之一。对伞花烃是精细化工合成中的一种重要中间体, 在农药、医药、合成材料上均具有广阔的应用前景。近年来, 氮化碳聚合物由于具有良好的物理化学性能, 在光催化领域引起了广泛的关注^[1-3]。本文采用熔盐法和化学还原法制备了钯负载高结晶氮化碳 (Pd/K-PHI) 催化剂, 并应用于光热催化双戊烯脱氢制备对伞花烃 (图 1)。研究表明, Pd/K-PHI 催化剂具有良好的光热催化性能, 双戊烯转化率达 100%, 对伞花烃选择性达 93%。经多次回收利用后, 其转化率和选择性未有明显下降, 说明 Pd/K-PHI 催化剂具有良好的稳定性。Pd/K-PHI 催化剂具有有序的晶体结构、纳米片形貌、孔道结构和富氮微杂环结构, 使得高结晶氮化碳与钯纳米颗粒之间的结合力更强, 钯纳米颗粒的尺寸小、分散均匀、稳定性好, 提高了光热催化双戊烯脱氢制对伞花烃的性能。本论文对新型催化剂的设计和生物质的高值化利用具有重要的意义。

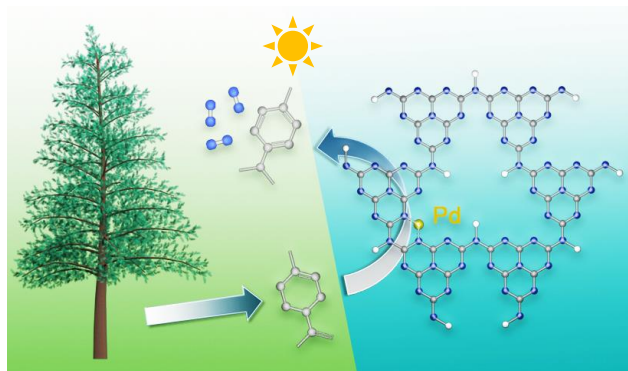


图 1 钯负载高结晶氮化碳的制备及在光热催化双戊烯脱氢中的应用

参考文献

- [1] Y. Zheng, Y. Chen, B. Gao, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30(30)**: 2002021.
- [2] Y. Zheng, Z. Yu, H. Ou, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28(10)**: 1705407.
- [3] Y. Zheng, Y. Zhang, Y. Li, et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 2022, **622**: 675-689.

电催化反应中的表界面环境及其调控

王雪思*

东南大学, 江苏省南京市江宁区东南大学路 2 号, 211189

*Email: wangxuesi@hotmail.com

电催化材料在催化, 绿氢, 固碳等多个国家重点发展领域均有重要应用。增强电催化材料的稳定性, 大幅提升其在电化学能源转化反应过程中的催化表现, 对于新能源产业的发展壮大具有重大意义。在包括电化学产氢, 电化学二氧化碳还原等多种能源转化过程中, 电催化材料表界面环境是决定能源转化效率的决定性因素之一。电催化材料的表界面环境主要指电化学反应过程中材料表界面纳米级厚度的双电层及其附近区域环境。在该区域中, 电解液的组分与外界电解液组分大相径庭。区域中的反应物中间体构型、离子运动、水分子网格取向等因素, 对于新能源反应的选择性与效率均有重大影响。如非酸性条件下电催化产氢反应中, 双电层区域水分子的不同取向会使得产氢活性产生 2-3 个数量级的差距。监控、调控新能源材料反应过程中的表界面环境为绿电化工与新能源催化带来巨大挑战。

在此, 我们以典型的商业催化剂碱性电催化产氢与电催化丙酮制丙烷为例, 展示了电催化剂表界面环境与外界电解液环境巨大的差异, 及这种巨大差异对电催化反应过程带来的重大影响。通过调控电催化剂表界面环境, 我们也能对反应路径及最终结果的选择性进行控制。这些工作对于理解, 控制电催化反应有着重要意义。

参考文献

- [1] Wang, X.; Xu, C.; Jaroniec, M.; Zheng, Y.*; Qiao, S. Z.*, *Nat. Commun.*, 2019, **10** (1), 4876.
- [2] Wang, X.; Jiao, Y.; Li, L.; Zheng, Y.*; Qiao, S. Z.*, *Angew. Chem.* 2021, **61**(5), e202114253.
- [3] Wang, X.; Zheng, Y.; Sheng, W.; Xu, Z. J.; Qiao, S. Z.*, *Mater. Today*, 2020, **36**, 125.

硝氮类污染物光电催化及高值利用

白红叶, 赵怀全, 黄亦菲, 庞绪良, 范伟强*

江苏大学, 镇江, 212013

*Email: fwq4993329@ujs.edu.cn; Phone: 15189127165

目前, 硝氮类污染物催化及高值利用研究仍面临重大挑战, 其问题的关键为硝氮类污染物强稳定性、基体复杂、去除效率低。基于多相界面的硝氮类污染物传递规律与绿色化学设计耦合, 申请人从三方面进行了创新性研究工作: 针对硝氮类污染物特征, 提出了光电催化体系结构调控和性能强化策略; 阐明了硝氮类污染物(硝酸盐、硝基苯酚等)处理及高值利用机制(图 1), 归纳了耦合强化规律; 开发了超声场强化的放大工艺, 提升了污水处理能力, 推动了企业“降耗提效”。研究方向从基础研究到实际应用, 构建了硝氮类污染物处理和高值利用的理论与应用体系。

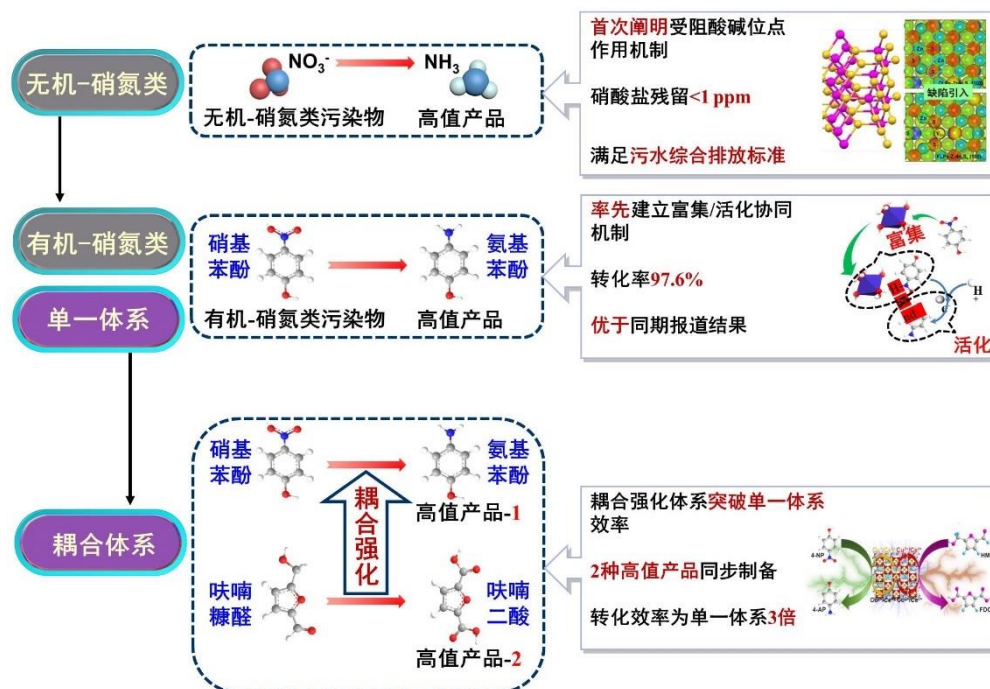


图 1 硝氮类污染物高值利用及性能强化的研究总结

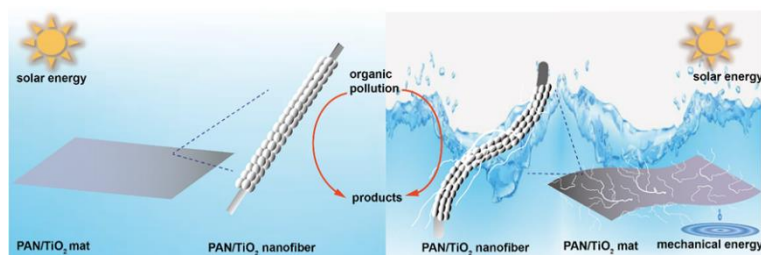
参考文献

- [1] Weiqiang Fan* et al, *J. Catal.* 2023, **417**: 22–34.
- [2] Weiqiang Fan* et al, *ACS Catal.* 2022, **12**: 1545–1557.
- [3] Weiqiang Fan* et al, *Chem. Commun.* 2022, **58**: 4897–4900.
- [4] *Chem. Commun.* 2021, **57**: 8031–8034.
- [5] *Inorg. Chem.* 2022, **61**: 19806–19816.

柔性半导体复合纳米纤维薄膜的电纺构筑及其压电光催化性能的研究

丁灯, 刘鑫, 陈季文, 轩瑞娜, 黎小芳, 闫俊涛
武汉轻工大学 化学与环境工程学院, 武汉, 430024
*Email: dingdeng211@foxmail.com; Phone: 15927216471

工业产生的废水和废气给人类社会带来了严重的环境问题, 太阳能光催化技术对于解决水污染和大气污染具有其独特的潜力。光催化反应机制大致分为三个步骤: 1) 光生电子与空穴分离; 2) 电子与空穴迁移与复合; 3) 与吸附在表面的物质发生氧化-还原反应^[1]。在反应过程中, 由于光生载流子形成和复合的时间均为飞秒级, 而载流子的迁移速率为皮秒级, 因而大部分的光生载流子在迁移到催化剂表面参与反应之前自行复合, 导致载流子有效利用效率不高, 严重影响光催化性能^[2]。因此, 延缓与阻止载流子的复合是光催化研究的重难点之一。目前策略大致分为两大类, 一类是基于材料合成, 例如: 异质结、贵金属助催化剂、双助催化剂、掺杂、晶面工程、形貌调控、掺杂等; 另一方面是基于多种技术协同, 例如: 光-热催化, 光-电催化等^[3]。近几年, 压电效应因能在引入机械能的作用下产生电场而备受关注, 研究表明产生的压电电场在引入光催化过程中能有效的调控光生载流子的分离与迁移, 达到调控光催化活性的目的^[4]。本工作采用将具有压电效应的高分材料与光催化剂相结合的策略, 通过静电纺丝技术制备出具有压电性质的柔性复合纳米纤维光催化剂薄膜, 研究了复合薄膜的压电-光催化性能, 探究物质含量、微观结构、反应溶液 pH、压电性质与催化性能之间的构-效关系; 通过研究压电-光催化自由基、压电-光电流, 初步证实机械能与太阳能可以共同用于催化反应, 揭示了压电效应与光催化的协同作用能有效提高光生载流子的分离效率以及提升相应的催化活性^[5]。



参考文献

- [1] H Tong, S Ouyang, Y Bi, et al., *Advanced materials*, 2012, 24(2),229.
- [2] A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón, *Chem. Rev.* 2012, 112(3), 1555.
- [3] K. Wenderich, G. Mul, et al, *Chemical reviews*. 2016, 116(23), 14587.
- [4] C. Hu, N. Tian, H. Huang, *Adv. Mater.* 2021, 33, 2101751.
- [5] D. Ding, Y. Yin, N. Myung. *Sci Total Environ.* 2022, (824), 153790.

Pd/M_aZrO_x(M_a=Sr, SrMn)固溶体催化剂光-热协同催化 CO₂ 逆水煤气反应的研究

倪文康, 王可, 张晓燕, 戴文新*

福州大学化学学院, 福州, 中国, 350116

*Email: daiwenxin@fzu.edu.cn; Phone: 0591-22865893

随着工业化的发展, CO₂ 的排放不断增加, 这造成了全球变暖、海水酸化等一系列环境问题。因此, 将 CO₂ 高效地转化为具有更高附加值的燃料备受人们关注^[1]。目前, CO₂ 的还原主要以高温热催化为主, 但由于对温度和压力要求较高, 这使得催化剂在高温下会发生烧结以及金属纳米粒子聚集的现象, 从而让催化剂的催化活性和稳定性下降。而光催化由于其独特的催化机理, 使得光催化与热催化相互耦合后不但可以降低反应的温度, 还可以有效的提高 CO₂ 还原反应的活性和选择性。因此光-热催化 CO₂ 还原也成为当前研究的重点之一。其中将 CO₂ 通过逆水煤气反应转化为 CO 是具有较高的实际应用价值的途径之一。

本工作采用水热法将 Sr、Mn 元素先后引入 ZrO₂ 中构成 M_aZrO_x 固溶体样品, 而后利用光沉积法在载体表面负载 Pd 纳米粒子 (NPs) 制得 Pd/M_aZrO_x 催化剂。实验表明, 催化剂表面的氧空位 (Ovs) 和 Mn²⁺ 位点促进了 CO₂ 吸附和活化, 负载的 Pd NPs 促进了 H₂ 的解离。在紫外-可见光的照射下会促进 Mn³⁺ 与 Mn²⁺ 之间的转化以及 Ovs 的形成, 这二者所组成的“循环-双位点”为 CO₂ 的吸附活化提供了更多的位点, 并且富集了光生电子的 Pd NPs 也会加速对 H₂ 的解离, 从而提高了催化剂的整体性能。通过光热体系下的稳定性测试发现, Pd/SrMn₅ZrO_x 催化剂具有良好的催化活性和稳定性, 并且在 250 °C 时的 CO 的选择性接近 100%^[2, 3]。

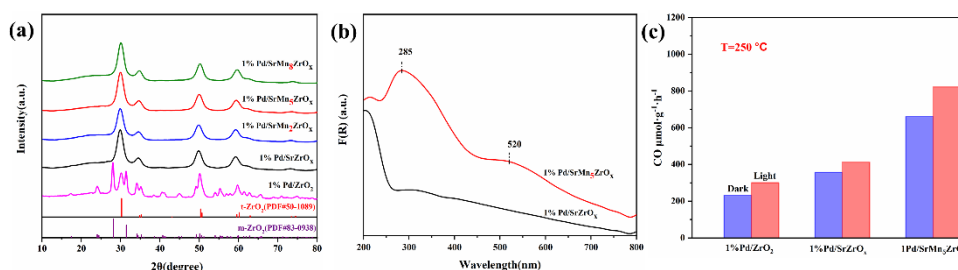


图 1 (a) 不同催化剂样品的 X 射线衍射图; (b) 1%Pd/SrZrO_x 和 1%Pd/SrMn₅ZrO_x 的紫外-可见漫反射光谱; (c) 催化剂 1%Pd/ZrO₂, 1%Pd/SrZrO_x 和 1%Pd/SrMn₅ZrO_x 在 250°C 下的光-热催化性能测试。

参考文献

- [1] Fu, J.; Jiang, K.; Qiu, X.; Yu, J.; Liu, M, Materials Today, 2020, 32: 222-243.
- [2] Wang, J.; Tang, C.; Li, G.; Han, Z.; Li, Z.; Liu, H.; Cheng, F.; Li, C, Acs Catal 2019, 10253-10259.
- [3] Qi, Y.; Song, L.; Ouyang, S.; Liang, X.; Ning, S.; Zhang, Q.; Ye, J, Adv Mater 2019, 32 (6), 1903915.

基于氧空位增强氢溢流效应提升 OV_s-rich Ru/W₁₈O₄₉ 光催化氨合成性能研究

张璐璐, 刘建新*, 席庆, 谢芳霞, 李瑞, 王雅文, 樊彩梅

太原理工大学化学工程与技术学院, 山西 太原, 030024

*Email: liujx0519@163.com; Phone: 18334703683 15110392660

氨是现代生活中合成肥料和纤维必不可少的化学物质, 也是一种新兴的高效储能材料。传统的氨合成过程是在高温高压下使氮气和氢气反应得到氨气, 此过程能耗巨大且伴随大量温室气体排放。因此, 寻找一种可持续, 低能耗, 绿色清洁的固氮工艺十分必要, 太阳能光催化固氮技术在常温常压下以氮气和纯水为原料合成氨和氧气 ($N_2+3H_2O\rightarrow 2NH_3+3/2O_2$), 为开发新型绿色合成氨工艺提供了新希望。在此过程中, 协同水活化和氮还原过程是光催化合成氨反应过程中的关键科学问题。其中, 从 H_2O 解离中获得活性氢 (H^*) 并转移到 N_2 活化位点至关重要。基于此, 本文构建了含丰富氧空位的 Ru/W₁₈O₄₉ (OV_s-rich Ru/W₁₈O₄₉) 材料, 提出利用氧空位 (OV_s) 增强氢溢流效应, 进而促进 H_2O 活化位点 (Ru) 和 N_2 活化位点 (OV_s-W₁₈O₄₉) 之间 H^* 转移来提升氨合成效率的策略用于解决此问题。结果表明, OV_s-rich Ru/W₁₈O₄₉ 展示出较高的 NH_3 生成活性, 氨产率为 $222.75 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 是 OV_s-deficient Ru/W₁₈O₄₉ 的 5.60 倍。控制实验、现代表征和理论计算表明, OV_s 通过改变载体 W₁₈O₄₉ 上 H^* 的吉布斯吸附自由能和降低 H^* 迁移势垒, 这在增强氢溢流效应中起着至关重要的作用。最后, 本文阐述了具体的作用机制, 如下图所示。这一策略可为其他温和条件下的加氢反应提供新的思路和见解。

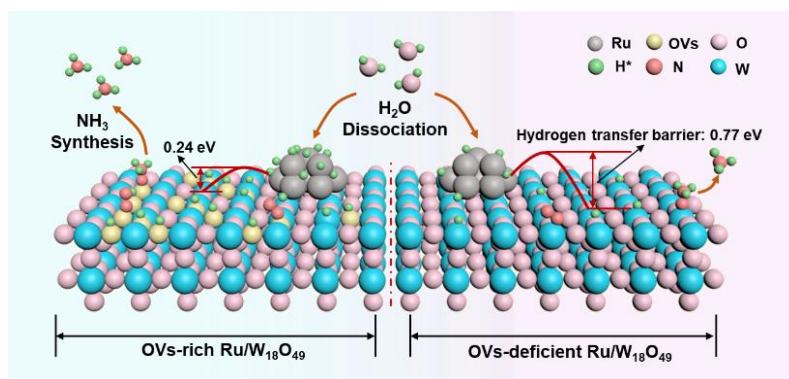


图 基于氢溢流效应提升水相光催化氨合成性能机理示意图

参考文献

- [1] L.L. Zhang, R. Li, L.Y. Cui, et al. *Chem. Eng. J.* 2023, 461: 141892.
- [2] P. Li, Z. Zhou, Q. Wang, M. Guo, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2020, 142: 12430-12439.
- [3] S. Wu, Z. Chen, T. Toyao, et al. *ACS Catal.* 2021, 11: 4362-4371.

光构建缺陷诱导金属负载提升光催化性能

孟祥超*, 李子真, 任广敏

中国海洋大学, 青岛, 266100

*Email: mengxiangchao@ouc.edu.cn; Phone: 0532-66782718

从反应热力学的角度选择性设计催化材料, 即构建合适的活性中心降低反应活化能, 并耦合半导体能带结构实现光生载流子由光催化剂到反应物种的有效传递, 是提高光催化活性的关键。在光催化材料表面构建空位, 不仅在几何结构上构建原子级缺陷, 有利于反应物小分子在催化剂表面的吸附, 而且会暴露出大量配位不饱和金属原子, 其特殊的电子结构可作为光催化反应过程的活性中心, 有效解决光催化反应物吸附性差、难活化等主要瓶颈问题。

通过在 C_3N_4 合成过程调控, 利用碱刻蚀, 成功构建氮缺陷, 利用该缺陷作为锚点, 成功实现了 Pt、Pd、Au 等金属在其表面的精准负载, 通过金属材料功函数与半导体材料能带关系分析, 确定了光生电子在金属与载体间的传递方向, 研究发现 Pd 负载的 C_3N_4 光催化析氢活性显著提升 ($287.94 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)¹。在此基础上, 进一步构建了 S 缺陷修饰 C_3N_4 并进一步实现了贵金属的负载, 从而进一步提高了其光催化析氢活性 ($742.19 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)²。

通过光原位刻蚀技术成功在 BiOBr 等铋系材料表面构建氧空位³, 为进一步提高氧空位修饰 BiOBr 的光催化固氮活性并进一步提高表面氧空位在反应过程中的稳定性, 利用氧空位作为锚点, 成功实现了 Pt 在 BiOBr 表面单原子级分散, 原子分散的 Pt 稳定地掺杂在 BOB 载体上, 在强的金属载体强相互作用 (EMSI) 作用下, 诱导电子转移到活性 Pt 中心, 降低了氮还原限速步骤 ($*N_2 + (H+ + e-) \rightarrow *NNH$) 的能垒, 并允许 N_2 的氢化反应遵循一个交替缔合机制。此外, 研究表明, 优化的 Pt-BiOBr 光催化剂在没有任何牺牲剂的情况下促进了氨的生产, 其速率为 $23.8 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, 在 4 个 NRR 循环后仍保持良好的稳定性⁴。

利用缺陷诱导金属负载, 为金属单原子位点催化剂的构建提供了一个新思路, 有效解决了单核金属前驱体的原子级分散并防止形成的单原子的迁移团聚是合成单原子催化剂的核心问题, 为高效光催化材料体系的设计提供了新方案。

参考文献

- [1] Yao, Y.; Ren, G.; Li, Z.; Bai, H.; Hu, X.; Meng, X. *Solar RRL* 2021, 5, 2100145.
- [2] Li, Z.; Yao, Y.; Gao, X.; Bai, H.; Meng, X. *Materials Today Energy* 2021, 22, 100881.
- [3] Ren, G.; Liu, S.; Shi, M.; Zhang, Z.; Li, Z.; Meng, X. *Solar RRL* 2022, 6, 2200653.
- [4] Ren, G.; Shi, M.; Li, Z.; Zhang, Z.; Meng, X. *Applied Catalysis B: Environmental* 2023, 327, 122462

光生电荷载流子全利用研究

陈士夫*

淮北师范大学, 淮北, 235000

*Email: chshifu@chnu.edu.cn

光催化技术由于在环境污染治理、光解水产氢、二氧化碳光还原、固氮、有机物光转换和合成等领域具有重大潜在的应用前景, 目前已成为最活跃的研究方向之一。实现光生电荷(电子-空穴)的有效分离-迁移和全利用是提高光催化活性的关键。在光催化还原反应中, 由于纯水反应体系较难、效率低。目前的研究多是集中于光生空穴牺牲剂反应体系。然而牺牲剂却会带来成本的提高、光生空穴的浪费和环境污染风险的增加等。针对此, 本课题组构建了光生电子-空穴全利用光催化耦合反应体系——同时利用光生空穴和光生电子用于目标选择性氧化和还原反应^[1-2]。该双功能光催化氧化-还原体系不仅在热力学上更有利于进行, 而且通过催化剂的设计亦可以显著促进反应动力学过程。在一个反应体系中, 光生电子和空穴被全利用。双功能光催化耦合反应策略为有机物的选择性氧化和还原转化同步进行提供了新路径, 而且为光催化有机耦合产氢、二氧化碳还原或固氮等提供了普适性的新思路, 实现了零排放和原子经济性的转化。

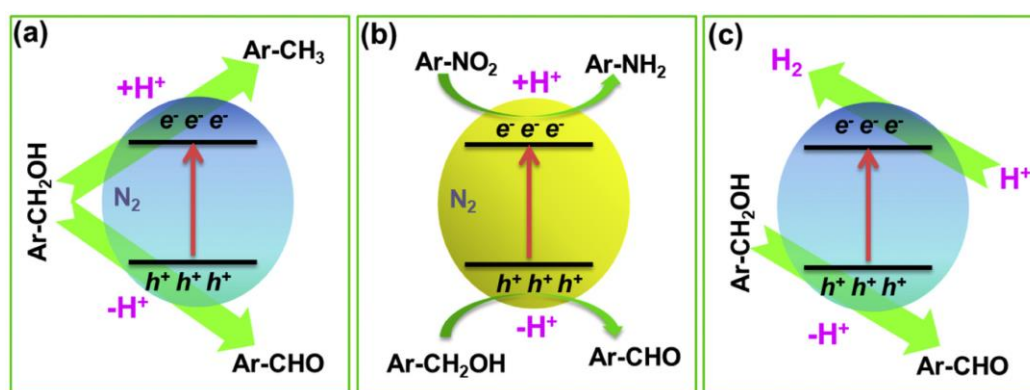


图 1. 光生电子-空穴全利用光催化耦合反应示例

参考文献

- [1] J. Liu, X. Zheng, L. Pan et al., Applied Catalysis B: Environmental 298 (2021) 120619.
- [2] S. Meng, C. Chen, X. Gu et al., Applied Catalysis B: Environmental 285 (2021) 119789.
- [3] X. Dai, M. Xie, S. Meng et al., Applied Catalysis B: Environmental 158-159 (2014) 382-390.
- [4] S. Meng, X. Ning, S. Chang et al., Journal of Catalysis 357 (2018) 247-256.
- [5] S. Meng, X. Ye, J. Zhang et al., Journal of Catalysis 367 (2018) 159-170.
- [6] S. Meng, J. Zhang, S. Chen et al., Applied Surface Science 476 (2019) 982-992.

新型介孔超颗粒光催化剂

姜光镁, 赵玉娟*, 高鑫, 胡明浩, 赵再望*, 赵东元

能源材料化学研究院/化学化工学院, 内蒙古大学, 呼和浩特, 010021

*Email: zwzhao@imu.edu.cn; Phone: 18717708386

分级的介孔超结构材料, 在能源、光催化等领域极其重要, 但其精准合成仍面临巨大挑战。课题组: 1) 首次通过热动力学的方法得到了超稳定的单胶束基元软模板, 并以此合成了超小有机无机杂化纳米粒子 (< 50 nm)。这些超细纳米粒子单分散性好、尺寸高度均匀。该方法具有极高的普适性(SiO₂, TiO₂, ZnO, Ag 等); 2) 通过单胶束界面超组装策略, 合成了多种“地球-卫星”型超结构。这种超结构中, 单胶束以一种准有序六边形的、非紧密堆积方式在 SiO₂ 表面进行排布。这种单胶束界面超组装可以通过控制单胶束组装单元与组装基底之间的静电力和氢键来精确控制。3) 提出了一种单胶束界面限域组装策略, 精确合成了表面具有单层球形介孔的 TiO₂ 超结构。在该结构中, 大的空心位于中心 (300 nm), 超薄的单层球形介孔 (22 nm) 均匀分布在空心壳上。同时, 每个介孔内表面上存在一个小孔 (4.0-4.5 nm), 使得此介孔超结构内部相互连通。由于丰富的球形介孔, 展现出高的比表面积 (685 m² g⁻¹) 和出色的水下亲气性 (因为高的表面粗糙度)。最后, 证明了这种介孔 TiO₂ 的高效光催化性能。

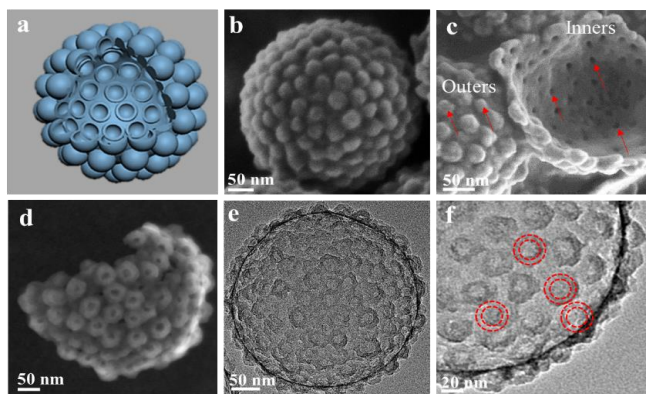


图 1. Mesoporous TiO₂ superstructures with monolayered spherical mesopores.

关键词: 光催化; 单胶束; 介孔材料; 超结构

参考文献

- [1] Zhao, Z. W.; Zhao, Y. J.; Li, W.*; Zhao, D. Y.* et al. *Sci. Adv.* **2022**, 8: eabo0283.
- [2] Zhao, Z. W.; Zhao, Y. J.; Li, W.*; Zhao, D. Y.* et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 11767.
- [3] Zhao, Z. W.; Wang, X.; Li, W.*; Zhao, D. Y.* et al. *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2100820.
- [4] Zhao, Z. W.; Li, W.*; Zhao, D. Y.* et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 33, 3892.
- [5] Zhao, Z. W.; Fan, Dong* et al. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, 49, 12432.

S 型异质结光催化剂的构筑及其性能研究

李萧风, 李旭东, 刘丽忠, 张金锋, 代凯*

污染物敏感材料与环境修复安徽省重点实验室, 淮北师范大学, 淮北, 中国

*Email: daikai940@chnu.edu.cn; Phone: 13696655155

当今世界正面临着能源短缺和环境污染的严峻挑战, 解决这两大问题是人类社会实现可持续发展的迫切需要。目前, 光催化水分解制氢和二氧化碳还原是最重要和最具挑战性的两大反应。模拟自然光合作用, 人工光合作用以长期稳定的太阳能为驱动力, 实现绿色可再生能量的转换, 具有广阔的应用前景。

金属硫属化合物是一类重要的半导体光催化剂, 具有独特的光学性质和电子结构。在温和的条件下可以光催化促进氧化还原反应的发生。可以通过有机胺小分子作为晶体结构导向剂, 对于金属硫属化合物产物的形貌、结构及性质等起了关键的作用。对于单组分金属硫属化合物半导体材料而言, 很难同时具有较宽的光吸收范围和比较强的氧化还原能力。构筑高效稳定的复合光催化体系是实现该目标的关键, 通过能带工程构建金属硫属化合物基 S 型异质结结构可以同时实现光吸收效率、氧化还原作用的增强以及电荷分离效率的提高, 从而提升了复合光催化材料在水分解制氢以及二氧化碳还原的光催化活性。

关键词: 光催化; S型异质结; 能源转化

参考文献

- [1] L. Liu, Z. Wang, J. Zhang, O. Ruzimuradov, K. Dai*, J. Low*, *Adv. Mater.*, 2023, 2300643.
- [2] Z. Zhao, Z. Wang, J. Zhang, C. Shao, K. Dai*, K. Fan*, C. Liang, *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 2214470.
- [3] X. Li, Z. Wang, J. Zhang, K. Dai*, K. Fan*, G. Dawson, *Mater. Today Phys.*, 2022, **26**, 100729.
- [4] X. Li, J. Zhang, Y. Huo, K. Dai*, S. Li*, S. Che*n, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2021, **280**, 119452.
- [5] T. Hu, K. Dai*, J. Zhang*, S. Chen*, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2020, **269**, 118844.
- [6] J. Wang, Z. Wang, K. Dai*, J. Zhang*, *J. Mater. Sci. Techn.*, 2023, **165**, 187-218.



代凯: 淮北师范大学教授, 西交利物浦大学客座教授, 博士生导师, 《物理化学学报》编委, 《结构化学》青年编委, 中国感光学会光催化专业委员会会员。2019, 2021 和 2022 年连续入选斯坦福大学/Elsevier 联合发表的当年“全球前 2%科学家”。目前主要研究方向为半导体光催化。在 *Advanced Materials*, *Advanced Functional Materials*, *Applied Catalysis B: Environmental* 等国际学术期刊发表 SCI 论文 140 余篇。ESI1%热点论文 9 篇, ESI1%高被引论文 22 篇。被引用 7000 余次, H-index 为 48。获授权专利 10 余项。先后主持国家自然科学基金 3 项及安徽省杰出青年基金、安徽省高校优秀科研创新团队、安徽省省级教学团队、安徽省高校优秀青年基金、安徽省教育厅重大/重点项目等 20 余项。参与国家 973 计划、国家 863 计划、国家自然科学基金及省级项目多项。2022 年荣获安徽省自然科学三等奖(排名第一)。

高活性 TiO₂ 空心微球的制备与光催化空气净化性能

吕康乐*

中南民族大学资源与环境学院, 武汉, 430074

*Email: lvkangle@mail.scuec.edu.cn

二氧化钛空心微球因为其具有良好的气体通透性、低密度和易回收等等优点, 而得到广泛关注。为了增强 TiO₂ 空心微球的光催化活性, 课题组制备了具有大比表面积的由纳米片组装的 TiO₂ 空心微球, 并在此基础上进行修饰改性, 以增强其可见光利用性能。研究内容包括: (1) 将 TiO₂ 空心微球与尿素混合煅烧, 成功在其表面引入氧缺陷, 将光响应范围从紫外光拓展到可见光区。氧缺陷的引入不仅增强 NO 和氧气的吸附, 而且抑制载流子复合, 使 NO 的可见光催化氧化性能得以显著提升; (2) 利用 TiO₂ 空心微球表面的氧缺陷锚定单原子金, 成功实现二氧化钛空心微球的单原子金修饰。单原子金的引入, 增强了光吸收和丙酮气体的吸附性能, 因而光催化氧化丙酮气体的性能显著增强; (3) 考虑到贵金属价格昂贵, 将二茂铁预先吸附在二氧化钛空心微球表面, 然后在 H₂/Ar 混合气中煅烧, 我们成功制备了单原子铁修饰的二氧化钛空心微球。结果发现单原子铁占据二氧化钛的钛空位, 诱导电荷从铁原子流向周围的钛原子。NO 优先吸附在铁位点上, 而 O₂ 优先吸附在钛位点上。在铁钛双活性位点的协同作用下, 二氧化钛空心微球的可见光催化氧化 NO 活性显著增强。同时, 有毒中间产物 NO₂ 的生成, 也得到了明显抑制。

本研究得到国家自然科学基金资助 (51672312)

参考文献

- [1] Z Hu, K.N. Li, X.F. Wu, N. Wang, X.F. Li, Q. Li, L. Li, K.L. Lv, *Appl. Catal. B* **2019**, 256, 117860.
- [2] Z. Hu, C. Yang, K.L. Lv, X.F. Li, Q. Li, J.J. Fan, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 1745-1748.
- [3] Z. Hu, X.F. Li, S.S. Zhang, Q. Li, J.J. Fan, X.L. Qu, K.L. Lv, *Small* **2020**, 2004583.

吸附-光催化协同技术处理环境污染物研究

陈代梅*

中国地质大学（北京），北京，100083

*Email: chendaimei@cugb.edu.cn; Phone: 15801558907

水是生命之源，与人类的生存和发展息息相关，在全球飞速发展的今天，水环境的污染与破坏对人类的生存和发展已经构成了威胁，而且形势越来越严峻。目前，解决水污染问题主要有，有混凝、沉降、生化，吸附法等。但这些方法往往能耗大、降解不完全，甚至会造成二次污染；污染物中部分成分较简单、生物降解性较好、浓度较低的有机污染物可通过传统工艺得到处理，而对浓度高、生物降解性能差的有机污染物的处理在技术上尚不成熟。高催化作为一种高级氧化技术，与传统的废水处理方法相比，能彻底破坏有机污染物、不产生二次污染、能量消耗低、操作简单，是目前最具有前景的水处理技术之一。但是光催化技术存在的严重问题是光催化反应速度慢、处理通量低、难以处理高浓度的工业废水、纳米光催化剂难以分离而严重限制其实际应用。由此可以看出，采用单独一种处理技术都难以满足工业处理废水的实际需求。

吸附-光催化剂联用技术是是目前污水净化的重要方法。采用大比面积的吸附材料将污染物快速吸附富集，光催化材料将吸附的污染进行快速降解，从而将污染物彻底净化。吸附-光催化联用技术解决了吸附带来的二次污染问题，同时也解决了光催化材料处理通量低和分离难等问题，两者具有很好的协同效果，在污水处理显示很好的应用前景。

矿物材料和石墨烯水凝胶以及水凝胶复合材料尤其大比表面积显示很好的吸附效果。矿物材料由于其成本低，吸附效果好，被广泛应用在载体和吸附材料中。石墨烯水凝胶不仅能够保持石墨烯的面吸附特性的吸附速度快，吸附容量高等特点，还具有独特的三维网状结构和机械强度，且其结构的整体性更有利于吸附后的固液分离。我们分别以为矿物材料和石墨烯水凝胶为载体，制备了一系列光催化复合材料。该复合光催化材料显示很好的吸附富集-光电协同效应处理污染性能。

关键词：吸附；光催化；水凝胶

参考文献

- [1] M. Zhang, W. J. Jiang, D. Liu, J. Wang, Y. F. Liu,; Y. Y. Zhu*, Y.F. Zhu, *Applied Catalysis B-Environmental*, **2016**, 183: 263-268.
- [2] Y. Li, W.Q. Cui, L. Liu, R.L. Zong, W.Q. Yao, Y.H. Liang, Y.F. Zhu*, *Applied Catalysis B-Environmental*, **2016**, 199: 412-423.
- [3] J. J. Yang, D. M. Chen*, Y. Zhu, Y. M. Zhang, Y.F. Zhu*, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2017**, 205: 228-237.
- [4] D. M. Chen*, J. J. Yang, Y. Zhu*, Y. Y. Zhang, Y.F. Zhu*, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2018**, 233, 202-212.
- [5] J. J. Feng, H. Ding, G. Yang, .Wang, S. Li, J. Liao, Z. Li, D. M. Chen*, *Journal of colloid and interface science*, **2017**, 508: 387-395.

光催化/酶催化的协同杀菌治疗

于欣*

济南大学, 济南, 250022

*Email: ifc_yux@ujn.edu.cn; Phone: 15508613856

细菌感染每年困扰着数百万人, 已成为一个全球严峻的公共卫生问题。与普通抗生素相比, 光催化材料抗菌剂具有以下两个优点: 1) 对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌普遍具有杀灭作用; 2) 具有极高的稳定性从而对细菌的预防具有持久的作用效果。最重要的是, 太阳光是最丰富的可再生能源, 可以用作光催化系统的光源, 并且光催化杀菌技术不会诱导细菌产生耐药性。光催化材料的杀菌机理为: 在光照射下, 光催化剂会产生电子空穴对, 电子与空穴会与表面的物质 (H_2O 和 O_2 等) 结合产生活性氧自由基 (ROS), 可以有效的杀灭病原体。虽然光催化抗菌有很好的疗效, 但是在体内抗菌治疗时, 光源的组织穿透深度和感染部位的低氧微环境通常会降低其杀菌效果。这也是光催化杀菌一直没有大规模普及的原因之一, 针对这些问题, 我们提出利用光催化与酶催化协同杀菌的机理。

首先通过光催化机理研究, 实现了增强的光催化性能; 通过纳米-生物表界面的调控, 实现了材料对细菌的捕获; 进一步, 将光催化与酶催化结合起来实现了高效的杀菌治疗效果, 为实际应用的推进提供了理论依据和技术支持。

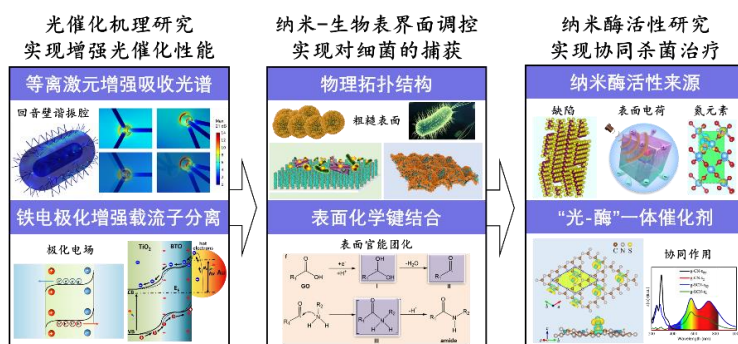


图 1. 光催化/酶催化协同杀菌治疗

参考文献

- [1] Longwei Wang, Xiaodi Zhang, Zhen You, Zhongwei Yang, Mengyu Guo, Jiawei Guo, He Liu, Xiaoyu Zhang, Zhuo Wang, Aizhu Wang, Yafei Lv*, Jian Zhang, **Xin Yu***, Jing Liu*, Chunying Chen*. *Angew. Chem. Int. Edit.* 2023, 62, e202217448.
- [2] Longwei Wang, Fene Gao, Aizhu Wang, Xuanyu Chen, Hao Li, Xiao Zhang, Hong Zheng, Rui Ji, Bo Li, **Xin Yu***, Jing Liu*, Zhanjun Gu, Fulin Chen, Chunying Chen*. *Adv. Mater.* 2020, 32, 2005423.
- [3] Longwei Wang, Xiao Zhang, **Xin Yu***, Fene Gao, Ziyi Shen, Xiaolei Zhang, Shengguang Ge, Jing Liu*, Zhanjun Gu, Chunying Chen*. *Adv. Mater.* 2019, 31, 1901965.

基于药效基团光催化降解的抗生素毒性削减机制研究

邓芳, 彭俊龙, 王振州

南昌航空大学环境与化学工程学院, 江西省南昌市, 330063

抗生素常被用来治疗肺炎, 皮肤感染, 百日咳等, 在医学上有很广泛的应用, 然而抗生素分子上的酚基团, 酰胺基, 酮基等基团具备能与人体内蛋白质结合的能力, 会在人体代谢中产生有毒物质。根据抗生素毒性基团可通过静电作用, 氢键作用, π 键络合作用等和蛋白质结合等特点, 以分子印迹技术与光催化氧化技术结合, 设计能靶向识别毒性基团的分子(化学基团)印迹型 MIP-CuFeO₂@MnO₂ 光催化材料和全有机分子印迹型半导体催化材料(MIP-g-C₃N₄/PDI)。通过对材料的吸附能力研究, 表明吸附过程为化学吸附和多层吸附。MIP-CuFeO₂@MnO₂ 和 MIP-g-C₃N₄/PDI 具有显著的特异性和高吸附-降解协同性, 高稳定性和可重复使用的特点。通过对该材料的光降解过程研究, 分析了降解路径, 明确了降解机理, \cdot OH 自由基, h^+ 和超氧自由基($O_2^{\cdot-}$) 主要的活性物质, 共同参与光催化降解过程。通过该材料的吸附和降解模型的研究, 明晰了基团印迹型光催化复合材料特异性识别和优先降解毒性药效基团的作用原理。

作者简介: 邓芳, 博士, 教授, 获得江西省主要学科学术带头人领军人才, 省杰出青年人才、“远航工程”及南昌航空大学“青年英才”人才计划资助。教育部学位中心评审专家、国家自然科学基金委评审专家和江西省生态环境应急专家。主持国家自然科学基金 3 项、江西省自然科学基金重点项目 1 项及多项其它省厅级课题; 以第一作者或者通讯作者 SCI 论文发表 71 篇(其中 ESI 高被引论文 8 篇、影响因子 > 10.0 的 18 篇), EI 收录论文 3 篇, 主编 Elsevier 出版学术专著 1 部, 授权专利 6 项。获得江西省自然科学奖一等奖 1 项(排名第一)、江西省高等学校科技成果奖一等奖 1 项和江西省自然科学奖三等奖 1 项。

通过钛氧簇的功能改造实现 4-氯苯酚的高效光电催化降解

刘菁菁, 刘江*, 兰亚乾

华南师范大学, 化学学院, 广州, 510006

*Email: liuj0828@m.scnu.edu.cn

水体污染已被公认为 21 世纪最突出的全球环境恶化问题之一。特别是水中难降解的酚类有机污染物对生态系统产生不利的影响, 而且对人体健康造成潜在的威胁。4-氯酚 (4-CP) 作为一种较难降解的酚类有机化合物, 是废水中优先处理的污染物之一。目前, 一些传统的水净化技术已将废水中的 4-CP 降解为 CO_2 和 H_2O 。但这些技术仍存在降解周期长、能耗高、甚至造成二次污染等缺陷, 限制了其实际应用。

基于此, 在本工作中, 我们精心设计并合成了三种稳定的钛氧簇, (TOCs, $\text{Ti}_{10}\text{Ac}_6$, $\text{Ti}_{10}\text{Fc}_8$ 和 $\text{Ti}_{12}\text{Fc}_2\text{Ac}_4$), 分别由单功能化配体 (9-蒎甲酸 (Ac) 或二茂铁甲酸 (Fc)) 和双功能化配体 (Ac 和 Fc) 修饰。它们具有可调的光收集和电荷转移能力, 将其同时作为光阳极和阴极催化剂实现高效的 PEC 全反应, 即阳极有机污染物 4-CP 降解与阴极废水转化为 H_2 相结合。结果显示, 这些 TOCs 均能表现出很高的 PEC 活性和 4-CP 的降解效率。特别是, 双功能化配体修饰的 $\text{Ti}_{12}\text{Fc}_2\text{Ac}_4$ 有效地平衡了捕光能力和催化活性位点, 比单功能化配体修饰的 $\text{Ti}_{10}\text{Ac}_6$ 和 $\text{Ti}_{10}\text{Fc}_8$ 表现出更好的 PEC 降解效率 (99%以上) 和 H_2 产率。此外, 在 PEC 降解有机污染物 4-CP 过程中, 通过高效液相色谱 (HPLC) 以及液相质谱联用 (LC-MS) 对该降解过程进行监测, 并准确确定了不同反应中间体的产生, 进而有效地提出了难降解有机污染物 4-CP 的 PEC 降解反应途径。本研究不仅提出了利用一种晶态配位团簇作为阴阳极催化剂同时完成有机污染物降解和析氢反应的有效串联反应, 而且为晶态配位化合物的 PEC 应用开辟了新的途径。

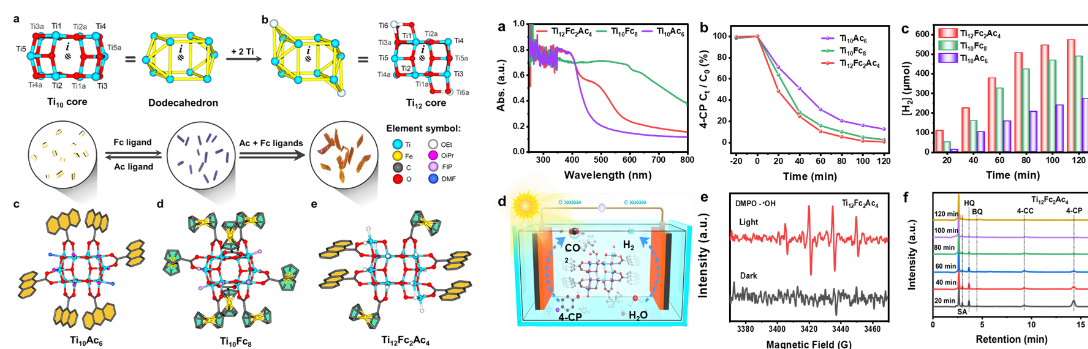


图 1. $\text{Ti}_{10}\text{Ac}_6$, $\text{Ti}_{10}\text{Fc}_8$ 和 $\text{Ti}_{12}\text{Fc}_2\text{Ac}_4$ 的结构示意图及其光电催化性能

参考文献

- [1] Liu, J.-J.; Sun, S.N.; Liu, J.*; Lan, Y.Q.* and et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2023, **145**, 6112–6122.

杂环共价有机聚合物光催化剂研究

喻桂朋*, 高柱, 谢秋剑, 王艳, 李思哲, 张伟杰, 唐俊涛

中南大学化学化工学院, 长沙, 410083

*Email: gilbertyu@csu.edu.cn

共价有机多孔聚合物材料得益于其单体结构的丰富性、可设计性、键连反应的多样性及可拓展性、形成骨架结构的多孔性及可修饰性, 被广泛应用于多相化学催化和光催化等方面^[1-3]。光催化是实现清洁、可再生能源向化学能转化的重要途径。可见光吸收性能、载流子迁移及分离性能、催化剂-客体分子间的电子和能量传输性能是影响光催化剂催化性能的主要因素^[4-6]。因此, 设计与制备具备充分暴露的活性位点、优异的光生载流子迁移与分离性能, 是提高材料催化活性的有效策略。基于“架桥引导”^[7]、“推拉电子诱导”^[8]、“侧基诱导极化”^[9]等精细化调控策略, 我们制备了具有特殊 D-A 电子结构的多孔聚合物高效催化剂, 首次实现了多组分 Ugi 和串联等复杂反应的光催化转化, 为药物中间体的绿色制备提供了新的技术原型。此外, 采用“核-壳异质结”策略, 我们制备了 S 型核壳异质结复合光催化剂^[10], 实现了高效的光催化产氢, 其优异的光催化性能得益于 T-COF 和 CdS 存在特殊的物理、化学双适配协同性。针对异质结中较大的界面电荷转移阻力限制了整体催化性能的问题, 采用“杂原子诱导界面构筑”策略, 构建了具有可控氧空位 (OVs) 的钛金属有机框架 (MOF-902) @噻吩基 CTFs (CTF-Th) 纳米片 S 型异质结^[11], 通过调节与杂原子配位的预添加金属原子的数量, 能精确调控界面 OVs 浓度, 可增强光生电荷传输, 延长载流子寿命, 大幅度提高 S 型异质结的光催化活性。

关键词: 共价有机聚合物; 光催化; 有机转化; 水分解

参考文献

- [1] T. Zhang, G. Xing, W. Chen, L. Chen, *Mater. Chem. Front.* **2020**, 4, 332–353.
- [2] Y. Xu, S. Jin, H. Xu, A. Nagai, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 8012–8031.
- [3] J. S. M. Lee, A. I. Cooper, *Chem. Rev.* **2020**, 120, 2171–2214.
- [4] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5322–5363.
- [5] S. P. Pitre, C. D. McTiernan, J. C. Scaiano, *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 1320–1330.
- [6] C. Dai, B. Liu, *Energy Environ. Sci.* **2020**, 13, 24–52.
- [7] W. Zhang, S. Li, X. Tang, J. Tang, C. Pan, G. Yu, *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, 272, 118982.
- [8] Q. Xie, Y. Yang, W. Zhang, Z. Gao, X. Li, J. Tang, C. Pan, G. Yu, *Chem. Sci.* **2021**, 12, 5631–5637.
- [9] S. Li, W. Zhang, S. Yang, F. Chen, C. Pan, J. Tang, K. A. I. Zhang, G. Yu, *Chem. Eng. J.* **2021**, 408, 127261.
- [10] Y. Wang, Z. Hu, W. Wang, H. He, L. Deng, Y. Zhang, J. Huang, N. Zhao, G. Yu, Y. N. Liu, *Chem. Sci.* **2021**, 12, 16065–16073.
- [11] Z. Gao, Y. Jian, S. Yang, Q. Xie, C. J. Ross Mcfadzean, B. Wei, J. Tang, J. Yuan, C. Pan, G. Yu, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2023**, 202304173, 1–8.

能源材料的模拟设计

路战胜^{1,*}, 马东伟², 杨宗献¹, 李隽³, Ruqian Wu⁴

¹河南师范大学 物理学院, 新乡, 453007

²河南大学 材料科学与工程学院, 开封, 475001

³清华大学 化学系, 北京, 100084

⁴Department of Physics and Astronomy, University of California, Irvine, California 92697-4575,
USA

*Email: zslu@htu.edu.cn; Phone: 0373-3326151

简要介绍第一性原理方法在“单原子”催化领域、新型燃料电池电极材料以及钠离子电池负极材料的模拟与设计等领域中的应用。第一性原理方法在这些应用中, 能够从原子与电子层次较好地揭示催化特性、电子结构特性等材料的微观结构特性、揭示材料的构效关系及其物理本质, 为新材料的设计与应用提供理论依据和新的视角。

参考文献

- [1] Talib, S. H.; **Lu(路战胜)*, Z.**; Bashir, B.; Hussain, S.; Ahmad, K.; Khan, S. U.; Haider, S.; Yang, Z.; Hermansson, K.; Li*, J. CO oxidation on MXene (Mo₂CS₂) supported single-atom catalyst: a termolecular Eley-Rideal mechanism. *Chinese Chemical Letters* **2023**, *34*, 107412.
- [2] Xu, G.; Wang, R.; Ding, Y.; **Lu(路战胜)*, Z.**; Ma, D.; Yang, Z. First-Principles Study on the Single Ir Atom Embedded Graphdiyne: An Efficient Catalyst for CO Oxidation. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 23481(封底论文).
- [3] Peng Lv; Wenjing Lv; Donghai Wu; Gang Tang; Xunwang Yan; Zhansheng Lu(**路战胜)*, Ma, D.** Ultrahigh-density double-atom catalyst with spin moment as an activity descriptor for the oxygen-reduction reaction. *Physical Review Applied* **2023**, *Accepted 25 April 2023*.
- [4] Talib, S. H.; **Lu(路战胜)*, Z.**; Yu, X.; Ahmad, K.; Bashir, B.; Yang, Z.; Li*, J. Theoretical Inspection of M₁/PMA Single-Atom Electrocatalyst: Ultra-High Performance for Water Splitting (HER/OER) and Oxygen Reduction Reactions (OER). *ACS Catal.* **2021**, *11*, 8929.
- [5] Cheng, T.; Ma, Q.; Gao, H.; Meng, S.; **Lu(路战胜)*, Z.**; Wang, S.; Yi, Z.; Wu, X.; Liu, G.; Wang, X.; Yang*, H. Enhanced photocatalytic activity, mechanism and potential application of Idoped-Bi₄Ti₃O₁₂ photocatalysts. *Mater. Today Chem.* **2022**, *23*, 100750.
- [6] Pang, Y.; **Lu(路战胜)*, Z.**; Talib, S. H.; Li, X.; Wang, M.; Zhang, X.; Yang*, Z.; Wu*, R. Mechanism of Efficient Adsorption of Na Atoms on Electron-Deficient Doped MoS₂ for Battery Electrodes. *Physical Review Applied* **2022**, *18*, 034061.
- [7] Qiao*, Y.; Wu, J.; Cheng, X.; Pang, Y.; **Lu(路战胜)*, Z.**; Lou, X.; Li, Q.; Zhao, J.; Yang, S.; Liu*, Y. Construction of robust coupling interface between MoS₂ and nitrogen doped graphene for high performance sodium ion batteries. *Journal of Energy Chemistry* **2020**, *48*, 435.
- [8] Wang, H.; Du, H.; Zhang*, H.; Meng, S.; **Lu(路战胜)*, Z.**; Jiang, H.; Li, C.; Wang*, J. Regulated adsorption-diffusion and enhanced charge transfer in expanded graphite cohered with N, B bridge-doping carbon patches to boost K-ion storage. *Journal of Energy Chemistry* **2023**, *76*, 67.

钙钛矿量子点/介孔材料复合光催化剂的设计构筑与性能研究

张志洁*

上海应用技术大学, 上海, 201418

*Email: zjzhang@sit.edu.cn; Phone: 13472559760

近年来, 卤化物钙钛矿量子点由于具有光吸收系数高、发射光谱窄、带隙可调、载流子寿命长等优点, 广泛应用于光电及光伏领域如发光二极管、太阳能电池、激光、光电探测等。值得一提的是, 卤化物钙钛矿因其合适的能带结构和良好的可见光捕获能力, 最近也引起了光催化领域的关注, 并被应用于光催化 CO₂ 还原, 是目前最具潜力的建立高效人工光合系统的材料之一。然而单一组分的钙钛矿量子点存在着载流子辐射复合严重、容易团聚及 CO₂ 吸附能力差等问题, 从而限制了其在光催化领域的实际应用。对此, 本论文将钙钛矿量子点嵌入介孔材料的介孔孔隙中, 获得了 CsPbBr₃@介孔 TiO₂^[1], CsPbBr₃@介孔 CuO^[2], CsPbBr₃@介孔 SnO₂^[3], Cs₂AgBiBr₆@介孔分子筛^[4]与 Cs₂CuBr₄@介孔 CeO₂^[5] 等钙钛矿基光催化材料体系。在该体系中, 利用介孔材料的限域效应有效抑制量子点的团聚, 以提高其稳定性, 同时通过异质结构建来提高材料的载流子分离效率, 并利用介孔材料的孔结构和大的比表面积提高 CO₂ 的吸附性能, 从而构建高效稳定的光催化材料, 实现 CO₂ 的高效吸附与转化。

参考文献

- [1] Z. Dong, Z. Zhang, Y. Jiang, Y. Chu, J. Xu, *Chem. Eng. J.* 2022, **433**: 133762
- [2] Z. Dong, J. Zhou, Z. Zhang, Y. Jiang, R. Zhou, C. Yao, *ACS Appl. Energy Mater.* 2022, **5**: 10076-10085
- [3] Z. Dong, Y. Shi, Y. Jiang, C. Yao, Z. Zhang, *J. CO₂ Util.* 2023, **72**: 102480
- [4] Z. Zhang, D. Li, Z. Dong, Y. Jiang, X. Li, Y. Chu, J. Xu, *Sol. RRL* 2023, **7**: 2300038
- [5] Z. Zhang, D. Li, Y. Chu, L. Chang, J. Xu, *J. Phys. Chem. Lett.* 2023, **14**: 5249-5259

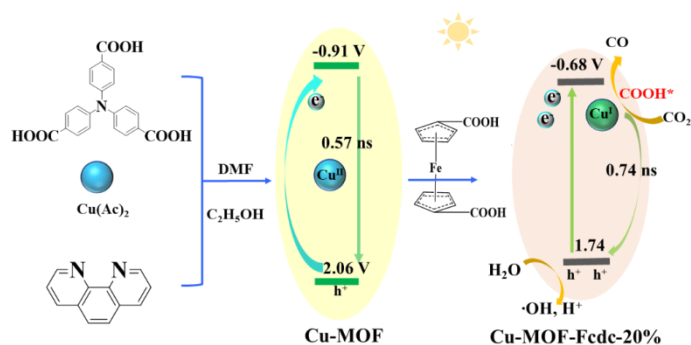
Cu-Fe bimetallic MOF enhanced selectivity of photocatalytic CO₂ reduction for product CO

Huayong Yang, Jianjun Yang*

Engineering Research Center for Nanomaterials, Henan University, Kaifeng 475004, China.

* Email: yangjianjun@henu.edu.cn; Phone: 13938616922

The design of multi-ligand bimetallic MOFs with monomolecular structure is a very effective way to study the selectivity of photocatalytic CO₂ reduction reaction (CO₂RR) products with MOFs-based catalysts. Herein, a new Cu-Fe bimetallic MOF material is constructed, namely Cu-MOF-Fcdc-20% (Fcdc = 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid) by a multi-ligand strategy to improve its selectivity for photocatalytic CO₂ reduction to CO production. Specifically, the Cu-MOF based on H₃NTB (4,4',4''-nitrilotribenzoic acid) and phen ligand (1,10-phenanthroline) can catalyze CO₂ to CO, but relatively low selectivity. After introduced the Fcdc ligand, the resulting Cu-MOF-Fcdc-20% not only enhances CO selectivity but also improves efficiency for CO₂RR. The Cu-MOF-Fcdc-20% exhibits a higher CO selectivity of 97.07% and CO yield of 8.61 μmol/g/h, about 5.48 times higher than that exhibited by Cu-MOF (1.57 μmol/g/h, 81.35%). In-situ FT-IR, EPR, and other experimental characterizations further were tested to investigate the intrinsic mechanism of the photocatalytic CO₂ reduction process. The in-situ FT-IR experimental data show that Cu-MOF-Fcdc-20% can effectively accelerate the rate-limiting step (CO₂*→COOH*), which in turn improves the rate and selectivity of CO₂ conversion to CO. This work demonstrates that the rational design of Cu-Fe bimetallic MOF structure can effectively improve the catalytic selectivity of the photocatalytic CO₂ reduction, which opens a new way to design highly selective MOF photocatalysts.



Scheme 1. The scheme of photocatalytic CO₂ reduction of Cu-MOF and Cu-MOF-Fcdc.

Keywords: Cu-Fe bimetallic MOF; Functionalized organic ligand; Photocatalytic CO₂ reduction; Bimetallic synergistic catalysis; Selectivity of product CO

[3] 参考文献

- [1] J. J. Liu, N. Li, J. W. Sun, et al., *ACS Catal.* 2021, **11**: 4510–4519.
- [2] Y. Kong, X. Jiang, X. Li, et al., *Chin. J. Catal.* 2023, **45**: 95–106.
- [3] S. Van Doorslaer, G.M. Cereghetti, R. Glockshuber, et al., *J. Phys. Chem. B.* 2001,**105**: 1631–1639.
- [4] Z. Miao, Q. Wang, Y. Zhang, et al., *Appl. Catal. B Environ.* 2022, **301**: 120802.
- [5] J. Yang, Y. Hou, J. Sun, et al., *Chem. Eng. J.* 2023, **452**: 139522.

光热耦合催化 CO₂ 加氢材料

王凤龙*

山东大学材料科学与工程学院, 济南, 250061

*Email: fenglong.wang@sdu.edu.cn

光热催化 CO₂ 加氢可以在温和的反应条件下将 CO₂ 转化为增值化学品, 引起了全世界的广泛关注。然而, 实现理想的转换效率和高的产物选择性仍然具有挑战性, 基于此本工作制备了系列负载型 Ir 纳米催化材料实现了 CO₂ 高效光热催化转化。以 Ir-CoO/Al₂O₃ 催化剂为例, 催化剂中 Ir-CoO 作为活性中心, 均匀地锚定在无定形 Al₂O₃ 纳米片上。Ir 纳米颗粒与 CoO 的密切相互作用以及 Al₂O₃ 载体的稳定作用是其优异催化性能的主要原因。实验结果表明, 在 250 °C 和可见光照射下, 0.16%Ir-CoO/Al₂O₃ 催化剂的 CO₂ 转化率高达 65.5%, 选择性为 92%, 显著优于其他金属基催化剂。基于 DFT 计算和数值模拟的机理研究表明, CoO 可以作为光催化剂为 Ir 纳米颗粒提供电子, 同时作为“纳米加热器”有效提高 Ir 活性位点周围的局部温度, 从而促进反应物分子的吸附和活化。原位红外光谱证明光照也有效地促进了 *HCOO 中间体的转化。本研究提出光热半导体作为电子捐赠的光催化剂和作为局部温度增强的纳米加热器的双重功能机制, 为探索高效光热催化剂提供了新的思路。此外, 基于纳米限域原理等手段研制了 Ir@MOFs 复合光催化材料, 以及 CoC₂ 基非贵金属催化材料, 均在 CO₂ 甲烷化领域获得了优异活性。

参考文献

- [1] *Adv. Sci.*, **2023**, 2300122.
- [2] *J. Mater. Chem. A*, **2022**, 10, 12157-12167.
- [3] *Adv. Sci.*, **2023**, 2301073

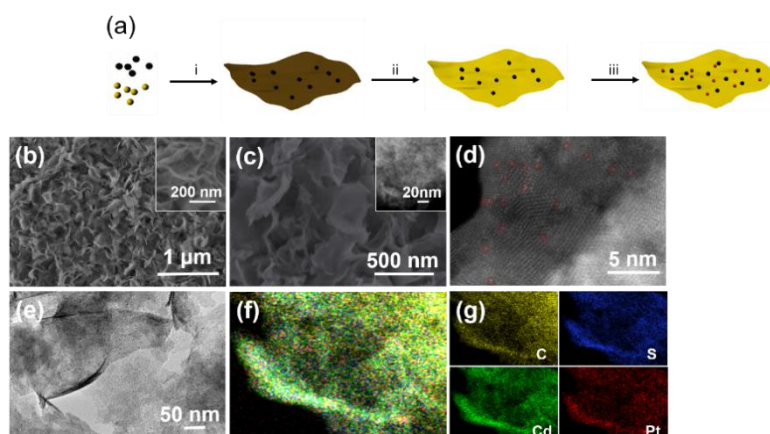
超薄材料-单原子界面提高光电催化性能及机制

邱淑君, 闫文秀, 安长华*

天津理工大学化学化工学院, 天津, 300384

*Email: anch@tjut.edu.cn; Phone: 022-60214258

纳米界面的构建在促进电荷转移, 提高催化性能起着重要作用。基于超薄纳米材料构建纳米基底-单原子结构完好的界面有助于理解电子转移过程与反应机制。本文发展一种原位还原技术制备了单原子 Pt 大幅提高 CdS 纳米片光产氢催化剂, 进行了深入表征和机理探讨。溶剂热浸渍合成了 IrCl₆ 修饰的 Co(OH)₂/CNTs-三元复合材料, 其中 IrCl₆ 是以单分子级掺杂在基底表面, 较小的电子带隙、良好的导电率决定了优异的电催化产氧性能。发展了新型原位拓扑转换技术制备氧化物团簇修饰介稳金属—反式电催化剂, 为深入研究界面作用机制、拓展光电催化材料提供了新的手段。因此, 单原子技术为界面构效关系研究提供了理想模型, 在分子催化异质化与其他方向交叉研究前景广阔。



(a) Schematic illustration of the formation of CdS@CDs/Pt-SAs, (b) SEM images and (c) HRTEM image for Cd(OH)₂@CDs, (c) SEM images and (d) HAADF-STEM image of CdS@CDs/Pt-SAs, and (f-g) EDS elemental mapping images of CdS@CDs/Pt-SAs

参考文献

- [1] Q. Fu, X.H. Bao, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 1842-1874
- [2] B. Wu, N.F. Zheng *Nano Today* **2013**, 8, 168-197
- [3] P. Chen, Y. Tong, C. Wu, Y. Xie, *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51(11), 2857-2866
- [4] C. Xie, Z. Niu, D. Kim, M. Li, P. Yang *Chem. Rev.* **2020**, 120(2), 1184-1249
- [5] W. Yan, Y. Shen, C. An, L. Li, R. Si, C-H, An, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2021**, 284, 119687.

S 型异质结光催化剂的构建与性能增强机理研究

徐飞燕, 余家国*

中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 武汉, 430078

*Email: yujiaguo93@cug.edu.cn

能源需求的快速增长、化石燃料的过度开发以及温室气体的持续排放造成了日益严重的能源短缺与环境污染问题。太阳能资源丰富、清洁无污染、取之不尽用之不竭;但昼夜/季节变化大且不能直接存储。利用廉价、高效的光催化技术,将太阳能转化为可供二次使用且易存储的化学能,是解决上述问题的有效策略之一。单一光催化剂光生载流子易复合;传统 II 型异质结光催化剂虽然抑制了光生电荷的复合,却削弱了光生载流子的还原氧化能力。基于此,S 型异质结光催化剂的概念应运而生。S 型异质结光催化剂通常由还原型半导体和氧化型半导体耦合而成,其中,还原氧化能力较弱的光生电子和空穴复合,从而使还原氧化能力较强的光生载流子得到高效分离并参与光催化反应,有利于增强光催化活性。

我们首先通过静电自组装法构筑了 $\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3$ S 型异质结复合光催化剂,界面处内建电场驱动 TiO_2 导带上还原能力较弱的光生电子转移到 CsPbBr_3 价带上与其氧化能力较弱的光生空穴复合,极大促进了 CsPbBr_3 导带上还原能力较强的光生电子和 TiO_2 价带上氧化能力较强的光生空穴的有效分离,显著增强了复合光催化剂的 CO_2 还原活性。进一步地,我们发展了具有可调控氧空位和带内缺陷态的 $\text{WO}_{3-x}/\text{In}_2\text{S}_3$ S 型异质结复合纳米纤维。飞秒瞬态吸收光谱分析表明, WO_{3-x} 中适量氧空位引起的缺陷能级可作为电子临时储存库,通过快速捕获和缓慢释放光生电子,有效延长光生载流子的寿命。吉布斯自由能计算表明,与 WO_3 相比,缺陷 WO_{3-x} 更有利于 H_2O 氧化,且在 H_2O 氧化过程中,中间体 $\cdot\text{O}$ 优先填补氧空位而不是产生 O_2 ,有效避免了生成的 O_2 与 CO_2 抢夺光生电子($\text{O}_2 + e^- \rightarrow \cdot\text{O}_2^-$),使所有光生电子用于 CO_2 还原。结合 S 型电荷转移路径,在没有分子催化剂和牺牲剂的情况下,具有中等浓度氧空位的 $\text{WO}_{3-x}/\text{In}_2\text{S}_3$ 异质结表现出增强的 CO_2 还原活性。

参考文献

- [1] F. Xu, S. Wang*, J. Xu*, J. Yu*, *Nature Commun.*, 2020, **11**: 4613.
- [2] M. Sayed#, F. Xu#, L. Zhang*, J. Yu*, *Nature Commun.*, 2021, **12**: 4936.
- [3] F. Xu, J. Xu*, J. Yu*, *ACS Catal.*, 2022, **12**: 164-172.
- [4] S. Cao, F. Xu*, *J. Mater. Chem. A*, 2022, **10**: 17174-17184.
- [5] Y. He, F. Xu*, *J. Mater. Chem. A*, 2023, **11**: 14860-14869.

共价有机框架中的激子效应调控及其光催化性能研究

钱云阳, 江海龙*

中国科学技术大学, 合肥, 230026

*Email: jianglab@ustc.edu.cn; Phone: 18010875899

在传统光催化中, 基于能带理论的光生载流子模型往往用来分析和优化光催化过程, 调控的手段往往也是通过如何促进电荷空穴分离以及能带结构优化等方面进行考虑。但是, 实际上这种模型缺乏对于光生电子和空穴之间库伦作用(激子效应)的考虑, 从而在理解一些强激子体系如聚合物半导体的光催化过程时, 往往缺乏足够的认识。然而, 目前对聚合物光催化剂中激子效应的研究非常有限, 大多局限在缺乏有序结构的氮化碳或共轭聚合物中。

共价有机框架(COFs)是一类由有机小分子通过共价键连接而成的晶态多孔聚合物材料, 在光催化领域中展现出了很好的应用前景。同时, 其作为一类聚合物, 同样具有较大的激子结合能, 从而阻碍了电荷空穴分离的过程。因此, 这样一类具有明确且有序结构, 容易修饰等特点的聚合物材料就为研究光催化过程中的激子效应调控提供了一个理想的模型(Figure 1)。我们通过对 COFs 结构的理性设计和可控合成, 利用 COFs 中的连接单元(如金属化连接单元或者官能团化连接单元)以及连接键从而调控了 COFs 中的激子效应, 实现了对光催化过程的性能优化。^[1-3]

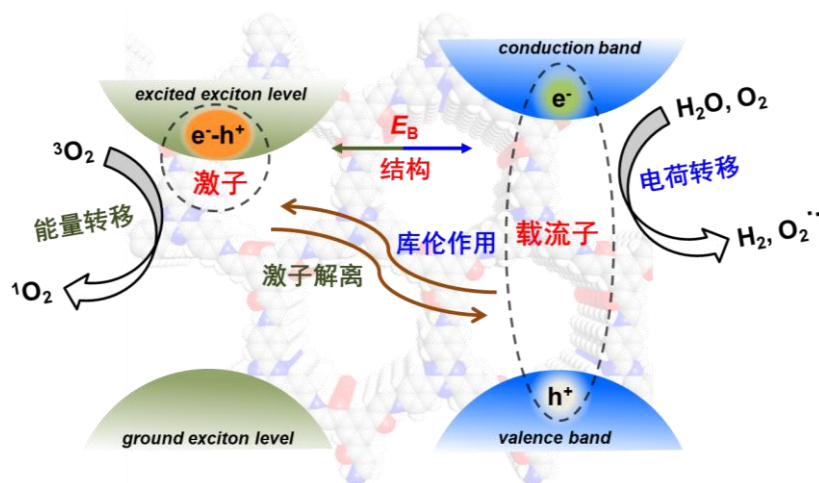


图 1. COFs 中激子和载流子的动态平衡关系以及结构设计调控激子效应影响光催化过程的示意图

参考文献

- [1] Y. Qian, D. Li, H.-L. Jiang et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2020, **142**(49), 20763-20771
- [2] Y. Qian[#], Y. Han[#], H.-L. Jiang et al., *Nat. Commun.* 2023, **14**, 3083
- [3] X. Guan[#], Y. Qian[#], H.-L. Jiang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* e202306135

MOF 复合催化剂活性位调控与光催化性能研究

孙康, 江海龙*

中国科学技术大学, 合肥, 230026

*Email: jianglab@ustc.edu.cn; Phone: 0551-63607861

金属有机框架材料 (Metal-organic frameworks, MOFs) 是一种由金属节点和有机配体连接而成的晶态多孔材料, 其结构清晰明确, 具有高度的可剪裁、可修饰性。MOF 的金属节点、有机配体、孔空间都可以用来负载各类活性中心, 驱动催化反应的进行。作为一种光催化剂, MOF 在光催化水分解制 H₂、CO₂ 还原等能源小分子转化方面显示出独特的优势^[1]。

我们将首先介绍利用 MOF 的有机配体, 负载金属 Co 单位点, 通过后合成修饰手段, 对 Co 催化中心的配位原子数进行精确调控; 探究了 Co 中心配位原子数对光催化 CO₂ 还原性能的影响^[2]。其次, 我们利用 MOF 的不饱和金属簇固定柔性 EDTA 分子, 进一步利用柔性的 EDTA 分子螯合 Cu、Ni 双单位点, 制备了具备柔性自适应特性的动态双位点催化剂。在 CO₂ 还原过程中, 催化位点可以与 CO₂ 到 CH₄ 过程中的各种中间体保持最佳的结合能力, 使得 CO₂ 高选择性地转化为 CH₄^[3]; 最后, 我们将介绍利用 MOF 的孔道限域负载小尺寸的过渡金属磷化物 (Ni₂P 与 Ni₁₂P₅) 用于光催化水分解制氢; 我们通过详细的光、电催化表征揭示了在光催化过程中, 过渡金属磷化物与 Pt 在热力学与动力学行为上的差异。

参考文献

- [1] K. Sun, Y. Qian, H.-L. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217565.
- [2] J. Wang et al., *ACS Catal.* **2023**, *13*, 8760-8796
- [3] J. Li et al., *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 719-729
- [4] K. Sun et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22749-22755.

基于晶面异质结和反蛋白石结构光催化/热催化材料的制备及其应用

研究

陶宝柱*, 池智力, 雒玉升, 孙港宁, 张金龙
化学与分子工程学院, 华东理工大学, 上海, 200237
*Email: baozhutian@ecust.edu.cn; Phone: 021-64252062

近年来, 光热催化材料在大气环境污染物治理中的应用受到了研究者的广泛关注, 而物理化学结构调控及界面修饰被认为是提高其光热催化活性的重要手段之一。为了提高光热催化材料降解 VOCs 的活性, 本文构建了一系列基于半导体晶面异质结和反蛋白石结构的光热催化材料, 并系统地探索了其降解典型 VOCs 甲苯的活性^[1,2]: (1) 利用晶面异质结半导体 BiVO₄ 和 BiOCl 不同晶面氧化/还原特性的差异, 依次通过光还原和光氧化工艺, 制备了 CdS-Au-{010}BiVO₄{110}MnO₂、CdS-Au-{001}BiOCl{110}MnO₂ 等光热协同催化材料, 实现了全太阳光谱驱动光-热协同高效降解 VOCs 污染物(图 1A、B); (2) 以 PS 微球为模板, 制备了一系列反蛋白石结构光催化催化材料 Pt/Ce_xMn_{1-x}O_y、Ce_xCo_{1-x}O_y、Pt/Ti_xMn_{1-x}O_y、NiCo₂O₄/Ce_{0.2}Mn_{0.8}O_x 等(图 1C)。实验结果表明: 反蛋白石结构有效地提高了光的利用率, 增加了反应活性位点, 从而实现了甲苯的高效降解(图 1D)。

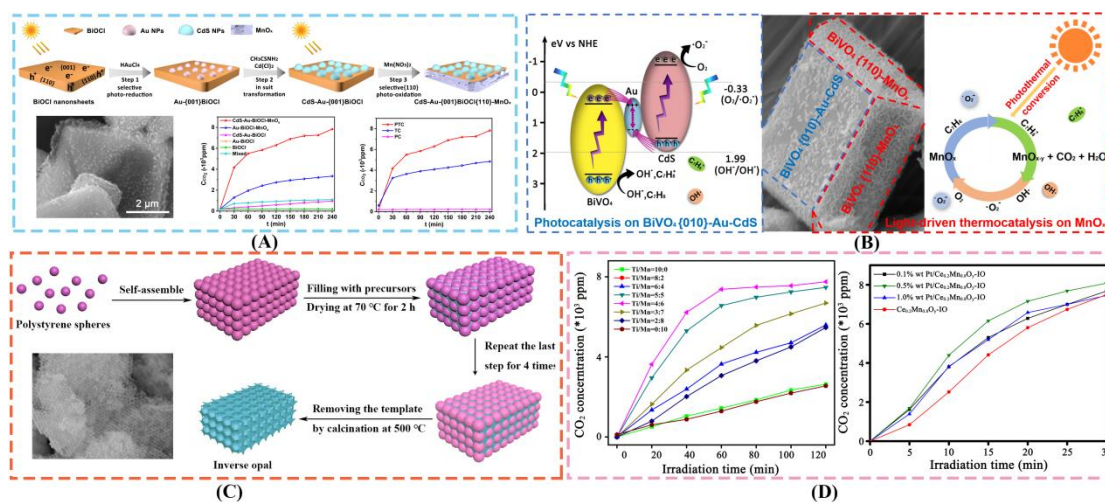


图 1.(A) 基于晶面异质结光热催化剂 CdS-Au-{001}BiOCl{110}MnO₂ 的制备及其光热协同降解甲苯活性, (B) 晶面异质结光热催化剂 CdS-Au-{010}BiVO₄{110}MnO₂ 光热协同降解甲苯机理, (C) 反蛋白石结构光热催化材料的制备过程, (D) 反蛋白质结构光热催化材料 Ti_xMn_{1-x}O_y 和 Pt/Ce_xMn_{1-x}O_y 降解甲苯活性

致谢: 国家自然科学基金(U1862112; 21573069)

参考文献

- [1] Y. S. Luo, G.N. Sun, B. Z. Tian, et al. *Chem. E. J* 2022, **442**: 135835.
[2] Y. S. Luo, G.N. Sun, B. Z. Tian, et al. *ChemCatChem*, 2022, **14**, e202101958.

新型茱萸酰亚胺基有机半导体光催化剂

刘迪*, 杨轩, 陈高原, 杨丽

中国矿业大学(北京), 北京, 100083

*Email: liudi0713@163.com; Phone: 13501266410

近年来, 茱萸酰亚胺 (PDI) 基有机半导体光催化材料吸引了众多研究者的关注。然而受限于有机半导体的本征属性, 即较低的载流子迁移率及较高的激子结合能等, [1] PDI 基光催化剂的光激发载流子的产生、分离与迁移效率仍亟待提升。因此, 致力于探索并开发新型 PDI 基有机半导体光催化剂的新方法, 优化与提升其光催化活性与稳定性, 并继续拓展其作为高效可见光光催化剂在环境与能源领域的应用十分必要。

通过单体分子结构设计, 成功开发了一种新型的烷氧基侧链型 S-EPDI 超分子光催化剂, 其展现出了约 4 倍于烷基侧链型 S-APDI 超分子的苯酚降解效率。结合 DFT 理论计算与吸收光谱等表征结果, 研究发现 PDI 分子单元经 $\pi-\pi$ 堆叠所形成的超分子结构, 因独特的旋转位错堆积结构而展现出了较大的偶极矩, 进而构建出了由超分子的茱萸核中心指向取代基端的内建电场。同时, 较大的材料表面电荷转移效率及降低了的载流子表面重组率, 促进了光生载流子的高效分离。除此之外, 通过引入烷氧基侧链使 S-EPDI 获得了提升了的亲水性, 进而增加了催化剂活性位点与污染物底物溶液的接触面积。本工作加深了对 PDI 基超分子光催化体系活性作用机理的认识。

通过引入共价键链接以强化稳定性的策略, 并通过分子水平上构筑单元的理性设计, 而开发了新型 PDI 基线型聚合物光催化体系。具体地, 通过在构筑单元内改变芳香核 (茱萸或萘) 及其共价连接基部分调控制备了三种线性共轭聚合物类似物, [2] 并通过三类似物巧妙的对比, 探究了芳香核单元共轭长度和桥接基团类型的重要作用。由于存在强 $\pi-\pi$ 堆积相互作用 (来自芳香茱萸核) 和有利的偶极-偶极相互作用 (来自有着强偶极矩的二羰基桥接基团), Oxamide-PDI 通过构筑单元间有序的分子排列, 成功获得了高结晶度、宽光吸收和优异的稳定性。研究发现, 其大的分子内偶极及有序的晶体结构能够为载流子的有效迁移与分离提供强健的内置电场, 从而使其获得了优异的全光谱分解水产氧速率 $5110.25 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 和 30h 内连续累积产氧量为 111.7mmol g^{-1} 的高活性及稳定性。通过变温 PL 测试, 揭示了系列样品的激子结合能 E_b , 其遵从 Oxamide-PDI (25.03 eV) < Oxamide-NDI (27.04 eV) < Ethylenediamine-PDI (82.82 eV), 这进一步说明了构筑单元间有序且紧密的分子排列 (高结晶度) 保证了 π -轨道间的高效重叠, 并由此产生了高的激子解离能力及 π -柱介导的高电荷传输能力。此外, 基于空间分离的光生电子和空穴, DFT 计算还证明了氧化活性位点位于酰亚胺和内湾位置旁的碳原子上, 其可以促进高效的光解水生成氧气。

参考文献

- [1] Yi Li, XinLing Zhang, Di Liu,* *J. Photochem. Photobiol., C*, 2021, 48, 100436.
- [2] Di Liu,* Xuan Yang, Peiyan Chen et al., *Adv. Mater.*, 2023, 2300655.

液相等离子体与光协同催化制备 H₂O₂ 的研究

王长华*, 李妍慧, 张昕彤, 刘益春

东北师范大学物理学院, 长春, 130024

*Email: wangch100@nenu.edu.cn; Phone: 18604497637

*Email: xtzhang@nenu.edu.cn; Phone: 13604441281

低能耗、绿色制备 H₂O₂ 是双碳战略下的重要课题。液相等离子体放电能利用清洁的电能, 以水和空气为原料, 安全、“绿色”、现场制备 H₂O₂, 是替代传统的、高能耗的蒽醌法的前景技术。然而, 等离子体产生的活性物种寿命短、反应机制复杂, 且等离子体区的强紫外辐射易导致 H₂O₂ 分解, 导致了 H₂O₂ 的低产率。为此, 本课题组在前期液相等离子体活化光催化剂的基础上^[1-5], 进一步发展了液相等离子体放电与光催化剂相耦合的新策略, 利用光催化剂吸收紫外光、抑制 H₂O₂ 的分解, 同时增强等离子体在催化剂表面的局域放电, 以期提高反应物的转换率和所需产物的选择性, 实现 H₂O₂ 的高能效、绿色的分散式制备。在已开展的研究中, 将高结晶的 TiO₂(B)纳米线与液相等离子体耦合, 探究了其对液相等离子体 H₂O₂ 生成的增效机制; 进一步构建碳修饰 TiO₂(B)纳米线, 拓宽催化剂的光吸收范围、有效提高 H₂O₂ 选择性, 为 H₂O₂ 制备工艺探索一种新的可行性。

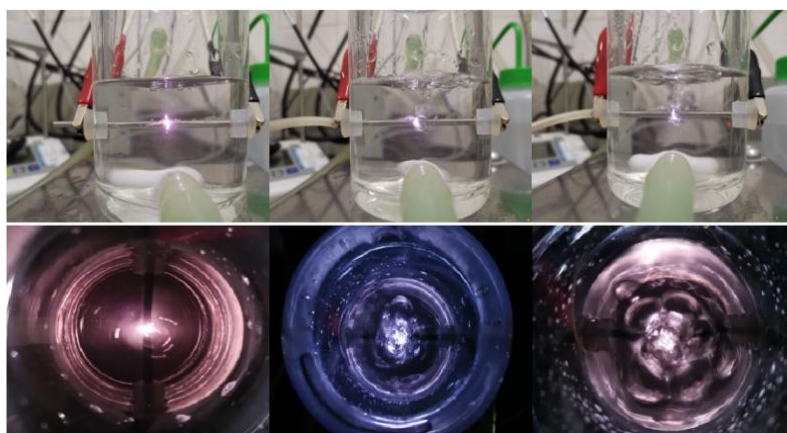


图 1. 不同气氛条件下的 H₂O₂ 制备现场图

参考文献

- [1] Y.M. Xing, C.H. Wang, X.T. Zhang et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2022, **32**: 2207694.
- [2] R. Wang, C.H. Wang, X.T. Zhang et al., *ACS Catal.*, 2022, **12**: 12206.
- [3] F. Yu, C.H. Wang, X.T. Zhang et al., *Adv. Sci.*, 2020, **7**: 2000204.
- [4] Y. Huang, C.H. Wang, X.T. Zhang et al., *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2023, **15**: 1157.
- [5] D.S. Li, C.H. Wang, X.T. Zhang et al., *Appl. Catal. A.*, 2022, **647**: 118908.

敏化中心微环境的化学调控

郭颂*

天津理工大学新能源材料与低碳技术研究院, 天津, 300384

*Email: guosong@email.tjut.edu.cn

光合作用, 通常是指绿色植物 (包括藻类) 吸收光能, 把二氧化碳和水合成富能有机物, 是地球上最大规模的物质和能量转换过程。受大自然启发, 开发高效人工光合成系统有望实现太阳能充分、可控利用, 进而助力解决能源危机和环境污染问题。叶绿素作为光吸收和转换中心, 在自然光合过程中发挥着重要作用, 然而其存在稳定性差、结构修饰困难等诸多局限, 不适合用于人工光合系统。经典配合物 $\text{Ru}(\text{bpy})_2^{3+}$ 已被广泛用作光敏剂来驱动

各类反应, 但该配合物存在可见光吸收激发态寿命短、难以回收利用等诸多局限, 严重限制了高效、可持续的光催化体系的开发。为扭转人工光合色素发展严重滞后的局面, 我们通过发色团敏化策略构筑一系列高活性分子基光敏剂^[1-5]: 1. 证实了 ³IL 型光敏剂催化性能和光化学稳定性显著优于传统 ³MLCT 类型配合物, 拓宽了光敏中心的设计思路; 2. 模拟自然光合系统, 提出将吸光中心

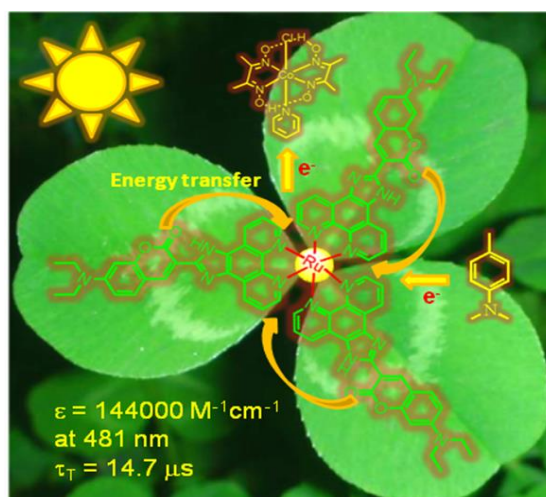


图 1. 发色团敏化策略提升光敏化能力

和氧化还原中心分离策略, 有效提升光敏中心吸光能力和激发态寿命 (图 1); 3. 通过共敏化策略, 制备出具有宽光谱、强可见光吸收能力的光敏剂, 其产氢转化数达到 11 万以上, 是当前产氢活性最高的分子光敏剂。此外, 我们通过聚合、配位等手段将上述分子光敏剂进行高结晶性异相化, 实现光敏剂稳定性、可循环使用性和催化性能的大幅度提升。

参考文献

- [1] K. Chen, S. Guo, Y. Liu, X. Li, Z. Zhang, T. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 12951.
- [2] P. Wang, R. Dong, S. Guo, J. Zhao, Z. Zhang, T. Lu, *Natl. Sci. Rev.*, 2020, **7**, 1459.
- [3] P. Wang, S. Guo, H. Wang, K. Chen, N. Zhang, Z. Zhang, T. Lu, *Nature. Commun.*, 2019, **10**, 3155.
- [4] S. Guo, K. Chen, R. Dong, Z. Zhang, J. Zhao, T. Lu, *ACS. Catal.*, 2018, **8**, 8659.
- [5] S. Fu, X. Ren, S. Guo, G. Lan, Z. Zhang, T. Lu, W. Lin, *iScience*, 2020, **23**, 100793.

生物模板合成 TiO₂ 光催化及其降解水中抗生素性能研究

马小倩¹, 张发波¹, 刘宇¹, 李香¹, 孙科源², 杨家顺³, 田国坚³, 谢丹³,
王家强^{1,*}

¹ 云南大学化学科学与工程学院, 材料与能源学院, 昆明, 650091

² 云南大学国际河流与生态安全研究院, 昆明, 650091

³ 云南福石科技有限公司, 650000

*Email: jqwang@ynu.edu.cn; Phone: 13187840582

如何提高光催化材料的太阳光利用效率和催化活性是制约光催化技术实用的关键问题。自然界的植物历经千百万年自然选择的残酷竞争, 已进化出了能有效捕捉、吸收和利用太阳光的特殊结构和净水等功能。相较于传统的方法, 生物模板法利用天然生物结构构型独特、形貌重复性高、资源丰富、对环境友好、容易去除、廉价易得、可再生等特点, 可实现所制材料的形态多样化和功能多样化。以 TiO₂ 为基础的半导体光催化技术由于可利用太阳能而具有强大的氧化能力, 可以处理难降解的物质, 并且环境友好, 具有广阔的应用前景。

本报告在实验室前期生物模板基础上, 以烟梗丝、芦苇叶为模板, 合成出系列金属离子掺杂的且较好复制了生物模板形貌的 TiO₂, 发现可大幅提高 TiO₂ 光催化性能。如以 Co 和 In 作为共同改性离子合成的 Co_(x)In_(2.0)-TiO₂/烟梗丝, 在 TiO₂ 表面形成了特殊的 O-In-Clx 的特殊结构。在 90 min 内对 17 mg/L 盐酸四环素的最大去除率为 92.4%, 是无模板所制 TiO₂ 的 27 倍。另外, 通过引入 Fe₃O₄ 合成了 TiO₂ 磁性材料, 牺牲了少许的光催化性能, 换来的良好的磁性性能。使得材料的回收得到的极大程度的便利, 同时也增强了材料的可重复利用性、减少了材料的流失对于环境的污染。具有一定的实际意义。

参考文献

- [1] Shchukin D, Poznyak S, Kulak A, et al. TiO₂-In₂O₃ photocatalysts: preparation, characterisations and activity for 2-chlorophenol degradation in water [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, **2004**, 162(2-3): 423-430.
- [2] Li Y, Lv K, Ho W, et al. Hybridization of rutile TiO₂ (rTiO₂) with g-C₃N₄ quantum dots (CN QDs): An efficient visible-light-driven Z-scheme hybridized photocatalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2017**, 202(611-619).

*国家自然科学基金 (22062206)、云岭学者 (YNWR-YLXZ-2019-002)、云南省工程技术研究中心 (2015DH027)、无废物城市之昆明市实验室危险废物分类收集与预处理示范 (2110304)

g-C₃N₄ 纳米片的制备与光催化性能增强机制

黎小芳¹, 李松¹, 闫俊涛^{1,*}, 吕康乐^{2,*}

¹ 武汉轻工大学化学与环境工程学院, 武汉, 430023

² 中南民族大学资源与环境学院, 武汉, 430074

*E-mail: yanjuntaonihao@163.com; Phone: 18086632328

*E-mail: lvkangle@mail.scuec.edu.cn; Phone: 13871252242

相对于体相 g-C₃N₄, 具有少层结构的 g-C₃N₄ 纳米片比表面积大, 且载流子的传输路程大大缩短, 有利于光催化反应。为了暴露更多的活性晶面, 在空气氛围中高温热处理体相 g-C₃N₄, 获得超薄 g-C₃N₄ 纳米片, 其光催化产氢性能明显增强; 煅烧三聚氰胺和三聚氰酸自组装的花球前驱体, 获得富有 N 缺陷的 g-C₃N₄ 纳米片自组装空心花球, 其光催化氧化 NO 去除效率高达 59.7%, 这主要是因为 N 缺陷引入中间能级增强光吸收, 同时提高光能利用率, 有利于光催化反应中气体分子的流动, 促进光生载流子分离所致; 煅烧二氰二胺水解产物—脒基脒, 所获得的 g-C₃N₄ 纳米片光催化产氢活性是直接煅烧尿素法的 2.4 倍; 利用 NaHCO₃ 预先促进二氰二胺水解, 进而热聚合获得 Na 离子修饰的 g-C₃N₄ 纳米片。Na 通过与 g-C₃N₄ 的 N_{2c} 配位, 有效改变 g-C₃N₄ 电子结构, 不仅有利于减小带隙, 增强光吸收, 增加对 NO 的吸附性能, 而且可以诱导层间内置电场的形成, 进而促进载流子的分离。以上工作得到国家自然科学基金(51672312)支持。

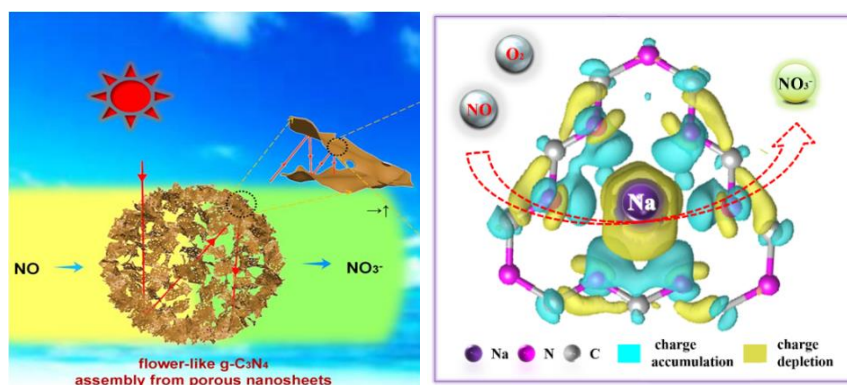


图 1. N 缺陷 g-C₃N₄ 纳米片组装的空心花球和 Na⁺修饰 g-C₃N₄ 纳米片光催化氧化去除 NO

参考文献

- [1] X. F. Li, K. N. Li, D. Ding et al, *Sep. Purif. Technol.*, 2023, **309**, 12305.
- [2] K. N. Li, W. C. Zhou, X. F. Li et al, *J. Hazard. Mater.*, 2023, **442**, 130040.
- [3] X. F. Li, Z. Hu, M. Lei et al, *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 14195-14198.
- [4] Y. Y. Duan, X. F. Li, K. L. Lv et al, *Appl. Sur. Sci.*, 2019, **492**, 166-176.
- [5] J. S. Cheng, Z. Hu, Q. Li et al, *Appl. Cata. B-Environ.*, 2019, **245**, 197-206.

碳基材料及其复合异质结构增强光活化-类酶活性

李宁^{1,*}, 胡胜亮^{1,*}

中北大学, 太原, 030051

*Email: lnlong2834@yeah.net; Phone: (18834837663)

*Email: hsliang@yeah.net

我们采用盐模板辅助化学气相沉积法制备了二硒化钼/多孔碳异质结构。这种异质结构表现出明显增强的光活化-类过氧化物酶活性, 对邻苯二胺(OPD)和 3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)的最大反应速度分别为 $17.81 \mu\text{M min}^{-1}$ 和 $86.89 \mu\text{M min}^{-1}$ 。研究表明异质结构产生的光诱导电子直接与 H_2O_2 反应, 生成丰富的 $\cdot\text{OH}$, 有效氧化 OPD 和 TMB。因此, 这项工作为提高光活化纳米酶活性、实现太阳能高效转化为化学能提供了一种新思路。

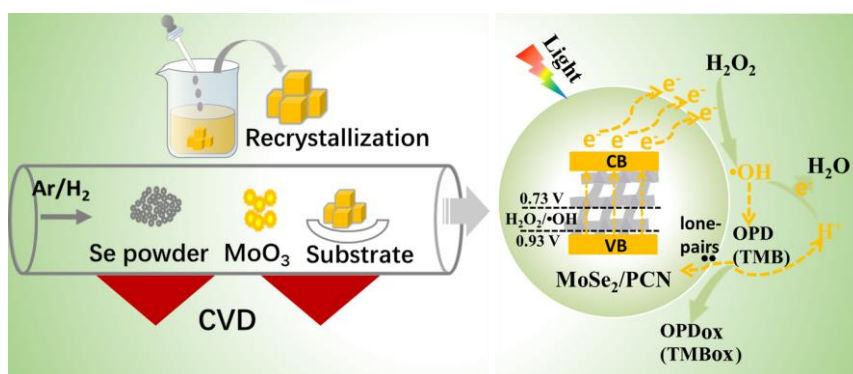


Fig. 1 Schematic illustration of the heterojunction construction and reaction mechanism

关键词: 盐模板辅助化学气相沉积; 光活化; 类过氧化物酶; 光诱导电子

参考文献

- [1] N. Li*, M. Liu, Y. Ma, Q. Chang, H. Wang, Y. Li, H. Zhang, B. Liu, C. Xue, S. Hu *, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**: 54274–54283.

二维金属氧化物半导体的开发及光催化甲烷选择性氧化的研究

王松玲*

上海交通大学, 环境科学与工程学院, 东川路 800 号, 上海, 200240

*Email: wangsl@sjtu.edu.cn; Phone: 15021943956

二维纳米材料得益于其超薄的层状结构, 优异的光电和力学性能, 以及易于界面传输和更短的扩散路径, 在催化应用上具有发展潜力^[1]。尤其, 高度暴露的表面原子、高密度的表面活性位点, 使得二维材料在能源催化反应以及环境催化反应中展示出优异的催化性能^[2, 3]。我们开发了一系列二维金属氧化物半导体材料并深入研究了其结构特性和光学特性, 及其太阳能光催化甲烷选择性氧化的应用。本报告的内容主要包括 2 部分: (1) 2D TiO₂, 2D WC/WO₃ 复合材料的开发; (2) 借助有机分子羧基的强配位作用, 用绿光 (500 nm) 催化甲烷选择性氧化为甲醇和和原子级分散的 Au 负载 WO₃ 催化剂用于可见光催化 CH₄ 选择性产乙烷的研究 (图 1, 2)。

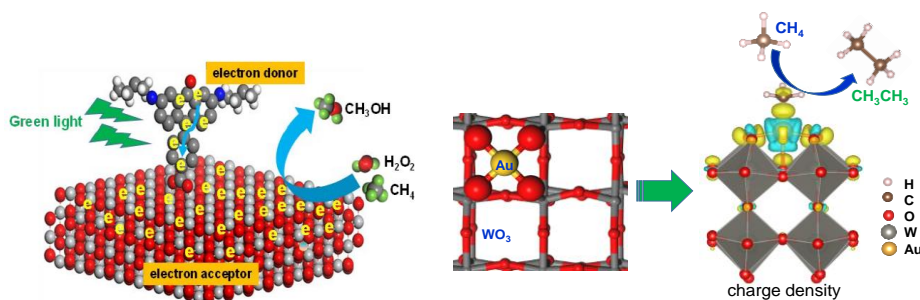


图 1

图 2

参考文献

- [1] S. L.Wang, X.Luo, X.Zhou, X.Chi, W.Chen, K.Wu, S.Y.Quek, G.Q.Xu, *J.Am.Chem.Soc.* **2017**,139, 15414-15419.
- [2] S.L.Wang, Y.Zhu, X.Luo, Y.Huang, J.Chai, T.I. Wong, G.Q. Xu, *Adv.Funct.Mater.***2018**, 1705357-1705365.
- [3] S.L.Wang, J.Li, S.Wang, J.Wu, T.I. Wong, W. Chen, K. Wu, G.Q. Xu *ACS Catal.* **2017**, 7, 6892–6900.

稳定高效的双壳层氧化亚铜空心结构光还原 CO₂ 催化剂的构建

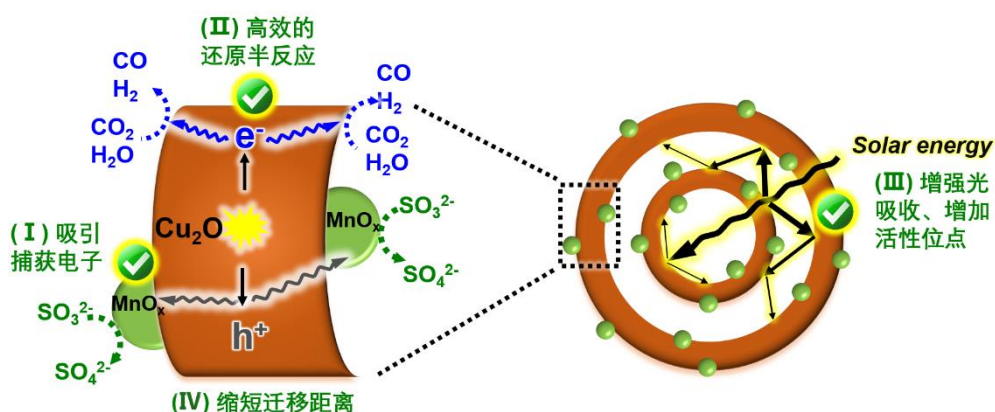
霍海玲, 李盎*

南京理工大学, 江苏南京, 210094

*Email: liang2100@njut.edu.cn; Phone: 13042218616

人工模拟光合作用实现太阳光下 CO₂ 还原转化为含碳产物, 可真正实现碳元素的循环使用, 是一种统筹解决能源短缺和环境污染问题的有效方法^[1]。氧化亚铜 (Cu₂O) 因其合适的能带带隙及高的导带位置, 而被广泛应用于光催化 CO₂ 还原反应中^[2]。但是其有两个突出的缺点: 一是在光催化过程中自身易被氧化而发生光腐蚀, 导致稳定性差; 二是导电性比较差, 严重影响光催化活性。本研究构筑了氧化助剂 MnO_x 负载的双壳层 Cu₂O 介孔空心薄层结构光催化剂, 通过以下几个策略, 改善了该催化剂的稳定性和活性。(1) 氧化助剂 MnO_x 定向引导光生空穴, 使其快速迁移至催化剂表面发生相应的氧化半反应, 大大减弱其对 Cu₂O 的自氧化作用, 提高其稳定性, 同时可整体促进光催化过程中 CO₂ 还原半反应的正向进行。(2) 光生空穴的定向迁移, 显著增强了其与光生电子的分离效率, 保障了得电子的还原半反应的顺利进行。(3) 双壳层介孔空心结构, 为该催化剂提供了大量的反应活性位点, 同时加强了入射光的散射和折射效应, 提高了其吸光能力。(4) 薄层结构, 缩短了载流子的迁移距离, 同时缩短了反应物和产物的扩散距离, 使得光催化反应的整体效率得到提升。

关键词: 氧化亚铜; 氧化助剂; 双壳层空心结构; 光还原 CO₂



参考文献

- [1] A. Li, Q. Cao, G. Zhou et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 14549-14555.
- [2] X. Chang, T. Wang, P. Zhang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 8840-8845.

新型铬酸铋基光催化材料制备及应用

李子真*, 高新雨, 魏子萱

中国海洋大学, 青岛, 266100

*Email: lizizhen@ouc.edu.cn; Phone: 0532-66782718

宽禁带型半导体需较高能量的光激发诱导光催化反应发生, 开发窄禁带宽度的光催化半导体材料有利于拓宽太阳光谱吸光范围。 Bi_2MO_6 ($M = \text{Cr}, \text{Mo}$ 或 W) 作为最简单的奥里维里斯 (Aurivillius) 化合物在光催化领域表现出极高的应用潜力。其中, 对于 Bi_2WO_6 和 Bi_2MoO_6 两种铋系材料在光催化各领域中的研究深入且广泛, 而对于 Bi_2CrO_6 材料地研究仅停留在理论计算阶段。通过理论计算可知相较于 Bi_2WO_6 和 Bi_2MoO_6 , Bi_2CrO_6 具备更窄的禁带宽度 ($\sim 1.53 \text{ eV}$), 对于太阳光全光谱吸收更具优势。基于此, 我们通过合成调控及优化成功通过实验合成出两种新型铬酸铋基光催化材料 (Bi_2CrO_6 和 $\text{Cr}_2\text{Bi}_3\text{O}_{11}$), 研究发现其可吸收太阳光谱中 622 nm 以下波长的光 (图 1), 大大拓宽了铋系材料对太阳光的吸光范围, 将太阳能光谱利用率从 9.7% (P25 TiO_2) 提升至 28.7% , 在光催化降解污染物、析氧及产 H_2O_2 均表现出较高的催化活性^[1-3]。

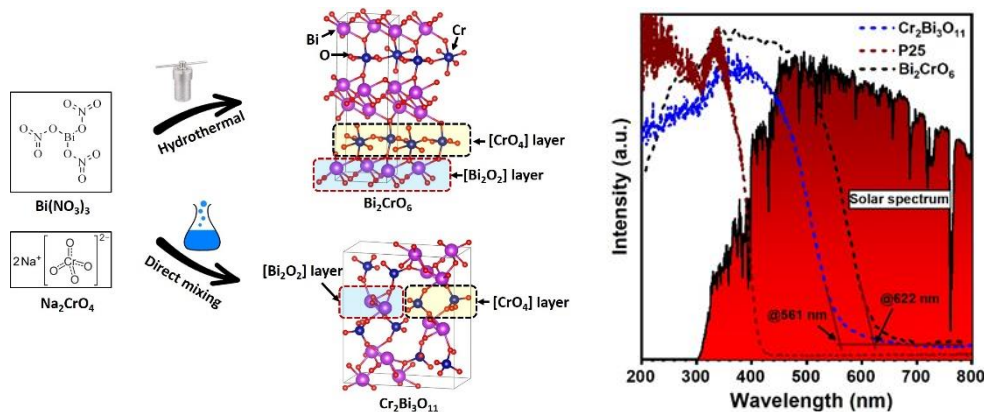


图 1. 合成调控制备 Bi_2CrO_6 和 $\text{Cr}_2\text{Bi}_3\text{O}_{11}$ 及其紫外-可见漫反射光谱

参考文献

- [1] Li, Z.; Zhang, Z.; Wang, L.; Meng, X. *J. Catal.* 2020, 382, 40.
- [2] Gao, X.; Huang, K.; Zhang, Z.; Meng, X. *Chem. Commun.* 2022, 58, 2014.
- [3] Shi, M.; Yang, H.; Zhao, Z.; Ren, G.; Meng, X. *Chem. Commun.* 2023, 59, 4274.

规模化仿生光催化水处理的实践与探索

杨焯鹏, 王家强*, 姜亮, 康娟雪, 汤钦元, 王伟, 和佼

国家光电子能源材料国际联合研究中心, 云南省工业废水光催化处理工程技术研究中心,

云南大学材料与能源学院, 云南大学化学科学与工程学院, 云南昆明, 650091

*Email: jqwang@ynu.edu.cn; Phone: 0871-65031567

光催化技术被认为是环境污染治理较具代表性的先进氧化技术。但是光催化水处理的规模化国内外都一样, 规模化应用进展比空气净化缓慢得多, 争议也较大。主要是目前光催化技术还主要用于饮用水消毒或微污染水体 ($\text{COD} \leq 200\text{mg/L}$) 处理, 且绝大多数仍处于小规模阶段 (≤ 1 吨), 其实际应用与其在其它方面的应用还很有限, 规模化应用就更少。

本报告将向各位老师和同学汇报我们在仿生光催化水处理及配套材料、设备等方面的探索与实践, 尤其是我们在高速公路服务区污水、医院废水、湖泊与河流水、有色冶炼废水、植物提取物加工废水、煤化工废水、农村饮用水等方面的一些尝试。另外, 还将汇报与水处理相关的除磷材料及产业化应用实践经验。

殷切希望得到各位同行及相关行业、学科学者的大力支持, 协同攻关, 为早日实现光催化水处理技术的大规模应用而努力。

金属氧化物纳米阵列光电催化性能的优化策略

林仕伟*, 艾长智, 曹唱, 司贺伟

南海海洋资源利用国家重点实验室, 材料科学与工程学院, 海南大学, 海口, 570228

*Email: linsw@hainanu.edu.cn; Phone: +86 898 66257583

金属氧化物半导体, 例如 TiO_2 和 ZnO 等, 不仅具有稳定性好、环境友好、廉价等特点, 并且容易通过优化工艺条件, 制备成一维纳米阵列结构, 包括纳米线、纳米棒和纳米管等。一维纳米阵列可为光生载流子的有效分离和快速传输提供便捷路径, 是理想的光电催化电极结构。但是, 氧化物光电极往往具有禁带宽度大、光生电荷量子效率低等缺点。因此, 采取合适的结构优化措施提高光电催化性能就显得十分关键。除了利用窄禁带半导体, 比如 CdS 、 CdSe 和 PbS 等, 敏化金属氧化物纳米阵列外, 在氧化物纳米阵列内部构建梯度能级/内建电场促进光生载流子的分离和转移, 也被认为是一种提高光电催化性能的重要优化策略。

本工作通过三个例子说明在纳米阵列结构中构建内建电场优化光电催化性能的有效性。依次包括在 TiO_2 纳米管阵列中通过热处理构筑同质相结 (图 1a)、在水热法生长 TiO_2 纳米棒阵列过程中调控 Ti^{3+} 自掺杂浓度引入梯度能级 (图 1b)、在 p 型 ZnO 纳米棒阵列中利用压电效应增强内建电场 (图 1c) 等。这些结果表明在纳米阵列内部构建内建电场, 能够极大改善载流子转移和传输性能, 是开发和优化光电催化性能的重要方法。

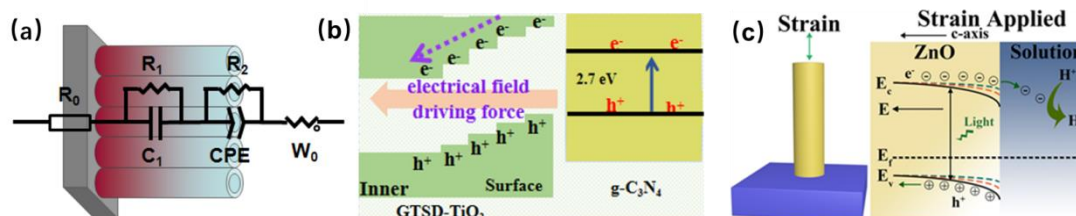


图 1. (a) TiO_2 纳米管阵列同质异相结, (b) Ti^{3+} 梯度掺杂引起的内建电场, (c) p 型 ZnO 纳米棒的压电效应。

参考文献

- [1] C. Ai, P. Xie, X. Zhang, X. Zheng, J. Li, A. Kafizas, S. Lin, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, **7**(5): 5274–5282, 2019.
- [2] C. Cao, X. Xie, Y. Zeng, S. Shi, G. Wang, L. Yang, C. Wang, S. Lin, Nano Energy, 2019, **61**: 550-558.
- [3] H. Si, L. Zou, G. Huang, J. Liao, S. Lin, Journal of Colloid and Interface Science, 2023, **630**: 888-900.
- [4] H. Si, G. Huang, J. Liao, A. C. Fisher, S. Lin, ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, **15**: 11866–11874.

稳定非金属等离子体光催化材料构建

娄在祝*

Institute of Nanophotonics, Jinan University, Guangzhou, 511443, China

*Email: zzlou@jnu.edu.cn

表面等离子激元 (SPR) 效应是贵金属材料具有的独特光学性质, 其在增强拉曼散射光谱、化学生物检测、光电探测等领域具有重要的应用。此外, 强 SPR 效应可产生高活性热电子在光催化分解水、有机合成、二氧化碳还原等领域有着重要的应用。贵金属的高昂价格和稀有性制约着金属 SPR 材料的应用, 而探索制备具有 SPR 效应的半导体材料成为理想选择。但半导体 SPR 材料存在载流子浓度低、SPR 效应不稳定的难题, 为此我们课题组提出了一系列的解决途径, 并构建了 $\text{TiO}_2/\text{WO}_{3-x}$ 、 $\text{CdS}/\text{WO}_{3-x}$ 、 $\text{BP}/\text{WO}_{3-x}$ 、 $\text{MoS}_2/\text{MoO}_{3-x}$ 等复合半导体 SPR 材料, 实现了紫外、可见及近红外光电子的注入, 证明了电子的持续注入可有效提高 SPR 稳定性, 同时验证了该复合材料在光催化分解水及二氧化碳还原中具有稳定活性。此外, 我们探索半导体中构建 SPR 效应的有效途径, 提出了富电子能级构造诱导半导体 SPR 效应的研究思路, 并通过在 Bi_2WO_6 中构建出不同氧缺陷, 证明了与钨原子相连的氧缺陷可产生富电子能级, 实现载流子富集, 诱导 Bi_2WO_6 产生 SPR 效应, 并发现其 SPR 效应在光催化二氧化碳还原产甲烷中具有决定性作用。此外在非金属等离子体光催化机理方面, 我们构建了具有强 SPR 效应的复合材料 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}\text{-rGO}$, 理清了光热效应与热电子对光催化增强醇脱水反应具体贡献, 证明了热电子可以有效增强脱水反应中 C-O 键的断裂, 降低反应活化能, 在增强催化反应中起决定性作用。

关键词: 表面等离子激元; 半导体等离子激元材料; 热电子; 电荷转移; 光催化

参考文献

- [1] C. H. Lu, Z. Z. Lou,* et al., *Nat. Commun.*, 2022, 13,6984.
- [2] C. H. Lu, Z. Z. Lou,* et al., *Chem. Eng. J.* 2022, 445, 136739
- [3] C. H. Lu, Z. Z. Lou,* et al., *ACS Nano*, 2021, 15, 3529.
- [4] J. Li, Z.Z. Lou,* et al., *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9, 18818.
- [5] J. Li, Z. Z. Lou,* et al., *Laser Photonic Rev.* 2022, accepted
- [6] Z. Z. Lou*, B. B. Huang,* B. J. Li*, et al., *Adv. Funct. Mater.* 2019, 29, 1808696.
- [7] Z. Z. Lou, B. J. Li,* T. Majima*, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28, 1706969.

娄在祝, 暨南大学, 纳米光子学研究院, 教授、博士生导师、纳米材料光子学实验室主任。曾获英国皇家化学会 JMCA 新锐科学家 (2021)、日本学术振兴会 (JSPS) 资助、广东省杰出青年基金资助 (2018)、广东省青年珠江学者 (2018)、国际学术组织 Vebleo Fellow (2022)。在 *Nat. Commun.*、*PNAS*、*ACS Nano*、*Adv. Funct. Mater.* 等国际知名学术期刊发表论文 70 余篇。主持国家自然科学基金 (3 项) 等科研项目共 8 项。研究课题为金属及非金属表面等离子体共振效应及其在太阳能转化中的利用、人工光合作用、纳米材料光子学等。



共价有机骨架基光催化剂的设计合成及其选择性氧化性能研究

黄秀兵*

北京科技大学, 北京市海淀区学院路 30 号, 100083

*Email: xiubinghuang@ustb.edu.cn

共价有机骨架 (Covalent Organic Frameworks, 简称 COFs), 由于具有大的比表面积及孔隙率、可控的化学物理性质、永久开放的孔道结构和合成策略多样化等特点, 在可见光响应的光催化反应有广泛的应用前景。我们利用 COFs 优异的可见光响应性能及电子-空穴分离性能, 研究了 COFs 基催化剂在选择氧化反应的催化性能。

(1) 借助 NH₂-MIL-125(Ti)氨基官能基团与 COF 有机单体发生席夫碱反应形成共轭键, 并利用一种新型的晶种法制备出一系列 NH₂-MIL-125@COF 光催化剂。其中, COF 作为良好的感光材料可以改善光催化剂的可见光响应能力, 界面处的共价键不仅可以有效地防止 COF 的脱落, 而且为高效的光生载流子提供传输通道, 有利于抑制光生电子和空穴的复合。以 LED ($\lambda > 420$ nm) 为光源, 空气下光催化氧化苯甲醇结果表明, 相对于纯 MOF 而言, 性能最优的 MOF@COF-3 催化剂对苯甲醇的转化率分别提升了 2.5 倍, 且没有副产物产生。

(2) 通过在 MOF 核及 COF 壳之间镶嵌贵金属纳米颗粒, 构筑了多种三明治结构异质结光催化材料 (UiO-66-NH₂@Au@COF, MIL-125-NH₂@Ag@COF), 在可见光选择性氧化苯甲醇、苄胺等反应中表现出优异的催化性能及循环稳定性。实验结果表明 COF 壳层的包覆不仅可提高可见光响应, 并能减少贵金属纳米颗粒的脱落, 最终提高光催化性能及稳定性。

(3) 通过水热法制备了多种具有酮-烯醇互变异构的 COFs, 讨论了 COFs 光催化剂的单体组成等对苄胺需氧和无氧氧化的光催化性能、吸附性能和结构性能的影响, 并研究了反应过程中的光催化机理。

参考文献

- [1] D. Y. Tang, G. L. Lu, Z. W. Shen, et al., *J. Energy Chem.*, 2023, **77**: 80-118
- [2] G. L. Lu, F. Chu, X. B. Huang et al., *Coord. Chem. Rev.*, 2022, **450**: 214240
- [3] Z. Y. Wu, X. B. Huang, X. J. Li, et al., *Sci. China Chem.*, 2021, **64**: 2169-2179
- [4] X. B. Huang, K. Y. Zhang, B. X. Peng et al., *ACS Catal.*, 2021, **11(15)**: 9618-9678
- [5] Y. P. Xue, G. C. Zhao, R. Y. Yang et al., *Nanoscale*, 2021, **13(7)**: 3911-3936
- [6] K. Y. Zhang, Z. S. Xi, G. L. Lu et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, **9(37)**: 12623-12633
- [7] Z. Y. Wu, X. B. Huang, H. Y. Zheng et al., *Appl. Catal. B-Environ.*, 2018, **224**: 479-487
- [8] G. L. Lu, X. B. Huang, Y. Li et al., *J. Energy Chem.*, 2020, **43**: 8-15
- [6] X. B. Huang, X. J. Li, Q. J. Luan et al., *Nano Res.*, 2021, **14(11)**: 4250-4257

* 国家自然科学基金 (51802015)、国家重点研发计划 (2021YFB3500700)、中央高校基本科研业务费资助项目 (FRF-TP-20-005A3), 资源环境系统优化教育部重点实验室 (华北电力大学) 开放课题 (KLRE-KF202201)

MOFs 基光催化材料促进光生载流子分离和迁移

张晨曦¹, 张敬波¹, 江海龙^{2,*}

¹天津师范大学化学学院, 天津市, 300387

²中国科学技术大学化学与材料科学学院, 安徽省合肥市, 230026

*Email: jianglab@ustc.edu.cn; Phone: 0551-63607861

压电材料在机械应力作用下会产生内建电场, 由此产生的压电效应有利于光催化中的电荷分离。但机械应力也会加速传质, 提高光催化活性。为区分这两个因素对催化性能的贡献, 我们将同构的 UiO-66-NH₂ (Zr) 和 UiO-66-NH₂ (Hf) 用于压电光催化, 其中前者的压电性能明显小于后者。在压电光催化中, 后者的活性是前者的约 2.2 倍。因此, 这一活性的差异可以明确地归因于压电效应, 并明确了压电效应对光催化活性的贡献。

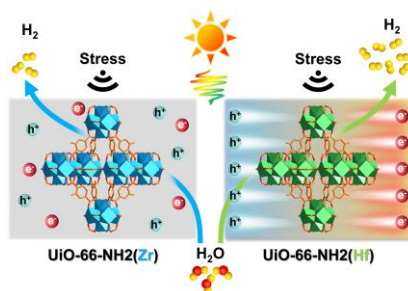


图 1. UiO-66-NH₂(Zr)和 UiO-66-NH₂(Hf)在压电光催化中展现出不同的性能

目前, 在半导体光催化中起关键作用的能带弯曲在 MOFs 中尚未得到证实。我们将具有代表性的 MIL-125-NH₂ 与具有适当功函数和能级的金属氧化物 (MoO₃ 和 V₂O₅) 相复合, 并通过表面光电压谱明确证明了能带弯曲现象的发生, 并得到了显著提高的光催化产氢活性。这是 MOFs 中能带弯曲现象的首次证明, 有力支持了 MOFs 的类半导体性质。

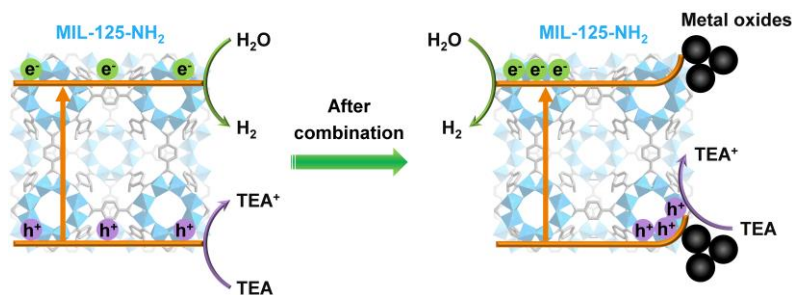


图 2. MIL-125-NH₂与金属氧化物复合前后的光催化产氢示意图

参考文献

- [1] Chenxi Zhang, Da Lei, Chenfan Xie et al., *Advanced Materials*, 2021, **33**(51): 2106308
- [2] Chenxi Zhang, Chenfan Xie, Yuying Gao et al., *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, **61**(28): e202204108

元素红磷光催化剂的制备与应用

胡卓锋*, 余济美

中山大学环境科学与工程学院, 广州, 510006

香港中文大学化学系, 香港, 00000

*Email: huzhf8@mail.sysu.edu.cn

与双原子或多原子催化剂（如氧化物，硫化物）相比，结晶态的单质催化剂具有元素匹配好，不容易产生缺陷等有利于电荷传输的特点。本研究发现在太阳光下，单质红磷会产生正负电荷分离，正电荷迁移到表面后把水转化成羟基自由基，可以降解污染物与杀菌；而负电荷能还原水制氢或还原二氧化碳。^[1]本研究提出了单质元素红磷在环境光催化中的应用。在此基础上，制备出粉末状的纤维相红磷。这种晶相的单质催化剂在环境催化中的性能比无定形红磷高八百倍！这结果超越了之前报道的所有的单质元素环境催化剂的性能。^[2]同时，为了观察红磷中的电荷分离，制备了西多夫相红磷微米带，实现了红磷的宏观电荷分离。在光照下，正电荷集中在微米带的中间，负电荷集中在两端，两端和中间分别成为光催化活性点。正负电荷能在光激发下高效分离，极大地促进了红磷的光催化性能。^[3, 4]在此基础上，为了进一步提升红磷光催化剂的性能，本研究通过剥离法，制备出只有 2-3 层的纤维相红磷二维片，其在光催化产氢和二氧化碳还原方面都表现出优异的性能。^[5]以上研究表明，元素红磷是一种非常有潜力的光催化剂，可以广泛应用在清洁能源与环境处理等方面。

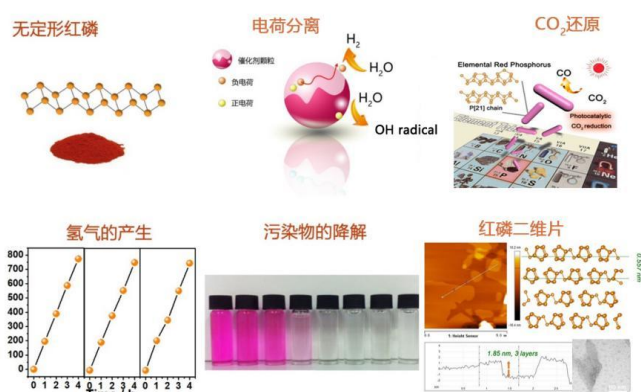


图 1. 红磷光催化剂光致电荷分离原理与应用

参考文献

- [1] H. Ou, G. Li, Z. Hu, *Journal of the American Chemical Society* **2022**, 144 (2): 22075–22082.
- [2] Z. Hu, L. Yuan, Z. Liu, Z. Shen, J. C. Yu, *Angewandte Chemie-International Edition* **2016**, 55(3): 9580-9585.
- [3] Y. Liu, Z. F. Hu, J. C. Yu, *Appl Catal B-Environ* **2019**, 247(2): 100-106.
- [4] Z. Hu, Y. Lu, M. Liu, X. Zhang, J. Cai, *Journal Of Materials Chemistry A* **2021**, 9: 338-348.
- [5] Z. Hu, W. Guo, *Small* **2021**, 2008004.

等离基元光催化剂的表界面调控及机制

李鑫恒^{1,*}, 蒋登辉^{1,2}, 薛建斌¹

¹中科院兰州化学物理研究所, 羰基合成与选择氧化国家重点实验室和苏州研究院, 兰州, 730000

²长沙理工大学, 物理与电子科学学院, 长沙, 410114

*Email: xinhengli@licp.cas.cn

等离基元光催化剂因为具有宽光谱调控、电荷分离效率增强、光吸收增强等特点, 近年来得到了该领域科研人员的广泛关注。其调变光催化剂催化活性的方法主要有: 构建核壳结构, 通过控制壳层的厚度调节光催化剂的活性和稳定性。常用的制备方法有化学沉积法、原子层沉积法、溅射法等。但是, 上述方法获得的壳层厚度一般在几纳米以上至几十纳米, 而等离基元光催化活性的变化随着界面距离的变化十分敏感, 在亚纳米尺度。因此, 我们在本文提出采用在界面插入可调控分子链长度的有机分子或无机分子层, 在亚纳米尺度精准调控界面的距离和界面物化性能, 实现对光催化剂催化活性的精准界面调控。

我们选用巯基烷酸代替传统的 SiO₂ 层或其他界面分子, 一方面, 通过改变巯基烷酸碳原子的数量, 精确地控制界面层的厚度, 从而精准地改变光催化活性; 另一方面巯基烷酸中的 C-C 键阻止了电子的界面传输, 因此可能的肖特基效应和直接电子注入(DET)效应被阻止, 只有金属纳米粒子产生的等离子体共振效应来影响半导体表面产生的电子和空穴。同时, 我们在界面制备了超薄的无机碳膜, 通过碳膜的厚度和结晶度对等离基元光催化性能进行调控。

通过改变自组装有机层的厚度, 从 C16 (1.96nm)、C11 (1.35nm)、C3 (0.37nm), 有机界面层的厚度分别减小 0.61nm, 0.98nm。光催化活性分别从 5.1%增加至 33.8%和 80%, 因此界面距离在亚纳米尺度调控造成催化活性显著增强。通过理论模拟计算, 得到与实验一致的结论, 证明了等离基元光催化剂通过界面电场调控的可行性。无机界面碳膜的引入, 由于表面刻蚀作用, 得到柔性折叠的碳片, 光催化活性提高了近 2 倍, 我们将其归因于界面碳膜的引入增强电荷分离和光散射吸收。另外, 我们发现等离基元对 Cu₂O 立方体电场变化的表面调控新策略。上述光催化剂充分利用了表面等离基元电场的变化规律, 通过界面分子层, 精准地调控了电场的大小从而精确的调控光催化活性, 这为设计和定制光催化剂提高提供了思路。

参考文献

- [1] D. Jiang, W. Zhou, X. Zhong, Y. Zhang, X. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, **6**:10958.
- [2] D. Jiang, Y. Zhang, X. Li, *Nanoscale* 2017, **9**:12348.
- [3] D. Jiang, J. Xue, L. Wu, W. Zhou, Y. Zhang, X. Li, *Appl. Catal. B* 2017, **211**:199.
- [4] J. Xue, D. Jiang, X. Hao, W. Ni, X. Li, *Catal. Lett.* 2018, **148**:3363.

原子级分散铜基材料催化碳基小分子制甲醇

谢鹏飞*

浙江大学化学工程与生物工程学院, 杭州, 中国, 310058

*Email: pfxie@zju.edu.cn; Phone: 18068985791

利用太阳能驱动高效催化碳基小分子 CH_4 或 CO_2 制备液体燃料（如甲醇）是一条可持续发展的储能路线，但兼顾高活性和高选择性仍然存在挑战。原子级分散的金属催化剂因具有独特的几何和电子特性、最高的原子利用效率和均匀的活性位点而备受关注。在这项研究中，我们以二维半导体（如 C_3N_4 、 BiOBr ）为载体，掺杂原子级分散的铜原子，分别合成了双原子 $\text{Cu}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ ^[1]和单原子 $\text{Cu}_1@\text{BiOBr}$ ^[2]催化剂。光学性质表征发现，高密度单原子铜的引入可在二维半导体表面构筑较强的内接电场，有效避免了光生载流子的复合，并促进了电荷快速移动；而活性位特殊的空间构型又进一步降低了反应物活化能垒以及强化了关键中间体的形成，从而获得了较高的催化活性和甲醇选择性（图 1）。我们的研究为高效单、双原子光催化剂的设计和调控提供了一种新的策略。

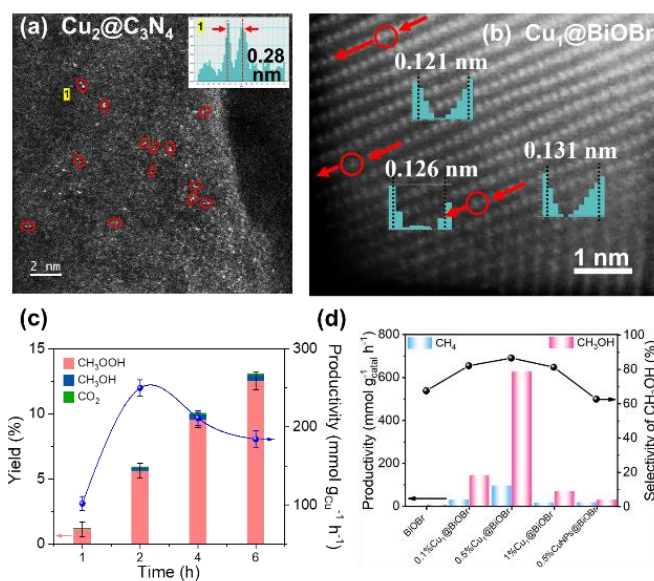


图 1. (a) 双原子 $\text{Cu}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 电镜图, (b) 单原子 $\text{Cu}_1@\text{BiOBr}$ 电镜图, (c) 光催化 CH_4 部分氧化反应性能, (d) 光催化 CO_2 与 H_2O 反应性能

参考文献

- [1] P.F. Xie, J. Ding, Z.H. Yao et al., Nature Communications, 2022, **13**: 1375
- [2] K. Wang, M. Cheng, F.J. Xia et al., Small, 2023, **19**(14): 2207581

锡基材料的表面改性及光催化应用

李宇涵*, 董帆

重庆工商大学, 重庆, 400067

* Email: lyhctbu@126.com; Phone: 15002332566

苯系挥发性有机物 (VOCs) 的控制对整体 VOCs 的减排具有重要作用和意义。然而, 现阶段苯系物 VOCs 催化氧化治理过程中依然存在自由基供应和表面反应位点不足等突出问题^[1-5]。因此, 本研究设计了一种表面含有三种不同活性位点 (Zn、Sn 及羟基空位, 如图 1 所示) 的 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$, 模拟实际流动相环境下, 对苯的光催化去除效率高达 86%。此外, 通过一系列自由基捕获实验、原位技术结合理论计算分析, 发现了光催化氧化过程中的关键活性物种为 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$; 三个活性位点具体功能: 羟基空位用于局域电子和吸附 H_2O , 暴露的 Zn 和 Sn 位点分别用于吸附活化苯和 O_2 分子。更重要的是, 通过原位的红外结合气质联用色谱仪模式揭示了苯的氧化反应路径, 为实现苯系物的深度氧化提供了重要的理论依据和应用前景。

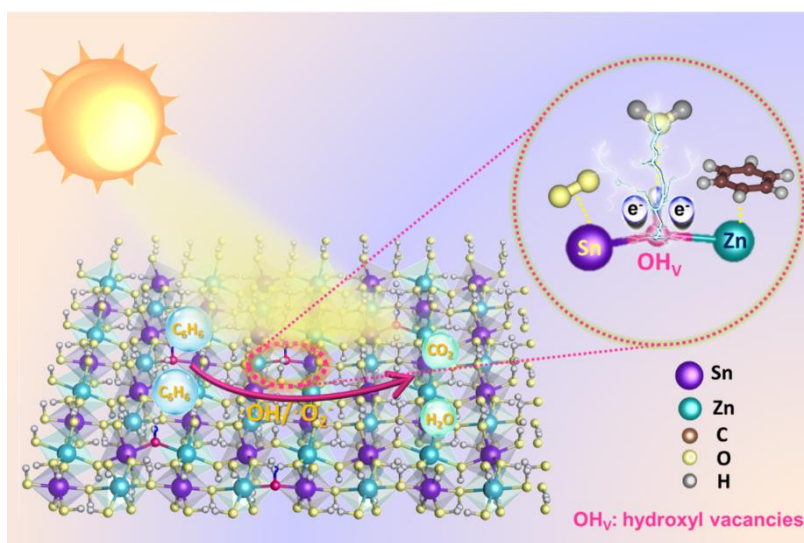


图 1. 具有三元活性位点的 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 光催化氧化苯的机理图

关键词: 光催化; VOCs; $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$; 活性位点

参考文献

- [1] **Yuhan Li***, Fan Dong. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2023, **338**, 123093.
- [2] **Yuhan Li**, Fan Dong*. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2023, **165**, 85-93.
- [3] **Yuhan Li**, Youyu Duan*. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2022, **317**, 121773.
- [4] **Yuhan Li**, Fan Dong*. *Mater. Today*, 2020, **41**, 277-303. (ESI 高被引论文, 热点论文)
- [5] **Yuhan Li**, Fan Dong*, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2020, **262**, 118281. (ESI 高被引论文)

碳网络介导光催化剂微结构调控与太阳燃料合成研究

薛超*

郑州大学材料科学与工程学院低碳环保材料智能设计国际联合研究中心, 郑州, 450003

*Email: xanderxue@zzu.edu.cn

化石燃料的大量消耗导致大气中 CO_2 浓度日益增大, 极大的影响了自然界碳循环平衡, 不仅加剧了全球气候变暖, 还造成了严重的环境污染。目前, 实现碳中和是世界各国努力发展的方向。设计和开发高效、廉价和稳定的新型光催化剂是推动基于光催化技术实现太阳能转化为化学能(也即太阳燃料)的重中之重。在光催化 CO_2 还原的过程中, 还原产物的种类和还原效率受到多种因素的影响。其中, 光生电荷低的分离效率和低选择性是制约光催化效率的关键。为解决上述问题, 本研究首先利用具有多种官能团的碳聚合物点(CDs)锚定 Bi 金属单质, 限域制备超小 CDs/Bi 量子点(QDs), 水处理过程中超小 CDs/Bi 量子点嵌入超薄石墨相氮化硼表面完成结构重构, 进而制备出高密度超小 Bi QDs 修饰的 g- C_3N_4 /CDs/Bi 异质结光催化剂。超小 Bi QDs 的等离子体效应和空穴提取单元 CDs 协同促进更多的载流子在 Bi QDs 和吸光单元 g- C_3N_4 间的分离和定向迁移, 从而提高了 CO_2 还原反应的催化效率。在所制备样品中, CNCB-2 的催化还原效率最高, CO 还原产量达到 $22.7 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。还原产物中 CO 的选择性达到了 98%。该工作为合理设计并制备廉价高效的 CO_2 还原光催化剂提供了新思路。

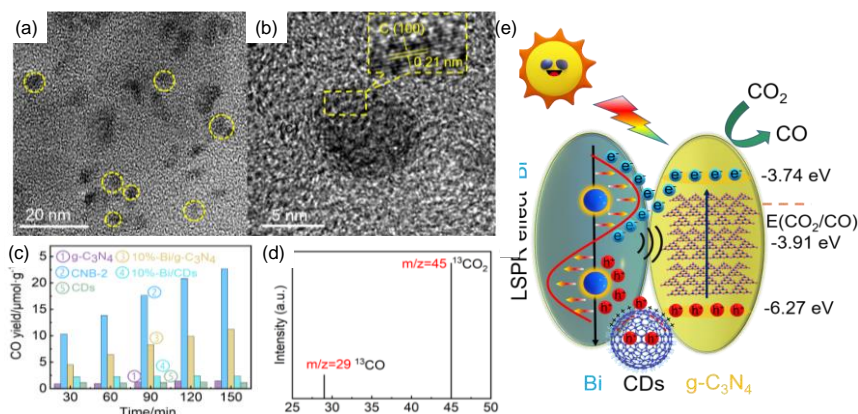


图 1. (a, b) CNCB-2 的 TEM 图; (c) CO_2 还原产物产量; (d) 同位素示踪实验; (e) 等离子体辅助光催化机理

图

参考文献

- [1] Y. Yang, D. Zhang, Q. Xiang. *Nanoscale*, 2019, **11**: 18797.
- [2] Q. Zhang, J. Deng, Z. Xu, M. Chaker, D. Ma. *ACS Catal.*, 2017, **7**: 6225.
- [3] Z. M. Pan, M. H. Liu, P. P. Niu, F. S. Guo, X. Z. Fu, X. C. Wang. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 2020, **36(1)**: 234.

Cu₂O 基梯形异质结薄膜材料光催化 CO₂ 转化性能研究

王吉超¹, 史维娜^{2,*}

¹ 河南科技学院化学化工学院, 河南新乡

² 新乡学院化学与材料工程学院, 河南新乡

*Email: shiweina516@163.com

随着工业的快速发展, 化石类燃料的大量燃烧使得大气中 CO₂ 浓度升高, 导致全球气候变暖。能源和环境问题成为人类面临的重大挑战。以丰富环保的太阳能为驱动力的光催化技术可将 CO₂ 转化为碳氢化合物, 从而实现碳资源的循环利用。其中, 半导体光催化剂是实现 CO₂ 转化的关键。我们采用溶剂热-煅烧法得到了暴露 (001) 晶面的六方相 WO₃ 纳米片阵列, 进一步利用电还原方法得到 Cu₂O/WO₃ 复合材料。通过调控制备条件得到 3D/2D 结构 Cu₂O/WO₃ 复合材料。光催化还原 CO₂ 结果表明, 随着 Cu₂O 形貌的改变使得 CO₂ 还原产物由 CO 转变为 CO 和 CH₄, 最优样品可见光照射 24 小时后, CO 和 CH₄ 的产量分别达到 7.04 和 8.42 mmol。六方相 WO₃ 暴露的 (001) 晶面有效的提升了复合材料对 H₂O 分子的选择性吸附能力。此外, 根据复合材料中各组分的能带位置, 光催化性能提升主要源于复合催化剂内部载流子 S 型模式快速分离。该结果为新型光催化材料的设计开发提供了一定的理论支持和参考。

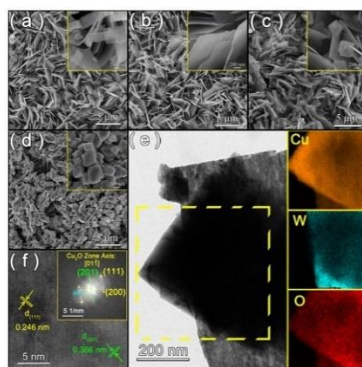


图 1. WO₃ (a)和 WO₃/Cu₂O (b-d)的 SEM 照片, WO₃/Cu₂O 的 TEM (e)和元素分布: WO₃/Cu₂O 的 HRTEM (f) 照片和 FFT 图

参考文献

- [1] W. Shi, X. Guo, C. Cui, et al., *Appl. Catal. B Environ.*, **2019**, 243: 236.
- [2] W. Shi, X. Guo, J.-C. Wang, et al., *J. Alloy. Comp.*, **2020**, 830: 154683.

单颗粒光谱成像与光催化机制研究

郑昭科*, 黄柏标

山东大学, 晶体材料国家重点实验室, 济南, 250100

*Email: zkzheng@sdu.edu.cn; Phone: 13791036295

真实的催化反应过程在微纳尺度上表现出显著的异质性和复杂的时空动态性, 针对催化机制研究中信息精准获取和原位分析这一难题, 亟需发展微纳尺度和单颗粒水平的光谱和成像技术, 这对于揭示微纳界面载流子传输机制, 理解单颗粒水平构效关系, 以及设计新型高效光催化剂具有重要意义。

基于此, 开发了“时间-空间”高分辨单颗粒荧光光谱技术, 实现了催化剂单个纳米颗粒荧光光谱信息和高分辨形貌的对应, 为微纳尺度精准揭示载流子分离和催化反应机制提供了重要工具, 实现了微纳尺度氧缺陷空间分布成像; 基于该技术, 在单颗粒水平揭示了载流子分离机制, 进而通过异质结构调控提高了载流子分离能力; 在该技术基础上设计了微流体反应装置, 实现了工况条件下单颗粒表面催化反应的原位研究, 进而揭示了载流子驱动的水分子活化反应机制和非竞争吸附反应机制; 通过揭示单颗粒水平真实构效关系, 筛选、优化并构建了高性能光催化剂, 利用可见光显著提升了四电子氧还原、甲酸分解制氢等反应的催化性能。

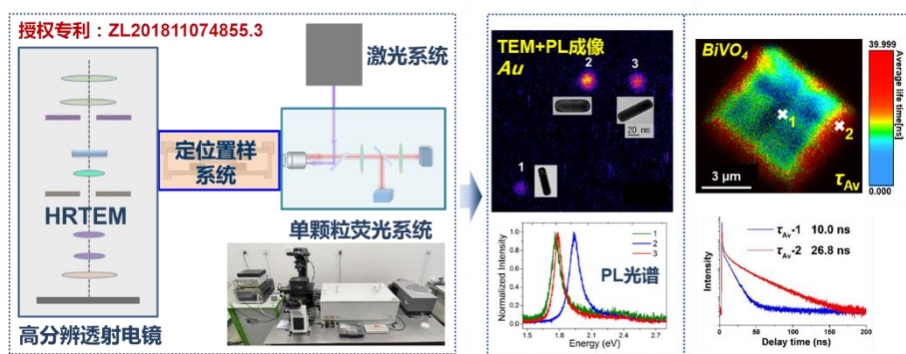


图1. (左) 单颗粒光谱系统装置示意图, (右) Au单颗粒荧光成像及其光谱、BiVO₄氧缺陷荧光寿命成像

参考文献

- [1] Y. Zhang, Z. Zheng*, et al. *Nano Lett.* **2023**, 23, 4, 1244-1251.
- [2] B. Li, Z. Zheng*, et al. *ACS Catal.* **2022**, 12, 9114.
- [3] F. Tong, Z. Zheng*, et al. *ACS Catal.* **2022**, 12, 3558.
- [4] F. Tong, Z. Zheng*, et al. *ACS Catal.* **2021**, 11, 3801.
- [5] F. Tong, Z. Zheng*, et al. *ACS Catal.* **2021**, 11, 10814.

光电催化废弃碳资源定向转化

储升*, 张会岩, 肖睿

东南大学能源与环境学院, 南京, 210096

*Email: schu@seu.edu.cn

二氧化碳、生物质和废塑料是重要的废弃碳资源, 其转化和利用受到广泛的关注。但这些废弃碳资源的转化路径复杂, 选择性难以控制, 如何实现其高效定向转化制备高价值目标产物是一项巨大的挑战。与传统热催化过程相比, 光电催化剂吸收光能后可产生具有高氧化还原能力的光生电荷或活性物种, 在温和条件下即可实现废弃碳资源的高选择性转化。本次报告将介绍废弃碳资源光电催化转化的一些最新研究进展, 特别是催化剂的表面反应机制和目标产物的高选择性定向合成, 为废弃碳资源的高值化利用提供一种新的途径。

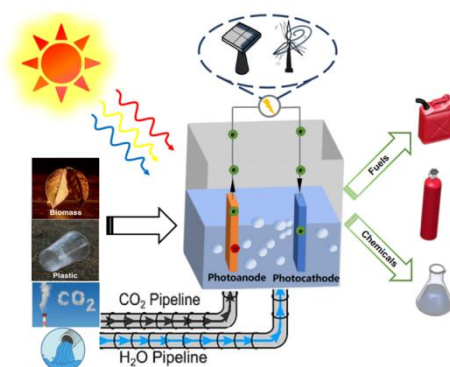


图 1. 光电催化废弃碳资源转化示意图

参考文献

- [1] Y. Pan, H. Zhang*, B. Zhang, F. Gong, J. Feng, H. Huang, S. Vanka, R. Fan, Q. Cao, M. Shen, Z. Li*, Z. Zou, R. Xiao, S. Chu*, Renewable formate from sunlight, biomass and carbon dioxide in a photoelectrochemical cell, *Nat. Commun.*, 2023, **14**, 1013.
- [2] Y. Jiang, H. Zhang*, L. Hong, J. Shao, B. Zhang, J. Yu, S. Chu*, An integrated plasma-photocatalytic system for upcycling of polyolefin plastics, *ChemSusChem*, 2023, e202300106.
- [3] S. Chu*, B. Zhang, X. Zhao, H. S. Soo, F. Wang, R. Xiao, H. Zhang*, Photocatalytic conversion of plastic waste: From photodegradation to photosynthesis, *Adv. Energy Mater.*, 2022, **12**, 2200435.
- [4] S. Chu, P. Ou, P. Ghamari, S. Vanka, B. Zhou, I. Shih, J. Song*, Z. Mi*, Photoelectrochemical CO₂ reduction into syngas with the metal/oxide interface, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 7869.
- [5] S. Chu, S. Fan, Y. Wang, D. Rossouw, Y. Wang, G. A. Botton, Z. Mi*, Tunable syngas production from CO₂ and H₂O in an aqueous photoelectrochemical cell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 14262.

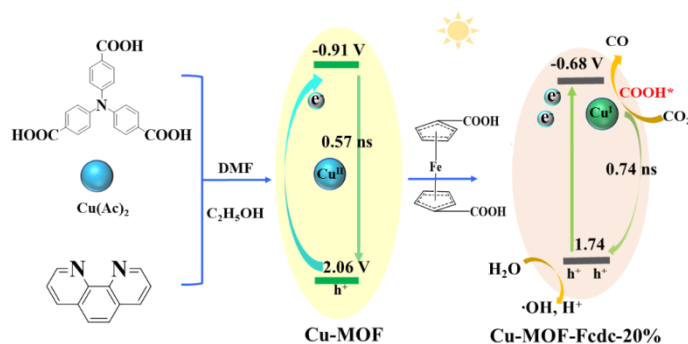
Cu-Fe bimetallic MOF enhanced selectivity of photocatalytic CO₂ reduction for product CO

Huayong Yang, Jianjun Yang*

Engineering Research Center for Nanomaterials, Henan University, Kaifeng 475004, China.

*Email: yangjianjun@henu.edu.cn; Phone: 13938616922

The design of multi-ligand bimetallic MOFs with monomolecular structure is a very effective way to study the selectivity of photocatalytic CO₂ reduction reaction (CO₂RR) products with MOFs-based catalysts. Herein, a new Cu-Fe bimetallic MOF material is constructed, namely Cu-MOF-Fcdc-20% (Fcdc = 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid) by a multi-ligand strategy to improve its selectivity for photocatalytic CO₂ reduction to CO production. Specifically, the Cu-MOF based on H₃NTB (4,4',4''-nitrilotribenzoic acid) and phen ligand (1,10-phenanthroline) can catalyze CO₂ to CO, but relatively low selectivity. After introduced the Fcdc ligand, the resulting Cu-MOF-Fcdc-20% not only enhances CO selectivity but also improves efficiency for CO₂RR. The Cu-MOF-Fcdc-20% exhibits a higher CO selectivity of 97.07% and CO yield of 8.61 μmol/g/h, about 5.48 times higher than that exhibited by Cu-MOF (1.57 μmol/g/h, 81.35%). In-situ FT-IR, EPR, and other experimental characterizations further were tested to investigate the intrinsic mechanism of the photocatalytic CO₂ reduction process. The in-situ FT-IR experimental data show that Cu-MOF-Fcdc-20% can effectively accelerate the rate-limiting step (CO₂*→COOH*), which in turn improves the rate and selectivity of CO₂ conversion to CO. This work demonstrates that the rational design of Cu-Fe bimetallic MOF structure can effectively improve the catalytic selectivity of the photocatalytic CO₂ reduction, which opens a new way to design highly selective MOF photocatalysts.



Scheme 1. The scheme of photocatalytic CO₂ reduction of Cu-MOF and Cu-MOF-Fcdc.

Keywords: Cu-Fe bimetallic MOF; Functionalized organic ligand; Photocatalytic CO₂ reduction; Bimetallic synergistic catalysis; Selectivity of product CO

参考文献

- [1] J. J. Liu, N. Li, J. W. Sun, et al., *ACS Catal.* 2021, **11**: 4510–4519.
- [2] Y. Kong, X. Jiang, X. Li, et al., *Chin. J. Catal.* 2023, **45**: 95–106.
- [3] S. Van Doorslaer, G.M. Cereghetti, R. Glockshuber, et al., *J. Phys. Chem. B.* 2001, **105**: 1631–1639.
- [4] Z. Miao, Q. Wang, Y. Zhang, et al., *Appl. Catal. B Environ.* 2022, **301**: 120802.
- [5] J. Yang, Y. Hou, J. Sun, et al., *Chem. Eng. J.* 2023, **452**: 139522.

助催化剂微环境调变助力光催化产氢及二氧化碳还原研究

马艺*, 李顺锋, 尹志广, 宋婷婷

陕西师范大学化学化工学院, 陕西省大分子重点实验室, 西安, 710119

*Email: mayi@snnu.edu.cn; Phone: 18792919972

光催化分解水制氢及二氧化碳还原是解决能源短缺、环境污染及温室效应问题的有效途径之一。半导体光催化剂的性能除了依赖半导体本身外, 还与助催化剂的种类, 担载方式、大小有关。在系列工作中发现, 助催化剂微环境的改变对其分散度、电荷传输以及催化反应性能有着显著影响。例如以 MIL-125 为前驱体合成了一系列不同助催化剂内嵌的多孔氧化态材料, 发现内嵌助剂在提高催化剂分散性、提升电荷传输与利用效率、增加稳定性方面均较外载型有明显优势, 其产氢性能可提升 2~6 倍数, 而二氧化碳还原性能可提升 2 倍, 且当助催化剂微环境及聚集程度不同时, 其对产氢与二氧化碳还原反应影响不同。此外, 另一项工作表明, 当助催化剂处于异质结附近时, 其产氢活性较其他位点也显著提升。以上结果均表明, 助催化剂巧妙的担载位点可显著提升活性中心附近的光生电荷分离效率, 在光催化过程中起到至关重要的作用。

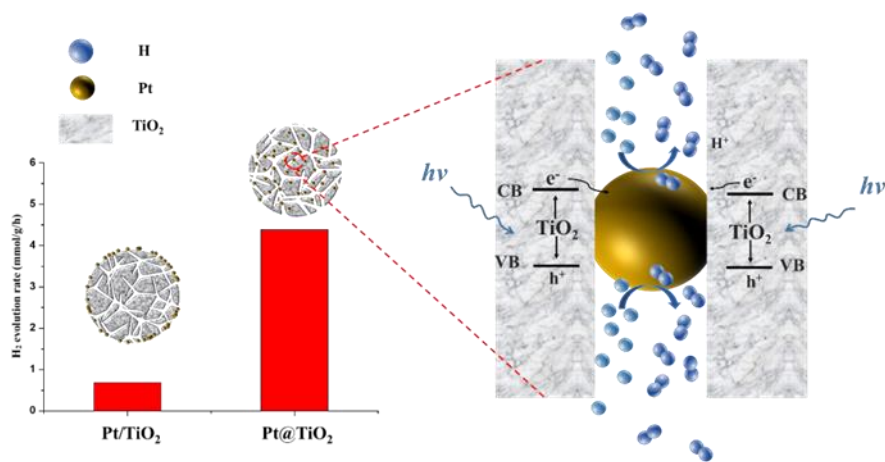


图 1. 不同微环境光催化产氢性能差别

参考文献

- [1] Yin, Z.G.; Song, T.; Zhou, W.; Wang Z. L., Ma Y. *J. Catal.* **2021**, *402*: 289
- [2] Song, T., Zhou W. T., Li S. F., Yin Z.G., Wang Z.L., Ma Y., *Micropor. Mesopor. Mat.* **2022**, *344*, 112235

基于三嗪基的共价有机框架的光催化性能研究

毕进红*, 黄国城

福州大学环境与安全工程学院环境科学与工程系, 福建, 福州, 350108

*Email: bijinhong@fzu.edu.cn; Phone: 13860624516

能源短缺是人类可持续发展所面临的重大问题之一, 半导体光催化技术被认为是解决这一问题的一种绿色环保技术。随着光催化技术的发展, 研究者已经开发出上百种光催化材料。其中, 基于三嗪基的共价有机框架材料 (CTFs) 因其内部由三嗪环连接有机官能团形成的框架结构而具有独特的化学性质和结构特征, 近年来受到人们的广泛关注。本课题组开发出一种基于三嗪基的共价有机框架 (CTF-1) 光催化剂, 并证实其能够利用可见光分解水产氢, 但是其依然存在光响应范围窄和光生载流子分离效率低等问题。因此, 我们深入分析了 CTFs 的研究现状及结构特征, 从促进其光生载流子的产生、分离及增强光吸收性能等方面入手, 构筑了一系列的共价三嗪有机框架基光催化剂, 并对其物理化学结构、光电化学性质及光催化产氢或还原二氧化碳性能等进行详细表征和测试, 从分子水平阐释了其光催化反应作用机制。我们的实验结果为 CTF-基光催化剂制备和应用提供理论和实验依据, 对改善 CTF-基光催化剂的性能具有重要的指导意义。

参考文献

- [1] G. Huang, Q. Niu, J. Bi* et al., *Chem. Eng. J.*, 2022, **427**: 131018
- [2] G. Lin, L. Sun, J. Bi* et al., *Sustainable Energy Fuels*, 2021, **5(3)**: 732-739
- [3] T. Zhao, Q. Niu, J. Bi* et al., *J. Colloid Interface Sci*, 2021, **602**: 23-3
- [4] Z. Tan, P. Zhang, J. Bi* et al., *Catal. Sci. Technol*, 2021, **11(5)**: 1874-1880
- [5] Q. Niu, Z. Cheng, J. Bi* et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, **9(3)**: 1333-1340
- [6] H. Huang, B. Xu, J. Bi* et al., *J. Alloys Compd.*, 2020, **833**: 155057
- [7] J. Bi*, B. Xu, L. Sun et al., *Chempluschem*, 2019, **84(8)**: 1149-1154
- [8] Z. Cheng, K. Zheng, J. Bi* et al., *Nanoscale Adv*, 2019, **1(7)**: 2674-2680
- [9] Z. Cheng, W. Fang, J. Bi* et al., *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, **10(48)**: 41415-41421
- [10] Q. Jiang, L. Sun, J. Bi* et al., *ChemSusChem*, 2018, **11**: 1108
- [11] L. Li, W. Fang, J. Bi* et al., *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**: 12402
- [12] J. Bi*, W. Fang, L. Li et al., *Macromol. Rapid Commun.* 2015, **36**, 1799

法拉第结：光电化学表界面新概念

罗文俊*

南京大学，现代工程与应用科学学院，南京，210093

*Email: wjluo@nju.edu.cn

固体表界面科学是物理、化学、材料、能源、电子等领域共同关注的研究课题。然而，由于工作条件下表界面具有环境复杂、非晶化以及快速动态变化等特性，导致现有技术很难探测表界面真实全貌。因此，建立新理论去理解工作条件下固体表界面成分、结构以及电荷传输行为具有重要的科学意义和实际应用价值。最近，报告人通过研究发现了固/液、固/固、固/气表界面发生快速可逆的电子离子耦合传输法拉第反应，并提出了法拉第结新概念（图1）^[1]，其明显不同于传统固体表界面双电层模型和表面态模型。法拉第结是一种化学结，与只包含电子转移的物理结不同，传统能带理论无法解释其表界面电子离子耦合传输行为。因此，申请人采用电位窗口与可存储电荷密度分别作为界面电荷传输的热力学和动力学量化描述符。除了开展固体表界面电荷传输理论研究，报告人还发明了基于法拉第结的光电极材料用于高效太阳能分解海水制氢以及太阳能充电器件^[2]。法拉第结新概念的提出改变了人们对固体表界面的传统认知，将对光电化学、光催化、电催化、太阳能电池等领域产生重要影响^[3]。

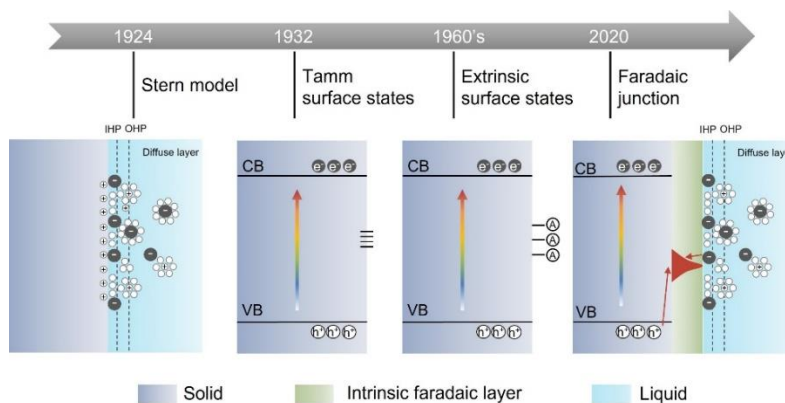


图 1. 固体表界面理论模型的发展历程，其中法拉第结模型由报告人于 2020 年提出。

参考文献

- [1] Chem. Sci. 11, 6297, 2020; iScience 23, 100949, 2020; Nat. Commun. 12, 6363, 2021; Natl. Sci. Rev., 10, nwac249, 2023;
- [2] Angew. Chem. Int. Ed. 60, 1390, 2021; Nat. Commun.13, 2544, 2022; J. Mater. Chem. A 10, 180, 2022; J. Mater. Chem. A, 11, 4030, 2023; Energy Environ. Sci. 2011, 4, 4046;
- [3] Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 11016; Energy Environ. Sci. 2014, 7, 752;

纳米压电材料驱动高效机械能/光能-化学能转换

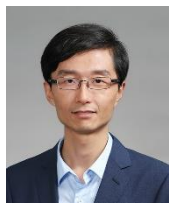
李顺*

江苏大学量子与可持续性技术研究院, 江苏省镇江市京口区学府路 301 号江苏大学化学与
化工学院, 212013

*Email: li.shun@hotmail.com; Phone: 18311351980

压电材料在外部机械力的作用下发生变形, 由此产生的感应出电荷可以引发一系列催化反应(分解水制氢、有机物污染物降解、高分子聚合等), 称为压电催化效应。这种压电催化效应能够有效收集外部环境中分散的微弱机械能(波浪/水流、振动、噪声), 将其转换为化学能, 因而有望在未来的能源转换和环境治理领域中获得重要应用。鉴于纳米材料可支持更大程度的形变, 形变响应强, 分散均匀性好, 接触面积大, 因此在压电催化应用方面极具优势。目前, 寻找和设计可将机械能高效转换为化学能的纳米压电材料并深入理解压电催化机理成为该领域关注的焦点。本研究对一系列纳米压电材料(KNbO₃、Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃、AgNbO₃、TMDs 等)在微弱机械力(超声等)驱动下的压电催化性质进行了系统研究, 实现了水分解制氢及有机染料的降解等多种催化反应, 并深入探讨了压电材料的本征性质(形貌、压电系数、电导率等)对压电催化性能的影响规律, 进一步阐释了压电催化的内在机理, 对开发新型高效压电催化剂的设计提供了一定的参考。

关键词: 纳米压电材料; 机械能-化学能转换; 分解水制氢; 污染物降解



李顺, 江苏大学化学与化工学院金山特聘教授。2015 年获加拿大国立科学研究院博士学位。多年来主要从事纳米材料能源转换领域(光电转换、光化学转换、机械能-化学能转换)的理论和应用研究。在 *Nature Photonics*, *Nano Energy*, *Small*, *J. Mater. Chem. A* 等国际知名学术期刊发表 SCI 论文 60 余篇(第一及通讯作者 35 篇)。论文被总引用达 2000 余次, H 指数为 24。

参考文献

- [1] S. Li, Z. Zhao, J. Z. Zhao, Z. Zhang, Xu. Li, J. Zhang, Recent Advances of Ferro-, Piezo-, and Pyroelectric Nanomaterials for Catalytic Applications, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2, 1063 (2020).
- [2] Z. Zhao, L. Wei, S. Li*, L. Zhu, Y. Su, Y. Liu, Y. Bu, W. Liu, Y. Lin, Z. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 8, 16238-16245 (2020)
- [3] S. Li, D. Yu, J. Zhao, Z. Zhao, Y. Su, W. Liu, Y. Lin, Z. Zhang*, *Nano Energy*, 66, 104083 (2019).
- [4] D. Yu, Z. Liu, J. Zhang, S. Li*, Z. Zhao, L. Zhu, W. Liu, Y. Lin, H. Liu, Z. Zhang*, *Nano Energy* 58 (2019) 695-705.
- [5] S. Li, J. Zhang, B.-P. Zhang, W. Huang, C. Harnagea, R. Nechache, L. Zhu, S. Zhang, Y.-H. Lin, L. Ni, Y.-H. Sang, H. Liu, F. Rosei, *Nano Energy*, 35, 92 (2017).

半导体光催化中小极化子的研究

刘太丰*

河南大学, 开封, 475004

*Email: tliu@vip.henu.edu.cn; Phone: 15737891615

半导体光催化被认为是解决能源问题和环境问题的一种有效的方法。电荷的分离和传输是半导体光催化中最重要的步骤。很多半导体光催化剂中含有过渡金属, 其电荷是以小极化子跳跃形式传输, 这种电荷传输方式有别于传统的半导体材料。我们采用 DFT+U 和杂化泛函方法研究很多半导体材料中的小极化形成与传输。研究发现, 在过渡金属元素中, 只含有 p 或者 d 轨道时, 材料中容易形成小极化子, 这时材料的计算可以采用 DFT+U 或者杂化泛函。但是当材料中含有比较离域的 s 电子时, 这时候的电荷易于局域到多个位点或者形成二维状极化子, 此时只能采用杂化泛函方法, 如图 1 所示。此外, 我们还考虑了溶剂效应以及温度效应对极化子稳定性的影响。以 BiVO_4 为例, 发现在常温下溶剂环境中, 电子均稳定在(010)和(110)的次表层, 但是空穴的稳定性差别很大。在(110)面, 空穴稳定的存在表面处, 但是在(010)面, 空穴稳定存在于体相中。这些工作对认识半导体光催化中电荷分离传输提供指导意义。

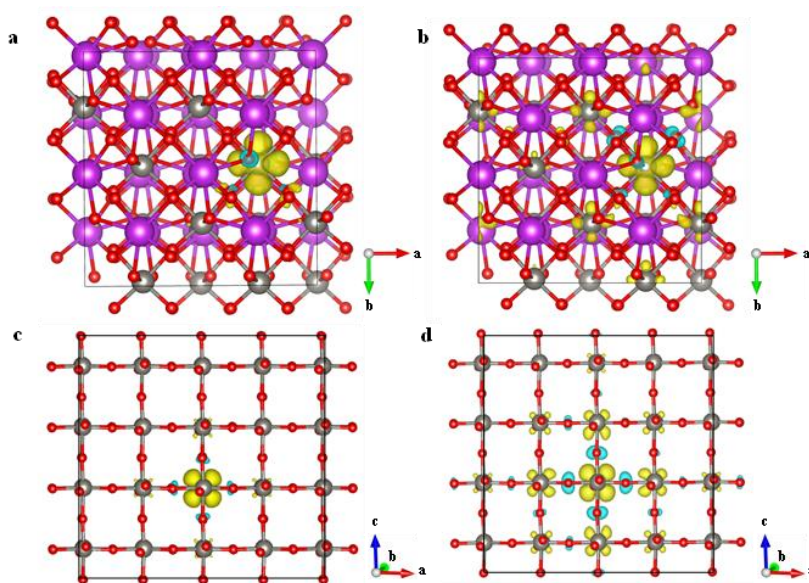


图 1 a.和 b.为 Bi_2WO_6 中采用 DFT+U 和杂化泛函 PBE0 计算得到的电子极化子自旋密度图 c.和 d.为 WO_3 中采用 DFT+U 和杂化泛函 PBE0 计算得到的电子极化子自旋密度图

参考文献

- [1] T. Liu, M. Cui and M. Dupuis, *J. Phys. Chem. C*, 2020, **124**, 23038-23044.
- [2] J. Tao, Q. Zhang and T. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, **24**, 22918-22927.

可见光下钛酸锶对醇的选择性氧化

胡烨子, 赵桂霞*

华北电力大学, 北京, 102206

*Email: guixiazhao@163.com; Phone: 18811525209

醇选择性氧化生成相应的醛、酮、酸是合成许多有机化合物的重要步骤, 也是研究最广泛的反应之一, 因为羰基基团和羧基基团广泛存在于药物、维生素、香料、聚合物和精细化学品的分子中。传统醇氧化方法常依赖重金属氧化剂进行, 存在许多缺点。相较于传统热催化氧化法, 光催化氧化是在无毒、无害的条件下实现的高效清洁的化学反应过程, 能最大程度地减轻工业生产对环境的影响。但是目前光催化醇氧化研究仍然存在选择性不高和转化率较低等问题。钛酸锶 (STO) 由于带隙较宽只能在紫外光下被激发, 且产生的光生载流子由于复合率高无法高效利用电子和空穴进行反应, 导致其催化性能较差。而通过引入掺杂能级、进行缺陷工程和表面修饰是实现宽带隙半导体材料吸收响应可见光、提高光生载流子分离的有效方法。本课题以提高醇氧化的转化率和选择性为宗旨, 从催化剂设计和反应调控的角度出发, 合成了一系列高效纳米金属氧化物催化剂, 并探究了反应最佳溶剂体系, 以期将简单醇类物质高选择性地转化为具有高附加值的化学品, 并同时探究了醇氧化的反应机理。

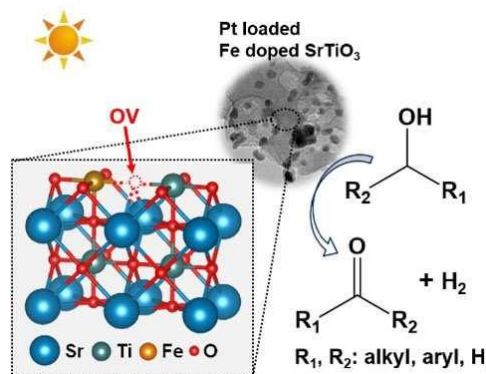


图 1. 铂负载铁掺杂钛酸锶结构及对醇类的选择性氧化示意图

参考文献

- [1] X. Wang, X. Zhang, P. Li, et al., *Journal of the American Chemical Society*, 2019, **141**(20): 8306-8314.
- [2] G. X. Zhao, G. W. Busser, C. Froese, et al., *The journal of physical chemistry letters*, 2019, **10**(9): 2075-2080.
- [3] Y. Z. Hu, G. X. Zhao, Q. S. Pan, et al., *ChemCatChem*, 2019, **11**: 5139-5144.
- [4] Y. Z. Hu, Z. W. Shen, B. F. Li, et al., *ACS Applied Nano Materials*, 2021, **4**: 9254-9264.
- [5] B. F. Li, J. H. Hong, Y. J. Ai, et al., *Journal of Catalysis*, 2021, **399**: 142-149.

二氧化钛表面的负载 Pt 纳米簇调控及其光催化性能

马戎君, 王鑫凯, 陈锋*

华东理工大学, 上海, 200237

*Email: fengchen@ecust.edu.cn; Phone: 021-64252692

贵金属 Pt 负载能显著提高 TiO₂ 材料的光催化活性。Pt/TiO₂ 催化剂的光催化活性与 Pt 的负载量、存在形式、分散度等息息相关。我们的工作着力于对 TiO₂ 表面负载的贵金属 Pt 进行调控, 从而进一步优化 Pt 原子簇的作用, 提高催化剂的光催化性能。

氧空位 (Oxygen vacancy, Ov) 作为金属氧化物材料最常见的缺陷之一, 能够为贵金属 Pt 粒子的生长提供有效位点, 对调控 Pt 的化学状态和分散度起着重要的作用。我们将 Ov 引入 TiO₂ 表面, 利用 Ov 对 Pt 进行了一系列的调控。对 Ov-TiO₂ 催化剂进行羟基化处理, 并对催化剂进行真空热处理, 提升表面 Ov 浓度, 促使催化剂表面形成 Ov 簇; 此外, 通过对 Ti³⁺/TiO₂ 的真空退火处理, 利用缺陷迁移的策略也能有效增加 TiO₂ 表面上 Ov 的浓度。表面 Ov 浓度的提升使得表面负载的 Pt 纳米簇的零价态 Pt (Pt⁰) 比例增加, 更有效的助推光催化性能的提升。

光照预处理 Pt/Ov-TiO₂ 能够活化其表面负载的 Pt 原子簇。紫外光照处理后, Pt 颗粒在催化剂表面的分散度得到了明显提高。此外, 在 Ov-TiO₂ 表面引入 F 改性可在一定程度上保留了 Ov 的优异特性, 并抑制 Pt 的团聚, 改性催化剂在 UV 下预处理性能改善更为显著。

将过渡金属元素 (如 Cu、Fe 等) 掺杂和 Ov 改性联用, 可进一步增强载体 TiO₂ 与 Pt 的相互作用, 更好锚定 Pt 原子, 提高负载 Pt 的分散度, 获得了更高的光催化活性。Cu 掺杂改变了 TiO₂ 载体与 Pt 的相互作用, 使得 Pt⁰ 生成更加容易, 同时 Pt 键合的 Cu 吸附 CO 的能力增加, 在光催化氧化 CO 中表现出更高的活性。

参考文献

- [1] Qiu H, Ma X, Sun C, et al., *Applied Surface Science*. **2020**, 506: 145021.
- [2] Xu L, Wang S, Zhang T, et al., *Catalysis Science & Technology*. **2017**, 7(17): 3698-3701.
- [3] Wu J, Ma X, Xu L, et al., *Applied Surface Science*. **2019**, 489: 510-518.
- [4] Ma X, Wu J, Xu L, et al., *Colloids and Surfaces A*. **2020**, 586: 124243.

基于半导体—金属界面电子转移的光催化固定床反应器设计

陈加藏^{1,2,*}

¹中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 太原, 030001

²中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京

*Email: chenjiazang@sxicc.ac.cn

高效的光催化固定床反应要求催化剂固定而出现的传质和电子传输不能显著慢于分散体系反应的决速步。由于普遍认为光催化反应的单元过程都很快, 如认为半导体—助催化剂界面电子转移发生在 μs - ps 时间尺度, 远大于传质所需要的亚秒时间尺度, 而导致固定床反应器设计开发受到限制^[1]。相应地, 光催化固定床反应器的设计指导思想亦是效仿分散体系中光催化剂与光子和反应物的接触状况 (图 1a-b)。

我们最近提出的多通道开路电位监测法表明^[2,3], 半导体—助催化剂界面电子转移发生在秒级别^[2-4], 远大于传质以及电荷传输所需要的时间^[1]。基于这些发现, 我们提出在固定床反应器光入射方向的光滑内壁固定光催化剂 (图 1c), 可实现比分散体系更加优异的光子利用效率^[1,5,6]。

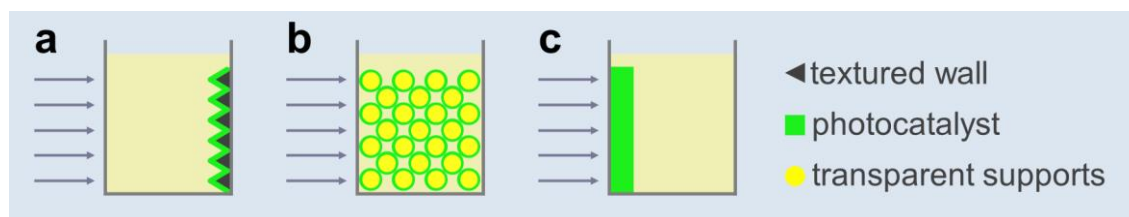


图 1. 为了让催化剂与反应物和光子充分接触, 将催化剂固定在反应器粗糙化的内壁(a)和透明支撑体上(b)以效仿分散体系, 是光催化固定床反应设计的主流方案。我们通过理论和实验证实, 反应物传质所需的亚秒级时间尺度比半导体—助催化剂界面电子转移所需的秒级别时间更短, 我们因此提出将催化剂固定在反应器光入射的光滑内壁上, 所形成的光催化固定床反应具有比分散体系更高的光子利用效率(c)

参考文献

- [1] X. Wei, H. Liu, S. Gao, K. Jia, Z. Wang, J. Chen, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, **13**: 9642-9648.
- [2] H. Xiang, Z. Wang, J. Chen, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, **12**: 7665-7670.
- [3] X. Wei, S. Gao, H. Liu, Y. Fang, J. Chen, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2023, **14**: 3721-3726.
- [4] X. Wei, H. Xiang, Y. Xu, Z. Wang, J. Chen, *AIChE J.*, 2023, **69**: e17985.
- [5] H. Liu, X. Wei, Y. Fang, J. Chen, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2023, **14**: 2087-2091.
- [6] X. Wei, J. Chen, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2023, **14**: 5386-5389.

半导体材料光生电荷动力学研究

闫晓丹, 韩笑, 贺进禄*

内蒙古大学, 呼和浩特, 010000

*Email: hejinlu@imu.edu.cn; Phone: 13552552634

半导体材料在清洁能源制备和环境污染治理领域具有潜在的应用前景, 然而其太阳能转换效率还远低于实际应用。如何提高能量转换的效率, 成为半导体材料的研究重点。光生电荷复合是导致半导体材料能量转换效率低的关键因素, 理解光生载流子弛豫的机理, 对于提高太阳能转换效率具有重要意义。光生电荷弛豫过程是超快复杂过程, 通过实验手段探究其机制还存在一定的挑战。我们通过非绝热分子动力学结合含时密度泛函理论方法, 研究了多种实际因素对光生电荷复合过程的调控, 为高效半导体材料设计提供理论基础。

参考文献

- [1] Jinlu He, Wei-Hai Fang, Run Long*, Oleg V. Prezhdo. Why Oxygen Increases Carrier Lifetimes but Accelerates Degradation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ under Light Irradiation: Time-Domain Ab Initio Analysis. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 34, 14664-14673.
- [2] Jinlu He, Wei-Hai Fang, Run Long*, Oleg V. Prezhdo. Superoxide/Peroxide Chemistry Extends Charge Carriers' Lifetime but Undermines Chemical Stability of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Exposed to Oxygen: Time-Domain Ab Initio Analysis. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 5798-5807.
- [3] Jinlu He, Wei-Hai Fang, Run Long*. Unravelling the Effects of Oxidation State of Interstitial Iodine and Oxygen Passivation on Charge Trapping and Recombination in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite: A Time-Domain Ab Initio Study. *Chem. Sci.*, **2019**, 10, 10079-10088.
- [4] Jinlu He, Wei-Hai Fang, Run Long*, Oleg V. Increased Lattice Stiffness Suppresses Nonradiative Charge Recombination in MAPbI_3 Doped with Larger Cations: Time Domain Ab Initio Analysis. *ACS Energy Lett.*, **2018**, 3, 2070-2076.
- [5] Xiaodan Yan and Jinlu He*, Extending Carrier Lifetime of Antiferromagnetic LaFeO_3 Perovskite by Regulating Magnetic Ordering: Time-Domain Ab Initio Analysis. *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, 14, 5867-5875.

内富集锰生物碳活化分子氧机理研究

牛慧斌¹, 金蕾¹, 陈春城³, 刘红林¹, 刘湘², 方艳芬², 黄应平^{1,*}

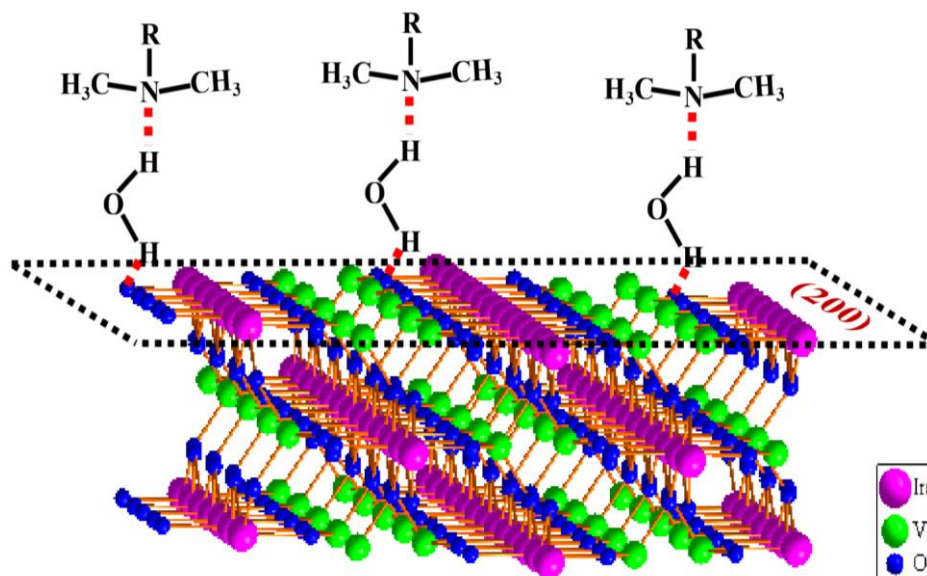
¹三峡大学水利与环境学院, 湖北宜昌, 443002

²三峡大学材料与化工学院, 湖北宜昌, 443002

³中国科学院化学研究所, 北京, 100190

*Email: chem_ctgu@126.com

选择性吸附是实现结晶紫(CV)回收的一种有效方法。本研究采用溶剂热法制备了 InVO_4 , 研究了其对 CV 的吸附模型、吸附动力学及吸附热力学。结果表明, InVO_4 对 CV 的单位比表面积吸附量达到了 5.73 mg/m^2 , 是活性炭(0.50 mg/m^2)的 11 倍, 吸附过程符合 Langmuir 和准二级动力学模型。通过考察 pH、温度、吸附时间等反应条件对吸附效果的影响, 并利用原位漫反射红外光谱和 ^2D 同位素示踪技术实时监测其吸附过程, 研究了 InVO_4 对 CV 的吸附机理, 发现产生选择性吸附的主要原因是 InVO_4 表面羟基与 CV 通过水桥形成的氢键 ($\text{CV-N}\cdots\text{H-O-H}\cdots\text{O-VO}_3\text{-In}$) 作用和静电吸附作用。本研究不仅为钒酸盐吸附剂的制备提供了一种新的方法, 也为废液中 CV 的回收利用提供了新的思路。



参考文献

- [1] D. S. Franco, J. L. Fagundes, J. Georjgin et al., *Chem. Eng. J.*, 2020, **397**: 125423
- [2] X. Gong, H. Lu, K. Li et al, *Sep. Purif. Technol.*, 2022, **286**: 120478
- [3] J. Jia, Y. Liu, D. Wu et al, *Chem. Eng. J.*, 2023, **457**: 141331
- [4] Y. Shi, J. Li, D. Huang et al., *ACS Catal.*, 2023, **13**(1): 445-458
- [5] M. Wang, D. Fang, Q. Yin et al., *Appl. Surf. Sci.*, 2022, **604**: 154608

钒酸铋光催化降解亚甲基蓝的性能及第一性原理的研究

张鹏, 徐瑞霞, 赵玲*

内蒙古大学生态与环境学院, 呼和浩特, 010021

*Email: nmzhl@hotmail.com; Phone: 18047109424

针对由于不同金属离子配位方式的不同, 致使双金属 MOFs 合成难度较大, 且难以通过直接煅烧 MOFs 获得双金属氧化物, 本文以 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 为材料模板制备金属氧化物 CuO , 通过光沉积引入 Zn^{2+} 煅烧合成双金属氧化物催化剂 CuO/ZnO , 研究其在可见光条件下对多种染料 (罗丹明 B、磺酰罗丹明 B、亚甲基蓝、甲基橙) 的光催化降解性能; 考察煅烧温度、光强等因素对光催化降解的影响; 确定染料在降解过程中的主要活性物种; 利用液相原位红外技术探究其降解机理。结果表明: MOFs 衍生物 CuO/ZnO 催化剂具有优良的光催化降解能力, 其中发挥主要作用的活性物种是超氧自由基 $\cdot\text{O}_2^-$; 经过循环实验证明该材料具有较好的稳定性和可重复利用性。建立了液相原位红外光谱检测手段, 分析推断 RhB 分子在降解过程中存在乙基、羧基和苯环芳香环结构的破坏及氨基副产物的释放过程。该研究结果可为高效光催化体系的开发及污染物降解机理的研究提供参考。

参考文献

- [1] 武小满, 郑永乐. 微波辅助法制备 CuO/ZnO 及光催化研究[J]. 许昌学院学报, 2016, 35(2): 76-80.
- [2] G. A. Bodkhe, B.S. Hedau, M.A. Deshmukh, et al. Detection of Pb(II): Au Nanoparticle Incorporated CuBTC MOFs[J]. Frontiers in chemistry, 2020, 8: 803-812.
- [3] 龙球璐. 宽窄带隙半导体环境净化光催化剂的设计与优化[D]. 中国科学技术大学, 2017.
- [4] 李俊生, 徐美艳, 关天宇, 等. 水热辅助溶胶凝胶法制备纳米钛酸锌及其光催化性能[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2020, 42: 149-155.
- [5] Y. Y. Chai, Q.Q. Liu, L. Qiu, et al. Structure engineered g- C_3N_4 nano-sheets by switching the pyrolysis gas atmosphere for enhanced photo-catalytic degradation[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2017, 2: 173-182.
- [6] S. Li, J. Zhang, S. Hu, et al. Synthesis of flower-like Ta_3N_5 -Au heterojunction with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 1137-1144.

基于共价有机框架与 TEMPO 的协同光催化体系

郎贤军*

武汉大学化学与分子科学学院, 湖北武汉 430072

*Email: xianjunlang@whu.edu.cn

染料敏化二氧化钛中可见光引发的表界面氧化还原过程具有重要的能源与环境学意义, 具体的应用有染料敏化太阳能电池和光敏化有机染料的降解。这两方面广泛的应用对我们利用这些过程的深层机理设计选择性化学转化反应具有指导意义。我们提出一个协同光催化的概念来指导我们利用染料敏化二氧化钛以分子氧为氧化剂实现选择氧化反应。我们将染料敏化二氧化钛可见光光催化与 TEMPO (2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物) 催化相协同, 实现了醇、胺和硫醚类化合物的高选择性氧化。这些研究为我们在光催化中实现活性物种的调控, 合成具有重要价值的有机化合物奠定基础。

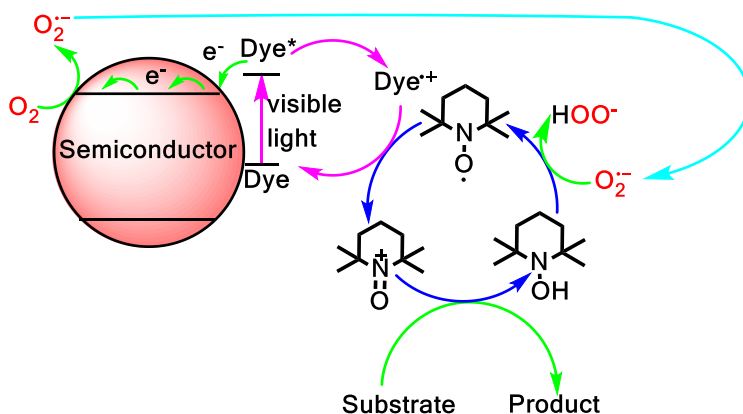


图 1. 协同光催化

参考文献

- [1] Shi, J. L.; Chen, R. F.; Hao, H. M.; Wang, C.; **Lang, X. J.***, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 9088-9093.
- [2] Ma, X. M.; Hao, H. M.; Sheng, W. L.; Huang, F. W.; **Lang, X. J.***, *J. Mater. Chem. A* **2021**, 9, 2214-2222.
- [3] Zhou, J.; Li, X.; Ma, X. M.; Sheng, W. L.; **Lang, X. J.***, *Appl. Catal. B: Environ.* **2021**, 296, 120368.
- [4] Huang, F. W.; Hao, H. M.; Sheng, W. L.; **Lang, X. J.***, *Chem. Eng. J.* **2021**, 423, 129419.
- [5] Li, X.; Xu, H.; Shi, J. L.; Hao, H. M.; Yuan, H.; **Lang, X. J.***, *Appl. Catal. B: Environ.* **2019**, 244, 758-766.
- [6] Wang, Z.; **Lang, X. J.***, *Appl. Catal. B: Environ.* **2018**, 224, 404-409.
- [7] **Lang, X. J.**; Zhao, J. C.; Chen, X. D.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 4697-4700.

光/电催化水分解过程探索性研究

刘乐全*

天津大学, 材料科学与工程学院, 天津, 300072

*Email: Lequan.Liu@tju.edu.cn

随着我们国家在双碳目标下向清洁能源快速的转型, 氢能的战略价值进一步凸显。直接利用光能的光催化水分解技术在制备清洁能源方面潜力巨大。然而, 其面临着表面反应动力学缓慢和氢氧逆反应等诸多挑战; 同时, 在二氧化碳还原中水裂解的作用目前还不甚清楚。

在我们近期的工作中, 一方面通过卤素表面修饰策略显著提升了钒酸铋光催化水氧化性能, 在 420 nm 光照下, 表观量子效率 (AQE) 达 34.6%, 是目前公开报道中该材料最高的 AQE 之一。一系列研究表明, 氯修饰能够明显降低水氧化所需的能垒并可能伴随着反应路径的改变, 同时促进水分子活化, 显著加快了水氧化的反应动力学。¹ 类似的策略还被发现可以有效调控 C_3N_4 中缺陷类型的选择和浓度的连续调控 N 空位的浓度。² 其次, 铂、钌和铱等金属作为常用的产氢助催化剂却很容易催化氢气与氧气生成水的逆反应。我们在本组过往工作的基础上开发了一种在金属助催化剂上选择性包覆单层石墨烯来显著抑制逆反应的新型方法。研究证明单层石墨烯有效阻隔了外部氧气与被包覆金属的接触, 而逆反应在单层石墨烯包覆层表面也很难进行。³ 以上工作为开发高效光催化水分解材料提供了有益借鉴和新思路。

另一方面, 光伏-二氧化碳还原 (PV-CO₂RR) 作为 CCUS 中碳利用的重要环节, 可以将间歇性可再生能源和二氧化碳转化为可储存燃料和有价值的化学品。甲酸盐作为其液相产物之一, 因其高能量密度及在储能上的广泛应用而引起关注。⁷ 目前限制光伏-二氧化碳还原产甲酸盐规模应用的主要问题是有限的调控手段以及反应过程和机理不清晰等, 而水作为 CO₂RR 的质子源的动力学在现有的研究中通常被忽略。

我们通过 $Bi_2O_2CO_3$ 中引入氧空位, 从而提高水裂解能力, 实现高效甲酸盐的生成, 甲酸盐的法拉第效率达到 90% 以上且生成速率高达 2.8 mmol h⁻¹。动力学实验和 DFT 研究表明水裂解在 CO₂ 还原的反应速率中发挥了至关重要的作用。理论计算表明 CO₃* 作为表面物种参与了甲酸盐的产生, 这一结论在原位拉曼光谱耦合同位素和 ESR 实验中得以证实。在构建的光伏-全电解系统中实现了高达 13.3% 的太阳能-甲酸盐的转换效率。⁸ 我们希望在 该工作中对于水裂解的作用和整个反应路径的研究, 可以有助于对 CO₂RR 反应过程的认识, 从而激发更多有效策略来推动 PV-CO₂RR 的发展。

参考文献

- [1] Q. Zhang, M. Liu, W. Zhou, Y. Zhang, W. Hao, Y. Kuang, H. Liu, D. Wang, L. Liu and J. Ye, *Nano Energy*, **2021**, 81, 105651.
- [2] Q. Zhang, X. Chen, Z. Yang, T. Yu, L. Liu and J. Ye, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14, 3970-3979.
- [3] X. Yang, J. Cui, X. Liu, Q. Zhang, D. Wang, J. Ye and L. Liu, *Appl. Catal., B*, **2023**, 325, 122369.
- [4] X. Chen, H. Chen, W. Zhou, Q. Zhang, Z. Yang, Z. Li, F. Yang, D. Wang, J. Ye and L. Liu, *Small*, **2021**, 17, e2101128.
- [5] X. Chen, J. Chen, H. Chen, Q. Zhang, J. Li, J. Cui, Y. Sun, D. Wang, J. Ye and L. Liu, *Nat. Commun.*, **2023**, 14, 751.

煤基碳点及其转化太阳能应用

胡胜亮*

中北大学能源与动力工程学院，太原，030051

*Email: hshiang@yeah.net

能源与环境是影响人类社会发展的关键因素。随着国家“碳达峰、碳中和”战略目标的提出，我国能源生产和消费方式启动了清洁、低碳、安全、高效的历史性变革。煤炭作为我国的基础能源与重要工业原料，其清洁高附加值高效利用对我国可持续快速发展具有战略意义，然而如何实现高附加值的转化利用是煤炭面临的重大挑战。我们发展了一条适合规模化的绿色化学路线，使得以能源结构主体煤炭向原料转变，从而突破了煤炭产业向高附加值碳基新材料产业转型的技术瓶颈，成功解决了煤及煤沥青向碳点新材料转化效率低、能耗大、成本高、污染重的核心科学问题。为了推进煤基碳点新材料产业链的形成，围绕煤基碳点产物规模化应用开展了系列研究，把煤基碳点新材料与其它功能材料复合，获得了新型光转化材料，应用于太阳能转化与利用领域，推动了煤及其产品向高附加值新材料产业转化，为降碳技术发展提供了有力支撑。

***胡胜亮**，中北大学教授、博士生导师，能源与动力工程学院副院长、学科方向带头人。主要从事太阳能转化、存储与利用。

直接和间接 Z 型光催化二氧化碳还原体系的构筑

汪颖, 龙金林*

福州大学, 福州, 350108

*Email: jllong@fzu.edu.cn; Phone: 17759862962

利用太阳能占比 45% 的可见光用 H_2O 把 CO_2 还原为可燃烧的化合物 (如 CO 、 CH_4 、 CH_3OH 、 HCOOH 等) 以储存太阳能, 是最具代表性和最典型的人工光合成反应。但由于该过程的巨大热力学障碍和化学动力学限制, 迄今所报道的大多数光催化剂对该反应性能欠佳。发展新颖结构光催化剂, 获得反应效率和产物选择性的突破, 是当前人工光合成领域很值得期待的进展。

碳化硅 (SiC) 作为最早应用于二氧化碳还原反应的催化剂之一^[1], 其较负的导带位置和较高的电子迁移率决定了该材料具有出众的光催化还原性能。然而, 单一半导体始终存在载流子分离效率差、还原/氧化半反应速率不均等问题。针对 CO_2 与 H_2O 反应的特点以及单一半导体材料存在的固有缺点, 构筑 Z 型碳化硅基异质结构, 能够大大提高了 CO_2 的还原效率。3D- SiC 与 2D- MoS_2 共同构成的 Z 型结构成功平衡了复合材料中电子/空穴迁移速率, 实现了 CO_2 还原产物与 H_2O 氧化产物符合化学反应计量数^[2]。由 $\text{Cu}_2\text{O-Pt/SiC/IrO}_x$ 与 Pt/WO_3 构筑的直接和间接 Z 型异质结耦合的高效 CO_2 光催化还原系统则在原有工作的基础上进一步提高了 CO_2 还原性能 (图 1)^[3]。该体系优异的光催化 CO_2 还原性能得益于: (i) Cu_2O 对 CO_2 吸附、活化和产物选择性转化; (ii) 强光生电荷分离效率和长光生电子寿命; (iii) 空间分离反应器抑制了逆反应发生。系列研究工作说明, 构造 Z 型碳化硅基光催化反应体系能有效提高 CO_2 与 H_2O 反应效率, 这对未来的研究提供了一种重要思路, 同时表明人工光合成反应具有良好的发展前景。

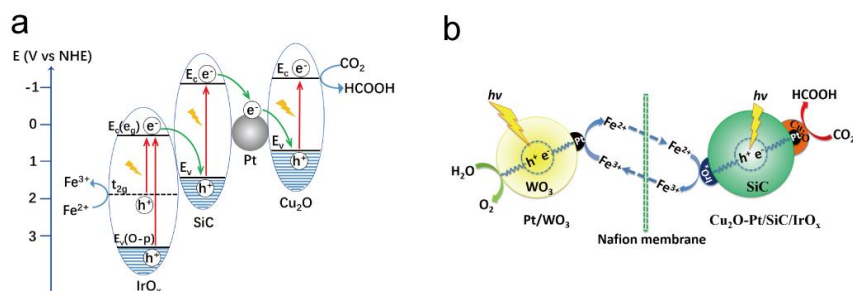


图 1. Z 型光催化剂电子结构和光催化反应机理。(a) 可见光下 $\text{Cu}_2\text{O-Pt/SiC/IrO}_x$ 中电子迁移过程; (b) 空间分离的 CO_2 还原和 H_2O 氧化高效光催化系统反应机制

参考文献

- [1] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi et al., *Nature* 1979, 277:637-638.
- [2] Y. Wang, Z. Zhang, L. Zhang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140: 14595-14598.
- [3] Y. Wang, X. Shang, J. Shen et al., *Nat. Commun.*, 2020, 11: 3043.

LaTiO₂N 提高 Cu₂O 光催化还原 CO₂ 的活性和稳定性

林立超, 苏文悦*

福州大学化学学院能源与环境光催化重点实验室, 福州, 350116

*Email: suweny@fzu.edu.cn; Phone: 13705910532

CO₂ 的过度排放严重影响自然界碳循环的平衡, 带来了温室效应等环境问题, 光催化 CO₂ 还原利用丰富的太阳能将温室气体 CO₂ 转化为高附加值的化学品, 促进 CO₂ 的资源化循环利用, 是解决碳排放问题、实现双碳目标的理想路径, 高效光催化剂是实现 CO₂ 资源化利用关键。

氧化亚铜 (Cu₂O) 是一种可见光响应的 p 型半导体, 具有高载流子迁移率, 有效的 CO₂ 活化位点, 环境友好和自然界含量丰富等优点, 被广泛用于光催化 CO₂ 还原研究, 但其光催化性能受限于光腐蚀和光生载流子高复合率。本文以 Cu₂O 为研究对象, 以提高光催化还原 CO₂ 的活性和稳定性为目标, 采用半导体 (LaTiO₂N) 复合的方法对其进行改性研究, 运用熔盐-氨还原-化学沉积-抗坏血酸还原法成功制备了 Cu₂O/LaTiO₂N 复合光催化剂, 以气固相光催化 CO₂ 还原为模型反应, 在无牺牲试剂和助催化剂的条件下, 考察制备样品的光催化性能, 发现 Cu₂O 和 Cu₂O/LaTiO₂N 样品可见光催化 CO₂ 还原都生成 CO 和 CH₄, Cu₂O 复合 LaTiO₂N 后, 光催化 CO₂ 还原的活性和稳定性均显著提高, 光照 3 h 的有效光电子利用数达到了 22.6 μmol g⁻¹, 是 Cu₂O 的 3.8 倍。Cu₂O/LaTiO₂N 复合样品光生载流子的 II 型转移机制有效地促进了光生电荷的空间分离, 抑制了 Cu₂O 的光腐蚀。这项作为构建稳定高效的 Cu₂O 基光催化剂提供了一种有效的策略。

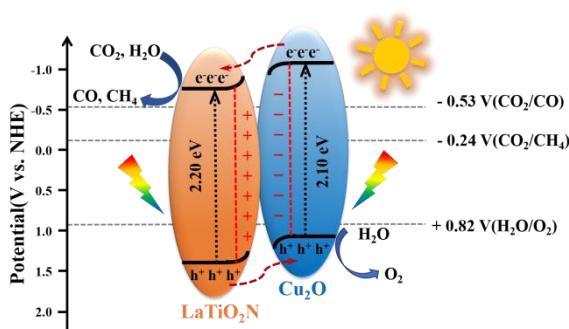


图 1. Cu₂O/LaTiO₂N 复合光催化剂光催化还原 CO₂

参考文献

- [1] L. Lin, P. Lin, J. Song et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 2023, **630**: 352-362.
- [2] L. Lu, B. Wang, S. Wang et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2017, **27**: 1702447.

光解水制氢高性能钒酸铋光阳极材料的研究

王松灿*

西北工业大学, 西安, 710072

*Email: iamswang@nwpu.edu.cn; Phone: 13629283655

中氢气由于能量密度高, 燃烧产物是水, 是一种理想的清洁能源。研发高效绿色制氢技术, 是推广氢能应用, 缓解能源危机, 实现能源可持续发展的重要策略。利用太阳能的半导体光电化学分解水制氢技术是绿色制氢的理想途径之一, 其创新发展的关键在于高效光催化材料的研发。王松灿教授课题组致力于高效光阳极的研发, 针对太阳能分解水制氢存在的光阳极析氧动力学缓慢和光生电子-空穴复合率高, 导致转换效率低的瓶颈问题, 提出晶面调控、缺陷调控和能带调控等策略, 设计了高性能 BiVO_4 光阳极, 并构建出一种高效无偏压光催化分解水制氢体系, 取得了高达 6.5% 的太阳能-氢气转换效率。

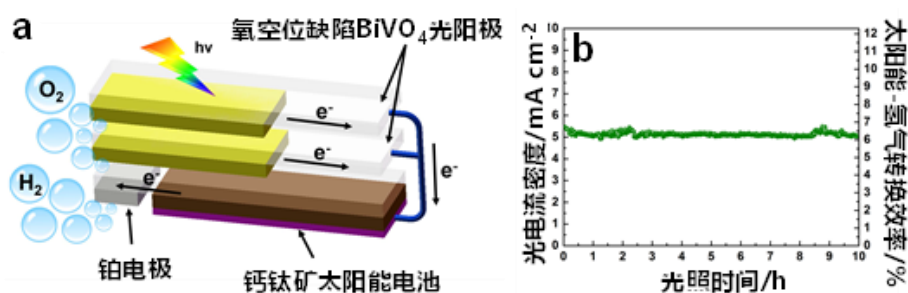


Fig. 1 Unbiased BiVO_4 -PSC water splitting system: (a) Schematic illustration and (b) water splitting performance.

参考文献

- [1] S. Wang, T. He, P. Chen, A. Du, K. Ostrikov, W. Huang, L. Wang*, *Adv. Mater.* **2020**, **32**: 2001385.
- [2] S. Wang, P. Chen, Y. Bai, J.-H. Yun, G. Liu*, L. Wang*, *Adv. Mater.* **2018**, **30**: 1800486.
- [3] S. Wang, P. Chen, J. H. Yun, Y. Hu, L. Wang*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, **56**: 8500.
- [4] Y. Zhang, L. Xu, B. Liu, X. Wang, T. Wang, X. Xiao, S. Wang*, W. Huang*, *ACS Catal.*, **2023**, **13**: 5938-5948.
- [5] B. Liu, X. Wang, Y. Zhang, L. Xu, T. Wang, X. Xiao, S. Wang*, L. Wang*, W. Huang*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, **62**: e202217346.

光催化反应载流子效率的提高与传质增强策略

李焱

南京理工大学, 江苏省南京市, 210094

光催化可实现太阳能向化学能的清洁转化, 是一种统筹解决能源短缺和环境污染问题的有效方法。本研究首先针对光催化载流子的行为以及反应底物、生成物在扩散与吸脱附过程中的表现, 试图对光催化载流子在各步中的行为进行研究, 以提高光催化反应的整体效率。研究考察了等离子体共振效应^[1]、散射效应^[1]、异质结效应^[2]等对光催化各基元步骤的影响, 并通过结构设计成功提升了载流子在各基元步骤中行为的效率^[1-3]。而后, 提出异种催化助剂空间分离的空心半导体结构, 同时增强了光散射吸收、载流子分离效率与表面反应效率^[2-4]。同时引入异质结协同效应, 并探索了粒径效应和金属合金活性位点对此结构的影响, 使得载流子在各步的行为效率得到整体的优化^[2, 4]。另外, 针对二氧化碳光还原反应中含碳产物选择性的提高问题, 设计了基于量子限域效应的氮化碳/硒化镉量子点对导电电子的能量进行调控, 找到了含碳产物生成的最优电子能量^[5]。此后, 研究跳出只针对载流子效率提高的思路, 从反应物、反应产物与中间物的传质效应上对光催化反应进行分析, 成功地实现了通过传质增强提高光催化反应活性与选择性的新策略^[6]。

参考文献

- [1] A. Li, P. Zhang, X. Chang, W. Cai, T. Wang, J. Gong, *Small* 2015, 11, 1892-1899.
- [2] A. Li, X. Chang, Z. Huang, C. Li, Y. Wei, L. Zhang, T. Wang, J. Gong, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 13734-13738.
- [3] A. Li, T. Wang, X. Chang, W. Cai, P. Zhang, J. Zhang, J. Gong, *Chem. Sci.* 2016, 7, 890-895.
- [4] A. Li, T. Wang, X. Chang, Z.-J. Zhao, C. Li, Z. Huang, P. Yang, G. Zhou, J. Gong, *Chem. Sci.* 2018, 9, 5334-5340.
- [5] A. Li, T. Wang, C. Li, Z. Huang, Z. Luo, J. Gong, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 3804-3808.
- [6] A. Li, Q. Cao, G. Zhou, B. V. Schmidt, W. Zhu, X. Yuan, H. Huo, J. Gong, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 14549-14555.

报告人简介: 李焱, 南京理工大学教授。2012-2018 于天津大学巩金龙教授课题组进行硕博连读。2018-2019 年于德国马普胶体与界面研究所 Markus Antonietti 教授处开展博士后研究。2019 年通过南理工“青年拔尖人才选聘计划”, 进入南理工开展工作。目前在 *Angew. Chem. Int. Ed.*、*J. Am. Chem. Soc.*、*Nature Commun.*、*Adv. Mater.* 等著名期刊发表文章 20 余篇, 他引超过 2100 次, 其中单篇最高他引 523 次。授权专利 6 项。做会议邀请报告 4 次, 其中国际会议邀请报告 1 次。

构建 PTCDA/PTA 复合材料增强光催化产氢及抗生素降解

余玮莉, 王若冰, 方宁杰*

四川大学, 成都市, 610065

*Email: yuweili_de@163.com; Phone: 15708916383

利用光催化技术产氢和降解污染物是解决能源危机和环境问题的有效手段之一。然而由于单相催化剂存在载流子迁移率低、光生电子和空穴快速复合、可见光响应范围窄的缺点, 使其光催化性能始终受到限制。因此, 需采用有效的改性策略进一步提高单相催化剂的光催化效率^[1]。

本工作拟采用简单的水浴法制备一系列 PTCDA/PTA 复合光催化材料应用于光催化分解水产氢和抗生素的降解。优化制备后的 8% PTCDA/PTA 在模拟太阳光下表现出良好的光催化水解活性, 析氢速率可达 $37.60 \text{ mmol g}^{-1}\text{h}^{-1}$, 是纯 PTA 的 1.5 倍, PTCDA 的 546.5 倍。同时研究了 PTCDA/PTA 对四种典型抗生素: 氧氟沙星(喹诺酮类)、磺胺甲恶唑(磺胺类抗生素)、盐酸四环素(四环素类抗生素)、阿莫西林(β -内酰胺类)的降解效率, 计算 8% PTCDA/PTA 对四种抗生素的伪一级动力学常数依次为盐酸四环素 (0.1306 min^{-1}) > 氧氟沙星 (0.1229 min^{-1}) > 磺胺甲恶唑 (0.0046 min^{-1}) > 阿莫西林 (0.0031 min^{-1}), 在 1 h 内即可实现盐酸四环素和氧氟沙星 100% 的降解, 电子顺磁共振 (ESR) 结果表明 $\cdot\text{O}_2$ 是体系的主要活性物种, $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 也起到一定的作用。通过 UV-vis、PL 和一些电化学表征发现, PTCDA 的复合可在一定程度上拓宽 PTA 的光吸收范围, 抑制光生载流子的重组, 促进电子空穴对的产生和分离。本研究为高效光催化分解水制氢和污染物的高效安全转化提供思路。

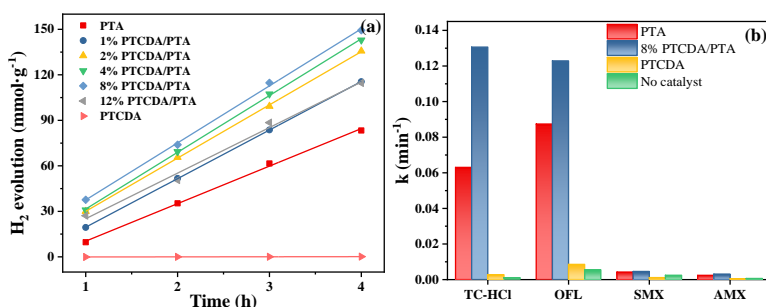


图 1. x% PTCDA/PTA 光催化产氢演化曲线(a); 光催化降解抗生素伪一级动力学(b)

参考文献

- [1] W. Yu, L. Sun, Y. Wang, Z. Yu, S. Wan, Internal electric field modulated BiOI nanoparticle/Bi₂WO₆ microspheric p-n heterojunctions assisted by persulfate activation for enhancing simulated-sunlight-driven BPA degradation and toxicity reduction, Separation and Purification Technology, 299 (2022).

带隙激发能量扫描-时间分辨中红外光谱发展和应用

翁羽翔*, 赵慧, 祝铭, 朱刚贝, 米阳, 杜艺杰, 刘前霞, 胥艳军, 王专

中国科学院物理研究所, 北京, 100190

*Email: yxweng@iphy.ac.cn; Phone: 010-82648118

光催化半导体能带设计要考虑两个相互制约的因素: (1) 宽带隙半导体化学驱动势大, 但吸光范围小; (2) 窄带隙半导体化学驱动势小, 但吸光范围大。实验中通常会对宽带隙半导体进行掺杂改性, 提高其吸光范围, 然而这样的处理会产生额外的带间能级, 影响光催化反应。我们发展了一种能够系统表征半导体纳米材料中间能级的光学方法, 即带隙激发能量扫描-飞秒/纳秒时间分辨中红外光谱, 动力学时间尺度分别覆盖飞秒-纳秒; 纳秒-毫秒。利用该方法, 表征了一系列光催化半导体材料。如应用带隙激发能量扫描-纳秒时间分辨时间分辨中红外光谱研究了金红石 TiO₂, 锐钛矿 TiO₂ 和硼掺杂锐钛矿 TiO₂ 的带间缺陷态能级分布, 阐释了 TiO₂ 带间缺陷态对全光解水反应的影响。应用带隙激发能量扫描-飞秒时间分辨中红外光谱研究了 ZnO 微晶和 CdS 微晶的带间缺陷态, 并在 ZnO 微晶中观测到了由电-声耦合形成的自限极化子; 在 CdS 中微晶中分别观测到自限极化子和空穴极化子。

参考文献

- [1] H. Zhao, Q. Zhang, Y.X. Weng, *J. Phys. Chem. C* 2007, **111**(9): 3762-3769.
- [2] M. Zhu, Y. Mi, G.B. Zhu, D.Y. Li, Y.P. Wang, Y.X. Weng, *J. Phys. Chem. C* 2013, **117** (37): 18863-18869
- [3] M. Zhu, G.B. Zhu, Y.X. Weng, *APPLIED SPECTROSCOPY* 2013, **67** (5): 506-512.
- [4] G.B. Zhu, M. Zhu, Y.X. Weng, *APPLIED SPECTROSCOPY* 2014, **68** (12): 1374-1380
- [5] Y. Mi, Y.X. Weng, *Scientific reports* 2015, 5: 11482-11482
- [6] R.G. Li, Y.X. Weng, X. Zhou, X.L. Wang, Y. Mi, R.F. Ch. H.X. Han, C. Li, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**: 2377--2382
- [7] Y.J. Du, Z. Wang, H.L. Chen, H.Y. Wang, G. Liu, Y.X. Weng, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**: 4349-4358
- [8] Q.X. Liu, Z. Wang, H.L. Chen, H.Y. Wang, H. Song, J.H. Ye, Y.X. Weng, *ChemCatChem* 2020, **12**: 3838 - 3842;
- [9] Q.X. Liu, H.L. Chen, Z. Wang, Y.X. Weng, *J. Phys. Chem. C* 2021, **125**:10274-10283.

光催化水氧化瞬态动力学研究

王秀丽*, 李灿*

中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 大连, 116023

*Email: xiuliwang@dicp.ac.cn; Phone: 0411-84379027

半导体光催化分解水制氢是太阳燃料合成的主要反应, 是实现我国“碳达峰、碳中和”新气候目标的重要途径之一。光催化反应是光生电荷作为反应物的表面催化反应, 光生空穴的水氧化反应是光催化分解水的瓶颈反应。因此光催化水氧化光生电荷及表面反应动力学是光催化的核心科学问题。

光生电荷的产生在飞秒时间尺度, 而光催化反应过程在毫微秒时间尺度。为认识实际光催化动力学过程, 我们自主研发了高灵敏的毫微秒时间分辨吸收光谱, 在反应时间尺度上研究光催化水氧化瞬态动力学。我们揭示了 Ta_3N_5 独特的光诱导缺陷转变促进光生电荷分离机制^[1]; 揭示了 $\text{Ta:Fe}_2\text{O}_3@Fe_2O_3$ 同质结的构筑促进光生电荷分离效率^[3]; 揭示了水合氧化铁在 BiVO_4 光电催化水氧化中的主要作用是具有空穴储存能力的表面钝化层^[4]; 揭示了 CoPi 表面层在光电催化中动态电荷收集机制促进光生电荷分离的机制^[5]; 揭示了 Co_3O_4 上多中心多变价的水氧化放氧循环动力学微观机制^[6], 为深入认识光电催化水氧化机理提供了实验基础和理论支撑。

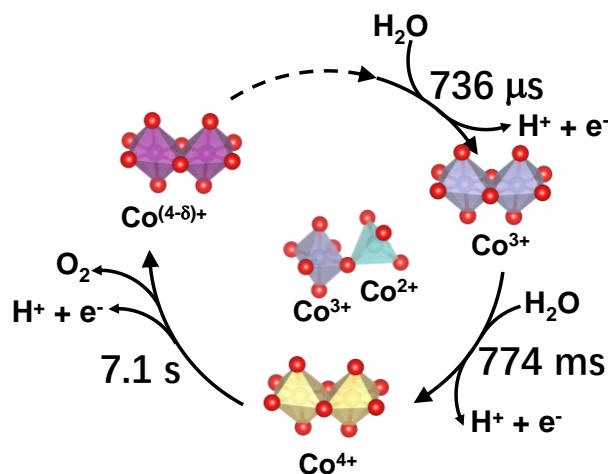


图 1. Co_3O_4 催化剂上多中心多变价的水氧化催化循环动力学^[6]

参考文献

- [1] H. Yin, X. Wang*, C. Li*, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, 12: 3698-3704.
- [2] X. Wang, C. Li*, *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 21083-21096.
- [3] H. Zhang, D. Li, W. Wang*, et al., *Nat. Commun.* **2020**, 11, 4622.
- [4] H. Yin, D. Li, X. Wang*, C. Li*, *J. Phys. Chem. C* **2021**, 12

光催化 CO₂ 转化反应中单原子催化剂的设计以及结构调控

时海南, 侯军刚*, 郭新闻*

大连理工大学, 大连, 116024

*Email: guoxw@dlut.edu.cn; Phone: 13149714319

光催化 CO₂ 转化为太阳燃料是非常有前景的碳中和技术路径, 成为当前催化领域研究的热点。但是, 迟缓的动力学以及很低的多电子利用效率, 使得产物产率很低, 尤其高附加值太阳燃料如乙烯、乙烷、乙醇等的生成更具有很大的挑战。它对光催化剂的设计与制备提出了更高的要求。Cu 被认为是 CO₂ 转化生成 C₂₊ 产物最具有活性的金属。如何设计 Cu 基催化剂光催化 CO₂ 还原制备 C₂₊, 同时具有较高的活性和选择性是难点。单原子催化剂被不断地证明在 CO₂ 还原反应中具有较高的活性与选择性。然而, 对于光催化 CO₂ 还原生成 C₂₊ 产物中多电子-质子的反应过程, 单原子金属位点结构的单一性使其催化性能受到了内在的限制。基于此, 开发多功能的原子分散的催化剂, 增强对中间体*CO 吸附促进 C-C 偶联, 提高 C₂₊ 产物的生成是非常必要的。

本工作以氮化碳为载体, 基于热解的策略设计开发了原子分散的 Cu 基催化剂。以提高中间体*CO 的吸附以及二聚作用, 加速多电子反应的动力学为导向, 通过调控金属的配位结构调变 Cu 位点的局部电子结构, 以降低吸附与活化能垒, 促进 C-C 偶联, 实现光催化 CO₂ 还原制 C₂ 产物为目标, 理性设计合成了不同配位环境的 Cu 单原子催化剂, 实现了光催化 CO₂ 制乙醇, 产率达到 69.8 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, 选择性达到 97%。实验结合 DFT 计算表明, N 连接的双金属 In-Cu 原子对以及含有缺陷的二配位 Cu 单原子催化剂, 其具有独特的电子结构, 可明显增强*CO 的吸附, 多位点发挥协同作用, 参与*CO 二聚作用, 降低 C-C 的生成能垒, 促进 C₂ 产物的生成。

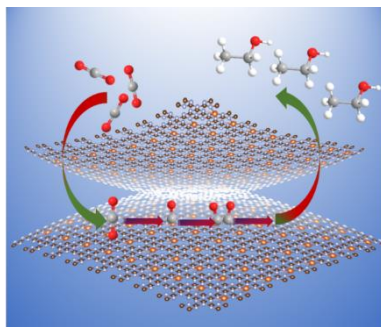


图 1. Cu 单原子催化剂光催化 CO₂ 制乙醇的示意图

参考文献

- [1] H. Shi, J. Hou, X. Guo et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, **61**:e202208904.
- [2] H. Shi, J. Hou, X. Guo et al., *Appl Catal. B. Environ.* 2023,322, 122139.

溶液化学调控实现高效铜基薄膜太阳能电池

辛颖

南京邮电大学有机电子与信息显示国家重点实验室、化学与生命科学学院

降低成本是太阳能清洁能源与化石能源抗衡的根本。与硅晶太阳能电池相比，铜铟镓硒（CIGS）为直接带隙半导体材料，吸光系数高，用料少，理论效率高。最近 CIGS 薄膜电池的效率已经超过 23%，显示出其良好的应用前景。然而目前高效 CIGS 电池都是由真空法制备的，而可以大面积制备的溶液法无疑是降低制备成本的最好选择。铜锌锡硫（CZTS）与 CIGS 具有相同的晶体结构和理论效率但使用储量高成本低的原材料，因此可以进一步降低电池的材料成本。在此次报告中，我将主要介绍我们课题组在溶液法制备 CIGS 和 CZTS 薄膜太阳能电池领域取得的一些进展。在 CIGS 方面，我们的研究主要集中在通过溶液化学逐步实现以绿色溶剂取代环境有害溶剂，并通过控制薄膜结晶条件和控制结晶反应路径提高效率，通过可大面积制备的刮涂工艺效率达到 16% 以上。在 CZTS 方面，我们从薄膜材料制备和异质结界面两个方面抑制缺陷、降低开路电压损失，提高效率。系统研究了溶液化学特别是不同价态的锡的配位化学对 CZTS 反应路径及晶粒生长机制的影响，建立了溶液化学-反应路径-缺陷性质-开路电压损失直接的连续，并通过调控溶液配位化学首次通过直接相变路径制备 CZTS 多元半导体化合物，获得组成均匀、表面缺陷少的吸光层材料，有效降低了开路电压损失。在此基础上进一步系统研究了 CZTS/CdS 异质结界面严重非辐射复合的化合根源并通过低温热处理实现了外延异质结界面，显著减低了异质界面复合，提高了电池开路电压和填充因子，创造了铜锌锡硫电池的世界纪录。

硒蒸发面积对 CZTSSe 薄膜晶体生长过程的调控机制

武四新*, 简玥, 韩力涛,

河南大学材料学院, 开封, 475004

*Email: wusixin@henu.edu.cn; Phone: 13723228533

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe) 太阳能电池不理想的晶体质量一直是制约其器件性能的主要因素, 尽管多种硒化策略已被开发用于改善吸收层晶体质量, CZTSSe 吸收层的多层结晶现象仍普遍存在。本次研究通过调控硒的蒸发面积, 研究了影响吸收层不同晶体生长模式的机制。结果表明, 合适的 Se 蒸发面积不仅可以优化 Se 蒸汽达到饱和的时间, 促进先驱体薄膜与活性 Se_2 之间的快速反应结晶, 还可以抑制 CZTSSe/Mo 界面的成核, 使 CZTSSe 薄膜呈现出完美的自上向下的晶粒生长模式。通过系统优化, 获得了具有单层贯穿晶的 CZTSSe 薄膜, 相应器件的效率达到了 12.39%。本研究阐明了 CZTSSe 薄膜多层结晶的内在机制, 并为提高 CZTSSe 薄膜结晶性提供了一种新的硒化策略。

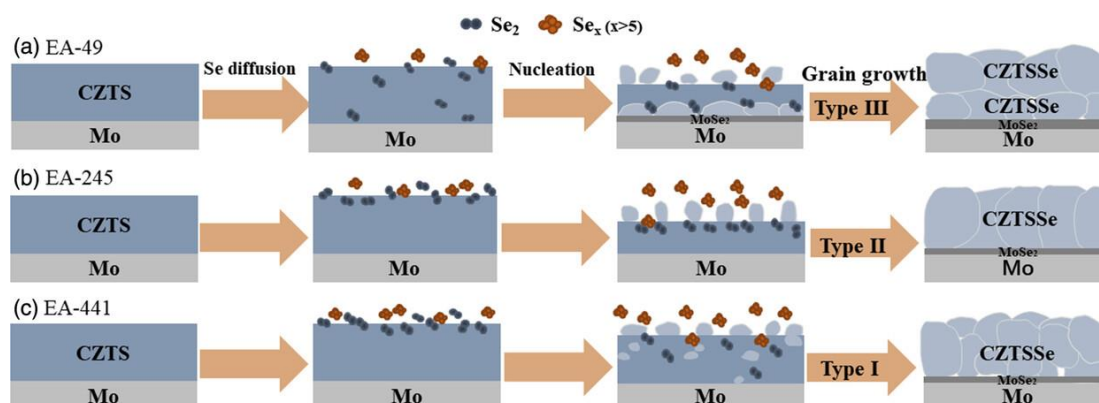


图 1. 不同 Se 蒸发面积对结晶的影响机制

参考文献

- [1] Y. Jian, L. Han*, S. Wu* et al., *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11 (14): 4634-4644.
- [2] X. Cui, W. Zhou, S. Wu* et al., *Nanoscale*, 2023, 15, 185-1943
- [3] Y. Jian, L. Han*, S. Wu* et al., *Solar RRL*, 2023, 2300006.

缺陷调控改善 CZTSSe 太阳能电池性能

王磊, 斯琴勒图, 辛文晶, 郭敬堦, 刘瑞建, 杨艳春, 栾红梅*, 朱成军*
内蒙古大学物理科学与技术学院, 内蒙古自治区半导体光伏技术与能源材料重点实验室,
内蒙古呼和浩特市赛罕区大学西路235号, 010021
*Email: ndcjzhu@126.com; lmeimei007@126.com

溶胶-凝胶前驱体溶液反应机理对 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe) 太阳能电池有重要影响。我们发现(2+2)体系中 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 前驱体溶液中 Cu^{2+} 、硫脲(Tu)和羧基(-COOH)之间存在缔合反应, 是导致 CZTSSe 太阳能电池性能不理想的重要原因。强缔合反应提供过量的 Cu^{2+} , 导致 CZTSSe 吸收体表面形成 Cu_xSe 二次相。前驱体溶液老化 6h 后, 缔合反应加强, 吸收层表面二次相增加, 器件性能随之下降。为了进一步抑制缔合反应, 我们提出了用盐酸调节前驱体溶液环境的策略。此外, 利用变温霍尔试验确定了带隙(E_g)和杂质电离能(E_i), 并分析确定了潜在缺陷类型。该策略不仅抑制了缔合反应, 消除了老化时间的影响, 而且减小了带尾态的影响, 减少了可能出现的缺陷种类, 提高了 CZTSSe 器件的均匀性。最后, 光电转换效率(PCE)平均值从 7.05% 提高到 9.26%, 其中 CZTSSe 太阳能电池最高 PCE 为 9.83%。本研究可为调控 CZTS 前驱体溶液环境, 进一步提高 CZTSSe 器件的性能提供参考。

关键词: CZTSSe, 老化时间, 缔合作用, 溶液环境调控, 缺陷调控

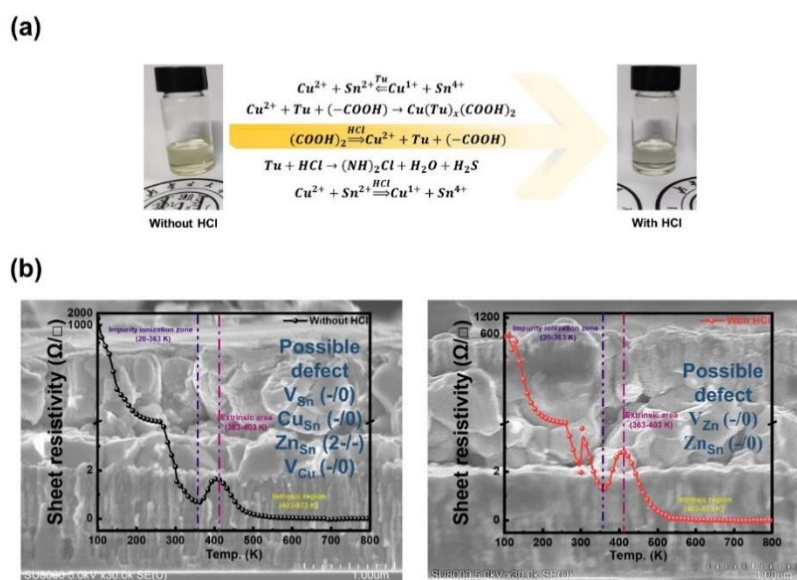


图 1. (a)盐酸调控 CZTS 前驱体溶液抑制缔合作用示意图, (b)基于变温霍尔测试调控 CZTSSe 吸收层薄膜内部缺陷示意图。

高效率铜基薄膜太阳能电池

石将建, 孟庆波*

中国科学院物理研究所, 北京, 100190

*Email: qbmeng@iphy.ac.cn

太阳能电池的大规模和多样化应用是国家重大战略需求, 是可持续发展的必然路径。铜锌锡硫硒(CZTSSe)是新一代无机薄膜太阳能电池材料, 具有热稳定性好、组成元素储量大、材料成本低、无毒和产业技术兼容等诸多优势, 是应用于大规模低成本薄膜太阳能电池的最理想和最有希望的无机材料。与铜铟镓硒(CIGS)相比, CZTSSe 电池研究历史较短, 仍处于发展初期, 但其展现出的效率增长趋势表明 CZTSSe 太阳能电池具有良好的发展前景。我国科研人员已在该电池中实现了 13.0%的光电转换效率记录。然而, 近年来, CZTSSe 电池面临效率瓶颈, 目前取得的电池效率与其理论极限相比仍有很大的提升空间。如何从材料科学研究和器件研制的角度进一步推动 CZTSSe 太阳能电池的效率提升, 是目前薄膜太阳能电池领域的研究重点和难点。

电荷损失是影响电池效率的最本质原因。与 CIGS 和其它高性能薄膜电池相比, CZTSSe 电池存在多个电荷损失路径, 包括体相深缺陷和前界面缺陷引起的非辐射复合、以及背表面缺失引起的光生电子损失。我们利用瞬态光电测量结合理论模拟发现, 当前限制电池性能损失主要在于体相深缺陷。深缺陷主要产生于高温结晶过程, 因此我们围绕 CZTSSe 硒化结晶开展了系列工作。通过控制背界面反应, 实现了单层 CZTSSe 晶体薄膜的生长; 开发了富碳 CZTSSe 薄膜, 利用碳骨架的元素容纳作用, 稳定了 CZTSSe 薄膜的组分和物相; 开发了高低温协同硒化策略, 加速了 CZTSSe 早期结晶过程; 利用元素掺杂, 调控了晶体生长和薄膜微结构。基于以上努力, 我们相继刷新了 CZTSSe 电池世界纪录, 相关认证结果先后被 Martin Green“Solar cell efficiency tables (version 60)”和 NREL“Best Research-Cell Efficiency Chart”(2023.5.26)收录。

浸泡法硼酸根修饰对 BiVO₄ 光阳极性能的提升机制

张彪彪*, 蒙启骏, 孙立成

西湖大学, 杭州, 310024

*Email: zhangbiaobiao@westlake.edu.cn; Phone: 13291800169

基于半导体材料的水裂解光阳极通常需要对结构进行掺杂, 或在表面负载助催化剂, 以克服电荷复合和表面水氧化速率慢的问题。与传统的处理策略不同, 我们发现报道了一种简单的处理方法, 即将制备 BiVO₄ 样品浸泡在 pH 9.2 的硼酸缓冲溶液中, 通过在分子水平上引入硼酸盐基团, 改变了 BiVO₄ 表面的催化局部化学环境。自吸附修饰的硼酸盐在减少表面电荷复合方面起着钝化剂的作用, 在促进催化中心水氧化速率方面起到了配体修饰的作用。经修饰的 BiVO₄ 光阳极 (B-BiVO₄), 在没有结构掺杂或助催化剂修饰的情况下, 1.23 V 下水氧化光电流密度达到 3.5 mA cm⁻² 和水氧化起始电位降低了 250 mV。在这种非常简单的后处理提高 BiVO₄ 光电阳极固有光电性能的基础上, 进一步对 B-BiVO₄ 光阳极表面修饰以金属氢氧化物催化剂, 1.23 V 下可以获得 4.6 mA cm⁻² 稳定的水氧化光电流密度。

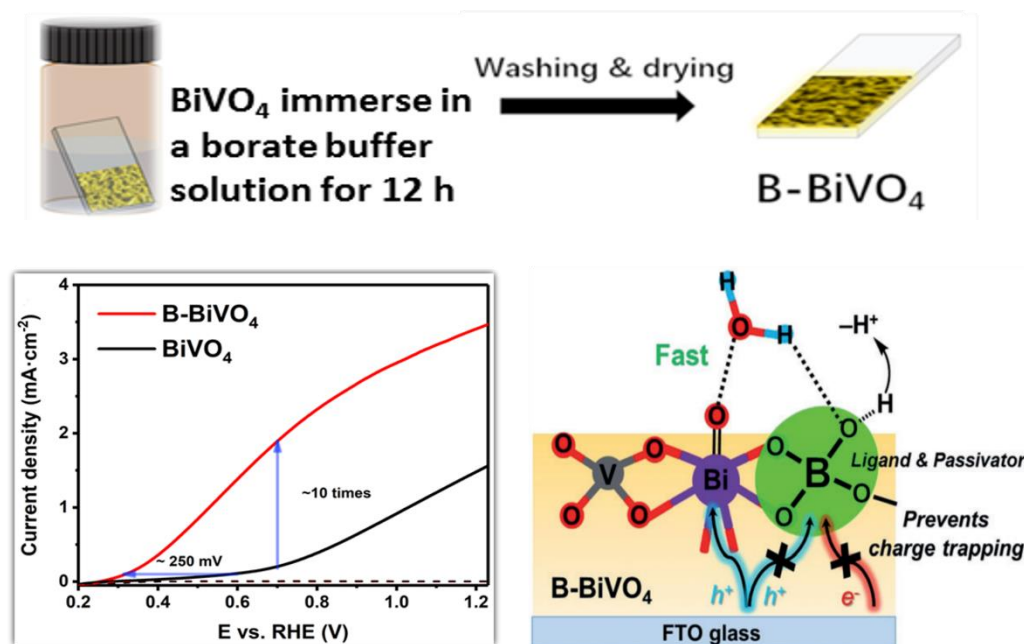


图 1: 硼酸根小分子修饰的 BiVO₄ 光阳极

参考文献

- [1] Qiju Meng, Biaobiao Zhang,* Lizhou Fan, Haidong Liu, Mario Valvo, Kristina Edström, Maria Cuartero, Roland de Marco, Gaston A. Crespo, Licheng Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**: 19027-19033.
- [2] Qijun Meng, Biaobiao Zhang,* Hao Yang, Chang Liu, Yingzheng Li, Oleksandr Kravchenko, Xia Sheng, Lizhou Fan, Fusheng Li, Licheng Sun,* *Mater. Adv.*, 2021, **2**: 4323-4332.

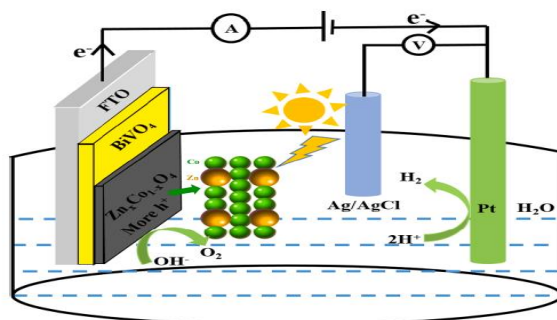
双金属 CoZn-MOF 静电吸附制备 $Zn_xCo_{1-x}O_4/BiVO_4$ 光电极实现高效 PEC 活性

徐东波*, 张松, 施伟东*

江苏大学化学化工学院, 镇江, 212013

*Email: xudb39@ujs.edu.cn; swd1978@ujs.edu.cn

$BiVO_4$ 由于高的电子/空穴复合率和缓慢的氧化反应动力学限制了其光电性能。本研究通过电沉积方法制备 $BiVO_4$, 然后采用静电吸附法将双金属 Zn-Co-MOF 与 $BiVO_4$ 复合, 最后通过煅烧处理, 得到 $Zn_xCo_{1-x}O_4/BiVO_4$ 光电极, 将其用于光电催化分解水, 表现出良好的光响应, 光电流密度能够达到 3.55 mA/cm^2 。起始电位为 0.2 V (RHE) 。以静电吸附法为核心的制备方法具有工艺简单、性能优异、生产成本低等特点, 适合工业化生产。Zn-Co-MOF 衍生的 $Zn_{0.4}Co_{0.6}O_4$ 在 $BiVO_4$ 光电极的表面上提供了更多的金属活性位点, 并有效地改善了半导体-电解质界面中的电荷分离。本作品中制备的光电极材料结合了纳米材料和异质结的优势, 具有高效、稳定、可重复使用的特点。



参考文献

- [1] D. B. Xu, T. Xia, W. D. Shi et al., *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **491**: 497-504
- [2] D. B. Xu, T. Xia, W. D. Shi et al., *Chem. Eng. J.*, 2020, **392**: 124838
- [3] L. Bai, C. S. Hsu, X. Hu et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**: 14190-14199
- [4] Y. Y. Peng, H. Ma, H. Tian et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 2018, **57**: 3758-3762

报告人简介:



徐东波, 江苏大学化学化工学院副教授, 硕士生导师, 一直从事 MOFs 材料及贵金属等离子体功能纳米材料的制备及其光催化和光电催化性能研究, 包括分解水制氢, CO_2 还原及有机污染物去除等方面, 以第一作者在 *Appl. Catal. B-Environ.*、*Chem. Eng. J.*、*Appl. Surf. Sci.* 等期刊发表论文 20 余篇, 授权国家发明专利 5 项, PCT 专利 1 项。

TiO₂ 基多壳层空心球光催化还原 U(VI) 性能研究

董志敏^{a,b}, 程仲平^{a,b}, 李子凡^{a,b}, 董文洁^{a,b}, 张志宾^{a,b}, 刘云海^{a,b,*}

^a 东华理工大学, 化学生物与材料科学学院, 南昌 330013

^b 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 南昌 330013

*Email: yhliu@ecut.edu.cn

近年来, 光催化技术将可溶的 U(VI) 还原至难溶的 U(IV) 被认为是放射性环境污染修复的有效策略之一。TiO₂ 具有高效、稳定且环境友好等优点, 在光催化还原 U(VI) 领域备受关注, 但其光催化还原 U(VI) 时需要保护气 (N₂ 或 Ar) 和空穴牺牲剂, 限制其实际应用。基于此, 本论文通过精准调控 TiO₂ 界面的电子迁移, 以达到增强光催化还原 U(VI) 活性的目标, 并提出构筑高效 TiO₂ 光催化剂的新策略。即将 Co₃O₄ 氧化助催化剂和 Au NPs 还原助催化剂分别分布在中空多面体 TiO₂@CdS 的内外表面, 构筑 Co₃O₄@TiO₂@CdS@Au 的中空多面体状异质结, 以进一步验证薄层异质结和空间分离助催化剂协同策略的可行性。在模拟太阳光照射 10 min 后, Co₃O₄@TiO₂@CdS@Au 对 U(VI) 的去除率高达 98.8%, 光催化还原速率常数分别是 Co₃O₄@TiO₂ 和 Co₃O₄@TiO₂@CdS 的 31 和 3.3 倍; 五次光催化循环后 Co₃O₄@TiO₂@CdS@Au 仍能完全去除 U(VI), 表现出优异的光催化稳定性。TiO₂@CdS 构建 Z 型能带结构的异质结和空间分离的助催化剂驱动电子和空穴向相反的方向流动, 将光生电子聚集于 Au NPs 表面, 增强光催化剂光催化还原活性, 证实薄层异质结和空间分离助催化剂的协同策略适用于多种中空形状以及不同类型的助催化剂。

综上所述, 采用薄层异质结和空间分离助催化剂的协同策略构筑的多壳层 TiO₂ 基光催化剂光催化还原 U(VI) 过程突破了保护气和牺牲剂限制, 为进一步设计构筑清洁高效的光催化剂提供了可行的理论和实际依据, 对于含铀废水的环境修复具有重要意义。

参考文献

- [1] L. Ping, W. Jingjing, Qiaohui Fan et al., J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev, 2019, 41 (4): 100320.
- [2] W. Sibó, L. Xiong Wen (David) et al., Small methods, 2019, 33(5): 1900586-
- [3] D. Zhimin, Z. Zhibin, L. Yunhai et al., Environ. Sci.:Nano, 2021, DOI: 10.1039/D1EN00217A

基于非稠环电子受体材料的有机太阳能电池

薄志山*

北京师范大学能量转换与存储材料北京市重点实验室，北京市海淀区新街口外大街 19 号，100875

*Email: zsbo@bnu.edu.cn

有机太阳能电池具有质轻、可弯曲、可用印刷或涂布法实现连续化生产、弱光下能量转换效率较高等优点。近几年来，有机太阳能电池（OSCs）技术取得了重大突破，随着A-D-A型稠环受体材料（FREAs）分子结构的不断创新及优化，OSCs器件的光电转换效率已经达到19%以上。然而，大多数高性能FREAs的制备涉及多步有机合成和低产率的关环反应，导致受体材料制备的成本居高不下，成为了制约有机光伏技术走向实际应用的瓶颈之一。鉴于此，我们开发出一系列低成本的简单非稠环电子受体（NFREAs），通过借助分子内非共价相互作用，如F-H、S-O和S-N等，可以构建具有平面分子主链的受体分子，另外通过对侧基的设计来调控使得受体分子形成有利于电子传输J-聚集。通过分子设计和器件加工工艺的进一步优化，我们设计合成的简单非稠环受体分子将光伏器件的能量转换效率已经推进至19%左右，可以与稠环电子受体的效率相媲美，同时考虑到非稠环结构能够极大地降低材料的制备成本，因此非常有利于推动有机太阳能电池的商业化发展。

关键词：有机太阳能电池；低成本；非稠环；受体材料

硒硫化锑太阳能电池

陈涛

中国科学技术大学

硒硫化锑[Sb₂(S,Se)₃]是一种新型无机太阳能电池材料，其带隙随着 S/Se 比例的变化可以在 1.1-1.8 eV 范围调节，且具有较高的光吸收系数（在可见光范围最高可达~10⁵ cm⁻¹量级）。另外，该化合物对水、氧稳定，所含元素较为丰富且化合物环境友好。综合以上特点，硒硫化锑非常适合做单结以及叠层太阳能电池的光吸收材料，作为一种新兴光伏材料，对其基本性质的理解以及构建合适的器件结构以提高光电效率是重要的课题。本报告主要介绍我们课题组近期在制备硒硫化锑太阳能电池的所开展的工作，包括界面材料及界面诱导晶体取向的调控方法、水热沉积制备高质量硒硫化锑薄膜、以及点缺陷及电压损失机制的研究。通过高质量薄膜最终实现了>10.0%的光电转换效率突破，使之成为继有机/无机杂化钙钛矿之后又一效率超过 10%的光伏材料。

报告人简介：



陈涛，中国科学技术大学教授、博士生导师；2010年毕业于新加坡南洋理工大学获博士学位，2011-2015年任香港中文大学物理系研究助理教授，2015年入选“海外高层次人才引进计划”并加入中国科学技术大学材料科学与工程系。主要从事太阳能电池材料及器件研究，已在包括 Nature Energy, Nature Communications (2), Advanced Materials (6), Energy Environmental Science (5), Angewandte Chemie 等期刊发表论文 150 余篇，H 因子 54，研究工作被 Nature Research, Nature Energy news & views, MaterialsViewsChina, 科技日报, China Daily 等报道；主持基金委面上项目、联合基金重点项目，国家重点研发计划课题等；担任 Nano Research、《中国材料进展》等编委。

有机光伏的结晶性与能量损失控制

吕琨*

国家纳米科学中心, 北京, 100190

*Email: lvk@nanoctr.cn, Phone:010-82545669

相比于无机和钙钛矿光伏体系, 目前限制有机光伏发展的瓶颈问题是其能量损失过大导致能量转换效率 (PCE) 偏低达不到实际应用需求。但是在过去的 10 年里, 该领域取得了长足的进步。毫无疑问, 新材料的发展带动了领域的快速发展。为了进一步提高有机光伏的效率, 有必要深入了解能量损失的来源, 并通过合理的分子设计进一步降低能量损失。深入地认识功能分子材料的结构与分子体系结晶性、器件能量损失和器件效率的关系等对推动该领域的发展具有重要意义。我们从有机光伏分子的化学结构出发, 通过分子堆积能力和结晶性调控, 对器件能量损失和效率的关联进行了深入探讨。并通过“拓展稠环”策略构建系列具有强结晶性的高效率材料^[1-3], 并通过降低重组能进而显著降低了器件的能量损失^[4], 并探讨了结晶性对大面积印刷成膜动力学的影响^[5]。

参考文献

- [1] Zhou. R, Jiang. Z, Yang. C, Yu. J, Feng. J, Adil. M, Deng. D, Zou. W, Zhang. J, Lu. K, Ma. W, Gao. F, Wei. Z. *Nat. Commun.* 2019, 10: 5393.
- [2] Chang. Y, Zhu. X, Shi. Y, Liu. Y, Meng. K, Li. Y, Xue. J, Zhu. L, Zhang. J, Zhou. H, Ma. W, Wei. Z, Lu. K. *Energy Environ. Sci.* 2022, 15, 2937.
- [3] Zhou. R, Jiang. Z, Shi. Y, Wu. Q, Yang. C, Zhang. J, Lu. K, Wei. Z. *Adv. Funct. Mater.* 2020, 2005426.
- [4] Shi. Y, Chang. Y, Lu. K, Chen. Z, Zhang. J, Yan. Y, Qiu. D, Liu. Y, Adil. M, Ma. W, Hao. X, Zhu. L, Wei. Z. *Nat. Commun.* 2022, 13: 3256.
- [5] Shen. Y, Zhang. H, Zhang. J, Tian. C, Shi. Y, Qiu. D, Zhang. Z, Lu. K, Wei. Z. *Adv. Mater.* 2023. 2209030.

太阳能电池新型钝化技术

陈剑辉

河北大学

钝化缺陷抑制载流子复合是制备高性能太阳能电池的关键。本文将介绍课题组建立的电化学钝化研究体系，包括钝化机制、材料体系、技术特征以及在新型晶体硅太阳能电池、组件、化合物薄膜太阳能电池、钙钛矿/晶体硅叠层电池等方面的应用。另外，还将介绍有机材料用作硅片体寿命和硅基太阳能电池生产工艺监控的原理、方法和设备研制情况，以及针对产业化关键问题课题组自主研制的“钝化笔”、“高效电池切口复合钝化液修复技术”、“碳硅异质结太阳能电池”等。这些工作为硅基太阳能电池技术提供了一些新的技术思路和探索方向。



报告人简介:

陈剑辉，河北大学特聘教授，博士生导师。长期致力于新型光伏材料与器件研究，曾就职于英利新能源有限公司、中国科学院微电子研究所、荷兰国家能源研究所 (ECN) 和德国卡尔斯鲁厄理工学院等机构，在太阳能电池器件物理、产业化关键技术、器件开发与工艺整合等方面积累了丰富的科研和产业化经验。获河北省科技进步二等奖、技术发明二等奖各 1 项，主持国家重点研发计划子课题、国家自然科学基金面上项目、河北省杰出青年基金、河北省“三三三人才工程”等项目，以第一或通讯作者在 *Adv. Energy Mater.*、*Adv. Funct. Mater.* 等学术期刊上发表学术论文 40 余篇，以第一发明人获国家授权发明专利 20 余项。担任河北省光伏技术省部共建协同创新中心副主任，光伏材料与技术国家重点实验室特聘研究员，英利能源发展有限公司特聘专家等。

光促进水氧化和氧还原反应提高锌-空气电池充放电性能

尤佳, 张丙青*, 李楠心, 林仕伟

材料科学与工程学院, 海南大学, 海口 570228

*Email: bqzhang@hainanu.edu.cn

锌-空气电池 (ZABs) 因其理论能量密度高、安全性高、成本低等优点被认为是一种非常有前途的储能技术。近年来, 虽然可充电 ZABs 取得了令人振奋的研究成果, 但仍面临着诸多挑战, 其中之一是 ZABs 的充电电压高, 约为 2.0V 左右, 远大于放电电压 (约为 1.2V), 限制了 ZABs 的发展, 导致该结果的根本原因是空气电极的析氧反应 (OER) 和氧还原反应 (ORR) 动力学缓慢^[1]。将太阳能引入金属-空气电池, 通过光激发产生的电子和空穴可极大促进 OER 或 ORR 反应, 进而显著降低电池充放电过电位, 为电化学装置提供了一种环境友好的能量储存和转换方式^[2-3]。本文制备了一种新型光充电锌-空气电池 (PRZAB), 电池结构上是在两个光电极中间插嵌上锌片电极, 组成一个三明治型电池结构。该电池在充电时, 由于 n-型响应光阳极具有较好的光催化 OER 活性, 产生的光电压可补偿充电所需要的大部分外加电压, 在该过程中, 太阳能以化学能的形式储存起来。在放电过程中, 储存的化学能将被释放为电能, 同时光驱动光阴极的 ORR 反应也会产生额外的电能。结果表明, 由于光激发显著地促进了 OER 和 ORR 反应动力学, 大大降低了电池充放电过电位。如图 1, 光照条件下, 在 0.1 mA cm^{-2} 时, PRZAB 实现了 0.63V 的超低充电电压和 1.64V 的高放电电压, 充放电性能均优于大多数已报道的 PRZABs^[4-5]。与使用商业 Pt/C 催化剂的 ZAB 相比 (充电电压为 1.79V, 放电电压为 1.39V), 充电时电能可节约 184%, 且放电电能提高了 18%。此外, PRZAB 也表现出了优异的充放电循环性能, 充放电循环 100 次后, 放电电压和充电电压差值可保持在 1.0V 左右。此外, 我们估算了在 PRZAB 中太阳能到电池输出的整体能量转换效率 (SOEE) 可以达到 1.38%, 高于大多数光充电液流电池的太阳能输出效率。该工作综合多种能量转换技术实现了太阳能的储存及太阳能和化学能到电能的协同转化, 易于操作且能源利用率高, 为开发低廉、高效锌空气电池提供了新的思路。

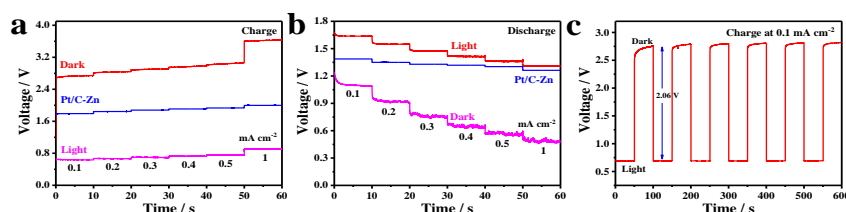


图 1. (a-c)为光充电锌-空气电池及以商业 Pt/C 为催化剂的锌-空气电池在 $0.1\sim 1\text{ mA cm}^{-2}$ 电流密度下的充电电压及放电电压曲线

参考文献

- [1] J. Pan, Y. Y. Xu, B. Y. Xia, et al, *Advanced Science*, 2018, 5: 1700691.
- [2] N F Yan, X P Gao, *Energy & Environmental Materials*, 2022, 5(2): 439.
- [3] B. Q. Zhang, L. H. He, T. T. Yao, et al, *ChemSusChem*, 2019, 12(5): 1026-32.
- [4] R. Ren, G. Liu, J. Y. Kim, et al, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 306: 121096.
- [5] D. Du, S. Zhao, Z. Zhu, et al, *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, 59: 18140-18144.

宽光谱响应可调的 $W_{18}O_{49}$ 纳米线阵列等离子激元光电探测器

朱永安^{1,2}, 高欣^{1,*}, 张振翼^{2,*}

¹ 长春理工大学物理学院, 长春, 130022

² 大连民族大学物理与材料工程学院, 大连, 116600

*Email: gaoxin@cust.deu.cn; zhangzy@dlnu.edu.cn

半导体纳米材料被认为是光电探测器的关键材料之一。其中, 等离子激元半导体的光吸收性能可以通过调节材料中自由电子浓度以改变其等离子激元的性质和振荡频率, 进而实现对特定频率光吸收性能的调节。因此, 等离子激元半导体为开发具有可调谐宽光谱响应的光电探测器提供了显著的优势。在本文中, 我们设计了一种基于等离子激元 $W_{18}O_{49}$ 纳米线阵列的半导体光电探测器, 通过调节 $W_{18}O_{49}$ 纳米线阵列的等离子激元吸收来实现可调谐的宽光谱响应光电探测器。在 HCl 电解液中对负载 $W_{18}O_{49}$ 纳米线阵列的电极施加外加电压来调节 $W_{18}O_{49}$ 纳米线阵列的电子密度, 从而调节 $W_{18}O_{49}$ 纳米材料的等离子激元吸收强度。当外加电压从 +2 V 降低到 -2 V 时, 由于电子密度的增加, $W_{18}O_{49}$ 纳米线阵列的等离子激元吸收强度逐渐增强。光电探测结果表明, $W_{18}O_{49}$ 纳米线阵列光电探测器在紫外-可见光-近红外波段的光响应度和探测率都得到了显著提高。特别是在 940 nm 光照下, -2 V 外加电压处理的 $W_{18}O_{49}$ 光电探测器的响应度和探测率分别达到 $\sim 47.2 \text{ mA W}^{-1}$ 和 $\sim 8.22 \times 10^9 \text{ Jones}$, 远高于 +2 V 下低等离子激元吸收的 $W_{18}O_{49}$ 纳米线阵列光电探测器的探测结果 ($\sim 2.9 \text{ mA W}^{-1}$ 和 $\sim 4.53 \times 10^9 \text{ Jones}$)。本研究提出了一种有前景的策略, 即利用低成本非金属等离子激元纳米结构构建了宽光谱响应的光电探测器, 并且通过调节等离子激元纳米材料的电子密度可以实现等离子激元吸收强度的调控, 从而实现宽光谱响应可调的光电探测器。这一研究结果有望在光电转换领域有着广泛的应用前景。

参考文献

- [1] L. Hu, Q. F. Liao, Z. Y. Xu et al., *ACS Photonics*, 2019, 6 (4), 886–894.
- [2] Z. Y. Zhang, X. Y. Jiang, B. K. Liu et al., *Adv. Mater.*, 2018, 30 (9), 1705221.
- [3] D. R. Wanf, K. Xia, H. B. Tang et al., *Appl. Phys. Lett.*, 2022, 253503.
- [1] Y. F. Yu, F. Zhong, R. Z. Li et al., *2D Mater.*, 2023, 025012.

基于载流子输运调控和缺陷钝化的高性能钙钛矿太阳能电池

游经碧*

中国科学院半导体研究所, 北京, 100083

*Email: jyou@semi.ac.cn

钙钛矿太阳能电池具有效率高、成本低等优势, 被认为是未来最具潜力的光伏技术之一。经过十多年的快速发展, 钙钛矿光电器件转换效率取得了巨大的进展, 钙钛矿太阳能电池光电转换效率已接近 26%, 可与传统电池媲美。本报告将介绍我们团队近年来在钙钛矿太阳能电池方面的研究工作: 1) 提出了载流子输运调控方法, 发现了普适的电子传输层 SnO_2 , 解决了钙钛矿平面异质结广泛存在的电滞问题; 2) 提出了分子尺度钝化钙钛矿表面缺陷的思路, 实现了钙钛矿电池效率的突破; 3) 提出了全新的二次相稳定钙钛矿方法, 获得了认证效率为 25.6% 的钙钛矿太阳能电池。

参考文献

- [1] Q. Jiang et al, *Nature Energy*, 2016, 2, 16177.
- [2] Q. Jiang et al., *Nature Photonics*, 2019, 6, 130.
- [3] Y. Zhao et al., *Science*, 2022, 377, 531.

高效稳定 CsPbI₃ 钙钛矿太阳能电池

李冬梅, 谭善, 余炳成, 崔羽琪, 石将建, 罗艳红, 孟庆波*

中国科学院物理研究所, 北京, 100190

*Email: dmli@iphy.ac.cn, qbmeng@iphy.ac.cn

CsPbI₃ 材料具有优异的光照稳定性和热稳定性, 且因为适合的带隙也可作为叠层电池的顶电池。CsPbI₃ 钙钛矿电池作为钙钛矿电池的重要分支, 受到广泛关注, 且拥有良好的商业化前景。但是 CsPbI₃ 材料对湿度敏感且存在相不稳定的问题, 因此, 提高 CsPbI₃ 电池稳定性及光电性能是目前急需解决的问题。我们团队通过调控 CsPbI₃ 晶体生长过程、在晶体表面引入低维钙钛矿等方法, 提高 CsPbI₃ 薄膜质量, 降低界面非辐射复合, 提高 CsPbI₃ 钙钛矿电池的光电性能和稳定性。CsPbI₃ 钙钛矿电池最高效率接近 22%, 认证效率超过 20% (见图 1)。

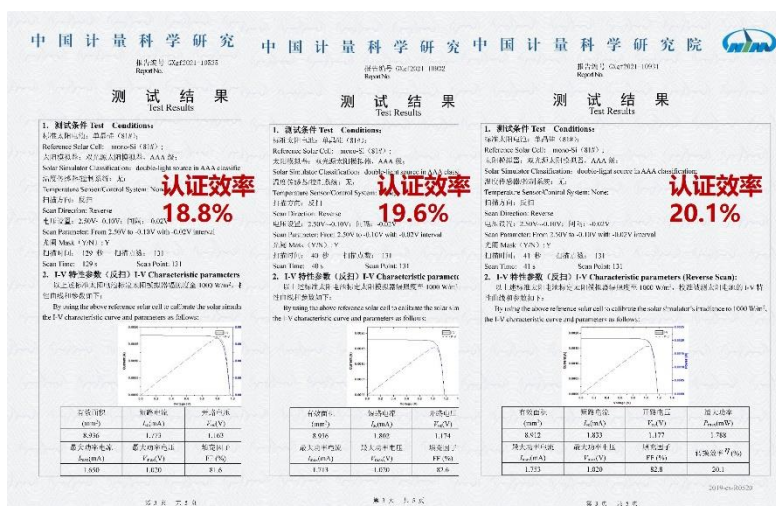


图 1. CsPbI₃ 太阳能电池认证效率

致谢: 感谢基金委和科技部对本工作的支持。

参考文献

- [1] S. Tan, D. Li, Q. Meng et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202201300.
- [2] Y. Cui, *Adv. Mater.*, 2022, 2205028.
- [3] S. Tan, D. Li, Q. Meng, et al., *Adv. Mater.*, 2023, 2301879.
- [4] B. Yu, D. Li, Q. Meng et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 13436.

添加剂对准二维钙钛矿结晶过程的影响研究

袁永波*, 蔺云, 王继飞, 唐湘兰, 邓稳

中南大学, 物理学院, 超微结构与超快过程湖南省重点实验室, 长沙, 湖南, 410083;

*Email: yuanyb@csu.edu.cn; Phone:18508423351

准二维 (Q-2D) 钙钛矿具有低离子迁移倾向, 因此适合于高稳定性钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 的开发。Q-2D 钙钛矿在溶液中的晶体生长行为是一个复杂的各向异性过程, 并且对其大体积有机阳离子的结构也很敏感。了解和调控 Q-2D 钙钛矿的结晶行为是制备高质量钙钛矿薄膜的关键。本报告将讨论 Q-2D 钙钛矿的成核机制、晶体取向、生长速率、界面修复, 并介绍添加剂影响 Q-2D 钙钛矿结晶行为的几种可能方式。探讨衬底效应对 Q-2D 钙钛矿成膜质量的影响。通过对材料结晶过程的调节, 课题组近期采用旋涂法制备的 FA 基 Dion-Jacobson 型 Q-2D 钙钛矿太阳电池, 其功率转换效率达到 18.3%。另一方面, 刮涂制备的 Q-2D 钙钛矿太阳电池的效率提升通常滞后于相应的旋涂器件。本报告还将介绍课题组最近在利用刮涂法制备高效率 DJ 型 Q-2D 钙钛矿太阳电池方面的进展。

参考文献

- [1] J. Wang, S. Luo, X. Tang, Y. Yuan et al., *ACS. Energy. Lett.*, 2021, **6**: 3634-3642;
- [2] W. Deng, Y. Yuan, Y. Lin et al., *Appl. Phys. Lett.*, 2022, **121**: 233902;
- [3] S. Cui, K. Meng, L. Ding, Y. Yuan et al., *Adv. Sci.*, 2020, **7**: 2002445;
- [4] W. Deng, Y. Lin, Y. Yuan, et al. (Unpublished);
- [5] X. Tang, Y. Lin, Y. Yuan, et al. (Unpublished).

高性能柔性钙钛矿太阳能电池的研究

杨栋*, 朱学杰, 刘洁琼, 贺恽阳, 刘生忠

中国科学院大连化学物理研究所, 大连, 116023

*Email: dongyang@dicp.ac.cn; Phone: 13889526144

柔性钙钛矿太阳能电池由于具有质量轻、高效率、便携式、便于运输等优点被广泛关注。我们长期致力于柔性钙钛矿太阳能电池中低温条件下制备高质量钙钛矿吸光层和电子传输层的研究。早期开发了多种可低温制备的电子传输材料, 包括低温 TiO_2 和离子液体, 并制备了当时最高效率的柔性钙钛矿太阳能电池。开发了二甲基硫醚添加剂调控钙钛矿的结晶过程, 通过减缓结晶过程得到大晶粒、高结晶度钙钛矿薄膜, 制备的柔性钙钛矿电池效率达到 18.40%。发展了真空交替沉积和真空原位退火法制备大面积均匀的钙钛矿薄膜, 成功实现了高稳定性、高效率的钙钛矿太阳能电池。通过电子传输层中氧空位缺陷填充的策略, 降低了 SnO_2 薄膜中的氧空位缺陷, 同时在 SnO_2 和钙钛矿之间形成氢键, 改善界面接触, 提供电荷传输的通道, 处理后 SnO_2 表面的浸润性得到有效改善, 更利于制备大面积均匀的钙钛矿薄膜。最终, 我们制备出面积为 36.50 cm^2 的柔性钙钛矿电池组件, 效率达到 18.71%, 这是目前文献报道的柔性钙钛矿太阳能组件的最高效率。同时, 柔性钙钛矿组件表现出良好得机械性能, 器件在弯曲 1000 次后, 仍可保持 83% 的原有效率。我们在柔性钙钛矿太阳能电池方面的研究, 为促进高性能柔性钙钛矿太阳能电池的商业化发展提供了有效途径。

参考文献

- [1] Jieqiong Liu, Tao Ye, Dongqi Yu, Shengzhong Liu,* Dong Yang,* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, DOI:10.1002/anie.202307225.
- [2] Dong Yang,* Ruixia Yang, Cong Zhang, Tao Ye, Kai Wang, Yuchen Hou, Luyao Zheng, Shashank Priya, Shengzhong Liu,* *Adv. Mater.*, 2023, DOI:10.1002/adma.202302484.
- [3] Dong Yang,* Ruixia Yang, Kai Wang, Congcong Wu, Xuejie Zhu, Jiangshan Feng, Xiaodong Ren, Guojia Fang, Shashank Priya,* Shengzhong Liu,* *Nat. Commun.*, 2018, **9**, 3239.
- [4] Jiangshan Feng, Xuejie Zhu, Zhou Yang, Xiaorong Zhang, Jinzhi Niu, Ziyu Wang, Shengnan Zuo, Shashank Priya, Shengzhong Liu,* Dong Yang,* *Adv. Mater.*, 2018, **30(35)**, 1801418.
- [5] Dong Yang,* Ruixia Yang, Xiaodong Ren, Xuejie Zhu, Zhou Yang, Can Li, Shengzhong Liu,* *Adv. Mater.*, 2016, **28(26)**, 5206-5213.

卤素钙钛矿光电极的保护策略及实用化研究

陈杰*

西安交通大学, 西安, 710049

*Email: jie.chen@xjtu.edu.cn

金属卤素钙钛矿是近年来被广泛关注的一类半导体材料, 凭借其优良的光电物性, 易调控的可见光至红外波段光响应区间, 其在能源光催化、光电子等多个领域取得了一定进展^[1]。然而, 其光化学及水相不稳定性严重限制了其在能源光催化领域的发展。基于此, 报告人开展了一系列卤素钙钛矿光电极的保护策略及其实用化的研究^[2]。本报告主要介绍利用低熔点的 InBiSn 合金对卤素钙钛矿光电阴极的保护及光电催化 CO₂ 还原工作, 通过协同优化卤素钙钛矿光电极组分和 InBiSn 合金组分, 得到 CO₂ 还原选择性高、熔点低、导电性好的 In_{0.4}Bi_{0.6} 多功能层, 所得卤素钙钛矿光电极能够以约 99% 的选择性实现稳定的水相 CO₂ 还原制甲酸。

参考文献

- [1] J. Chen et al., ACS Energy Lett., 2019, 4, 6, 1279–1286
- [2] J. Chen et al., Adv Energy Mater., 2020, 1902433

反溶剂中纳米晶添加剂对钙钛矿太阳能电池中钙钛矿结晶的影响

吴炯桦*, 魏淑萍, 程树英

福州大学, 物理与信息科技学院, 3501018

*Email: jionghuawu@fzu.edu.cn

有机无机杂化钙钛矿太阳能电池以双载流子输运、高缺陷容忍度等卓越的半导体特性, 成为了目前科研人员研究的热点, 效率从 3.8% 发展到了目前的 26.0%。反溶剂作为制备高效率钙钛矿太阳能电池中必不可少的一环, 可以促进钙钛矿晶粒在生长过程中的快速结晶, 已经获得了科研人员广泛的研究和关注。在该项工作中, 我们将 SiO_2 纳米晶作为添加剂分散到氯苯中作为钙钛矿层的反溶剂。通过 SEM、XRD 等测试手段表明 SiO_2 纳米晶促进了钙钛矿晶核的异相成核过程, 从而增强了钙钛矿晶格的结晶度, 使得钙钛矿晶粒生长的大而饱满且钙钛矿薄膜表面平整致密性。同时引入的 SiO_2 纳米晶可以钝化钙钛矿晶粒晶界。进一步的 EIS、TPV 等光电学测试表明, SiO_2 的辅助结晶所制备的钙钛矿太阳能电池具有着, 电荷传输效率高、缺陷态密度低、复合电流小, 界面复合得到缓解等一系列优点。从缺陷态密度图表明 SiO_2 的辅助结晶降低了缺陷密度, 有效钝化了钙钛矿上界面的复合; 也使得器件的内建电场得到增强, 更有利于电荷转移与输运。 SiO_2 的辅助结晶钙钛矿太阳能电池与对比组相比稳定性和器件性能都有了大幅度地提高。本章的研究证明了反溶剂中的纳米晶对钙钛矿结晶的促进作用, 为未来的进一步研究打下了实验与理论基础。

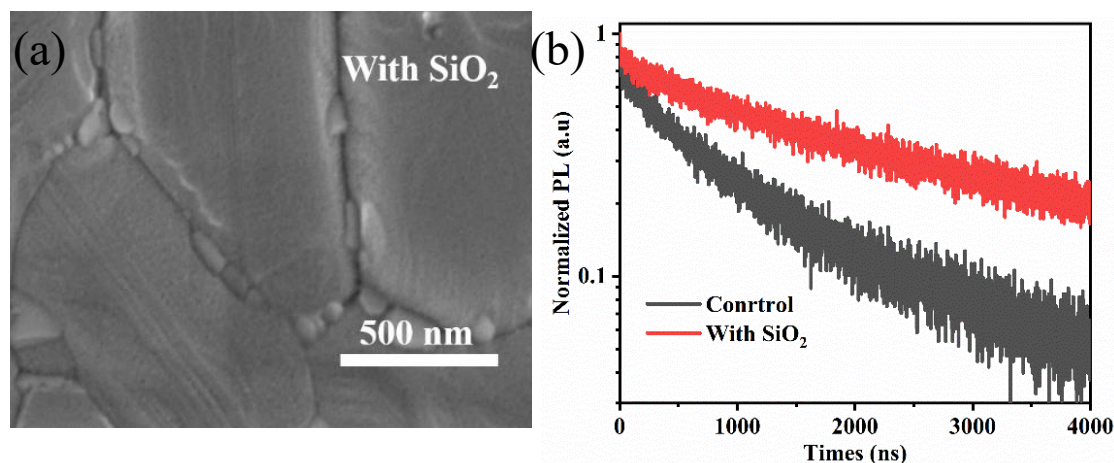


图 1. SiO_2 的辅助结晶的钙钛矿薄膜的 (a) SEM 表面图 (b) 时间分辨光致发光光谱

参考文献

- [1] Wu, J.; Li, Y.; Li, Y.; Xie, W.; Shi, J.; Li, D.; Cheng, S.; Meng, Q. *J. Mater. Chem, A* 2021, **9**, (10), 6382-6392.
- [2] Wu J, Wei S, Weng X, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, **248**: 112029.

煤基碳点对钙钛矿太阳能电池界面电荷传输的调控

贾素萍*

中北大学 能源与动力工程学院, 太原, 030051

*Email: jiasp2018@nuc.edu.cn; Phone: 13803497626

在钙钛矿太阳能电池中, 空穴传输层与电子传输层有着同等重要的地位。空穴传输层除了对空穴提取及传输等方面起着关键作用, 还可以有效阻隔电极中的 Ag^+ 、空气中水分子向钙钛矿层迁移, 对器件起到保护作用^[1]。因此, 空穴传输材料需要具有良好的成膜性以及稳定性, 且要有与钙钛矿层相匹配的能级结构^[2,3]。

我们采用煤沥青和硼酸为原料, 利用水热法一步合成硼掺杂煤基碳点。调控 B 的掺杂量并将其利用于钙钛矿太阳能电池的空穴传输层中, 实验发现相较于未掺杂 B 的 CDs, B 掺杂 CDs 的添加为天可显著降低界面电子-空穴的复合概率, 减少空穴传输层材料的缺陷态密度, 提升空穴载流子的迁移率, 并能调控空穴传输层与钙钛矿界面的能级匹配, 使钙钛矿太阳能电池器件的光电效率从 15.39% 提升到 20.15%, 同时器件的稳定性与重复性也得到改善。

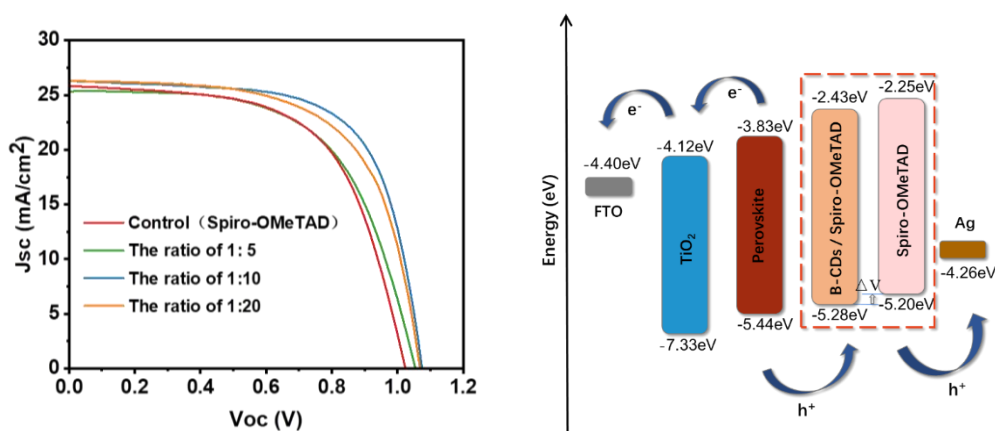


Figure J-V curves of PSCs assembled with different proportions of B-CDs and schematic diagram of energy level structure

参考文献

- [1] T. F. Alhamada, M. A. Azmah, D. W. Jung, et al. *Nanomaterials*, 2021, **11**(10): 2732-2738
- [2] S. J. Yang, M. L. Dong, J. S. Jiang et al., *Science China Chemistry*, 2023, **66**(1): 10-64
- [3] S. Li, Y. L. Cao, W. H. Li, et al., *Rare Metals*, 2021, **40**(10): 2712-2729.

多酸协同 MOFs 助力稳定的环境友好型钙钛矿太阳能电池

董亚雨, 张健, 林凯峰, 夏德斌, 杨玉林*

哈尔滨工业大学, 化工与化学学院, 新能源转换与储存关键材料技术工业和信息化部
重点实验室, 哈尔滨, 150001

*Email: ylyang@hit.edu.cn; Phone: 13091715267

卤化铅钙钛矿太阳能电池 (Perovskite Solar Cells, PSCs) 已成为光伏领域的后起之秀, 认证的光电转换效率 (PCE) 已突破 26%。尽管如此, PSCs 的实际应用仍受限于器件的稳定性及毒性铅泄漏造成的环境污染问题。基于有机分子 Spiro-OMeTAD 作为空穴传输层材料 (HTM) 的 PSCs 是当前研究的热点, 而 Spiro-OMeTAD 的电导率和空穴迁移率仍然较低, 并且达到氧化态的时间较长, 需要吸湿性的 Li-TFSI 和 TBP 作为双掺杂剂。此外, 有毒的铅不可避免地泄漏到周围环境中, 严重威胁着生态系统。因此, 同时提升电池的长期稳定性及抑制铅泄漏对于制备稳定且环境友好型 PSCs 具有重要意义。在前期工作的基础上^[1], 我们制备一系列金属有机框架 (MOFs) 负载不同量的多金属氧酸盐 (POMs) 的主-客体纳米掺杂剂 (POM@MOFs), 融合二者的优势, 将其用于化学掺杂空穴传输层。通过调节 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 在卟啉基 MOF-545 中的负载量, 实现在惰性环境下对 Spiro-OMeTAD 的可控氧化。POM@MOFs 掺杂的器件表现出高 PCE (21.5%) 及显著提升的长期稳定性。更重要的是, POM@MOFs 掺杂的空穴传输层能够起到封装层的作用, 通过结构中丰富活性位点捕获泄漏的铅离子, 防止可能的重金属污染^[2]。该策略能够有效解决极具挑战的稳定性和铅泄漏等关键科学问题, 为制备高效、稳定且环境友好型 PSCs 提供可行性方案。

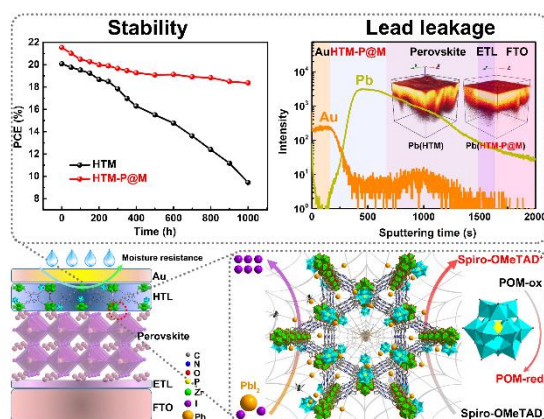


图 1. 主-客体纳米掺杂剂 POM@MOFs 可控氧化 Spiro-OMeTAD 及抑制铅泄漏机理

参考文献

- [1] Y. Y. Dong, J. Zhang, Y. L. Yang, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, **58**: 17610-17615.
- [2] Y. Y. Dong, J. Zhang, Y. L. Yang, et al. *Nano Energy* 2022, **97**: 107184.

双功能硫化物熔盐制备高效稳定的钙钛矿太阳能电池

李一明, 陈子靖, 石将建*, 罗艳红, 李冬梅*, 孟庆波*

中国科学院物理研究所清洁能源实验室, 北京, 100190

*Email: qbmeng@iphy.ac.cn; Phone: 010-82648021

钙钛矿太阳能电池作为一类新型太阳能电池器件, 在短短 10 年间飞速发展, 效率已经超过 25%。目前限制其走向商用化的最大瓶颈在于稳定性问题。提高钙钛矿电池的光电稳定性和水、热稳定性是现阶段的研究重点。本工作中, 我们合成了一类具有良好热稳定性、疏水性能以及配位活性的双功能硫化物熔盐, 利用一步反溶剂法将其引入钙钛矿吸收层。研究表明, 该熔盐材料阴离子有助于提升钙钛矿结晶质量, 阳离子和碘化铅生成低维结构提升器件稳定性, 最终我们获得了效率高达 24.5% 的钙钛矿电池, 并在 1000 h 的放置稳定性监测下保持 >95% 的器件性能。

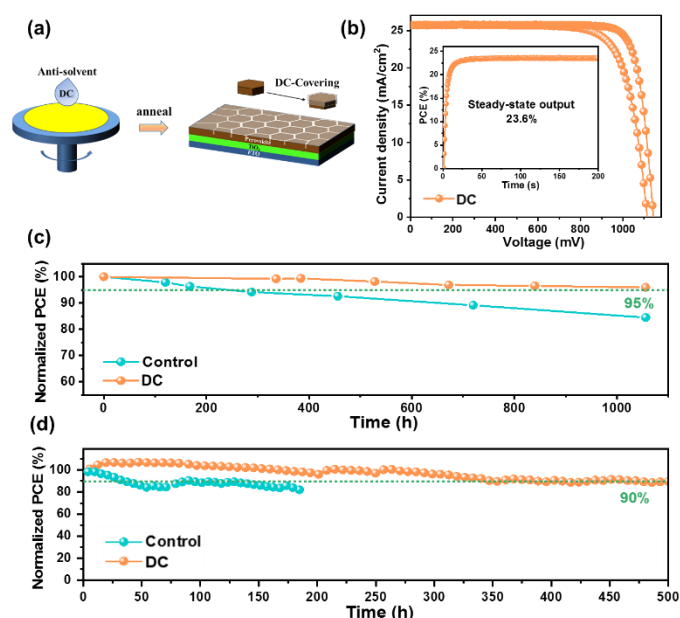


图 1. (a)一步反溶剂法制备钙钛矿薄膜示意图; (b)最佳条件下, 最佳器件的 IV 曲线以及稳态效率; (c) 1000 h 器件放置稳定性对比; (d) 最大功率点 500 h 器件稳定性对比。

关键词: 钙钛矿, 稳定性, 晶体生长

致谢: 感谢清洁能源材料测试诊断与研发平台支持; 感谢国家自然科学基金会项目资助 (No. 52072402, 2018YFB1500101-1, 51627803)。

参考文献

- [1] H. Li, J. Shi, J. Deng, Z. Chen, Y. Li, W. Zhao, J. Wu, H. Wu, Y. Luo, D. Li, Q. Meng. *Adv. Mater.* 2020, 32, 1907396.
- [2] H. Li, R. Zhang, Y. Li, Y. Li, H. Liu, J. Shi, H. Zhang, H. Wu, Y. Luo, D. Li, Y. Li, Q. Meng. *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1802012.

埋底界面分子桥设计构筑高效钙钛矿太阳能电池

郭豪丹, 向万春, 方艳艳, 李璟睿, 林原*

中国科学院化学所, 北京, 100190

*Email: linyuan@iccas.ac.cn; Phone: 010-82615031

n-i-p 型钙钛矿太阳能电池的界面对电荷传输及器件稳定性至关重要。目前研究通过 Lewis 酸/碱化合物、D-A-D 型分子、聚合物等有机物及 Al_2O_3 、Pb-O 盐等无机物改善上界面性质；而埋底界面难以检测，电子传输层（ETL）表面缺陷及其与钙钛矿薄膜之间的能级匹配问题，以及聚集在钙钛矿薄膜底部的缺陷对光电性能及稳定性的影响有待进一步研究。通过使用胍基乙酸改性剂在 ETL/钙钛矿界面形成功能分子桥，优化埋底界面。分子中羧基官能团优先吸附到电子传输层表面，抑制空位缺陷并调节界面能级；另一端胍基官能团通过参与钙钛矿中间相生长延缓钙钛矿薄膜结晶动力学，获得形貌可控、无针孔且晶粒大的高质量钙钛矿吸光层。所制备的钙钛矿器件开路电压提高至 1.194 V，效率为 24.70%，器件稳定性显著改善。

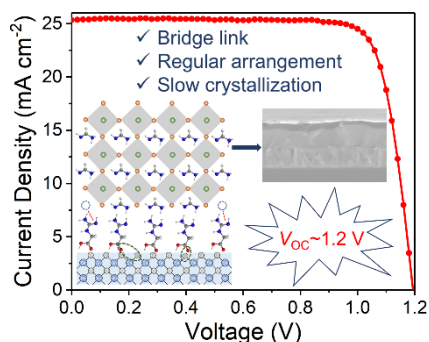


图 1. 埋底界面分子桥设计构筑高效钙钛矿太阳能电池

参考文献

- [1] Guo Haodan, Xiang Wanchun, Fang Yanyan, Li Jingrui and Lin Yuan. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, e202304568.

卤素钙钛矿光伏材料与器件的均一性

陈棋*

¹北京理工大学材料学院, 北京市海淀区中关村南大街5号

*Email: qic@bit.edu.cn

钙钛矿太阳能电池是下一代光伏技术的重要候选之一。但材料本征稳定性不佳, 主要表现在晶格形成能低、反应活性高、离子迁移能低。这造成混合钙钛矿多晶薄膜的成分与晶体组织结构分布不均一。薄膜的不均一性不仅影响器件效率和寿命, 也给材料和器件的可重复制备带来了挑战。深入理解钙钛矿材料不均一性的产生与演化机制, 发展新方法制备均一性好的材料, 是实现高效、稳定钙钛矿太阳能电池可重复制备的关键。围绕混合钙钛矿材料的均一性, 报告从其演化机制、调控手段与表征方法三方面介绍相关的研究工作, 主要包括 1) 发展“谢林模型”揭示薄膜不均一性的演化机制, 阐明不均一性影响稳定性的边界条件; 2) 开发“液相介质退火”的通用合成手段, 实现纳米尺度组分均一的高质量材料的大规模可重复制备; 3) 发展新表征方法揭示表面的晶体结构异质性, 通过界面调控实现器件稳定性与效率的同步提升。

关键词: 钙钛矿, 太阳能电池, 稳定性, 效率, 异质性

参考文献

- [1] G. Yuan, H. Wang*, Q. Chen*, et al., *Adv. Mater.* **2023**, 2211257.
- [2] Y. Bai, Q. Chen*, et al., *Science*, **2022**, **378**, 747.
- [3] H. Zai, Q. Chen*, et al., *Joule* **2021**, **5**, 2148.
- [4] N. Li, X. Niu, Q. Chen*, H. Zhou*, et al., *Science* **2021**, **373**, 561.
- [5] C. Zhu, L. Zhang*, H. Zhou*, Q. Chen*, et al., *Nature Commun.* **2019**, **10**, 815.

反式钙钛矿太阳能电池产业化应用基础研究

陈炜*

华中科技大学, 武汉, 430074

*Email: wnlochenwei@hust.edu.cn

随着研究的推进, 钙钛矿太阳能电池当下已经初步具备产业应用的基础, 尤其是大量产业资本已经实质性投入的情况下, 思考我们科研院所还能在本领域的哪些方面有所作为非常重要。客观来讲, 钙钛矿太阳能电池依然存在以下难题需要攻克: (1) 小面积器件和大面积器件高效率的不统一。这里面薄膜放大工艺的一致性、可重现性、经济性仍值得深入探索; (2) 高效率和高稳定性的不统一。目前最高效率的器件是正式结构基于 Spiro-OMeTAD 的器件, 这个器件的稳定性被广泛质疑; (3) 稳定性各单项指标之间的不统一。部分器件通过双 85、高低温循环测试, 但光照稳定性不佳, 有的器件室温光照稳定性很好, 但光+热协同老化稳定性又不够理想; (4) 器件的高性能与经济性不统一。很多高性能的器件依然采用 Au 作为电极, 其中采用的一些有机界面材料的成本太高, 大规模产业化在成本方面无法接受。我们将结合本课题组在反式结构、大面积钙钛矿太阳能电池方面的研究进展^[1-3], 针对上述几个突出矛盾, 试图给出部分回答, 并对我们目前研究的局限性做出总结和展望。

参考文献

- [1] W. Chen, Y. Wu, Y. Yue, J. Liu, W. Zhang, X. Yang, H. Chen, E. Bi, I. Ashraful, M. Grätzel, L. Han, *Science*, 2015, 350: 944-948.
- [2] S. Wu, R. Chen, S. Zhang, B. H. Babu, Y. Yue, H. Zhu, Z. Yang, C. Chen, W. Chen, Y. Huang, S. Fang, T. Liu, L. Han, W. Chen, *Nature Communications*, 2019, 10: 1161.
- [3] Z. Yang, W. Zhang, S. Wu, H. Zhu, Z. Liu, Z. Liu, Z. Jiang, R. Chen, J. Zhou, Q. Lu, Z. Xiao, L. Shi, H. Chen, L. K. Ono, S. Zhang, Y. Zhang, Y. Qi, L. Han, W. Chen, *Science Advances*, 2021, 7, eabg3749.
- [4] R. Chen, J. Wang, Z. Liu, F. Ren, S. Liu, J. Zhou, H. Wang, X. Meng, Z. Zhang, X. Guan, W. Liang, P. Troshin, Y. Qi, L. Han, W. Chen, *Nature Energy*, 2023, accepted.
- [5] S. Zhang, F. Ye, X. Wang, R. Chen, H. Zhang, L. Zhan, X. Jiang, Y. Li, X. Ji, S. Liu, M. Yu, F. Yu, Y. Zhang, R. Wu, Z. Liu, Z. Ning, D. Neher, L. Han, Y. Lin, H. Tian, W. Chen, M. Stollerfoht, L. Zhang, W. Zhu, Y. Wu, *Science*, 2023, 380, 6643.

高效光阳极的混合微波退火合成及光电催化性能

张和民*

四川大学材料科学与工程学院，成都，610065

*Email: hmzhang@scu.edu.cn; Phone: 86-28-85416050

纳米结构和高结晶性是光阳极材料实现太阳能高效转换的关键基础。具备纳米结构的光阳极能够增大与电解液接触面积，同时增多反应的活性位点。高结晶性能够大幅度减少晶界和缺陷，从而有利于光生电子/空穴的有效分离和高效传输。在导电玻璃基底上制备同时具有纳米结构和高结晶性的光阳极，仍然是一个很大的挑战。因为长时间的高温反应，容易导致原有纳米结构的破坏和导电玻璃基底的损伤。混合微波退火技术(Hybrid microwave annealing, HMA)有效结合了常规加热（从外到内）和微波加热（从内到外），并使两种加热方式互补，是一种独特高效的加热方法（如图 1 所示）。我们发展了混合微波退火(HMA)技术在太阳能光电催化领域的应用：i) “HMA 结合模板法”解决了高结晶性和纳米结构共存的难题，实现了钛酸铁光阳极的性能突破^[1, 2]；ii) “HMA 诱导固相界面反应”构建了合成条件苛刻的高结晶性氧化铁新型异质结，拓展了 HMA 应用范围^[3, 4]；iii) “HMA 合成梯度掺杂芯/壳同质结”的氧化铁光阳极，发挥掺杂优势的同时解决了过多表面缺陷和更高过电位的问题，揭示了“内建电场”效应^[5]。HMA 为半导体的掺杂和新型半导体材料的合成提供了新的技术平台，并引领阳光/阴极材料、新材料制备技术的前沿创新。

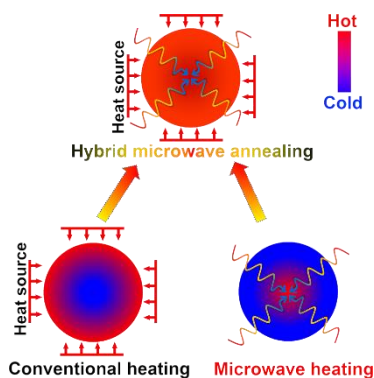


图 1. 混合微波退火兼具了微波加热和传统加热的优势

参考文献

- [1] H. Zhang, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27: 1702428
- [2] H. Zhang, et al., *Nano Energy*, 2019, 62: 20-29
- [3] H. Zhang, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29: 1805737
- [4] H. Zhang, et al., *ACS Catal.*, 2019, 9: 1289-1297
- [5] H. Zhang, et al., *Nat. Commun.*, 2020, 11: 4622

分子定制 COFs 用于光合成过氧化氢

韩庆*

复旦大学先进材料实验室, 上海, 200438

*Email: qhan@fudan.edu.cn

过氧化氢 (H_2O_2) 是一种重要的工业原料和化工产品, 在漂白、消毒、半导体制造和化学药品合成等领域应用广泛。利用太阳能、水和氧气, 通过两电子氧气还原合成 H_2O_2 可在常温常压下进行, 原料简单易得, 无污染物产生, 因此引起了世界上广泛的关注。然而目前仍然缺乏具有高效催化性能且低成本的光催化剂。二维共价有机框架 (COFs), 特别是二维三嗪基 COFs 由于具有可见光响应、可通过分子定制实现活性位结构与分布的准确调控等特点, 在光催化领域具有重要应用前景, 但活性位密度低、光生载流子快速复合等问题极大降低了其光催化活性。面对以上难点, 及其多电子转移光催化反应的需求, 我们提出化学协同功能化构筑多活性位, 大幅提升二维三嗪基 COFs 分子光生载流子分离与传输能力, 同时调控中间物种与反应路径, 从而促进 O_2 还原为 H_2O_2 。所制备三嗪基 COF 光催化剂在无牺牲剂和无助催化剂的情况下, 光合成 H_2O_2 的表观量子效率在 400 nm 处达 8.6%, 该性能明显优于当时文献报道的大多数无金属聚合物基光催化剂。

关键词: 共价三嗪框架, 光催化, 过氧化氢

参考文献

- [1] Wu, C.; Teng, Z.; Yang, C.; Zheng, G.; Han, Q., *Adv. Mater.* 2022, 34: e2110266.
- [2] Wang, H.; Yang, C.; Zheng, G.; Han, Q., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61: e202200413.
- [3] Yan, S.; Peng, C.; Yang, C.; Han, Q.; Zheng, G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60: 25741.
- [4] Han, Q.; Wu, C.; Jiao, H.; Tang, J., *Adv. Mater.* 2021, 33: 2008180.
- [5] Peng, C.; Luo, G.; Xu, Z.; Wei, W.; Han, Q.; Zheng, G., *Adv. Mater.*, 2021, 33: 2103150.
- [6] Di, X.; Lv, X.; Zheng, G.; Wang, B.; Han, Q., *Chem. Eng. J.*, 2023, 455: 140124.

Dual-Metal-N-C dual-function catalyst for IRR/HER

Sining Yun (云斯宁)*, Jiaoe Dang, Zhuolei Liu, Changwei Dang, Yongwei Zhang

Functional Materials Laboratory (FML), School of Materials Science and Engineering, Xi'an

University of Architecture and Technology, Xi'an, Shaanxi, 710055

西安建筑科技大学, 材料科学与工程学院, 功能材料研究所, 710055, 西安, 陕西

*Email: yunsining@xauat.edu.cn

We developed successfully a series of metal-N-C catalyst by structure, interface and defect strategy, when metal-N-C ($\text{MoS}_2@\text{Co}_{1.11}\text{Te}_2/\text{Co-N-C}$, $\text{NiS}@\text{CoNi}_2\text{S}_4/\text{N-C}$, NR-H-C, RD-H-C, etc.) were used as counter electrodes for hydrogen evolution reaction (HER) in water splitting and triiodide reduction reaction (IRR) in dye sensitized solar cells. These metal-N-C catalyst show durably high HER and IRR activity. $\text{NiS}@\text{CoNi}_2\text{S}_4/\text{N-C}$ not only retains the unique 2D/3D nanostructure but also mediates an overpotential of 126 mV at 10 mA cm^{-2} and a Tafel slope of 47.2 mV dec^{-1} in the alkaline HER. The solar cell equipped with $\text{NiS}@\text{CoNi}_2\text{S}_4/\text{N-C}$ achieves a high cell efficiency of 7.96%. Constructed $\text{MoS}_2@\text{Co}_{1.11}\text{Te}_2/\text{Co-N-C}$ with Te nanorods showed an overpotential of 124 mV when the current density was $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ and a small Tafel slope of $49 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$. The assembled solar cell exhibited a superior conversion efficiency of 9.00%, significantly higher than Pt (7.32%). The double-shell structured NR-H-C and RD-H-C significantly enhance the HER and IRR activity of Co-MOF-derived Co/N-C. This controllable synthetic strategy provides a valuable support for developing efficient catalysts in electrocatalytic energy conversion systems.

参考文献

- [1] Menglong Sun, Sining Yun*, Jiaoe Dang, et al., *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 458, 141301.
- [2] Jiaoe Dang, Sining Yun*, Yongwei Zhang, et al., *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 449, 137854.
- [3] Yin hao Wang, Sining Yun*, Jing Shi, et al., *Journal of Colloid and Interface Science*, **2022**, 625, 800-816.
- [4] Menglong Sun, Sining Yun*, Jing Shi, et al., *Small*, **2021**, 17, 2102300.
- [5] Yongwei Zhang, Sining Yun*, Jiaoe Dang, et al., *Materials Today Physics*, **2022**, 27, 100785.
- [6] Changwei Dang, Sining Yun*, Yongwei Zhang, et al., *Materials Today Nano*, **2022**, 20, 100242.
- [7] Zhuolei Liu, Sining Yun*, Menglong Sun, et al., *Materials Today Nano*, **2022**, 20, 100274.
- [8] Jiaoe Dang, Sining Yun*, Yongwei Zhang, et al., *Journal of Colloid and Interface Science*, **2023**, 630, 91-105.
- [9] Dan Qiao, Sining Yun*, Menglong Sun, et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, **2023**, 334, 122830.

Structural Evolution of Electrocatalysts in Water Splitting

Ke Fan*

State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, 116024, Dalian, China

*Email: kefan@dlut.edu.cn

Electrocatalytic water splitting is an efficient strategy to produce hydrogen, and high-performance and stable electrocatalysts are mandatory for large-scale water splitting. However, the intrinsic roles of the supposed active sites in electrocatalysts for water splitting are still ambiguous. It has been unravelled that irreversible transformation of the catalysts to new species or new structures in water splitting may happen, which further complicates the investigation and understanding of the true active species. Therefore, figuring out the true active sites and, in the meantime, developing highly efficient electrocatalysts for water splitting, is challenging albeit indispensable in order to better understand the mechanism and rational design for the catalysts in this research field. To this end, an appropriate model catalyst used for systematical investigation is highly necessary, which requires high-performance water splitting in a wide pH range, simultaneously containing multiple representative active metal sites (e.g., Co, Fe, and W). In recent years, by combining ex-situ and in-situ technologies, our group has done some research on the potential structural evolution of some model electrocatalysts, including hydroxides, halides and chalcogenides in high-performance water splitting. We discovered that in the two half reactions, i.e., water oxidation and proton reduction in water splitting, the electrocatalysts may undergo irreversible transformations of the structure, leading to the change of the real active species^[1-3]. In water oxidation, chalcogenides and halides could transform to oxyhydroxides via intermediates of hydroxides, assisted by alkaline conditions and positive bias (Figure 1)^[3-4]; In proton reduction, the structural evolution strongly depends on the pH of the electrolyte, different pH-electrolyte results in the varied structural transformation of the bulk and surface of electrocatalysts (Figure 2)^[5]. Our study verifies the potential in-situ structural evolution of electrocatalysts in water splitting, provides a deep understanding of the mechanism of electrocatalytic water splitting, and is helpful for the analysis and rational design of high-performance catalysts.

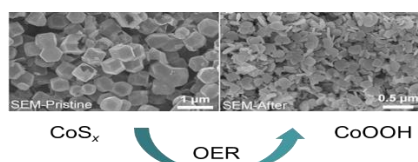


Figure 1. Structural evolution of Chalcogenides in electrocatalytic water oxidation

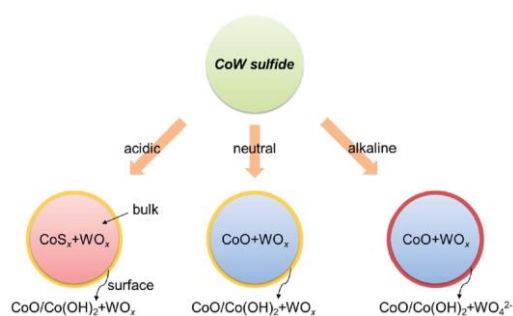


Figure 2. The summary of the transformed species in the bulk and at the surface of CoW sulfide by electrocatalytic hydrogen evolution in different-pH electrolytes.

参考文献

- [1] K. Fan, H. Chen, Y. Ji, H. Huang, P. M. Claesson, Q. Daniel, B. Philippe, H. Rensmo, F. Li, Y. Luo, L. Sun, *Nat. Commun.* 2016, 7: 11981.
- [2] K. Fan, Y. Ji, H. Zou, J. Zhang, B. Zhu, H. Chen, Q. Daniel, Y. Luo, J. Yu, L. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56: 3289-3293.
- [3] K. Fan, H. Zou, L. Duan, L. Sun, *Adv. Energy. Mater.* 2020, 10: 1903571.
- [4] K. Fan, H. Zou, Y. Lu, H. Chen, F. Li, J. Liu, L. Sun, L. Tong, M. F. Toney, M. Sui, J. Yu, *ACS Nano* 2018, 12: 12369–12379.
- [5] K. Fan, H. Zou, N. V. R. A. Dharanipragada, L. Fan, A. K. Inge, L. Duan, B. Zhang and L. Sun, *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9, 11359-11369.

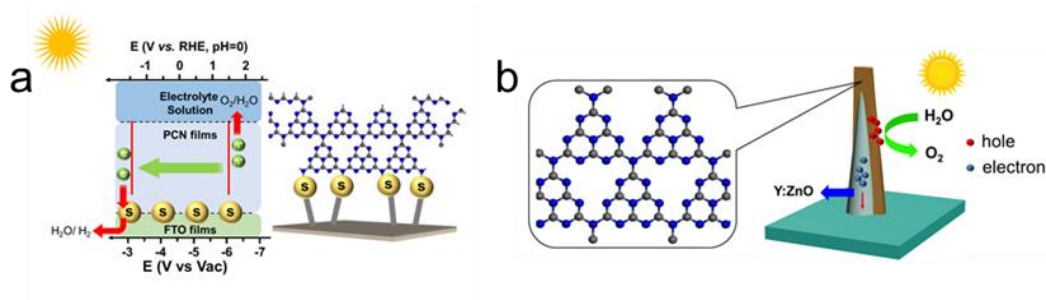
用于光电催化分解水的不含金属材料研究

方元行*

能源与环境光催化国家重点实验室, 福州大学, 福州, 350116

*Email: yxfang@fzu.edu.cn

光催化水分解把光能以氢气形式储存, 极具价值但挑战巨大。氮化碳等不含金属组分的光催化材料自 2009 年被研发用于光催化分解水以来, 受到世界各国科学家的关注。然而, 其转化效率还远不及理论值。报告人的工作主要通过氮化碳基薄膜光阳极设计合成, 克服动力学困难的水氧化反应为核心, 实现光电催化分解水制氢的目标。研究重点是氮化碳光催化薄膜, 主要从其光吸收性能和电子迁移能力两个方向展开。^[1-3]同时, 开发功能薄膜, 优化其设计、制备、复合等手段提升其工作效率。如图一所示, 我们利用硫元素联结氟掺杂氧化锡导电基底, 进而制备光阳极, 实现了分解水产氧的反应。^[4]进一步通过基底设计, 如图二所示, 引入微纳结构, 增强氮化碳薄膜的电荷迁移与分离, 增强其分解水性能。^[5]



图一 (a) 利用硫元素联结氮化碳薄膜与导电基底用于光电催化产氧。(b) 将氮化碳负载在到底纳米棒基底, 用于光电催化分解水产氧。

参考文献

- [1] X. Wang,* K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen,* M. Antonietti, Nat. Mater., 2009, 8, 76-82.
- [2] Y. Fang and X. Wang,* Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56, 15506-15518.
- [3] J. Zhang, M. Zhang, L. Lin, X. Wang*, Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 6297-6301.
- [4] Y. Fang, Y. Xu, X. Li, Y. Ma and X. Wang,* Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57, 9749-9753.
- [5] Y. Fang, X. Li and X. Wang,* ACS Catal., 2018, 8, 8774-8780.

气相光电芬顿降解一氧化氮

杨清羽, 李双军, 曹海燕, 陈玲珑, 张蝶青*, 李和兴

上海师范大学化学与材料科学学院, 上海, 200234

*Email: dqzhang@shnu.edu.cn; Phone: 021-64322272

光电催化 (PEC) 已被证明是一种通过提高电子-空穴分离效率来提高光催化剂活性的有效策略。然而, 低降解活性仍然限制了 PEC 的应用。在此我们合成了一种新型电极材料, 即在不锈钢网上负载硫和零价铁, 简称为 SESS, 它可以在气相中发生类芬顿反应, 与传统的芬顿反应相比, H_2O_2 的连续解离摆脱了环境中 pH 值对反应活性的限制。一方面通过阻止了光生电荷载流子的结合; 另一方面, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的高效循环也促进了反应的活性。图 a 为 SESS 电极在可见光 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 照射下, 不同偏置电压下 pec-fenton 的 NO 去除率。由图可知 1.8 v 时 NO 的去除效率达到最佳约为 55%。图 b 为 SESS 电极在可见光 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 照射下, 有无 1.8 v 偏置电压时 NO 的去除效率, 由图可知加入 1.8V 偏置电压后, NO 的去除效率明显提高。由此可知, 在 1.8V 电压, 可见光 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 下可以去除 50% 以上的 NO (500 ppb)。该工作验证了气相 Fenton 反应的可能性, PEC 与气相 Fenton 的协同作用为气相催化降解污染物提供了新思路。

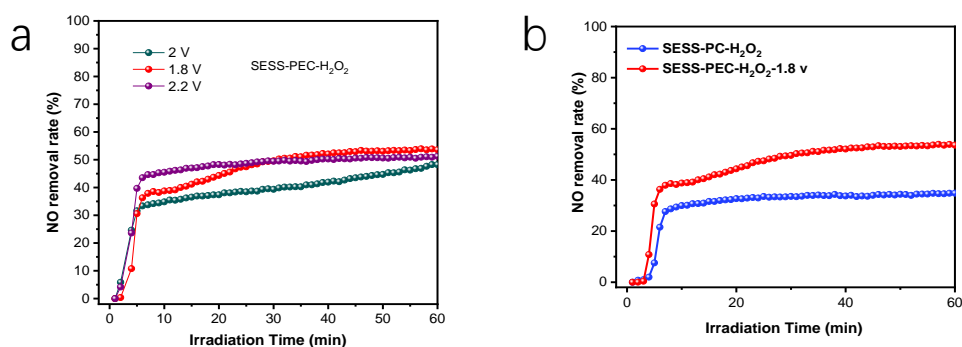


图 1. a)在可见光照射下 ($\lambda > 420 \text{ nm}$), 不同偏压下 SESS 电极的 PEC-Fenton 的 NO 去除率; b)在可见光照射下 ($\lambda > 420 \text{ nm}$), SESS 电极有无偏置电压 (1.8 v) 时 NO 的去除效率。

参考文献

- [1] W. Dai, Y. Tao, H. Zou, S. Xiao, G. Li, D. Zhang, H. Li, Environ. Sci. Technol. 2020, 54, 5902.
- [2] S. Xiao, Z. Wan, J. Zhou, H. Li, H. Zhang, C. Su, W. Chen, G. Li, D. Zhang, H. Li, Environ. Sci. Technol. 2019, 53, 7145–7154.
- [3] D. Pan, S. Xiao, X. Chen, R. Li, Y. Cao, D. Zhang, S. Pu, Z. Li, G. Li, H. Li, Environ. Sci. Technol. 2019, 53, 3697–3706.

基于压电效应的机械能增强 BiOCl/CA 纳米纤维薄膜光催化活性及其机理的研究

刘鑫, 陈季文, 轩瑞娜, 黎小芳, 闫俊涛, 丁灯*

武汉轻工大学, 化学与环境工程学院, 武汉, 430024

*Email: dingdeng211@foxmail.com; Phone: 15927216471

带正电的 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层和带负电的 $[\text{Cl}_2]^{2-}$ 层形成的层状结构 BiOCl 是一种重要的光催化剂, 由于光催化过程中光生电子和空穴的分离效率低, 极大的抑制了其光催化活性^[1]。压电效应是一种在机械应力作用下产生极化电场的现象, 研究表明电场对载流子的分离与迁移是具有较大影响的, 因此压电效应具有一定优化光生载流子分离从而提高催化活性的潜力^[2,3]。本工作采用静电纺丝技术构筑了 BiOCl/醋酸纤维素 (BiOCl/CA) 纳米复合薄膜, 并对复合薄膜的结构、形貌、压电性质、压电-光催化性能等进行了研究。结果表明, 由机械应力带来的压电效应能够有效的提高复合纳米薄膜对 RhB 染料的催化降解活性, 复合纳米薄膜中 BiOCl 的理论负载量为 66.7% 时其压电光催化活性最优, 是光催化的 5.75 倍。

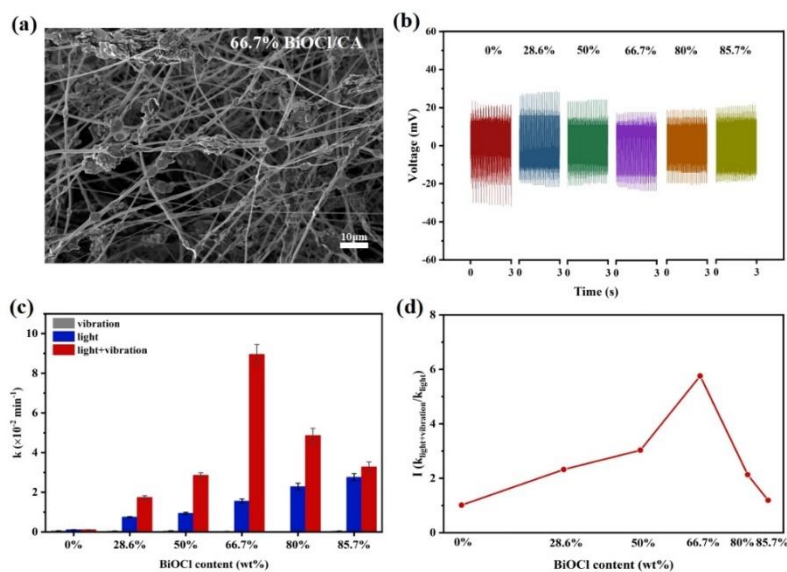


图 1. (a) 66.7% BiOCl/CA 复合薄膜的 SEM 图; (b) 复合薄膜压电信号; (c) 光照、振动、光照+振动条件下, 催化降解 RhB 染料速率 k ; (d) 压电效应增强因子 I 。

参考文献

- [1] Tu, S., Guo, Y.; Zhang, Y.; Hu, C.; Zhang, T.; Ma, T.; Huang, H. *Advanced Functional Materials* 2020, 30.
- [2] Wei, M., Bya, C.; Wen, Z. B.; Yh, A.; Yan, Y.; Jn, A. *Chemical Engineering Journal* 2021, 415.
- [3] Ding, D.; Li, Z.; Yu, S.; Yang, B.; Yin, Y et al. *Science of The Total Environment* 2022, 824, 153790.

MOF-on-MOF strategy to design nitrogen-doped carbon incorporated FeSe₂/CoSe₂ hollow nanoboxes for IRR/HER

Tianxiang Yang (杨天翔), Guangping Yang, Zhiguo Wang, Mengmeng Zhang, Haijiang Yang, and Sining Yun (云斯宁) *

Functional Materials Laboratory (FML), School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, Shaanxi, 710055
西安建筑科技大学, 材料科学与工程学院, 功能材料研究所, 710055, 西安, 陕西

*Email: yunsining@xauat.edu.cn

Collaboratively constructing the nanostructure and electronic structure of electrocatalysts to enhance electrocatalytic performance for hydrogen evolution reaction (HER) and triiodide reduction reaction (IRR) is a desirable strategy but remains challenging. Herein, a hollow nanobox-like FeSe₂/CoSe₂ embedded nitrogen-doped carbon (denoted as FeSe₂/CoSe₂@NC) was synthesized by the formation of Co-Fe Prussian blue analog (Co-Fe PBA) on sacrificial Co-metal organic frameworks (Co-MOFs) as precursors. Benefiting from the favorable mass/electron transfer capability provided by hollow structure and the optimized electronic structure of the composite endowed by the synergistic effect of binary metallic selenium and N-doped carbon, the obtained FeSe₂/CoSe₂@NC exhibits excellent electrocatalytic activity. As expected, the FeSe₂/CoSe₂@NC achieves a low overpotential of 96 mV at 10 mA cm⁻² and a small Tafel slope of 44 mV dec⁻¹ for HER in 1.0 M KOH. Additionally, the solar cell adopting FeSe₂/CoSe₂@NC as a counter electrode for IRR delivered a power conversion efficiency of 8.13%, superior to Pt-based solar cells (7.21%). This work provides an advanced perspective for the design of cost-effective electrocatalysts with high-efficiency based on morphological controlled and electronic engineering for new energy applications.

参考文献

- [1] Menglong Sun, **Sining Yun***, Jiaoe Dang, Yongwei Zhang, Zhuolei Liu, Dan Qiao. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 458, 141301.
- [2] Jiaoe Dang, **Sining Yun***, Yongwei Zhang, Jingjing Yang, Zhuolei Liu, Changwei Dang, Yin hao Wang, Yingying Deng. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 449, 137854.
- [3] Yongwei Zhang, **Sining Yun***, Jiaoe Dang, Changwei Dang, Guangping Yang, Yin hao Wang, Zhuolei Liu, Yingying Deng. *Materials Today Physics*, 2022, 27, 100785.
- [4] Jiaoe Dang, **Sining Yun***, Yongwei Zhang, Guangping Yang, Jingjing Yang, Dan Qiao, Tianxiang Yang. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 630, 91-105.

水滑石用于长波长光催化 CO₂ 还原

赵宇飞^{1,*} 宋宇飞^{2,*}

北京化工大学, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京, 100029

*Email: zhaoyufei@mail.buct.edu.cn

化石燃料的不断消耗和温室气体 CO₂ 的持续排放使得能源和环境问题受到学术和工业界的广泛关注。如何将 CO₂ 还原为含碳燃料, 实现人工碳循环, 近些年备受关注。水滑石 (LDHs) 是一类层状双金属氢氧化物, 其具有层板金属组成可调、层间阴离子可调、层板尺寸及厚度可调等特性。前期研究表明, 调节层板组成元素可以调控 LDHs 的能带间隙, 因此, LDHs 被认为是一类比较理想的光催化剂。我们通过合成不同厚度的 NiAl-LDH, 调节催化剂中金属和氧缺陷量, 进而调控了光催化 CO₂ 还原的产物 CH₄、CO 和 H₂ 的选择性。令人惊喜的是, 我们发现单层 NiAl-LDH 在 600 nm 以上的波段, 可以完全抑制副产物 H₂ 的生成。进一步优化实验条件发现, 在抑制 H₂ 的同时, CH₄ 的选择性最优可达 70%^[1]。我们报道了一步法便捷合成超薄 CoAl 层状双氢氧化物 (CoAl-LDH) 负载 Pd 纳米颗粒的研究工作。在结合 Ru-络合物敏化剂的作用下, Pd/CoAl-LDH 在可见光照射下 ($\lambda > 400$ nm) 将产物中 CO/H₂ 的摩尔比从 1:0.74 调整为 1:3。在 $\lambda > 600$ nm 的光照射下仍可以获得合成气^[2]。近期, 利用水滑石层板元素丰富的可调变性, 通过对层板上二价金属 *d* 电子的合理调控, 设计了一系列 *d* 电子中 *e_g* 轨道占据不同电子的超薄 MAI-LDH (Mg²⁺ (*t_g⁰e_g⁰), Co²⁺ (*t_g⁶e_g¹), Ni²⁺ (*t_g⁶e_g²), Zn²⁺ (*t_g⁶e_g⁴)), 发现二价电子结构为 3*d*⁷ (*t_g⁶e_g¹) 的 CoAl-LDH 在可见光下 ($\lambda \geq 400$ nm) 展现了优异的光催化 CO₂ 还原性能 (CO 生成速率 218.13 mmol·g⁻¹·h⁻¹), 且在长波段 600 nm 下仍能保持 CO 产率 43.73 mmol·g⁻¹·h⁻¹ 的超高性能^[3]。*****

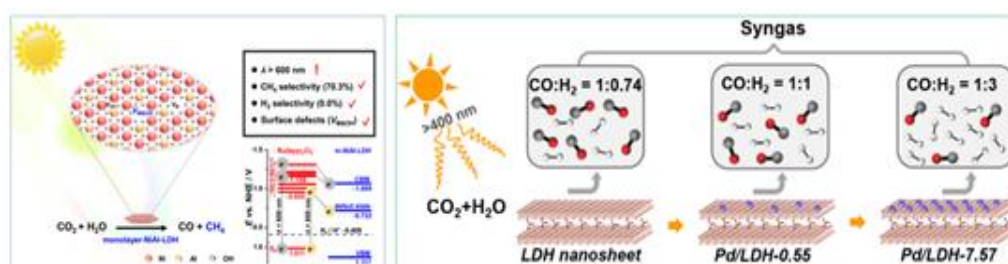


图 1. m-NiAl-LDH 的性能(左图); Pd/CoAl-x (右图)

关键词: 水滑石; 光还原 CO₂; 可见光

参考文献

- [1] L. Tan, S.-M. Xu, Y. Zhao, Y.-F. Song et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(34), 11860-11867.
- [2] X. Wang, Z. Wang, Y. Zhao, L. Zheng, and Y.-F. Song et al., *J. Energy Chem.*, 2020, 46, 1-7.
- [3] Z. Wang, S. Xu, Y. Zhao, Y.-F. Song et al., *Appl. Catal. B-Environ.* 2020, 270, 118884.

光催化生物质转化中的自由基选控

罗能超*, 高著衍, 任濮宁, 王峰

中国科学院大连化学物理研究所, 大连, 116023

*Email: ncluo@dicp.ac.cn; Tel: 18842814699

可再生氢能和液体燃料的利用是实现“碳中和”的重要方式, 其难点在于大规模制备这些能源化学品。生物质及衍生醇类化合物是重要的可再生碳氢资源, 可大规模制备能源化学品。但生物质的能量密度较低 (17 MJ kg^{-1}), 需额外输入能量增加高能量密度化学品的收率。光催化可以在常温驱动爬坡反应, 有望实现生物质的温和转化, 高收率获得能源化学品。

研究工作基于“自由基选控”的思路, 实现生物质平台化合物及衍生醇类的光催化转化制备燃料、化学品和 H_2 。通过直接断裂呋喃甲基 C-H 键, Ru 掺杂的 ZnIn_2S_4 可以将甲基呋喃转化为 H_2 和碳数范围为 $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{20}$ 的混合物, 后者可经加氢脱氧转化为柴油^[1]; 该工作揭示了取代晶格 In^{3+} 的 Ru^{3+} 对促进 C-H 键光催化活化的重要性。利用低功函数金属调控硫化物半导体表面电荷, 实现醇 C-H 键的选择性断裂^[2]。在碳自由基的反应控制方面, 通过增强半导体表面和溶液相氢键强度^[3]及利用长寿命的 Ni 络合物自由基^[4], 实现了羟烷基自由基的选择性偶联, 从而分别将乙醇和乙二醇选择性转化为 2,3-丁二醇和 1,4-丁二醇。此外, 利用太阳光和热的协同实现了自由基中间体的 C-C 键优先断裂, 实现制储氢^[5]。上述工作的开展实现了太阳能和碳基分子的耦合转化, 获得燃料和化学品。

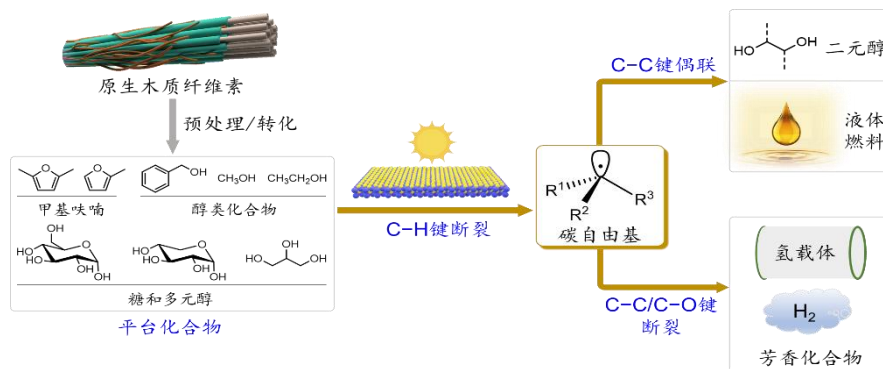


图 1. 光催化生物质选择性转化中的自由基产生和反应调控

参考文献

- [1] Luo, N.; Wang, F.* Nat. Energy 2019, 4, 575-584.
- [2] Luo, N.; Nie, W.; Mu, J.; Wang, F.* ACS Catal. 2022, 12, 6375-6384.
- [3] Gao, Z.; Mu, J.; Luo, N.*; Wang, F.* J. Am. Chem. Soc. 2022, 144, 18986-18994.
- [4] Xu, Q.; Ren, P.; Luo, N.*; Wang, F.* Angew. Chem. Int. Ed. 2023, e202301668
- [5] Ren, P.; Gao, Z.; Montini, T.; Luo, N.*; Fornasiero, P.*; Wang, F.* Joule 2023, 7, 333-349.

超薄氮化碳光催化剂及全解水产氢研究

许晖*

江苏大学 能源研究院, 江苏镇江, 212013

*Email: xh@ujs.edu.cn; Tel: 15896387738

氢能是国家战略性能源, 属于国家乃至世界发展的重大需求。针对当前工业领域电解水、化石燃料产氢能耗高、二次污染严重等问题, 急需新的绿色技术实现氢能的高效制备。光解水产氢技术不需要消耗传统化石能源, 是目前最为理想的产氢方法之一。然而, 光解水产氢的关键在于高效催化剂的制备。以超薄氮化碳材料的精准设计和可控制备为手段, 解决了产氢反应热力学、动力学及其宏量制备过程中的瓶颈问题。通过分子插层组装构建了超薄氮化碳材料, 增强了光生电荷的氧化还原电位; 通过金属化合物自催化法可控制备了构建超薄氮化碳Z型机制复合材料, 显著增强了电荷分离传输效率, 促进了光解水产氢性能, 并实现水的全分解。在解决产氢反应热力学和动力学的基础上, 将化学工程原理和方法引入超薄氮化碳材料的宏量制备和放大过程, 建立了热氧化精准宏量合成超薄氮化碳材料的新途径, 借助宏观和微观双重条件的调控实现材料结构的优化, 达到改善其产氢性能的目的。

关键词: 超薄氮化碳, 高效产氢, 宏量制备

基于电荷分离动力学强化的光催化还原 CO₂ 研究

汪思波*

福州大学化学学院能源与环境光催化国家重点实验室, 福州, 中国, 350116

*Email: sibowang@fzu.edu.cn; Tel: 18950496079

利用光催化技术直接将 CO₂ 还原成碳基燃料是实现碳中和的理想途径之一, 但目前光催化还原 CO₂ 的效率远低于实际应用的需求。通常认为, 光生电荷分离是 CO₂ 光还原的关键科学问题。此外, CO₂ 分子的吸附与活化也是影响光催化还原 CO₂ 效率的一个重要因素。针对以上关键科学问题, 主要开展了以下两个方面的研究工作。

(1) 钴基助催化剂研制: 利用助催化剂与光催化剂之间的电势差促进光生电荷分离; 同时, 利用助催化剂引入催化活性位点, 促进 CO₂ 的吸附与活化。基于原子配位作用, 利用水热、溶剂热、自组装等方法, 实现均相钴基助催化剂的“多相化”, 制备 Co-ZIF-9^[1]、ZnCo₂O₄^[2]、MnCo₂O₄^[3]、NC@NiCo₂O₄^[4] 和 NiCoOP^[5] 等钴基助催化剂, 促进光生电荷分离, 提高光催化还原 CO₂ 效率。

(2) 纳米异质结构筑: 利用异质结附近的电势差促进光生电荷分离, 并结合纳米结构设计, 充分暴露材料的催化活性位点, 增加 CO₂ 的吸附与活化。采用离子交换、原位自组装等策略, 构筑 In₂S₃-CdIn₂S₄^[6]、ZnIn₂S₄-In₂O₃^[7] 和 Co₉S₈@Cd_{0.8}Zn_{0.2}S-DETA 等基于超薄二维纳米片次级结构的分级中空异质结光催化剂^[8-10], 强化光生电荷分离动力学过程, 提高光催化还原 CO₂ 效率。

参考文献

- [1] S. Wang, W. Yao, J. Lin, Z. Ding, X. Wang*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 1034.
- [2] S. Wang, Z. Ding, X. Wang*, *Chem. Commun.* 2015, 51, 1517.
- [3] S. Wang, Y. Hou, X. Wang*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 4327.
- [4] S. Wang, B. Y. Guan, X. W. Lou*, *Energy Environ. Sci.* 2018, 11, 306.
- [5] Y. Wang, S. Wang*, X. W. Lou*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 17236.
- [6] S. Wang, B. Y. Guan, Y. Lu, X. W. Lou*, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 17305.
- [7] S. Wang, B. Y. Guan, X. W. Lou*, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 5037.
- [8] S. Wang, B. Y. Guan, X. Wang, X. W. Lou*, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 15145.
- [9] S. Wang, Y. Wang, S. L. Zhang, S. Q. Zang, X. W. Lou*, *Adv. Mater.* 2019, 31, 1903404.
- [10] S. Wang, Y. Wang, S. Q. Zang, X. W. Lou*, *Small Methods* 2020, 4, 1900586.

窄带隙金属硒化物用于光催化全分解水制氢

陈闪山*

南开大学材料科学与工程学院, 天津, 300350

*Email: sschen@nankai.edu.cn; Phone: 15856907586

开发具有宽光谱响应的窄带隙半导体材料用于光催化全分解水制氢是实现高效太阳能转化和利用的前提。迄今为止, 一系列可见光半导体材料, 如掺杂氧化物、硫(氧)化物、氮(氧)化物等被广泛用于光催化全分解水制氢反应中^[1]。金属硒化物作为一类窄带隙半导体材料, 较同类金属氧化物和金属硫化物而言具有更长的吸收带边, 然现有金属硒化物在光催化分解水领域所涉及反应均为有牺牲试剂条件下的产氢反应, 未有全分解水的报道。如何将金属硒化物中的光生空穴迅速导出并利用起来, 避免其氧化自身(光腐蚀)是拓展该类材料用于光催化全分解水反应的关键。

近年来, 本课题组开发了系列硒化锌和铜镓硒固溶体材料(ZnSe:CGSe), 可以实现材料的吸收带边在 480–750 nm 范围内灵活调变。进一步以 ZnSe:CGSe 为研究对象, 通过调控组分和 Z 体系的有效构筑, 成功实现了可见光驱动下稳定的光催化全分解水过程, 开创了金属硒化物用于光催化全分解水制氢领域的新方向。具体以 ZnSe:CGSe 为产氢光催化剂, CoO_x/BiVO₄ 为产氧光催化剂, 通过将其铆钉在金或还原石墨烯上, 实现了 Z 体系的构建^[2]。基于上述 Z 体系, 我们通过在 ZnSe:CGSe 表面构筑 *p-n* 结和稳定层, 显著改善了金属硒化物及其整个体系的电荷分离和催化转化效率, 实现了在 420 nm 处表观量子效率(AQY)为 1.5% 的结果^[3]。该数据是目前报道的以金属硫/硒化物为产氢催化剂构筑的光催化 Z 机制全分解水体系中最高值。此外, 我们通过改进 ZnSe:CGSe 合成方法和产氢助催化剂, 实现了 AQY 在 420 nm 条件下为 13.7% 的光催化产氢性能, 该结果为目前报道的 700 nm 级光催化产氢效率最高值, 体现了 ZnSe:CGSe 作为未来高效光催化全分解水材料的巨大应用潜力^[4]。

参考文献

- [1] S. Chen, T. Takata, K. Domen, Nat. Rev. Mater., 2017, 2: 17050. (b) S. Chen, Y. Qi, C. Li et al., Joule, 2018, 2: 2260.
- [2] S. Chen, G. Ma, Q. Wang et al., J. Mater. Chem. A, 2019, 7: 7415-7422; (b) S. Chen, T. Hisatomi, G. Ma et al., Chin. J. Catal., 2019, 40(11): 1668-1672.
- [3] S. Chen, Y. Qi, T. Hisatomi et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54: 8498-8501; (b) S. Chen, J. Vequizo, Z. Pan et al., J. Am. Chem. Soc., 2021, 143(28), 10633-10641.
- [4] S. Chen, J. Vequizo, T. Hisatomi et al., Chem. Sci., 2020, 11: 6436-6441.

新型可见光响应铋基光催化剂的开发及其水分解应用研究

陶晓萍*

重庆大学, 重庆, 400000

*Email: xptao@cqu.edu.cn; Tel: 15656093169

通过半导体光催化反应实现太阳能到化学能的高效转化和利用是解决当前能源和生态环境问题的重要举措之一^[1,2]。发展同时具备宽光谱响应、合适能带位置、以及高效光生载流子传输分离性质的新型半导体光催化剂对于太阳能转化和利用至关重要。本工作中, 我们开发了一系列可见光响应的新型铋基层状光催化材料铋钽卤氧化物, 并通过对材料晶体和能带结构的分析及光催化水分解反应的研究, 表明其在太阳能转化中具有广泛的应用前景^[3], 进一步通过表界面电荷调控策略, 对铋钽卤氧化物表面能带弯曲和内建电场强度进行调控, 有效增强了其电荷分离效率和光催化性能^[4]。此外, 针对目前已报道的吸光大于 600 nm 的水分解光催化剂多为 N、S 等非金属掺杂材料, 光照下易发生自腐蚀的关键问题, 我们发展了一种吸光带边大于 650 nm 的全新三斜相晶体结构的铬酸铋材料, 并首次对其晶体和电子结构进行了表征和研究, 发现其能带位置不仅满足质子还原和水氧化的热力学要求, 且光生载流子也表现出显著的各向异性传输性质, 因而体现出优异的可见光驱动产氢产氧性能, 是一种非常有前景的宽光谱响应光催化材料^[5]。

参考文献

- [1] Q. Wang, K. Domen*, *Chem. Rev.*, **2020**, 120, 919.
- [2] X. Tao, R. Li,* C. Li* et al., *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, 51, 3561.
- [3] X. Tao, R. Li,* C. Li* et al., *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1701392.
- [4] X. Tao, R. Li,* C. Li* et al., *Adv. Energy Mater.* **2019**, 1803951.
- [5] X. Tao, R. Li,* C. Li* et al., *Adv. Mater.* **2023**, 1803951.

结晶氮化碳可控制备及其光催化全分解水制氢研究

张贵刚*

福州大学, 福州, 350108

*Email: guigang.zhang@fzu.edu.cn; Phone: 15280427330

氮化碳是近年来新发展起来的聚合物半导体光催化剂, 与传统的金属氧化物半导体光催化剂相比, 其能带带隙合适, 可以吸收 460 nm 以下的太阳光, 且导带和价带位置符合光催化全分解水的基本热力学要求^[1]。然而, 氮化碳的制备是一个典型的高温固相热聚合过程, 受到传质较慢、脱氨较难等因素影响, 其聚合度较低, 结构缺陷密度高, 光生电荷易发生体相复合, 是导致光催化效率较低的主要原因。针对以上关键科学问题, 对氮化碳热聚合过程进行理性调控, 促进热聚合过程正向进行, 从而提高其聚合度, 降低材料的缺陷态密度, 加快光生电荷快速转移, 提高光催化分解水量子效率。采用具有低共熔点的无机熔盐作为氮化碳热聚合过程的反应媒介, 可以将固态反应介质部分转化为液态或半液态, 显著改善热聚合过程的传质和扩散效率, 大大提高其聚合度, 制备得到聚合度较高、共轭体系完整、光生电荷转移效率高的新型结晶氮化碳光催化剂, 光催化分解水制氢表观量子效率提高到 65%^[2-4]。

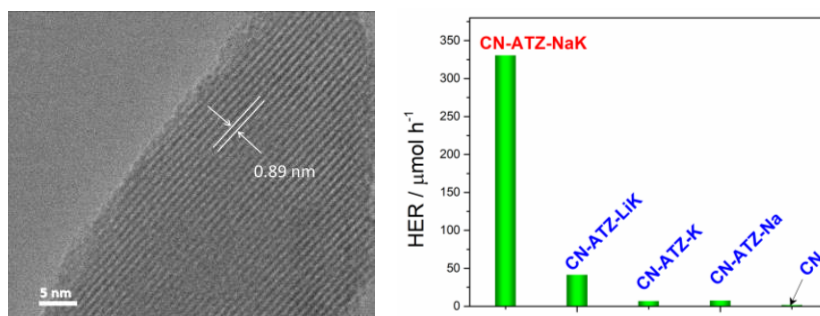


图 1. 结晶氮化碳高分辨 TEM 图和氮化碳光催化分解水制氢性能

参考文献

- [1] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas et al. *Nat. Mater.* 2009, 8(1): 76-80.
- [2] G. Zhang, G. Li, T. Heil et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58(11): 3433-3437.
- [3] G. Zhang, L. Lin, G. Li et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57(30): 9372-9376.
- [4] G. Zhang, G. Li, Z. Lan et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56(43): 13445-13449.

卤化铵真空封管氮化工艺制备氮化物光催化剂

马贵军*, 刘铠玮

上海科技大学物质科学与技术学院, 上海, 201210

*Email: magj@shanghaitech.edu.cn

太阳能光催化分解水制氢是制备绿色氢能的一种有效途径, 应用潜力巨大。过渡金属氮(氧)化物半导体光催化剂因其光谱响应宽、催化效率高的优势受到广泛关注。现有文献普遍采用氨气高温氮化法制备氮(氧)化物, 易导致产物颗粒尺寸过大、缺陷能级过多等问题, 制约光催化反应活性的提升。在本报告中, 我们开发了一种卤化铵真空封管氮化工艺来制备含氮半导体材料。具体为, 将特定金属或金属与其氧化物的混合物作为前驱体与 NH_4X ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 置于石英管中真空密封, 然后进行逐步升温氮化即可获得氮化物半导体材料。采用这一工艺, 可在比文献低近 200 K 的加热温度以及更短的反应时间下制备出具有纳米棒状结构的 $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Ta}$ 薄膜^[1], 将制备的 $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Ta}$ 薄膜作为光阳极用于光电催化氧化水反应, 在模拟太阳光照射下, 电极在 1.23 V (vs. RHE) 下的光电流为 3.2 mA/cm², 产氧法拉第效率接近 100%。除了二元氮化物, 通过选用金属 Zn 与 Ga_2O_3 作为前驱体, 可制备出 GaN-ZnO 这样的四元过渡金属氮氧化物^[2], 表明该方法在含氮材料的合成方面具有很好的适用性, 由于石英管反应器的空间限域效应, N 元素转化率可以达到 80% 以上, 同时还可有效避免传统 NH_3 氮化过程中伴随的 Zn 元素高温挥发流失问题, 随着固溶体产物中 ZnO 含量的增加, 本方法所制备 GaN-ZnO 产物的光吸收边由文献报道的 460 nm 拓展到 530 nm, 显著增加了这一材料的太阳光谱响应范围, 在 AgNO_3 中光催化产氧半反应的量子效率达到 14% (420 nm), 此外, 通过与具有产氢性能的 Rh:SrTiO₃ 构建 Z 型光催化反应体系, 实现了光催化全解水反应, 其太阳能到氢能 (STH) 转化率为 0.037%, 高强度氙灯下光反应稳定性达到 100 小时。

参考文献

- [1] Y. Xiang, G. Ma, et al., Chem. Comm., 2020, 56:11843-11846
[2] K. Liu, G. Ma, et al., ACS Catal., 2022, 12: 14637-14646

光电解水制氢耦合有机氧化

栗振华*, 罗兰, 邵明飞, 段雪

北京化工大学, 北京, 100029

*Email: LZH0307@mail.buct.edu.cn; Phone: 15011168660

氢能作为一种绿色清洁能源, 是我国未来能源体系的重要组成部分。利用太阳能驱动的光电解水制氢技术 (PEC) 是获取“绿氢”的重要途径之一, 是实现碳中和的重要战略措施。然而, 传统 PEC 分解水产氢效率仍受阳极析氧反应 (OER) 动力学缓慢的制约, 并且产生的氧气附加值较低。将阳极 OER 过程替换为重要的有机氧化反应不仅可以实现高值化学品的绿色合成, 而且能够提升阴极产氢效率, 为 PEC 技术的实用化提供了新途径。本次报告将重点介绍课题组近年来围绕光电解水制氢耦合有机氧化反应新体系构建开展的系列研究工作。代表性成果包括: 1) 创制了光电解海水制氢耦合有机卤化反应新体系, 直接以海水为电解液并利用光伏发电驱动, 实现系列芳烃、烯烃、脂肪烃中 C-H 键的选择性活化制备高附加值有机卤化物, 同时阴极联产氢气 (*Nat. Commun.* 2021, 12, 6698.); 2) 以生物柴油制备过程中副产的粗甘油为原料, 通过光电解水制氢耦合氧化技术 (C-O 键活化), 成功实现绿氢和二羟基丙酮 (DHA) 的联产 (*J. Am. Chem. Soc.* 2022, 144, 7720.); 3) 构建了光电解水制氢耦合芳香胺高选择性氧化偶联制备芳香族偶氮化合物反应体系 (N-H 键活化), 偶氮苯的选择性 >99%, 法拉第效率 87.4%, 并且在阴极实现高效产氢 (*Chem Catal.* 2023, 3, 1.)。为提升 PEC 反应体系的电子经济性和产物附加值提供了新思路和新途径。

参考文献

- [1] W. S. Chen, L. Luo, **Z. H. Li***, H. H. Duan*, et al., *Chem. J. Chinese Universities*, 2022, **043**, 002.
- [2] **Z. H. Li**, L. Luo, M. Li, H. H. Duan*, et al., *Nat. Commun.* 2021, **12**: 6698.
- [3] L. Luo, W. S. Chen, S. M. Xu, **Z. H. Li***, H. H. Duan*, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2022, **144(17)**: 7720-7730.
- [4] L. Luo, Y. G. Liu, **Z. H. Li***, H. H. Duan*, et al., *Chem Catal.* 2023, **3**: 1-14.
- [5] L. Luo, Y. G. Liu, **Z. H. Li***, H. H. Duan*, et al., *STAR Protocols* 2023, **4**, 102311.

内建电场作用下 BiOBr 光催化剂中的电荷转移动力学研究

罗志珊^{1,2}, 叶晓圆¹, 张诗佳¹, 薛嗣康¹, 阳灿¹, 侯乙东¹, 邢万东¹, 于荣³, 孙捷⁴, 喻志阳^{1,*}, 王心晨^{1,*}

¹福州大学化学学院能源与环境光催化国家重点实验室, 福州, 350108

²福建省新型污染物生态毒理效应与控制重点实验室, 生态环境及其信息图谱福建省高等学校重点实验室(莆田学院), 莆田学院环境与生物工程学院, 莆田, 351100

³北京国家电子显微镜中心, 材料科学与工程学院, 教育部先进材料重点实验室, 清华大学新型陶瓷与精细加工国家重点实验室, 北京, 100084

⁴福建省光电子信息科技创新实验室, 福州大学物理与信息工程学院, 福州 350100

*Emails: yuzyemlab@fzu.edu.cn; xcwang@fzu.edu.cn

内建电场(IEFs)的构建对于实现由载流子驱动的氧化还原反应中的电荷分离至关重要。然而, 目前对由 IEFs 调节的电荷转移动力学的定量理解仍然是难以捉摸的, 这主要是由于非平衡载流子中的两个参量, 即电子的漂移距离和扩散长度还难以确定, 特别是在半导体/溶液或半导体/助催化剂界面引导的光激发的非平衡载流子的集体迁移过程的全面理解仍有待进一步探索^[1]。卤氧化铋(BiOX, X=Cl, Br, I)光催化剂因其独特的层状结构而受到广泛关注, 该结构由两个卤素原子夹着类萤石的[Bi₂O₂]单元组成。其面内结构由强的共价键组成, 而层间则是由弱的范德华力相互作用形成的。这赋予了它们各向异性的载流子转移性质^[2]。据报道, 在 BiOBr 光催化剂中形成了{001}/{110}的二元晶面结, 可产生内建电场, 并能够驱动光生电子和空穴分别迁移到{001}还原面和{110}的氧化面^[3]。在这里, 我们通过片状 BiOBr 中由晶面结形成的内建电场, 并以金属和氧化物纳米颗粒作为还原和氧化探针, 跟踪由 IEFs 控制的各向异性载流子传输动力学, 发现光沉积金属纳米颗粒的空间分布呈现出高斯分布的特征。通过海恩斯-肖克利(Haynes-Shockley)分析模型证实了这种高斯曲线^[4], 并使我们能够测量电子的扩散长度和漂移距离。

最后, 我们以研究结果设计合成了具有不同尺寸的 BiOBr 光催化剂, 证实了当 BiOBr 横向尺寸为两倍的漂移距离时, 光催化的电荷分离效率和光催化效率得到最大。为两倍这项工作为理解颗粒光催化剂中内置 IEF 调制的电荷转移动力学奠定了坚实的理论基础, 并提供了基本的见解。基于这些发现, 通过将颗粒尺寸与电子漂移距离相匹配, 揭示了光催化剂的内在结构-功能关系, 显著提高了 BiOBr 片晶的光催化性能。

参考文献

- [1] J Li, L Cai, J Shang et al., *Adv. Mater.*, 2016, **28**: 4059–4064.
- [2] M Li, S Yu, H Huang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**: 9517–9521
- [3] M Shi, G Li, J Li et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**: 6590–6595
- [4] Parrott, J. E. *Solid-State Electron.* 1985, **28**: 1065-1075

等离子激元半导体光催化材料的设计及其能源转换性能研究

张振翼*, 黄金斗, 吕娜, 姜小艺, 朱永安, 荆雪东

大连民族大学, 大连, 116600

*Email: zhangzy@dlnu.edu.cn; Phone: 13354028820

在当前“双碳”战略背景下, 如何将 CO₂ 温室气体有效治理与资源化利用已成为我国乃至全球的研究热点和前沿问题。太阳能光催化还原 CO₂ 制备碳氢燃料技术为实现 CO₂ 能源转换与再利用提供了一条经济、环保的途径。然而, 目前常用的半导体光催化剂存在光吸收范围较窄、氧化还原能力有限、对入射光能量聚集和利用率低等问题, 导致光催化 CO₂ 还原反应的活性及选择性较差, 制约着该技术的实用化。与传统半导体光催化材料相比, 重掺杂半导体纳米材料因其具有局域表面等离子激元共振 (LSPR) 行为, 使其展现出宽光谱吸收、强氧化还原能力等优势, 从而在太阳能转换研究领域引起了广泛关注。

近期, 我们提出了一种金属/非金属等离子激元纳米结构耦合活性“热点”限域光催化 CO₂ 还原的概念, 利用溶剂热方法、静电纺丝技术与原位热还原过程将等离子激元半导体 W₁₈O₄₉ 纳米线生长在电纺 Au/TiO₂ 复合纳米纤维表面, 制备了 Au/TiO₂/W₁₈O₄₉ 异质结构纳米纤维, 获得了活性“热点”区域丰富的光催化体系。同时, 利用光催化对比实验、原位红外光谱和超快瞬态吸收光谱测试相结合, 证明了体系中热点区域可以同时将光子、热电子以及 CO 反应物和质子协同限域起来, 提高体系的光催化 CO₂ 还原的反应活性以及对 CH₄ 产物的选择性。

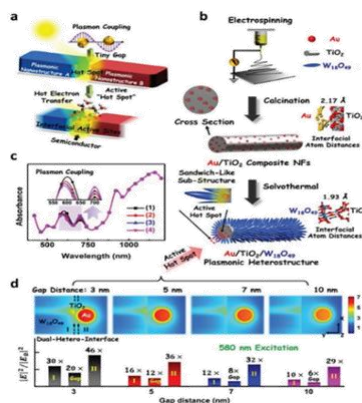


图 1. Au/TiO₂/W₁₈O₄₉ 异质结构纳米纤维中 Au/TiO₂/W₁₈O₄₉ 三明治次级结构处形成的耦合“热点”的有限元模拟电磁场分布图以及其限域光催化 CO₂ 能源转换示意图。

参考文献

- [1] X. Jiang, J. Huang, Z. Bi, et al., *Advanced Materials*, 2022, 34(14): 2109330.
- [2] Z. Zhang, X. Jiang, B. Liu et al., *Advanced Materials* 2018, 30: 1705221.
- [3] N. Lu, M. Zhang, X. Jing et al., *Energy & Environmental Materials*, 2022, 6: e12338.

晶面调控半导体光催化剂降解有机磷农药的研究

叶盛*

安徽农业大学, 合肥, 230036

*Email: sye503@ahau.edu.cn; Phone: 18095607597

草甘膦是全球应用最广, 产量最大的农业除草剂。随着草甘膦使用量的增多, 研究发现使用中会生成比母体草甘膦更大毒性的产物氨基磷酸(AMPA)。光催化技术是一种利用太阳能将目标污染物转化为无毒小分子产物的高效环保方法^[1,2]。在此, 我们研究不同暴露晶面 BiOBr 纳米片光催化材料在可见光下对草甘膦的光催化降解性能, BiOBr-(102)晶面对草甘膦均展现出优于其它晶面的光催化活性, 通过EPR测试和自由基捕获实验发现在草甘膦的降解过程中, 超氧阴离子(O₂⁻)起到主要影响作用。液质联用仪对降解产物进行分析, 发现BiOBr-(001)能够使得草甘膦C-N键断裂生成AMPA后进一步转化为甲基磷酸, 此过程并未积累有毒物质AMPA。而另外两个晶面均可通过两种断裂途径, 即C-N键和C-P键对草甘膦进行降解, 但此过程并不是完全绿色分解, 会涉及AMPA的生成与积累^[3]。该研究为利用晶面工程设计和制备高效的半导体材料用于光降解农药开辟了一条新道路^[4]。

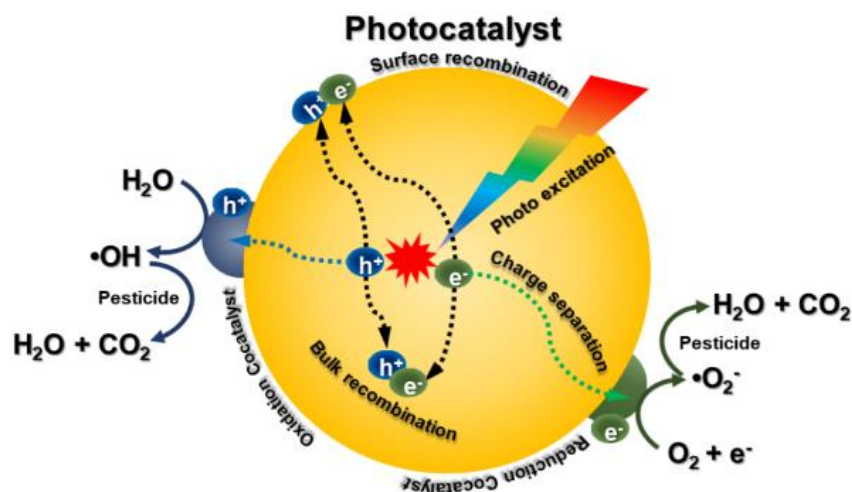


Fig. 1 Photodegradation of pesticides on semiconductor catalyst

参考文献

- [1] Zhao, C.; Ye, S.*; Wu, L. M. *; Liu, J*. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62**, e202218318.
- [2] Ye, S.; Shi, W. W.*; Li, C*. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**,12599-12508.
- [3] Ye, S.; Li, C*. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 3250-3256.
- [4] Ye, S.; Li, C*. et al. *Adv. Mater.*, 2019, **31**, 1902069.

铁电光催化分解水材料及系统的设计与构建

康宇阳, 刘岗*

中国科学院金属研究所, 沈阳, 110016

*Email: gangliu@imr.ac.cn

光催化分解水反应可将太阳能转化为利于存储和运输的氢能, 是极具潜力的绿色氢能获取方式之一^[1,2]。然而, 传统光催化材料通常存在体相光生电荷迁出难, 表面催化反应复杂且相互竞争等问题, 导致材料的光催化分解水活性较低。铁电光催化材料因晶体结构中正负电荷中心不重合, 可在材料体相产生内建电场, 表面形成正、负极性面^[3-5]。在其作用下, 一方面, 可促进光生电荷体相空间分离; 另一方面, 溶液中的阳离子与阴离子则选择性地分别吸附于负极性面与正极性面, 二者相结合, 有望实现光生电荷体相分离及表面催化反应的协同调控, 构建高活性光催化分解水材料及系统。基于以上分析, 我们以单畴铁电 PbTiO_3 为产氢光催化材料、钒酸铋为产氧光催化材料、阳离子($\text{Fe}^{3+/2+}$ 、 $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$)为氧化还原电对, 构建了铁电材料基 Z-机制光催化分解水系统, 相比于存在氧化还原电对严重副反应的传统 Z-机制光催化分解水系统 (图 1A), 该系统中 PbTiO_3 表面光生电子与阳离子氧化还原电对分别空间选择性分布于材料的正极性面与负极性面 (图 1B), 有效抑制了副反应的发生, 从而实现了高效可见光全分解水^[6]。

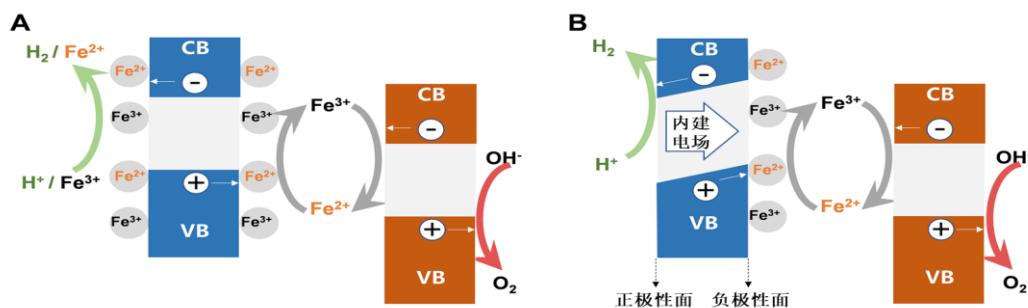


图 1. (A) 传统 Z-机制光催化分解水系统; (B) 单畴铁电材料构建的 Z-机制光催化分解水系统。蓝色为产氢光催化材料, 橙色为产氧光催化材料。

参考文献

- [1] X. Tao, Y. Zhao, S. Wang et al., *Chemical Society Reviews*, 2022, **51**(9): 3561-3608
- [2] Q. Wang, K. Domen, *Chemical Reviews*, 2020, **120**(2): 919-985
- [3] C.-L. Jia, V. Nagarajan, J.-Q. He et al., *Nature Materials*, 2007, **6**(1): 64-69
- [4] G. Liu, L. Ma, L.-C. Yin et al., *Joule*, 2018, **2**(6): 1095-1107
- [5] G. Wan, L. Yin, X. Chen et al., *Journal of the American Chemical Society*, 2022, **144**(44): 20342-20350
- [6] Y. Kang, H. Qi, G. Wan et al., *Joule*, 2022, **6**(8): 1876-1886

光诱导半导体表面法拉第层双极性特性

薛梦凡, 罗文俊*, 邹志刚

南京大学, 南京, 210093

*Email: wjluo@nju.edu.cn

半导体固液界面处的电荷传输机制是一个非常重要但充满争议的话题。目前, 各种原位动态与高时空分辨实验表征技术被广泛用于确定工况下的固体表面结构与成分。但是固体表面往往是非晶的并且伴随质子的参与, 表面界面的组分、结构和厚度等也会随着所处环境的变化(如光、电、热或气氛)而发生快速变化($< \mu\text{s}$)。阐明半导体表面的精确结构与成分面临巨大的挑战。因此, 非常有必要建立新理论去理解工况下半导体表面结构与成分, 能级位置和功能特性。通过使用 TiO_2 作为模型, 我们发现了半导体表面光诱导的本征法拉第层的双极性特性。原位 XPS, EPR, TOF-SIMS 以及电化学方法被用来研究本征法拉第层的成分和电位窗口。光照下, 表面同时形成还原法拉第层(RFL)和氧化法拉第层(OFL)。还原法拉第层的电位窗口位于禁带以外, 这一点与传统半导体中的表面态的能级位置完全不同(图 1)。另外, 我们还研究了还原法拉第层和氧化法拉第层在光催化及光电催化中的作用。在光催化中, 还原法拉第层和氧化法拉第层作为电荷传输媒介。而在光电催化中, 半导体本征法拉第层的双极性或者单极性取决于电极电位。当电极电位比还原电位窗口的下端口更负, 光生电子和空穴都可以传输到半导体表面形成还原和氧化法拉第层, 与光催化过程类似。当电极电位比还原电位窗口的下端口更正, 光生电子无法还原法拉第层, 半导体表面仅体现氧化法拉第层的单极性特性, 类似于电催化过程。因此, 我们提出采用电化学势作为固体表面法拉第层的简易描述符, 其最主要的优势在于无需弄清固体表面精确的成分与结构, 就可以理解界面电子离子耦合传输行为。

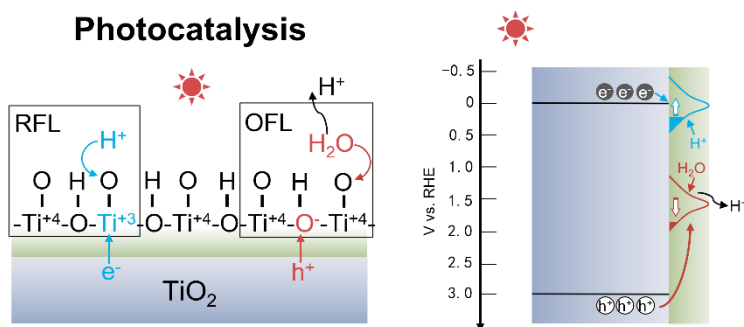


图 1: 光催化中光诱导的 TiO_2 半导体表面的本征法拉第层双极性示意图。

参考文献

- [1] Mengfan Xue, Zhiqiang Chu, Dongjian Jiang, Hongzheng Dong, Pin Wang, Gengzhi Sun, Yingfang Yao, Wenjun Luo*, Zhigang Zou, National Science Review, 2023, 10 (4): nwac249.

自然光热催化的器件与材料设计

李亚光*

河北大学光驱动碳中和研究中心, 保定, 071002

*Email: liyaguang@hbu.edu.cn, Tel: 15127249679

光热催化具有~100%太阳光吸收和高催化活性的优点。然而光热材料在低密度自然太阳光辐照下的温度过低（普遍低于 100 °C），不能驱动工业催化，使得光热催化难以实际应用。在此，我们通过梯度薄膜消光原理设计光热材料，实现太阳光谱高效吸收与红外辐射干涉消光的协同，使得光热材料的标准太阳光辐照温度达到 288 °C，是传统光热材料辐照温度的~3 倍^[1]，实现了自然太阳光驱动的光热 CO₂ 甲烷化^[2]、CO 氧化^[3]、NO_x 脱除、VOCs 燃烧等。在此基础上提出异质光热材料概念，实现高效太阳光谱吸收和超低红外热辐射的耦合，使得光热材料的标准太阳光辐照温度提升到 317 °C^[4]，开发了单原子二维光热催化剂，通过新型催化剂与光热系统的耦合，在自然光热甲醇、氨气制氢等方面表现出优越的性能^[5]。

参考文献

- [1] Y. Li, Y. Hu, J. Ye et al., *Nature Communications*, 2019, **10**, 2359
- [2] C. Lv, Y. Li, J. Ye et al., *ACS Nano*, 2023, **17**, 1725-1738
- [3] Y. Li, L. Zhang, J. Ye et al., *Nature Communications*, 2023, **14**, 3171
- [4] Y. Li, S. Wang, J. Luo et al., *Nature Communications*, 2022, **13**, 776
- [5] Y. Li, Q. Guan, Ye et al., *Advanced Energy Materials*, 2022, **12**, 2202459

缺陷型半导体材料的设计、制备及光催化性能研究

杨柳青^{1,*}, 周勇^{2,*}, 邹志刚², 叶金花^{3,*}

¹南京林业大学

²南京大学

³日本国立物质材料研究所

Emails: liuqingyang@njfu.edu.cn; zhoyong1999@nju.edu.cn; jinhuaye@nims.go.jp

采用有机染料 EY 有效增强了 Sb 掺杂 SnO₂ 的光吸收以及界面电子和能量迁移, 产氢性能提高了 59.45 倍; 通过氧化气氛下的热氧化技术得到了被引入氧原子而局部荷负电的 3D 多孔骨架结构 g-C₃N₄, 产氢性能提高了 4.3 倍; 将 Sb 掺杂 SnO₂ 与 g-C₃N₄ 多孔纳米片复合, 在其异质界面结合处实现了光生载流子的有效分离, 从而显著提升了光催化还原 CO₂ 性能; 不含贵金属元素的 Sn₃O₄ 纳米片/PPy 中空纳米棒异质结光催化材料实现了光生载流子的定向迁移, 产氢活性增高了 7.52 倍, 为构筑导电聚合物修饰的新型光催化体系以实现光生载流子的界面定向调控找到了新思路; 由具有 {001} 晶面的纳米片组装而成的富含 Bi 空位 (VBi) 的玫瑰花状 BiOCl 提高了 CO₂ 的捕获和还原能力, 从而在自然空气气氛中 5 h 300 W Xe 灯照射条件下光催化 CO₂ 还原而产生了 21.99 μmol·g⁻¹·h⁻¹ 的 CO; 通过单个 In 原子对氮化碳的 d₍₀₀₂₎ 调制, 从体相结构控制和表面原子排列的双重增益角度实现了对 CO₂ 还原光催化剂反应活性增强的突破性见解。In⁺-N₄ 通过静电吸附作用降低了 g-C₃N₄ 的 (002) 晶面间距, 显著增强了体相载流子的分离, 极大地促进了 CO₂ 光还原的反应活性。

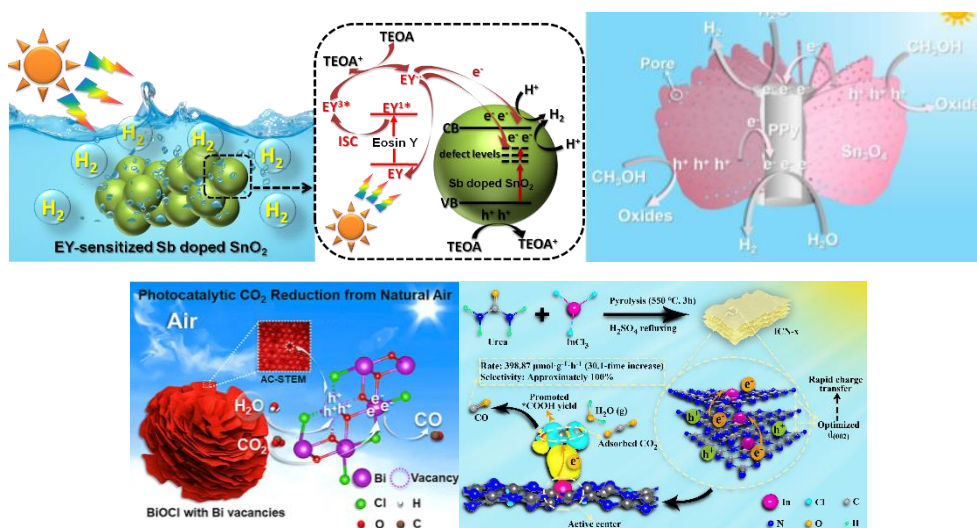


图 1. EY 光敏化 Sb 掺杂 SnO₂ 光催化产氢及反应机理; Sn₃O₄/PPy 异质结定向电子迁移及高效光催化产氢; BiOCl 中 Bi 空位诱导的直接从自然空气高效光还原 CO₂; 单原子 In⁺-N₄ 对氮化碳的间距调控促进 CO₂/CO 光转换

参考文献

- [1] Nano Energy, 2017, 36: 331–340.
- [2] Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 204: 335-345.
- [3] Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 221: 670-680.
- [4] Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 119341.
- [5] Nano Letters, 2021, 21(24): 10260-10266.
- [6] Advanced Functional Materials, 2023, 2302824.



作者简介

杨柳青现任南京林业大学理学院副教授。2019-2021 年在南京大学做博士后，2015-2017 年在日本国立物质研究所进行博士研究，2017 年获得陕西科技大学博士学位。她目前的研究主要集中在半导体光催化方面。主持 6 项国家级或省部级科研项目，以第一作者、通讯作者或合作作者身份共发表学术论文 30 篇，已发表 7 篇影响因子十以上的一作/通讯 SCI，其中 2 篇一作 SCI 入选 ESI 高被引论文。担任《Applied Catalysis B: Environmental》《Small》《Rare Metals》等期刊审稿人、《Rare Metals》青年编委。

共价有机框架光催化转化中活性位设计

李真*

山东大学, 青岛, 266237

*Email: zhen_li@sdu.edu.cn; Tel: 13206496319

太阳能光催化转化是人工利用太阳能的一条重要途径, 近年来, 利用多孔晶态共价有机框架作为高效的光催化剂受到研究者广泛关注。多孔共价有机框架的丰富孔道、大比表面积、可调结构组成都为光催化性能及机理研究提供模型平台。在共价有机框架材料中构筑合理有效的催化活性位点有助于实现高效的光催化转化反应。基于此我们设计了一种在拓扑框架结构中含有特定铂负载位点的共价有机框架 (PY-DHBD-COF) 作为光催化剂。该共价有机框架在重复的结构单元中含有临近的羟基和亚胺键氮, 这一区域对于铂前驱体具有吸附作用, 且在光催化过程中, 光生电子更倾向于向该区域迁移, 这使得铂助催化剂在原位光沉积过程中以铂团簇的形式超均匀分散沉积于二维共价有机框架的层表面 (图 1)。在光催化产氢中, 超分散的铂团簇可快速接受共价有机框架结构单元中产生的光生电子, 且小尺寸的铂团簇可暴露出更大的催化活性表面, 因此该光催化剂在较低铂负载量时即可表现出高的光催化产氢速率。^[1]另外, 在构筑光催化活性位点方面, 我们进一步在共价有机框架中引入 salen 金属分子催化剂, 使得活性位点与吸光基团在空间上紧密连接, 促进了电荷分离与快速利用, 这也为均相分子催化剂的固定化利用提供了新的思路。^[2]此外, 在光催化二氧化碳还原中, 我们通过理性构筑有机多孔材料组成基元, 使其同时具备单原子二氧化碳还原位点、咪唑鎓离子二氧化碳吸附位点及促进电荷分离的内建电场, 获得高效的二氧化碳光催化转化。^[3]

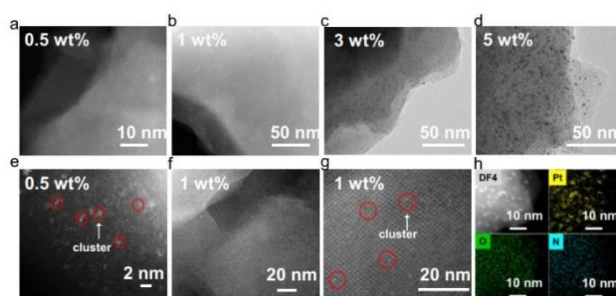


图1. PY-DHBD-COF上铂助催化剂的形貌。

参考文献

- [1] Li, Y.; Yang, L.; He, H. et al.; Nat. Commun. 2022, 13:1355
- [2] Zhou, W.; Deng, Q.; He, H. et al; Angew. Chem. Int. Ed. 2023, 62, e202214143
- [3] Zhao W.; Zhai, D.; Liu, C. et al.; Appl. Cat. B-Environ. 2022, 300: 120719

光电催化选择性氧原子转移

章宇超*

中国科学院化学研究所, 北京, 100190

*Email: yczhang@iccas.ac.cn

利用太阳能分解水制氢可以生产清洁、高燃烧值的氢能, 是未来解决能源问题的重要手段之一, 而且也有助于解决化石燃料衍生的环境问题。分解水制氢包含析氢和析氧两个半反应, 其中水氧化析氧反应涉及四个空穴和四个质子的转移, 反应动力学远慢于水还原析氢反应, 是整个水分解反应的决速步骤, 也是利用太阳能分解水制氢的瓶颈。我们通过电化学阻抗谱结合动力学同位素效应和现场原位光电化学衰减全反射红外光谱等技术, 揭示了可见光半导体催化剂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面水氧化过程中氧氢键断裂、氧氧键形成的机理, 并且开发了以水分子作为唯一氧源的高选择性氧原子转移新策略。

氧化铁表面配位环境精准调控促进光电化学水分解

高瑞廷*

内蒙古大学化学化工学院, 呼和浩特, 010000

*Email: gaoruiting@imu.edu.cn; Tel: 18846413760

近年来, 光电化学 (PEC) 水分解在可持续产氢方面受到了广泛的关注^[1-3], 赤铁矿 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 作为典型的n型半导体, 可以吸收大部分太阳光谱。然而, 其空穴扩散长度短、载流子电导率差、表面氧化反应动力学缓慢等因素限制了该材料的应用。单原子催化剂已被广泛应用于提高催化反应活性。然而, 对于单原子修饰半导体光电极用于光电化学水分解方面却研究较少。在此, 我们开发了一种通用的策略, 利用2, 2-联吡啶作为配体螯合铂离子, 然后通过惰性气氛退火处理去除配体得到高Pt单原子负载的氧化铁^[4]。同时我们对Pt单原子负载的氧化铁与Pt颗粒负载的氧化铁的活性进行了对比, 通过电化学数据、X射线吸收精细结构分析、时间分辨光谱研究, 时域密度泛函理论和非绝热分子动力学计算表明, Pt单原子负载的氧化铁的光生载流子具有更长的寿命, 同时高负载量Pt单原子也极大的提升了反应的催化活性位点数量, 加速了PEC水分解反应动力学。本研究为单原子工程在光电化学领域的应用与研究开辟了一个新方向^[5]。

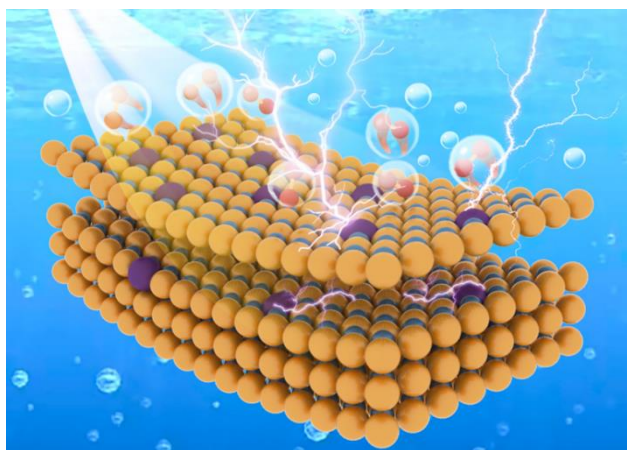


Fig. 1 Single-atom engineering is applied to photoelectrochemistry.

参考文献

- [1] Gao, R.-T.; He, J.*; Wang, L.*; Wu, L.*. et al. *Science Advances*, 2023, **9**, eade4589.
- [2] Gao, R.-T.; Wang, L.*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, **59**, 23094-23099.
- [3] Gao, R.-T.; Su, Y.*; Wang, L.*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, **59**, 6213-6218.
- [4] Gao, R.-T.; He, J.*; Wang, L.*; Wu, L.*. et al. *Nature Communications* 2023, **14**, 2640.
- [5] Gao, R.-T.; Wang, L.*; Wu, L.*. et al. *PNAS* 2023, **120**, e2300493120.

高分散缺陷 TiO₂/Bi₂Ti₂O₇ 复合催化剂的制备及其光催化 CO₂ 还原

性质

张豆, 王晓静*, 李发堂*

河北科技大学, 石家庄, 050000

*Email: propyl@163.com; lifatang@126.com; Phone: 0311-81669971

高活性、高选择性的光催化剂的设计与制备, 是光催化 CO₂ 转化和利用的关键。TiO₂ 是具有前景的光催化剂之一。然而, 其过高的氧化电位和有限的表面活性位点抑制了其在光催化 CO₂ 还原反应中的活性和选择性。本研究中, 采用原位化学反应刻蚀法, 获得了具有大的比表面积、富含缺陷表面的高度分散型异相光催化剂。通过在缺陷 TiO₂ 中引入高度分散的 Bi₂Ti₂O₇, 调节 TiO₂ 了氧化电位和自由基的生成, 抑制光催化 CO₂ 还原生成甲烷的逆反应。结果表明, 最优光催化剂对 CH₄ 的选择性为 93.9%, 光催化产率为 6.8 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 是 P25 的 7.9 倍。

关键词: TiO₂; Bi₂Ti₂O₇; 光催化 CO₂ 还原; CH₄

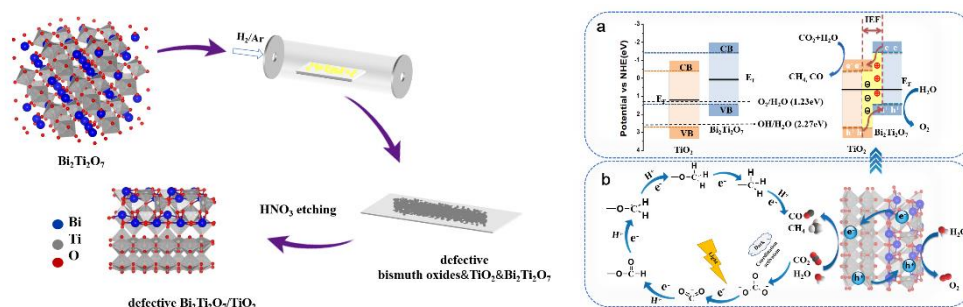


图 1 缺陷 Bi₂Ti₂O₇/TiO₂ 结构的合成过程示意图 图 2 (a)电荷转移过程、(b)反应机理

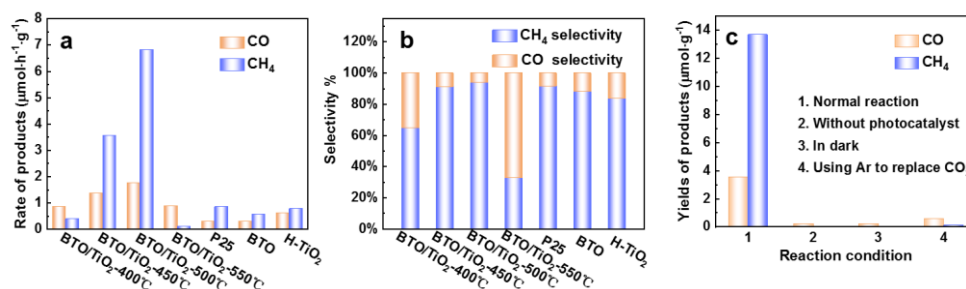


图 3 (a)光催化 CH₄ 和 CO 产率的比较、(b)光催化还原 CO₂ 的选择性、(c)空白实验

参考文献

- [1] J. Y. Zhu, Y. P. Li, X. J. Wang et al., ACS Sustainable Chem. Eng. 2019, 7, 14953-14961
- [2] W. Zhang, H. He, Y. Tian et al., Nano Energy 2019 66: 104113-104113

表面 Br 修饰的 Bi₂WO₆ 催化剂对 CO₂ 光催化还原性能的影响

刘运鹏, 王炳雄, 彭峰*

广州大学化学化工学院, 广州, 510006

*Email: fpeng@gzhu.edu.cn (F. Peng); Phone: 13002096591

利用半导体进行光催化还原二氧化碳制备高价值的含碳衍生物, 是一种解决能源危机和环境问题的可靠方式。光催化二氧化碳还原要求光催化剂具备较强的二氧化碳吸附能力和高效电荷分离能力。本研究利用卤素修饰 Bi₂WO₆ 表面, 设计和制备了具有二维超薄结构的 X-Bi₂WO₆ 光催化剂, 超薄的二维材料具有扩散距离较短的特点, 能够显著促进光生电子空穴的分离效率; 同时采用 CTAB 制备的 Br 修饰的 Bi₂WO₆ 具有好的表面疏水结构, 能提高 CO₂ 的吸附能力, 抑制光催化分解水析氢, 提高 CO₂ 还原性能。结果表明 Br-Bi₂WO₆ 光催化剂具有好的光催化 CO₂ 还原的性能, 在水蒸气饱和的 CO₂ 还原体系中, CO 产率为 7.12 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 是没有表面修饰 BWO 性能的 18 倍。采用同位素分析对产物来源进行了指认, 通过原位光化学红外光谱分析了 CO₂ 还原过程中间产物的演变, 提出了相关的催化机理。

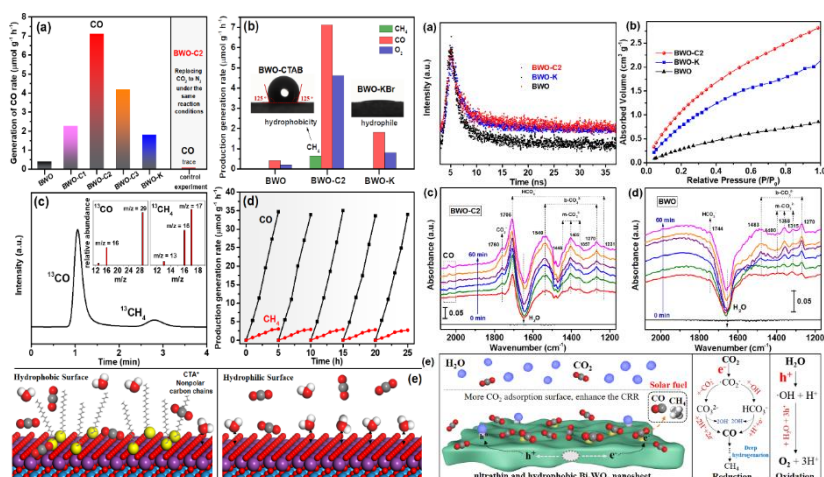


图 1. 左: (a) 反应 5 小时后光催化 CO₂ 还原的产率, (b) 光催化产物分析, (c) ¹³CO₂ 同位素实验产生的 ¹³CO 和 ¹³CH₄ 产物的 GC-MS 结果, (d) 连续 5 次运行 25 小时后的产率, (e) Br-Bi₂WO₆ 表面 H₂O 和 CO₂ 分子在疏水和亲水表; 右: (a) TRPL 光谱, (b) CO₂ 在 298 K 下的吸附等温线, CO₂ 在光照下的吸附和活化的 DRIFTS (c) Br-BWO 和 (d) BWO, (e) CO₂ 和 H₂O 在疏水表面原子薄 Br-Bi₂WO₆ 纳米片上发生光反应的可能机制。

参考文献

- [1] Liu YP, Shen DY, Zhang Q, Lin Y, Peng F. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 283: 119630.
[2] Wang X, He J, Li J, Lu G, Dong F, Majim T, Zhu M. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020, 277: 119230.

国家自然科学基金资助 (21673080)

光催化材料的电子态调控与 CO₂ 还原性能研究

程合锋*

山东大学, 济南, 250100

*Email: chenghefeng@sdu.edu.cn; Phone: 15689737066

人工光合成将 CO₂ 还原为高附加值的碳氢燃料是缓解温室效应和能源危机, 实现碳中和的一种有前景的策略。然而 CO₂ 分子活化比较困难, 同时 CO₂ 还原是一个多电子-质子耦合过程, 中间涉及大量中间产物的吸附/脱附, 还面临析氢反应的竞争作用, 导致了 CO₂ 光催化还原到特定产物的活性和选择性较差。

电子结构, 即电子态, 是决定半导体材料光催化性能的关键因素, 因此高效光催化的功能设计依赖于电子态的有效调控。近期, 我们通过精准缺陷设计定向调控半导体材料的电子态, 提高了光催化 CO₂ 还原性能的活性和选择性^[1-4]。我们通过配体交换策略将 Au 单原子锚定在 ZnIn₂S₄ 纳米片表面, 实现了光催化 CO₂ 还原生成 CH₄ 的高活性和高选择性。原位红外光谱结合理论计算表明具有低配位结构的 Au₁/ZnIn₂S₄ 催化剂可以有效活化 CO₂ 分子, 稳定 *CO 中间体, 使其进一步质子化生成 CH₄。随后, 我们通过电子结构调控策略制备了一种富电子的 Bi 纳米片 (Cu-Bi 双金属纳米结构), 其中 Cu 作为电子给体向 Bi 电子受体提供电子, 这种富电子 Bi 纳米片能够有效促进 CO₂ 的活化, 实现了 13.7% 的太阳能到化学能 (甲酸) 的转化效率。原位电化学拉曼光谱结合理论计算表明, 富电子 Bi 纳米片能够有效活化 CO₂ 分子, 促进了 CO₂⁻ 自由基阴离子中间体的形成, 使其进一步质子化形成 *OCHO 中间体。

参考文献

- [1] S. Si, L. Song*, B. Huang, H. Cheng*, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, **61**: e202209446.
- [2] Z. Li, H. Cheng*, B. Huang, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, **62**: e202217569.
- [3] Y. Mao, H. Cheng*, B. Huang, et al., *ACS Catal.* 2023, **13**: 8362.
- [4] Z. Li, H. Cheng*, B. Huang*, et al., *Cell Rep. Phys. Sci.* 2022, **3**: 100972.

Au 负载 MIL-68/ZIF-8 衍生的 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ 促进光催化 CO_2 还原

马宇, 刘玉琴, 蒋青青, 胡军成*

中南民族大学化学与材料科学学院, 武汉, 430074

*Email: jchu@mail.scuec.edu.cn; Phone: 13477069066

光催化还原 CO_2 为太阳能燃料(CO , CH_4 , CH_3OH 等)是一种有吸引力的可持续能源转换技术, 可以缓解对化石燃料的大量消耗和大气中 CO_2 浓度上升导致的全球变暖^[1]。 ZnGa_2O_4 的禁带宽度为 4.4-4.8eV, 具有较强的氧化还原能力, 是一种很有前途的光还原 CO_2 光催化剂。但 ZnGa_2O_4 的宽带隙, 导致其只吸收紫外光, 且光生载流子的复合率较高, 光催化活性较低。因此, 需要在 ZnGa_2O_4 表面引入其他活性组分来提高其光催化还原 CO_2 性能^[2]。

本文通过构建 MIL-68(Ga)/ZIF-8 双 MOF 结构, 通过一步煅烧得双金属氧化物 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, 保持了 MOF 的基本框架, 具有大的比表面积和丰富的活性位点, 具有较高的光催化还原 CO_2 活性, 在 CO_2 还原中产物为 CO 和 CH_4 , CO 的选择性为 78%, CH_4 的选择性较低。通过 NaBH_4 还原在 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ 上原位负载 0.5wt% 的 Au 后, 活性增强, 其中 CH_4 的选择性增加到 93% (图 1)。因为 Au 的引入提高了光催化剂的光吸收能力、光生载流子分离和转移能力, 有效抑制了光生载流子的复合, 实现了光催化还原 CO_2 性能的显著提升。

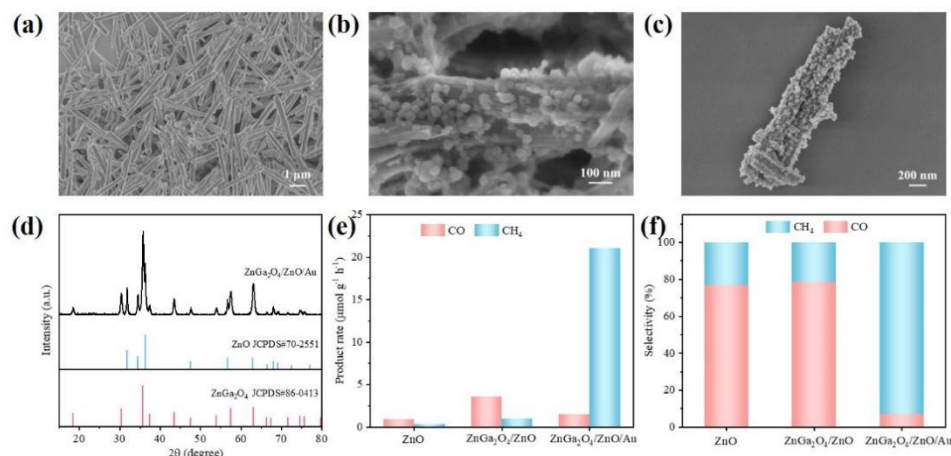


图 1. (a) MIL-68(Ga)的 SEM 图; (b) MIL-68(Ga)/ZIF-8 的 SEM 图; (c) $\text{ZnGa}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{Au}$ 的 SEM 图; (d) $\text{ZnGa}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{Au}$ 的 XRD 图; (e) CO_2 还原产率图; (f) CO_2 还原产物选择性图

参考文献

- [1] Y. H. Cao, L. Guo, M. Dan et al., Nat. Commun., 2021, 12(1).
- [2] Z. J. Shi, D. K. Shi, L. X. Zhang et al., J. Power Sources, 2022, 535.

(半) 人工光合体系的理性设计

姜志锋*

江苏大学能源研究院, 镇江, 邮编: 212013

*Email: jiangzf@ujs.edu.cn; Phone: 15052927453

环境污染和能源危机已经成为制约我国经济社会发展的重大战略问题。光催化技术能够在太阳光激发下, 利用半导体产生的电子和空穴, 实现分解水制氢以及 CO_2 资源化等, 被认为是一种高效低成本的环境治理和清洁能源生产的绿色技术。近年来, 课题组主要围绕太阳能转化过程中的关键技术和基础科学问题开展工作, 着力构建适用于电荷快速传输的材料体系: (1) 探究高效氮化碳纳米片基 Z 型体系复合材料以加快电荷分离, 实现高效 CO_2 还原; (2) 探索杂原子掺杂的三维生物质炭材料的理化结构对光催化 CO_2 性能的影响机制, 实现太阳能转化效率提升的目的; (3) 通过能带、结构等调控手段深入探讨多电子传输体系等在光催化分解水中的机理及改善机制; (4) 结合合成生物学, 探索功能纳米材料与微生物耦合生产化学品的机制。

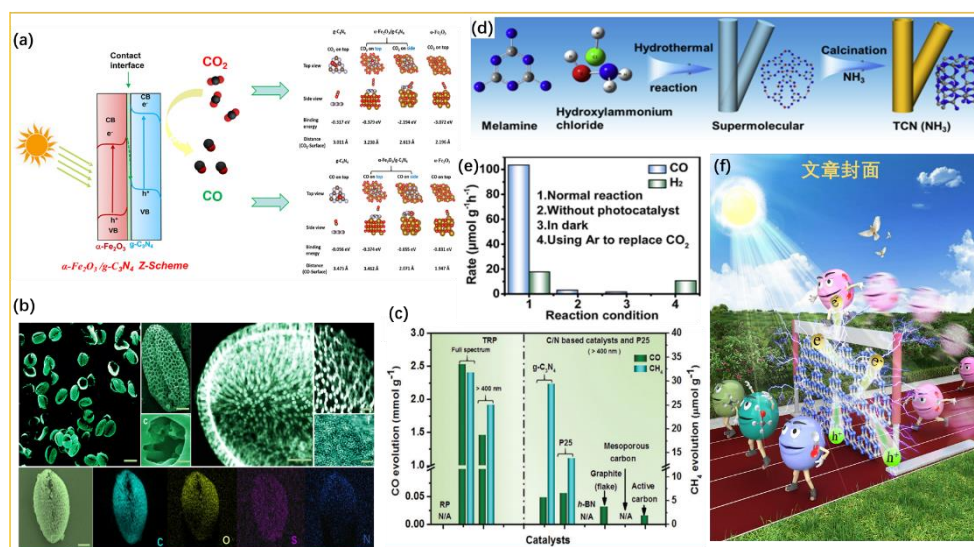


图 1. 课题组报道的关于光催化还原二氧化碳方面的研究工作

参考文献

- [1] Z. Jiang, H. Sun, T. Wang, et al., *Energy Environ. Sci.* **2018**, 11: 2382-2389.
- [2] Z. Jiang, W. Wan, H. Li, et al., *Adv. Mater.* **2018**, 1706108-1706116.
- [3] Z. Jiang, B. Wang, J. C. Yu, et al., *Nano Energy* **2018**, 46: 234-240.

TiO₂ 基复合光催化剂的缺陷态构筑及性能增强

李秋叶*, 张敏, 杨建军

河南大学 纳米材料工程研究中心, 河南开封, 475001

*Email: qiuyeli@henu.edu.cn; Phone: 0371-25152077

缺陷态在催化反应中起着重要作用, 近年来受到广大科研工作者的广泛关注。缺陷的来源、位置、种类、浓度等又会在不同的催化反应产生不同的影响。本团队长期从事氧缺陷对 TiO₂ 光生载流子产生-分离-转移及其对可见光催化性能的影响。基于前期工作基础, 本文主要探讨了 TiO₂ 表面/体相氧缺陷的构建及其对 CO₂ 光还原性能的影响; C₃N₄/TiO₂ 复合催化剂中氧缺陷、氮缺陷、碳缺陷的构建及其对光电化学分解水、CO₂ 光还原性能的不同影响; 结合电子自旋共振 (ESR)、原位红外、理论计算等表征手段, 解析了不同缺陷对催化剂能带结构、表面物理化学特性的影响, 阐明了光催化性能增强机制。

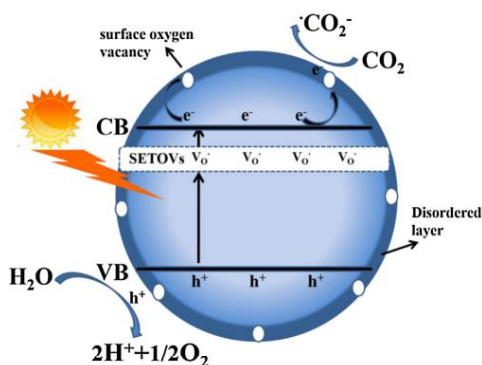


图 1. TiO₂ 表面/体相氧缺陷在 CO₂ 光还原反应中的作用机制

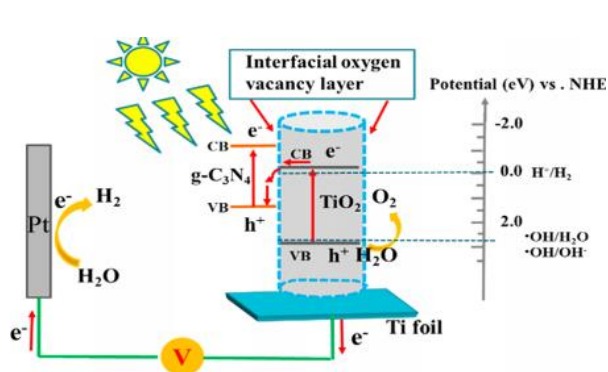


图 2. 氧缺陷作为界面电子传输层对 C₃N₄/TiO₂ 光电化学分解水性能的影响

参考文献

- [1] J. Li, M. Zhang, Z. Guan, Q. Li, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2017, **212**: 300-307.
- [2] J. Li, M. Zhang, X. Li, Q. Li, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2017, **212**: 106-114.
- [3] Y. Cao, Q. Li, et al. *Appl. Catal. B: Environ.* 2016, **198**: 378-388.
- [4] L. Xiao, T. Liu, M. Zhang, Q. Li, J. Yang, *ACS Sus. Chem. Eng.*, 2019, **7**: 2483-2491.
- [5] L. Xiao, H. Zhu, M. Zhang, X. Yang, Q. Li, J. Yang, *J Electrochem. Soc.*, 2020, **167**: 066513.

极化促进光催化

黄洪伟*, 陈芳, 胡程

中国地质大学(北京), 北京市海淀区学院路 29 号, 100083

* Email: hhw@cugb.edu.cn

由于光生电子和空穴在催化剂内部和表面的快速复合, 使得低电荷分离效率成为限制光催化性能的主要因素之一。极化可作为强驱动力促使光生电子和空穴沿相反方向定向迁移, 通过对光催化剂的体相、表面、体相-表面的极性进行调控, 从而促进光生电荷在以上场所高效分离和光催化活性。

- 1、通过调控宏观极化、压电极化、铁电极化增强体相极化电场, 促进体相电荷分离;
- 2、通过表面卤化、官能团化、氧空位构建表面局域电场促进表面电荷分离;
- 3、通过联合体相—表面极化策略促进体相—表面电荷分离, 并挖掘其协同耦合机制。

参考文献

- [1] C. Hu, H. W. Huang*, et al. *Adv. Mater.* 2021, 10.1002/adma.202101751.
- [2] F. Chen, H. W. Huang*, et al. *Adv. Mater.* 2020, 10.1002/adma.202005256.
- [3] F. Chen, H. W. Huang*, et al. *Adv. Mater.* 2020, **32**: 1908350.
- [4] L. Hao, H. W. Huang*, et al. *Adv. Mater.* 2019, **31**: 1900546.
- [5] L. Z. Liu, H. W. Huang*, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 10.1002/anie.202106310.
- [6] C. Hu, H. W. Huang*, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 10.1002/anie.202009518.
- [7] F. Chen, H. W. Huang*, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, **58**: 10061-10073.
- [8] M. Li, H. W. Huang*, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, **58**: 9517-9521.
- [9] H. J. Yu, H. W. Huang*, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, **58**: 3880-3884.
- [10] H. W. Huang*, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, **56**: 11860-11864.
- [11] Y. H. Wang, H. W. Huang*, et al. *Adv. Funct. Mater.* 2021, 10.1002/adfm.202102540
- [12] L. Hao, H. W. Huang*, et al. *Adv. Funct. Mater.* 2021, DOI:10.1002/adfm.202100919.
- [13] J. J. Wang, H. W. Huang*, et al., *Adv. Funct. Mater.* 2021, 31, 2008008.
- [14] C. Hu, H. W. Huang*, et al., *Adv. Funct. Mater.* 2020, **30**: 1908168.
- [15] S. C. Tu, H. W. Huang*, et al., *Adv. Funct. Mater.* 2020, **30**: 2005158.
- [16] S. Lin, H. W. Huang*, et al., *Adv. Funct. Mater.* 2019, **29**: 1903825.
- [17] F. Chen, H. W. Huang*, et al. *Adv. Funct. Mater.* 2018, **28**: 1804284.
- [18] S. Lin, H. W. Huang*, et al., *Adv. Sci.* 2021, **8**: 2002458.
- [19] L. Bai, H. W. Huang*, et al., *Adv. Sci.* 2020, **7**: 2001939.
- [20] L. Z. Liu, H. W. Huang*, et al. *Sci. Bull.* 2020, **65**: 934.

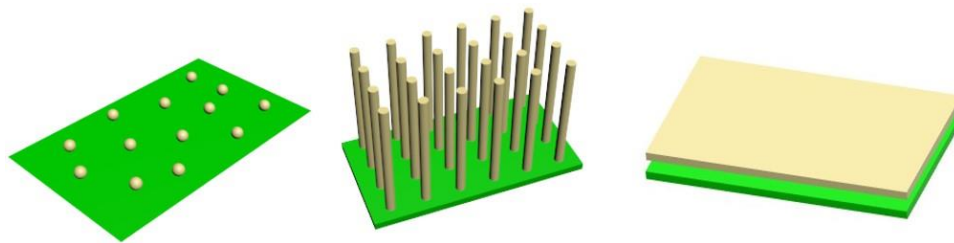
二维复合光催化材料的构建策略

曹少文*

武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉, 430070

*Email: swcao@whut.edu.cn

以二维材料为基础的复合光催化材料体系具有众多优点。获得高效二维复合光催化材料的关键是构建具有紧密接触和强相互作用的界面, 促进光生电荷在界面的快速转移。本次汇报的工作主要包括以下内容。(1) 通过强配位作用构建氮化碳/金属单原子2D/0D体系, 建立层间内建电场主导的电荷转移通道, 增强光催化制氢和CO₂还原性能。(2) 通过静电吸附—原位生长的方法构建聚合物/量子点2D/0D体系, 建立界面内建电场主导的电荷转移通道, 增强光催化杀菌和制氢性能。(3) 通过溶解重结晶—原位生长的方法构建石墨烯/氮化碳2D/1D体系, 利用界面极化作用促进分子吸附, 增强光催化CO₂还原性能。



参考文献

- [1] C. Cheng, B. W. He, J. J. Fan, et al., *Adv. Mater.*, 2021, **33**: 2100317.
- [2] J. Wang, T. Heil, B. C. Zhu et al., *ACS Nano*, 2020, **14**: 8584-8593.
- [3] Y. Xia, Z. H. Tian, T. Heil, et al., *Joule*, 2019, **3**: 2792-2805.
- [4] S. W. Cao, H. Li, T. Tong, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**: 1802169.
- [5] S. W. Cao, B. J. Shen, T. Tong, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**: 1800136.

硫化物半导体光催化材料的活化及 CO₂ 还原性能

张宁*

中南大学材料科学与工程学院, 长沙, 410083

*Email: nzhang@csu.edu.cn

随着化石能源过度消耗, 二氧化碳(CO₂)浓度逐年增加, 带来了严重的能源危机和温室效应。光催化技术利用太阳光能激发半导体实现 CO₂ 转化为高附加值燃料。硫化物半导体材料具有优良的半导体能带结构, 引起了广泛的研究兴趣。但目前硫化物半导体表面对 CO₂ 分子的吸附和活化能力不足, 还原效率仍然较低。

设计高活性半导体光催化材料是提高 CO₂ 还原反应活性的关键。一方面, 构建合适半导体异质结构可以有效的增强光生电子对的分离与转移, 从而提升催化反应的速率与稳定性。例如: 基于硫化物半导体材料 CuGaS₂, 负载 CdS 纳米晶体构建异质复合光催化材料(图 1a)^[1], 复合催化剂 CO₂ 还原效率提升了近 3 倍。并且通过设计 Z-scheme 催化剂体系, 利用光电子补偿机制, 有效减缓了 CuGaS₂ 的失活, 有效提高含 Cu⁺硫化物材料的稳定性与活性。另一方面, 通过催化剂表面构造空位缺陷, 可促进表面对 CO₂ 的吸附及活化, 降低 CO₂ 还原反应能垒, 提高催化反应的效率。例如: 利用酸蚀刻法开发出了富阴离子空位(V_s)的 Zn_xCd_{1-x}S 半导体, 酸蚀刻促进了 Zn_xCd_{1-x}S 半导体相变的产生, 并在两相晶界处引入了大量的硫离子空位(V_s)^[2], V_s 的存在降低了 CO₂ 的吸附能垒, 提升了还原反应活性位点, 富 V_s 的 Zn_xCd_{1-x}S 半导体在无机水溶液中 CO₂ 还原性能大幅度提高(图 1b)。这些策略为设计合成高效的 CO₂ 还原光催化材料提供了一种有效的设计思路。

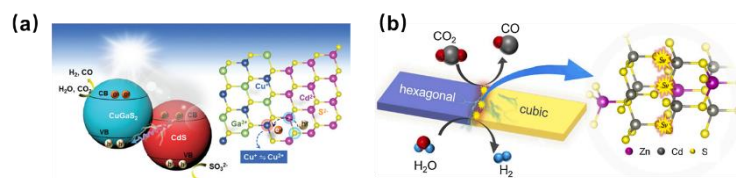


图 1. (a) 异质电子补偿机制与 (b) 缺陷机制进行光催化 CO₂ 还原反应的示意图。

参考文献

- [1] Shimiao Wu, Hong Pang, Wei Zhou, Baopeng Yang, Xianguang Meng*, Xiaoqing Qiu, Gen Chen, Ligang Zhang, Shengyao Wang, Xiaohe Liu, Renzhi Ma, Jinhua Ye, and Ning Zhang*. Stabilizing CuGaS₂ by CdS through interfacial Z-scheme charge transfer for enhanced photocatalytic CO₂ reduction under visible light. *Nanoscale*. 2020, **12**, 8693–8700.
- [2] An Li, Hong Pang, Peng Li, Ning Zhang*, Gen Chen, Xianguang Meng*, Xiaohe Liu*, Renzhi Ma, Jinhua Ye. Insights into the critical dual-effect of acid treatment on Zn_xCd_{1-x}S for enhanced photocatalytic production of syngas under visible light. *Applied Catalysis B-Environment*, 2021, **288**, 119976.

基于 MOFs 的多功能光催化材料在几类光诱导反应中的应用

秦昱寰, 郝明明, 王登科, 李朝晖*

福州大学能源与环境光催化省部共建国家重点实验室, 福建福州, 350116

*Emails: zhaohuili1969@yahoo.com; zhaohuili@fzu.edu.cn

“一锅”串联反应由于反应便捷、无需中间体的分离等优点而备受关注, 利用光, 尤其是太阳光来驱动这类反应不仅节约能源, 而且由于其温和的反应条件使得反应更为可控, 是目前合成化学中的热点之一。针对不同反应研发多功能光催化材料是实现这种光驱动“一锅”串联反应的关键, 然而也具有巨大的挑战。金属有机框架材料 (MOFs) 由于其可调变的光吸收、丰富的催化活性位点以及独特的孔结构, 是一类非常有潜力的多功能光催化材料。在此, 我将报告我们课题组在基于 MOFs 上构建的多功能光催化材料及其在几类光诱导反应中的应用, 主要包括以下几个内容: (1) 通过耦合 MOFs 上的光催化和芬顿反应, 可见光下在 MIL-100(Fe)和 MIL-68(Fe)上实现了苯的羟化制备苯酚; (2) 通过耦合 MOFs 的光催化与酸催化, 可见光下在 MIL-100(Fe)和 MIL-68(Fe)上实现了光诱导胺基苯硫酚和醇的“一锅”反应生成苯并噻唑; (3) 通过耦合 MOFs 的光催化和 Pd 的加氢, 可见光下在 Pd@MIL-100(Fe)上实现了以醇为烷基化试剂的胺的烷基化反应; (4) 以硝基苯取代苯胺, 可见光下在 Pd@NH₂-UiO-66(Zr)上实现了硝基苯和醇的“一锅”反应合成烷基取代胺; (5) 通过耦合 MOFs 的光催化和酸催化以及 Pt 的脱氢, 可见光下在 Pt@MIL-101(Fe)上实现了苯二胺和醇的“一锅”反应生成苯并咪唑并同时放出氢气; (6) 通过耦合基于 MOFs 的光催化和 plasmonic Au 纳米颗粒, 可见光下在 Au/MIL-101(Fe)上高效地实现了邻苯二胺和醇的“一锅”反应生成苯并咪唑。这些研究不仅充分显示 MOFs 材料作为多功能光催化材料用于光诱导合成上的巨大潜力, 而且为合理构筑基于 MOFs 的光驱动“一锅”串联反应新催化体系提供了一定的指导。

导体协同光催化

郎贤军*

武汉大学化学与分子科学学院, 湖北武汉 430072

*Email: xianjunlang@whu.edu.cn

染料敏化二氧化钛中可见光引发的表界面氧化还原过程具有重要的能源与环境学意义, 具体的应用有染料敏化太阳能电池和光敏化有机染料的降解。这两方面广泛的应用对我们利用这些过程的深层机理设计选择性化学转化反应具有指导意义。我们提出一个协同光催化的概念来指导我们利用染料敏化二氧化钛以分子氧为氧化剂实现选择氧化反应。我们将染料敏化二氧化钛可见光光催化与 TEMPO (2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物) 催化相协同, 实现了醇、胺和硫醚类化合物的高选择性氧化。这些研究为我们在光催化中实现活性氧物种的调控, 合成具有重要价值的有机化合物奠定基础。

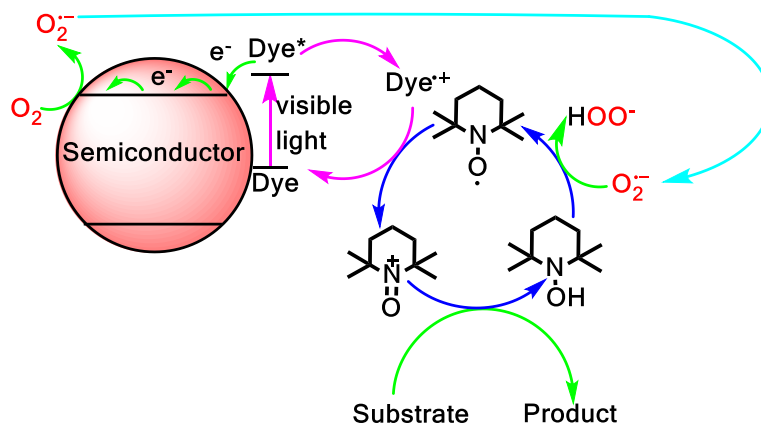


图 1. 协同光催化

参考文献

- [1] Shi, J. L.; Chen, R. F.; Hao, H. M.; Wang, C.; **Lang, X. J.***, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 9088-9093.
- [2] Ma, X. M.; Hao, H. M.; Sheng, W. L.; Huang, F. W.; **Lang, X. J.***, *J. Mater. Chem. A* **2021**, 9, 2214-2222.
- [3] Zhou, J.; Li, X.; Ma, X. M.; Sheng, W. L.; **Lang, X. J.***, *Appl. Catal. B: Environ.* **2021**, 296, 120368.
- [4] Huang, F. W.; Hao, H. M.; Sheng, W. L.; **Lang, X. J.***, *Chem. Eng. J.* **2021**, 423, 129419.
- [5] Li, X.; Xu, H.; Shi, J. L.; Hao, H. M.; Yuan, H.; **Lang, X. J.***, *Appl. Catal. B: Environ.* **2019**, 244, 758-766.
- [6] Wang, Z.; **Lang, X. J.***, *Appl. Catal. B: Environ.* **2018**, 224, 404-409.
- [7] **Lang, X. J.**; Zhao, J. C.; Chen, X. D.*; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 4697-4700.

半导体光催化脱羧偶联反应

施佳乐, 郑梅芳*, 王心晨*

福州大学, 福州,

*Email: mfzheng@fzu.edu.cn; xcwang@fzu.edu.cn

羧酸是一类廉价易得、低毒性的化合物, 被广泛用于有机合成中。其中, 脱羧反应是有机合成, 特别是光催化有机合成领域中研究最多、最重要的反应之一。¹ 课题围绕 h-BCN 半导体材料, 以光催化氧化羧酸形成碳自由基的反应机理为导向, 开展不同类型脱羧偶联反应的研究。我们以 h-BCN 为催化剂, 成功实现了 C-H(D)键、C-C 键、C-N 键等脱羧偶联反应 (图 1)。² 机理研究表明该体系涉及 SET 和 HAT 过程, 避免了传统方法中过渡金属催化剂和额外氧化剂的使用。

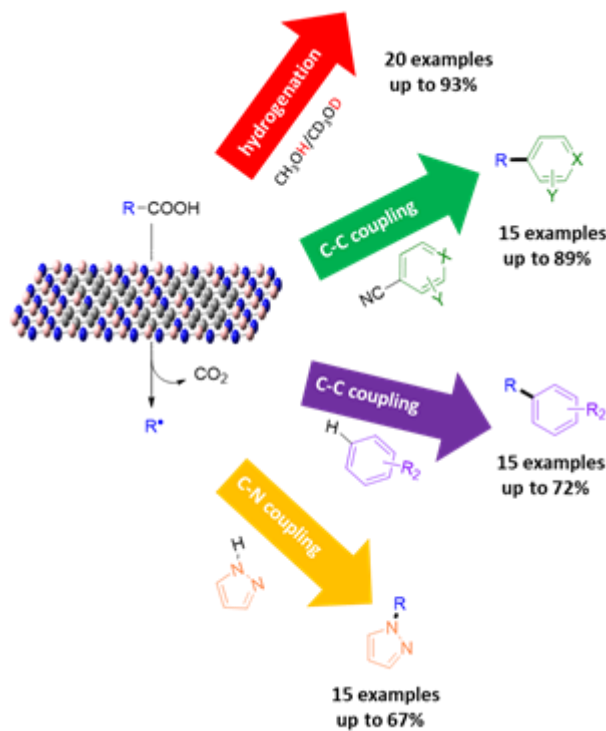


图 1

参考文献

- [1] J. D. Weaver, A. Recio, A. J. Grenning, J. A. Tung, *Chem. Rev.*, 2011, 111, 1846-1913.
- [2] (a) J. Shi, T. Yuan, M. Zheng, X. Wang, *ACS Catal.*, 2021, 11, 3040-3047; (b) J. Shi, T. Yuan, R. Wang, M. Zheng, X. Wang, *Green Chem.*, 2021, 23, 3945-3949.

人工光合色素

郭颂*

天津理工大学新能源材料与低碳技术研究院, 天津, 300384

*Email: guosong@email.tjut.edu.cn

光合作用, 通常是指绿色植物 (包括藻类) 吸收光能, 把二氧化碳和水合成富能有机物, 是地球上最大规模的物质和能量转换过程。受大自然启发, 开发高效人工光合成系统有望实现太阳能充分、可控利用, 进而助力解决能源危机和环境污染问题。叶绿素作为光吸收和转换中心, 在自然光合过程中发挥着重要作用, 然而其存在稳定性差、结构修饰困难等诸多局限, 不适合用于人工光合系统。经典配合物 $\text{Ru}(\text{bpy})_2^{3+}$ 已被广泛用作光敏剂来驱动各类反应, 但该配合物存在可见光吸

激发态寿命短、难以回收利用等诸多局限, 严重限制了高效、可持续的光催化体系的开发。为扭转人工光合色素发展严重滞后的局面, 我们通过发色团敏化策略构筑一系列高活性分子基光敏剂^[1-5]: 1. 证实了 ³IL 型光敏剂催化性能和光化学稳定性显著优于传统 ³MLCT 类型配合物, 拓宽了光敏中心的设计思路; 2. 模拟自然光合系统, 提出将吸光中心

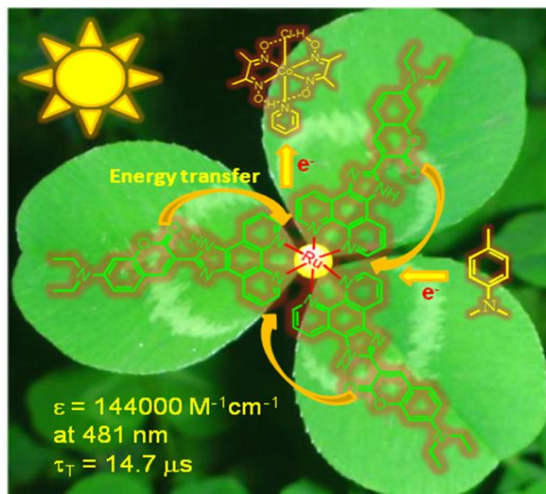


图 1 发色团敏化策略提升光敏化能力

和氧化还原中心分离策略, 有效提升光敏中心吸光能力和激发态寿命 (图 1); 3. 通过共敏化策略, 制备出具有宽光谱、强可见光吸收能力的光敏剂, 其产氢转化数达到 11 万以上, 是当前产氢活性最高的分子光敏剂。此外, 我们通过聚合、配位等手段将上述分子光敏剂进行高结晶性异相化, 实现光敏剂稳定性、可循环使用性和催化性能的大幅度提升。

参考文献

- [1] K. Chen, S. Guo, Y. Liu, X. Li, Z. Zhang, T. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 12951.
- [2] P. Wang, R. Dong, S. Guo, J. Zhao, Z. Zhang, T. Lu, *Natl. Sci. Rev.*, 2020, **7**, 1459.
- [3] P. Wang, S. Guo, H. Wang, K. Chen, N. Zhang, Z. Zhang, T. Lu, *Nature. Commun.*, 2019, **10**, 3155.
- [4] S. Guo, K. Chen, R. Dong, Z. Zhang, J. Zhao, T. Lu, *ACS. Catal.*, 2018, **8**, 8659.
- [5] S. Fu, X. Ren, S. Guo, G. Lan, Z. Zhang, T. Lu, W. Lin, *iScience*, 2020, **23**, 100793.

高效光/电催化小分子能源转化研究

吕小军*

华北电力大学新能源学院

*Emails: lvxiaojun@ncepu.edu.cn; xjlv@mail.ipc.ac.cn

我们课题组近年来一直致力于利用非贵金属催化剂的合成制备从而有效提高光电催化分解水, CO₂ 还原及温和条件下 CO₂ 参与的高附加值化学品合成等小分子转化[1-10]。最近我们首次提出了一种常态下将脂肪腈高选择性地加氢还原转化为相应伯胺的电催化方法。利用 Cu 催化剂和 CO₂ 捕获保护伯胺的协同作用, 高效地将乙腈等脂肪腈转换为伯胺, 结果表明乙腈电催化还原为乙胺的选择性高达 98%, 相应的电流效率为 94%。将此方法推广至更多的脂肪腈底物(包括含羧基, 羟基和环烷烃等取代基), 仍然获得了令人满意的伯胺选择性(> 90%), 表明该方法在有机腈的绿色转化制伯胺方面具有令人欣慰的应用价值。该结果发表在 Cell 旗下 Chem Catalysis; 另外, 我们系统研究了高曲率基底对 Zn 单原子电催化二氧化碳还原选择性及效率的影响; 因为基底结构对单原子催化剂的影响, 该 Zn 催化剂显示了 97% 的 CO₂ 选择性和超过 100 小时的稳定性, 这是到目前为止最好的基于 Zn 的催化剂, 并且优于单原子 Zn 加载在二维平面和多孔结构的石墨烯衬底上, 虽然石墨烯具有更大的比表面积。该结果发表在国内期刊 Science Bulletin。我们通过调控典型异质结的能带, 有效降低了空穴的氧化能力, 从而在可见光照下高选择性的得到苯甲醛(>99%)和转换率(>99%), 同时产氢速率达到 319.2 mmol·g⁻¹·h⁻¹, 而且可以在毫升级的苯甲醇含量中选择性和转换率没有明显改变, 有望得到工业应用, 改工作得到了审稿人较高评价, 发表在 ACS catalysis。

参考文献:

- [1] Dafeng Zhang, **Xiao-Jun Lv*** et al, *Chem Catal.*, 2021.
- [2] Zhongjing Hao, **Xiao-Jun Lv*** et al, *Sci. Bull.*, 2021.
- [3] Lei Jiao, **Xiao-Jun Lv*** et al, *ACS Catal.*, 2021.
- [4] Hongyang He, Junxiang Chen, **Xiao-Jun Lv*** et al, *ACS Catal.*, **2018**, 8, 6617–6626.
- [5] Fang Li, Wen-Fu Fu, **Xiao-Jun Lv*** et al., *Carbon*, **2019**, 145, 521.
- [6] Fang Li, Junxiang Chen, Wen-Fu Fu, **Xiao-Jun Lv*** et al., *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 5181–5184.
- [7] Fang Li, Wen-Fu Fu, **Xiao-Jun Lv*** et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, 1, 3929–3936.
- [8] Yueming Li, Jinran Shen, **Xiao-Jun Lv*** et al., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 15, 7055–7063.
- [9] **Xiao-Jun Lv***, Shixiong Zhou, Wen-Fu Fu et al., *Appl. Catal. B: Environ.* **2016**, 182, 220–228.
- [10] Shuang Cao, **Xiao-Jun Lv***, Wen-Fu Fu et al., *Appl. Catal. B: Environ.* **2015**, 162, 381–391.

Interface and Defect Engineering of a Hollow $\text{TiO}_2@\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ Heterojunction for Highly Enhanced CO_2 Photoreduction Activity

杜君, 李克艳, 郭新闻*

大连理工大学, 大连, 116024

*Email: guoxw@dlut.edu.cn; Phone: 13079880207

光催化 CO_2 还原过程模拟自然光合作用中的光反应, 可在一定程度上降低 CO_2 排放、缓解温室效应, 同时降低传统化学品生产工艺对化石能源的消耗与依赖^[1]。针对目前该反应中存在的惰性 CO_2 分子活化较难、催化效率低等问题, 本项工作创制了具有核-壳结构的中空 $\text{TiO}_2@\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 异质结催化剂; 通过界面与缺陷工程的构建, 促进光生电子转移, 实现 CO_2 高效转化制备合成气组分 CO (图 1)。

本项工作利用低温煅烧策略, 实现了中空 TiO_2 纳米球与外延生长的 ZnIn_2S_4 纳米片间的良好接触, 结合 Uv-Raman、XPS 光谱等测试, 证实了该策略可有效提高活性界面数量, 并增强异质结双组分间相互作用。同时, 该策略显著促进 ZnIn_2S_4 纳米片中活性硫空位的形成, EPR 结果表明其带隙宽度由 2.36 eV 降低至 1.84 eV, 增强了可见光吸收并抑制光腐蚀; 催化剂稳定性提高, 在三次循环测试中未出现明显失活。在可见光区内, 研制的低温煅烧-中空 $\text{TiO}_2@\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 异质结材料表现出较高的光催化 CO_2 还原活性, CO 的产率达到 $1330 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 为单相 ZnIn_2S_4 催化剂~6.3 倍与低硫空位浓度的 $\text{TiO}_2@\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 催化剂~2.1 倍。本工作所开发的低温煅烧-构筑高活性界面与缺陷位的策略可进一步推广到其他异质结材料的制备与应用中, 为高效 CO_2 还原光催化剂的设计合成提供了新思路。相关工作发表在美国化学会顶级期刊 *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 上。

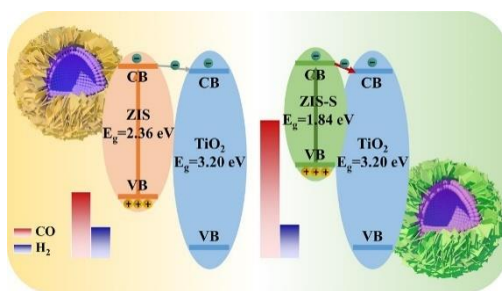


图 1. 界面与缺陷工程助力高效 $\text{TiO}_2@\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 异质结催化剂的合成与光催化 CO_2 还原制备 CO

参考文献

- [1] J. Albero, Y. Peng, H. García, *ACS Catal.*, 2020, **10**(10): 5734-5749
- [2] J. Du, H. Shi, J. Wu et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2023, **11**(6): 2531-2540

光催化 CO₂ 转化反应中铜单原子催化剂的理性设计

时海南, 侯军刚*, 郭新闻*

大连理工大学, 大连, 116024

*Email: guoxw@dlut.edu.cn; Phone: 13149714319

光催化 CO₂ 转化为太阳燃料是非常有前景的碳中和技术路径, 成为当前催化领域研究的热点。但是, 迟缓的动力学以及很低的多电子利用效率, 使得产物产率很低, 尤其高附加值太阳燃料如乙烯、乙烷、乙醇等的生成更具有很大的挑战。它对光催化剂的设计与制备提出了更高的要求。Cu 被认为是 CO₂ 转化生成 C₂₊ 产物最具有活性的金属。如何设计 Cu 基催化剂光催化 CO₂ 还原制备 C₂₊, 同时具有较高的活性和选择性是难点。单原子催化剂被不断地证明在 CO₂ 还原反应中具有较高的活性与选择性。然而, 对于光催化 CO₂ 还原生成 C₂₊ 产物中多电子-质子的反应过程, 单原子金属位点结构的单一性使其催化性能受到了内在的限制。基于此, 开发多功能的原子分散的催化剂, 增强对中间体*CO 吸附促进 C-C 偶联, 提高 C₂₊ 产物的生成是非常必要的。

本工作以氮化碳为载体, 基于热解的策略设计开发了原子分散的 Cu 基催化剂。以提高中间体*CO 的吸附以及二聚作用, 加速多电子反应的动力学为导向, 通过调控金属的配位结构调变 Cu 位点的局部电子结构, 以降低吸附与活化能垒, 促进 C-C 偶联, 实现光催化 CO₂ 还原制 C₂ 产物为目标, 理性设计合成了不同配位环境的 Cu 单原子催化剂, 实现了光催化 CO₂ 制乙醇, 产率达到 69.8 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, 选择性达到 97%。实验结合 DFT 计算表明, N 连接的双金属 In-Cu 原子对以及含有缺陷的二配位 Cu 单原子催化剂, 其具有独特的电子结构, 可明显增强*CO 的吸附, 多位点发挥协同作用, 参与*CO 二聚作用, 降低 C-C 的生成能垒, 促进 C₂ 产物的生成。

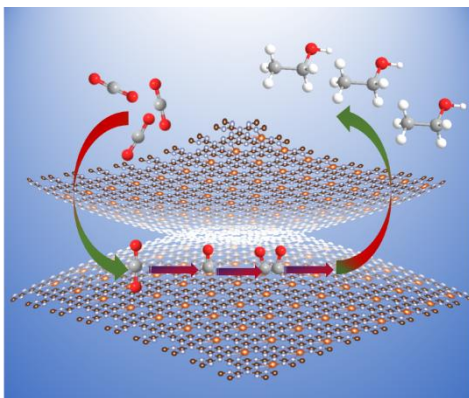


图 1. Cu 单原子催化剂光催化 CO₂ 制乙醇的示意图

参考文献

- [1] H. Shi, J. Hou, X. Guo et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, **61**:e202208904.
- [2] H. Shi, J. Hou, X. Guo et al., *Appl Catal. B. Environ.* 2023, **322**, 122139.

直接和间接 Z 型光催化二氧化碳还原体系的构筑

汪颖, 龙金林*

福州大学, 福州, 350108

*Email: jllong@fzu.edu.cn; Phone: 17759862962

利用太阳能占比 45% 的可见光用 H_2O 把 CO_2 还原为可燃烧的化合物 (如 CO 、 CH_4 、 CH_3OH 、 HCOOH 等) 以储存太阳能, 是最具代表性和最典型的人工光合成反应。但由于该过程的巨大热力学障碍和化学动力学限制, 迄今所报道的大多数光催化剂对该反应性能欠佳。发展新颖结构光催化剂, 获得反应效率和产物选择性的突破, 是当前人工光合成领域很值得期待的进展。

碳化硅 (SiC) 作为最早应用于二氧化碳还原反应的催化剂之一^[1], 其较负的导带位置和较高的电子迁移率决定了该材料具有出众的光催化还原性能。然而, 单一半导体始终存在载流子分离效率差、还原/氧化半反应速率不均等问题。针对 CO_2 与 H_2O 反应的特点以及单一半导体材料存在的固有缺点, 构筑 Z 型碳化硅基异质结构, 能够大大提高了 CO_2 的还原效率。3D- SiC 与 2D- MoS_2 共同构成的 Z 型结构成功平衡了复合材料中电子/空穴迁移速率, 实现了 CO_2 还原产物与 H_2O 氧化产物符合化学反应计量数^[2]。由 $\text{Cu}_2\text{O-Pt/SiC/IrO}_x$ 与 Pt/WO_3 构筑的直接和间接 Z 型异质结耦合的高效 CO_2 光催化还原系统则在原有工作的基础上进一步提高了 CO_2 还原性能 (图 1)^[3]。该体系优异的光催化 CO_2 还原性能得益于: (i) Cu_2O 对 CO_2 吸附、活化和产物选择性转化; (ii) 强光生电荷分离效率和长光生电子寿命; (iii) 空间分离反应器抑制了逆反应发生。系列研究工作说明, 构造 Z 型碳化硅基光催化反应体系能有效提高 CO_2 与 H_2O 反应效率, 这对未来的研究提供了一种重要思路, 同时表明人工光合成反应具有良好的发展前景。

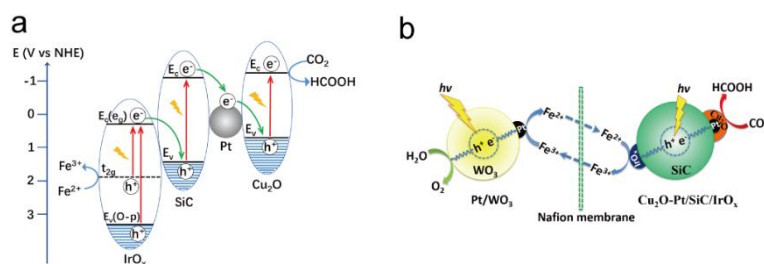


图 1. Z 型光催化剂电子结构和光催化反应机理。(a) 可见光下 $\text{Cu}_2\text{O-Pt/SiC/IrO}_x$ 中电子迁移过程; (b) 空间分离的 CO_2 还原和 H_2O 氧化高效光催化系统反应机制。

参考文献

- [1] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi et al., *Nature* 1979, 277:637-638.
- [2] Y. Wang, Z. Zhang, L. Zhang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140: 14595-14598.
- [3] Y. Wang, X. Shang, J. Shen et al., *Nat. Commun.*, 2020, 11: 3043.

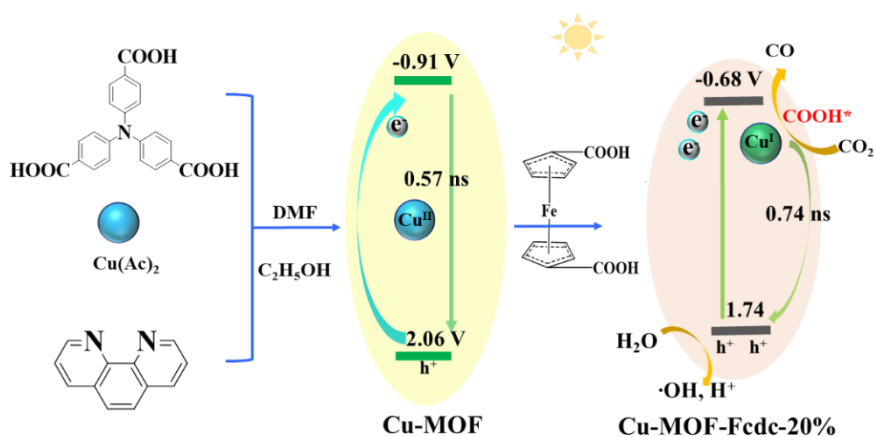
Cu-Fe bimetallic MOF enhanced selectivity of photocatalytic CO₂ reduction for product CO

Huayong Yang, Jianjun Yang*

Engineering Research Center for Nanomaterials, Henan University, Kaifeng 475004, China.

*Email: yangjianjun@henu.edu.cn, Mobile: 13938616922

The design of multi-ligand bimetallic MOFs with monomolecular structure is a very effective way to study the selectivity of photocatalytic CO₂ reduction reaction (CO₂RR) products with MOFs-based catalysts. Herein, a new Cu-Fe bimetallic MOF material is constructed, namely Cu-MOF-Fcdc-20% (Fcdc = 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid) by a multi-ligand strategy to improve its selectivity for photocatalytic CO₂ reduction to CO production. Specifically, the Cu-MOF based on H₃NTB (4,4',4''-nitrilotribenzoic acid) and phen ligand (1,10-phenanthroline) can catalyze CO₂ to CO, but relatively low selectivity. After introduced the Fcdc ligand, the resulting Cu-MOF-Fcdc-20% not only enhances CO selectivity but also improves efficiency for CO₂RR. The Cu-MOF-Fcdc-20% exhibits a higher CO selectivity of 97.07% and CO yield of 8.61 $\mu\text{mol/g/h}$, about 5.48 times higher than that exhibited by Cu-MOF (1.57 $\mu\text{mol/g/h}$, 81.35%). In-situ FT-IR, EPR, and other experimental characterizations further were tested to investigate the intrinsic mechanism of the photocatalytic CO₂ reduction process. The in-situ FT-IR experimental data show that Cu-MOF-Fcdc-20% can effectively accelerate the rate-limiting step (CO₂* \rightarrow COOH*), which in turn improves the rate and selectivity of CO₂ conversion to CO. This work demonstrates that the rational design of Cu-Fe bimetallic MOF structure can effectively improve the catalytic selectivity of the photocatalytic CO₂ reduction, which opens a new way to design highly selective MOF photocatalysts.



Scheme 1. The scheme of photocatalytic CO₂ reduction of Cu-MOF and Cu-MOF-Fcdc.

Keywords: Cu-Fe bimetallic MOF; Functionalized organic ligand; Photocatalytic CO₂ reduction; Bimetallic synergistic catalysis; Selectivity of product CO

参考文献

- [1] J. J. Liu, N. Li, J. W. Sun, et al., *ACS Catal.* 2021, **11**: 4510–4519.
- [2] Y. Kong, X. Jiang, X. Li, et al., *Chin. J. Catal.* 2023, **45**: 95–106.
- [3] S. Van Doorslaer, G.M. Cereghetti, R. Glockshuber, et al., *J. Phys. Chem. B.* 2001, **105**: 1631–1639.
- [4] Z. Miao, Q. Wang, Y. Zhang, et al., *Appl. Catal. B Environ.* 2022, **301**: 120802.
- [5] J. Yang, Y. Hou, J. Sun, et al., *Chem. Eng. J.* 2023, **452**: 139522.

CdS/Bi₂MoO₆ Z 型异质结促进光催化 CO₂ 还原

吴茵婷, 陈旬, 戴文新*

福州大学光催化研究所, 能源与环境光催化国家重点实验室, 福州 350116

*Email: daiwenxin@fzu.edu.cn; Phone: 0591-22865893

开发人工光合系统是将太阳能转化为化学燃料的一种很有前途的策略。光催化技术虽在二氧化碳还原等方面展现出其独特的优势, 但由于反应过程中太阳能的利用率和能源的转化率都较低^[1], 以及材料的光生载流子-空穴复合严重^[2], 阻碍了光催化技术实现工业化的进程。因此, 提高光催化 CO₂ 还原反应活性、产物选择性以及加深 CO₂ 和 H₂O 在催化剂表面反应机理的研究对于 CO₂ 转化为高附加值产物有着重要的意义。

基于此, 本文采用原位生长法制备 Z 型异质结 CdS/Bi₂MoO₆ 光催化剂。根据可见光照射下光催化 CO₂ 还原成 CO 的情况, 评价了所制备样品的光催化活性。CdS/Bi₂MoO₆ 异质结构样品表现出更高的光催化 CO₂ 还原率, 构建 Z 型异质结导致光诱导电子-空穴对的有效分离^[3], 还原和氧化催化中心保持在两个不同的区域^[4]。通过电化学测试以及瞬态荧光光谱表征, 我们发现构建 Z 型 CdS/Bi₂MoO₆ 异质结可以促进界面载流子的分离和迁移。同时原位红外光谱 (in situ DRIFTS) 的测试表明, CO₂ 还原位点位于 CdS 上, 并且通过中间产物波数的红移情况, 进一步说明了 Z 型异质结中电荷转移情况, 这为探究 Z 型异质结光催化 CO₂ 还原机理提供了新思路。

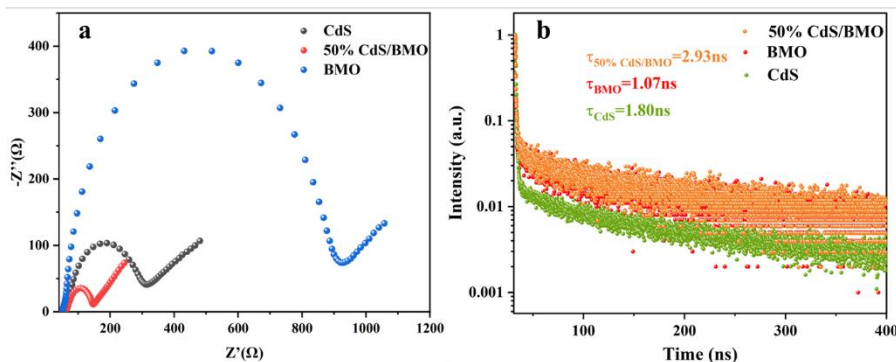


图 1. (a) EIS 阻抗实验谱图; (b) 瞬态荧光谱图

参考文献

- [1] S.A. Neves, A.C. Marques, M. Patricio, Economic Analysis and Policy 68 (2020) 114-125.
- [2] J. Fu, K. Jiang, X. Qiu, J. Yu, M. Liu, Materials Today 32 (2020) 222-243.
- [3] P. Zhou, J. Yu, M. Jaroniec, Adv Mater 26 (2014) 4920-4935.
- [4] Q. Xu, L. Zhang, B. Cheng, J. Fan, J. Yu, Chem 6 (2020) 1543-1559.

LaTiO₂N 提高 Cu₂O 光催化还原 CO₂ 的活性和稳定性

林立超, 苏文悦*

福州大学化学学院能源与环境光催化重点实验室, 福州, 350116

*Email: suweny@fzu.edu.cn; Phone: 13705910532

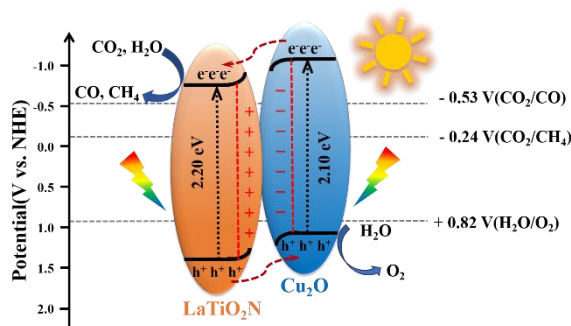


图 1: Cu₂O/LaTiO₂N 复合光催化剂光催化还原 CO₂

CO₂ 的过度排放严重影响自然界碳循环的平衡, 带来了温室效应等环境问题, 光催化 CO₂ 还原利用丰富的太阳能将温室气体 CO₂ 转化为高附加值的化学品, 促进 CO₂ 的资源化循环利用, 是解决碳排放问题、实现双碳目标的理想路径, 高效光催化剂是实现 CO₂ 资源化利用关键。

氧化亚铜 (Cu₂O) 是一种可见光响应的 p 型半导体, 具有高载流子迁移率, 有效的 CO₂ 活化位点, 环境友好和自然界含量丰富等优点, 被广泛用于光催化 CO₂ 还原研究, 但其光催化性能受限于光腐蚀和光生载流子高复合率。本文以 Cu₂O 为研究对象, 以提高光催化还原 CO₂ 的活性和稳定性为目标, 采用半导体 (LaTiO₂N) 复合的方法对其进行改性研究, 运用熔盐-氨还原-化学沉积-抗坏血酸还原法成功制备了 Cu₂O/LaTiO₂N 复合光催化剂, 以气固相光催化 CO₂ 还原为模型反应, 在无牺牲试剂和助催化剂的条件下, 考察制备样品的光催化性能, 发现 Cu₂O 和 Cu₂O/LaTiO₂N 样品可见光催化 CO₂ 还原都生成 CO 和 CH₄, Cu₂O 复合 LaTiO₂N 后, 光催化 CO₂ 还原的活性和稳定性均显著提高, 光照 3 h 的有效光电子利用数达到了 22.6 μmol g⁻¹, 是 Cu₂O 的 3.8 倍。Cu₂O/LaTiO₂N 复合样品光生载流子的 II 型转移机制有效地促进了光生电荷的空间分离, 抑制了 Cu₂O 的光腐蚀。这项工作为构建稳定高效的 Cu₂O 基光催化剂提供了一种有效的策略。

参考文献

- [1] L. Lin, P. Lin, J. Song et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 2023, **630**: 352-362.
- [2] L. Lu, B. Wang, S. Wang et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2017, **27**: 1702447.

双金属阳离子共掺杂改性钛酸锶设计及其人工光合作用的研究

毕传周^a, 朱兴旺^b, 丁建宁^{a,*}

扬州大学, 江苏省扬州市, 225009

*Email: zzw@yzu.edu.cn, dingjn@yzu.edu.cn

钛酸锶 (SrTiO_3) 作为典型的钙钛矿结构的 n 型半导体由于其较宽的禁带宽度 (3.4eV) 具有较强的氧化还原特性, 是一种潜在的光催化还原 CO_2 材料。离子掺杂作为一种常见的光催化剂改性方法, 能够有效的提高催化活性^[1]。本研究通过研磨后助熔剂处理法合成一系列不同摩尔比的 La、Al 共掺杂的 SrTiO_3 催化剂(La,Al-STO)。 Al^{3+} 和 La^{3+} 的共掺杂使禁带宽度变窄, 增加了可见光的吸收范围。同时, Al^{3+} 的掺杂能够引入氧空位, La^{3+} 的掺杂有助于晶格畸变^[2]。这样便提供了更多的活性位点且提高了光生载流子的分离效率。结果揭示了等摩尔比掺杂的 La,Al-STO 具有最高的催化活性和良好的稳定性。与纯 STO 相比, 其将 CO_2 还原成 CO 的速率提升至 $1.5739 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 。本工作对于目前 SrTiO_3 较少应用于光催化还原 CO_2 领域中提供了研究思路。

参考文献

- [1] X. Zhu*, G. Zhou, J. Yi, P. Ding, J. Yang, K. Zhong, Y. Song, Y. Hua, X. Zhu, J. Yuan, Y. She, H. Li, H. Xu, Accelerated Photoreduction of CO_2 to CO over a Stable Heterostructure with a Seamless Interface, ACS Applied Materials & Interfaces, 13 (2021) 39523-39532.
- [2] X. Zhu*, H. Ji, J. Yi, J. Yang, X. She, P. Ding, L. Li, J. Deng, J. Qian, H. Xu, H. Li, A Specifically Exposed Cobalt Oxide/Carbon Nitride 2D Heterostructure for Carbon Dioxide Photoreduction, Industrial & Engineering Chemistry Research, 57 (2018) 17394-17400.

具有近红外吸收的二维/三维 ZnIn₂S₄/氮掺杂石墨烯光催化剂的制备 及其高效 CO₂ 捕获和光催化还原性能

夏阳, 余家国*

材料复合新技术国家重点实验室, 武汉理工大学, 湖北武汉, 430070

*Email: xiay201906@163.com

具有宽光谱太阳能利用的分等级异质结光催化剂, 正成为一种新兴的先进光催化材料, 被应用于太阳能驱动二氧化碳转化为高附加值的化学原料。本工作通过水热法使二维硫化铟锌纳米墙垂直生长于三维氮掺杂石墨烯泡沫上, 形成分等级异质结光催化剂。该催化剂展现出优异的光热转换效率、选择性捕获 CO₂ 和光催化还原 CO₂ 的能力。在 273 K 和 1 个大气压条件下, 负载 1 wt% 氮掺杂石墨烯泡沫的复合催化剂表现出最优异的性能, 其中对 CO₂ 和 N₂ 的吸附选择性为 30.1, 并且对 CO₂ 的等量吸附热为 48.2 kJ mol⁻¹。在无助催化剂和牺牲剂的条件下, 负载 1 wt% 氮掺杂石墨烯泡沫的复合催化剂, 其光催化转化 CO₂ 为 CH₄、CO 和 CH₃OH 的效率分别是纯的硫化铟锌的 9.1、3.5 和 5.9 倍。该增强效应得益于三维石墨烯泡沫高度开放的网状结构, 良好的 CO₂ 吸附能力和两种组份之间的强相互作用。此外, 利用原位照射 X 射线光电子能谱仪和开尔文探针技术分析了电荷转移的方向。本工作为设计高效太阳能转化分等级异质结光催化剂开辟了新的思路。

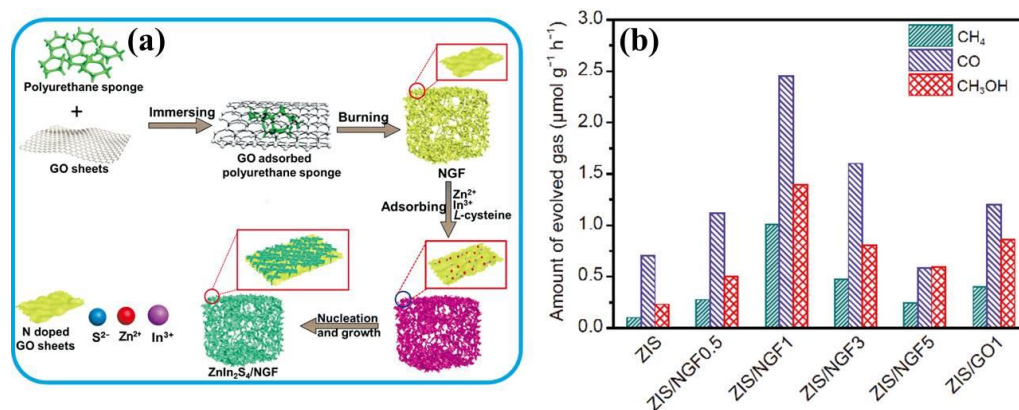


图 1 (a) 2D/3D ZnIn₂S₄/NGF 分等级结构复合物形成示意图; (b) ZnIn₂S₄ 与 ZnIn₂S₄/NGF 复合物在模拟太阳光照射下光催化 CO₂ 还原性能对比图。

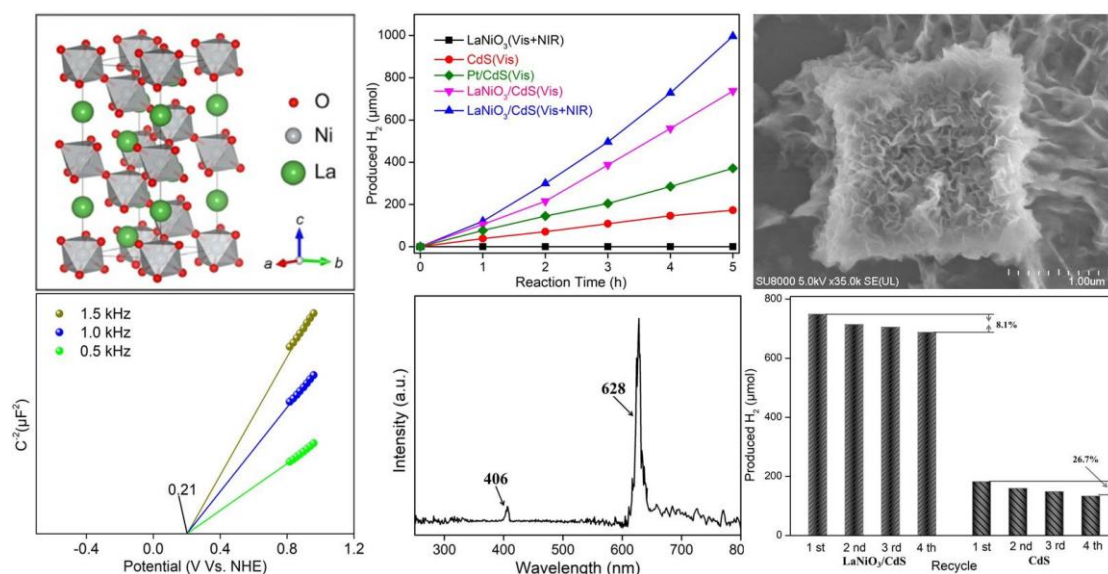
参考文献

- [1] Y. Xia, B. Cheng, J. Fan, et al., *Sci. China Mater.* 2020, **63**, 552-565.
- [2] Y. Xia, B. Cheng, J. Fan, et al., *Small* 2019, **15**, 1902459.
- [3] Y. Xia, L. Zhang, B. Hu, et al., *Chem. Eng. J.* 2021, **421**, 127732.
- [4] Q. Xu, L. Zhang, B. Cheng, et al., *Chem* 2020, **6**, 1543-1559.

LaNiO₃ 基异质结催化剂的光催化性能研究

王兆宇*, 许俊丽, 张明文

钙钛矿型三元金属氧化物镍酸镧 (LaNiO₃) 由于具有简单的结构, 良好的稳定性, 被认为是一种极具应用前景的半导体催化剂^[1, 2]。LaNiO₃ 适宜的能带结构使得其能够与金属硫化物 (CdS, ZnIn₂S₄ 等) 构筑异质结构以提高其光催化反应效率^[3, 4]。结合电化学和循环活性测试证明复合催化剂中直接 Z 型异质结的成功构筑, 这将有利于金属硫化物光催化反应活性和稳定性的提高。LaNiO₃ 的引入拓展复合催化剂的光吸收范围至红外光区, 荧光实验也证实 LaNiO₃ 在红外光找射线显示出很强的多光子吸收效应, 这一现象对开发新型红外光响应催化剂具有重要意义。同时在光催化 CO₂ 还原反应中, 直线型 CO₂ 分子的活化是其催化效率的决定因素, 将 LaNiO₃ 引入到该体系中, LaNiO₃ 中碱性金属 La 将通过调节其对 CO₂ 的吸附能形成双配位基碳酸盐从而促进 CO₂ 的吸附和活化^[5], 这将有效提高光催化还原 CO₂ 的效率。



参考文献

- [1] Z. Y. Wang, B. Su, J. L. Xu, Y. D. Hou, Z. X. Ding. *Int J Hydrogen Energy*. 2020, 45: 4113-4121.
- [2] L. Ye, Z. H. Wen. *Int J Hydrogen Energy* 2019, 44: 3751-3759.
- [3] J. L. Xu, C.F. Sun, Z. Y. Wang, Y. D. Hou, Z. X. Ding, S. B. Wang. *Chem Eur J*. 2018, 24: 18512-18517.
- [4] X. S. Zhou, Y. L. Chen, C. F. Li, L. Q. Zhang, Z. T. Zhang, X. M. Ning, L. Zhan, J. Luo. *Separ Purif Technol* 2019, 211: 179-188.
- [5] X. Y. Li, Z. J. Zhao, L. Zeng, J. B. Zhao, H. Tian, S. Chen, K. Li, S. E. Sang, J. L. Gong, *Chem. Sci*. 2018, 9: 3426–3437

钙钛矿原位拓扑转换构筑 TiO_{2-x} 受阻路易斯酸碱对增强光催化 CO_2

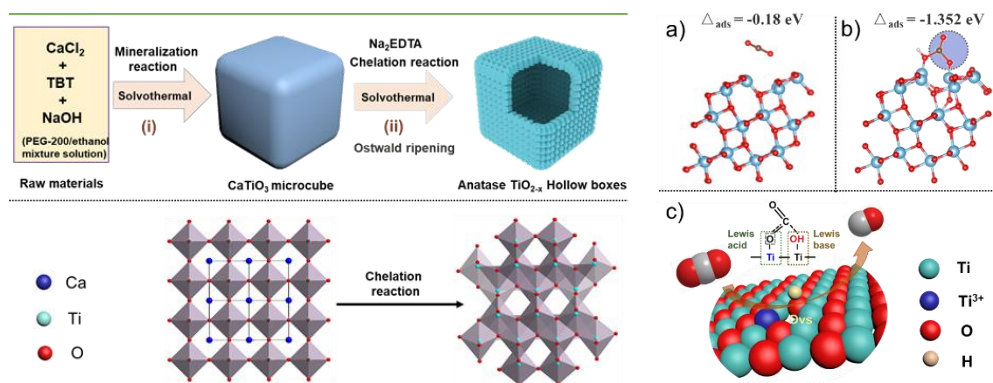
还原

贾长超*, 刘健

青岛科技大学材料科学与工程学院, 青岛, 266042

*Email: jiachangchao@qust.edu.cn; Phone: 15806561979

探索高效光催化剂促进 CO_2 还原生成高附加值化学品具有重要研究价值。然而, 光催化剂表面较弱的 CO_2 吸附能力, 限制了 CO_2 的高效还原。于此, 通过钙钛矿微米立方块进行原位拓扑转换方法首次在锐钛矿 TiO_{2-x} 空心盒子表面成功构筑受阻路易斯酸碱对 (FLPs)。使用溶剂热将 CaTiO_3 表面的 Ca^{2+} 被 Na_2EDTA 螯合试剂消除, 所获得 TiO_{2-x} 空心盒子表面被氧空位和晶格羟基包围。利用氧空位 (路易斯酸位) 和邻近的表面羟基 (路易斯碱位) 构筑的 FLPs, 具有杰出 CO_2 气体捕获、活化以及还原生成 CO 的能力。在未添加牺牲剂与助催化剂的条件下, 含有 FLPs 的 TiO_{2-x} 空心盒子显示出优异的 CO 生成速率 ($65.1 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$), 其产率分别是消除 FLPs 的 TiO_2 催化剂和商业化 TiO_2 P25 的 19.1 和 36.6 倍。本工作提出了一种在单一固体催化剂表面构筑 FLPs 的新奇策略, 通过原位拓扑转换方式构筑的空心结构与产生的丰富活性位协同促进光催化 CO_2 还原反应, 为未来设计高性能光催化剂用于清洁能源生产展示了潜在的研究价值。



参考文献

- [1] T. Yan, N. Li, L. Wang, *et al.*, *Nat. Commun.* 2020, **11**, 6095.
- [2] X. Wang, L. Lu, B. Wang, Z. Xu, Z. Xin, S. Yan, Z. Geng, Z. Zou, *Adv. Funct. Mater.* 2018, **28**, 1804191.
- [3] C. Jia, X. Zhang, K. Matras-Postolek, B. Huang, P. Yang, *Carbon* 2018, **139**, 415.
- [4] Y. Dong, K. Ghuman, R. Popescu, *et al.*, *Adv. Sci.* 2018, **5**, 1700732.
- [5] S. Zhang, Z. Xia, Y. Z. F. Cao, Y. Liu, Y. Ma, Y. Qu, *J. Am. Chem. Soc.* 2019, **141**, 11353–11357.

Au NPs 局域场效应增强杂化光催化材料体系催化活性研究

李鑫, 霍鹏伟*

江苏大学, 镇江, 212013

*Email: huopw@ujs.edu.cn; Phone: 13511690255

选取 Zn 薄膜作为光催化剂的衬底, 以 ZnO 和 g-C₃N₄ 为主要光催化材料, Au NPs 为 LSPR 激发源, 构建强烈局域场效应增强的 Z 型 ZnO/g-C₃N₄ 光催化剂 (制备过程如图 1 所示), 用于 UV-vis 光催化 CO₂ 还原。ZnO 和 g-C₃N₄ 只能利用能紫外线 ($\lambda < 380 \text{ nm}$) 和可见光的一部分 ($\lambda < 460 \text{ nm}$) 的一小部分, Au NPs 的负载可以进一步提高复合材料对可见光的吸收能力 (约 $480 \text{ nm} < \lambda < 560 \text{ nm}$), 进一步的提高光催化活性。此外, 宏观薄膜光催化材料的构筑有利于光催化剂的回收和再利用。同时, LSPR 效应和 Z-scheme 异质结共同提高了杂化材料的光电转换效率, 对光催化还原 CO₂ 具有重要意义。

Au NPs 的局域场特性在 Z 型电子传输机制的基础上进一步提高了杂化材料体系内光生载流子的分离效率。光还原 CO₂ 实验表明, 3-ZAC 比纯 ZnO MNs 膜具有优异的光催化性能与稳定性。在 UV-vis 光照射下反应 8 h 后总 CO 产量可达 $689.7 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, 是纯 ZnO MNs 膜的 4.5 倍左右。

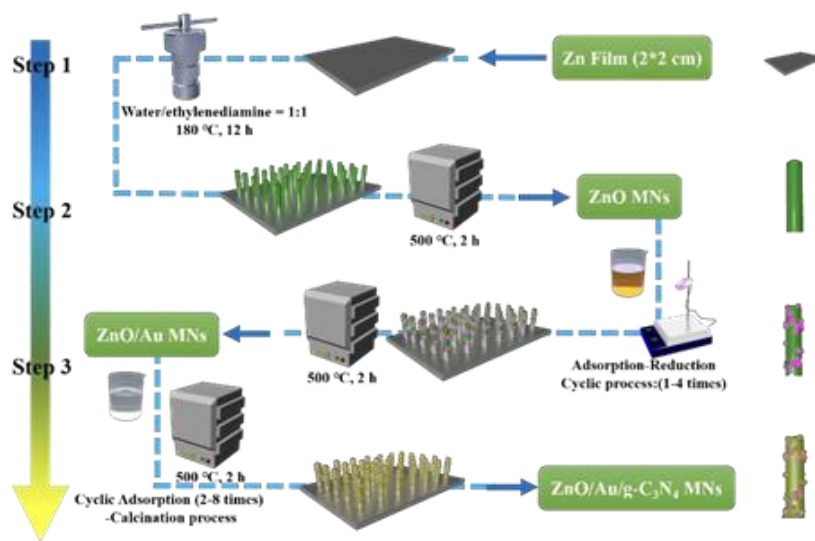


图 1 光催化剂样品制备过程

参考文献

- [1] Collado L, Reynal A, Fresno F, et al. , Nature Communication, 2018, 9(1): 4986
- [2] Farnood A, Ranjbar M, Salamati H, International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(1): 1158-1169
- [3] Zhang F, Li Y, Qi M, et al. , Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 268: 118380

原位合成 $\text{SnFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 异质结增强界面光生电荷迁移

贾悦发¹, 王其召^{1,2,*}

¹ 长安大学水利与环境学院, 西安, 710054

² 西北师范大学化学化工学院, 兰州, 710030

*Emails: yuefajia@chd.edu.cn (贾悦发); wangqizhao@163.com (王其召)

近年来, 随着大气中 CO_2 浓度急剧升高, 全球温室效应已成为不可忽视的环境问题。光催化还原 CO_2 是解决由 CO_2 排放所引起环境问题的一种理想途径。在光催化还原 CO_2 过程中, 光生电子-空穴对的分离与传输是影响材料光催化性能的关键因素。构筑异质结是提高光生电荷分离效率的有效手段之一。目前, 众多异质结光催化剂通常由多步反应合成, 因此无法形成足够多有效接触界面。然而, 光生电荷传输行为与界面的有效接触面积密切相关。

研究表明, 通过共享一种相应的元素原位合成紧密接触的异质结界面, 即近似外延生长的异质结合成方法, 可有效提升光生电荷的分离效率^[1]。基于紧密接触的异质结界面特性和原位合成技术的优势, 我们通过热处理将 SnFe_2O_4 八面体表面的部分 Fe 离子转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 从而原位合成了紧密接触的 $\text{SnFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 异质结光催化材料^[2]。结果表明: SnFe_2O_4 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之间所形成的足够多的接触界面, 可以显著增强 SnFe_2O_4 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之间的 Z 机制电荷转移, 从而大幅度提高了 CO_2 光催化活性 (图 1)。上述研究为制备其他紧密接触的尖晶石铁氧体基异质结并应用于 CO_2 光催化还原提供了有效策略。

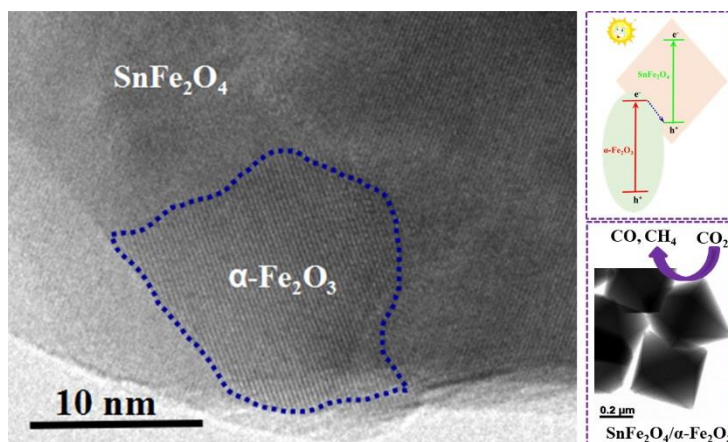


图 1 紧密接触的 $\text{SnFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 异质结光催化还原 CO_2 ^[2]。

参考文献

- [1] X. D. Wang, Y. H. Huang, J. F. Liao et al., J. Am. Chem. Soc., 2019, 141: 13434-13441.
- [2] Y. Jia, W. Zhang, J. Y. Do et al., Chem. Eng. J., 2020, 402: 126193.

稳定、高效的双壳层氧化亚铜空心结构光还原 CO₂ 催化剂的构建

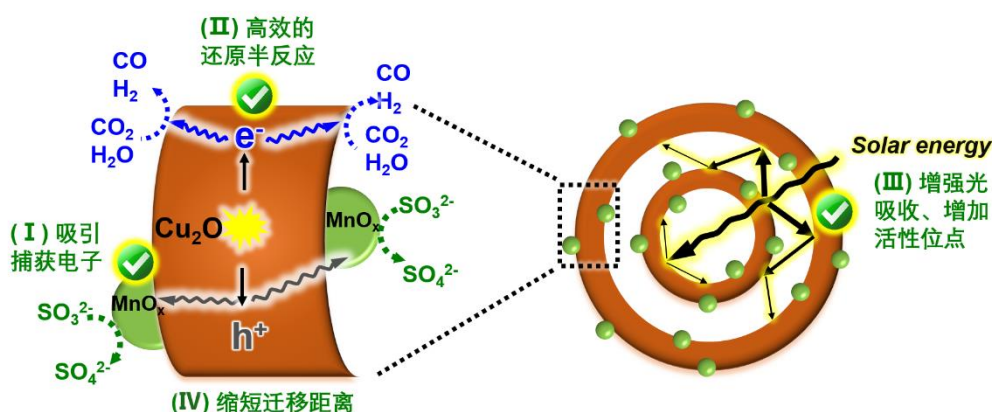
霍海玲, 李焱*

南京理工大学, 江苏南京, 210094

*Email: liang2100@njust.edu.cn; Phone: 13042218616

人工模拟光合作用实现太阳光下 CO₂ 还原转化为含碳产物, 可真正实现碳元素的循环使用, 是一种统筹解决能源短缺和环境污染问题的有效方法^[1]。氧化亚铜 (Cu₂O) 因其合适的能带带隙及高的导带位置, 而被广泛应用于光催化 CO₂ 还原反应中^[2]。但是其有两个突出的缺点: 一是在光催化过程中自身易被氧化而发生光腐蚀, 导致稳定性差; 二是导电性比较差, 严重影响光催化活性。本研究构筑了氧化助剂 MnO_x 负载的双壳层 Cu₂O 介孔空心薄层结构光催化剂, 通过以下几个策略, 改善了该催化剂的稳定性和活性。(1) 氧化助剂 MnO_x 定向引导光生空穴, 使其快速迁移至催化剂表面发生相应的氧化半反应, 大大减弱其对 Cu₂O 的自氧化作用, 提高其稳定性, 同时可整体促进光催化过程中 CO₂ 还原半反应的正向进行。(2) 光生空穴的定向迁移, 显著增强了其与光生电子的分离效率, 保障了得电子的还原半反应的顺利进行。(3) 双壳层介孔空心结构, 为该催化剂提供了大量的反应活性位点, 同时加强了入射光的散射和折射效应, 提高了其吸光能力。(4) 薄层结构, 缩短了载流子的迁移距离, 同时缩短了反应物和产物的扩散距离, 使得光催化反应的整体效率得到提升。

关键词: 氧化亚铜, 氧化助剂, 双壳层空心结构, 光还原 CO₂



参考文献

- [1] A. Li, Q. Cao, G. Zhou et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**: 14549-14555.
[2] X. Chang, T. Wang, P. Zhang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 8840-8845.

Cu₃SnS₄ 中的 S 空位对光催化 CO₂ 还原高选择性和高活性的影响

王君妍¹, 薄婷婷³, 邵博宇¹, 张艺钟¹, 贾丽霞¹, 谭欣¹, 周伟³, 于涛^{2,*}

¹ 环境科学与工程学院, 天津大学, 天津, 300350

² 化工学院, 天津大学, 天津, 300350

³ 理学院, 天津大学, 天津, 300350

*Email: yutao@tju.edu.cn; Phone: 13752331520

金属硫化物半导体具有较宽的光响应范围和适宜的能带结构, 有利于光催化 CO₂ 还原进行。本文通过水热沉淀法制备了 Cu₃SnS₄ 光催化剂, S 空位成功构造导致 Cu(II)和 Sn(IV)部分还原为低价态的 Cu(I)和 Sn(II), 且 Cu(I/II) 和 Sn(II/IV) 比率可调; 调控 Sn(II)含量可有效调控 Cu₃SnS₄ 的导带位置, 提高导带上的电子的还原驱动力的同时有效降低电子-空穴复合率。DFT 计算表明, Cu(I)和 Sn(IV)分别作为 CO₂ 和 H₂O 的吸附和反应的活性位点, 实现了 22.65 μmol/g/h 和 ~ 83.10 % 的 CH₄ 产率和选择性。密度泛函理论计算结合原位红外表征手段揭示和证明了光催化 CO₂ 还原反应路径。本研究为如何调控金属硫化物的金属活性位点而提高光催化 CO₂ 还原为 CH₄ 的选择性和产率提供了全新的思路和见解。

原位电化学-离子交换合成 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}/\text{BiOBr}$ 薄膜及其强光催化还原

CO_2 活性

张小超*, 薛婷婷, 赵静, 张长明, 李瑞, 刘建新, 王韵芳, 王雅文, 樊彩梅
太原理工大学化学化工学院, 太原, 030024

*Email: zhangxiaochao@tyut.edu.cn; Phone: 15503477962

化石燃料的过度消耗和大量二氧化碳的排放导致了紧迫的能源和环境危机。自 1978 年首次提出通过 GaP 系统将二氧化碳转化为甲酸、甲醇和甲醛以来, 光催化还原二氧化碳技术逐渐受到研究者的青睐。实现高效光催化还原 CO_2 的核心是构建高效的光催化体系。 BiOBr 是带隙较窄的层状结构化合物有较好的光响应能力, 但是较高的导带位置导致它还原 CO_2 的性能较弱。 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 也具有层状结构且导带位置更负, 通过形成两者的异质结复合物可以提高 BiOBr 光催化还原 CO_2 的性能。除此以外, 粉体催化剂存在固液分离难, 不易回收再利用等缺点, 因此有必要对粉体催化剂进行固定化。基于此我们提出了一种简单的电化学原位合成技术, 以 Bi 板为阳极, Ti 板为阴极采用电化学离子交换法制备了 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}/\text{BiOBr}$ 复合薄膜并应用于光催化还原 CO_2 领域。该复合薄膜在氙灯的照射下表现出优异的光催化还原二氧化碳的还原活性和稳定性, 三次循环后 CO 的产率为 $168.40 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$, 是 BiOBr 薄膜的 1.5 倍。

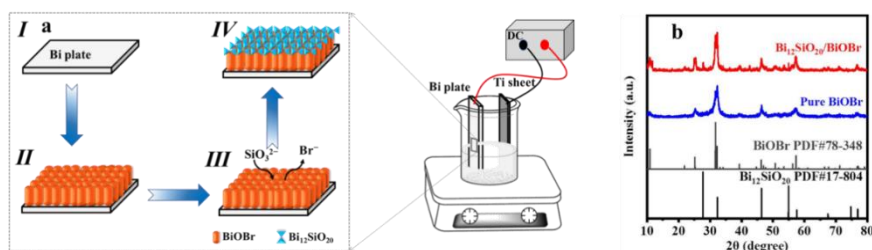


图 1. $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}/\text{BiOBr}$ 复合薄膜制备流程图(a)及 XRD 图(b)

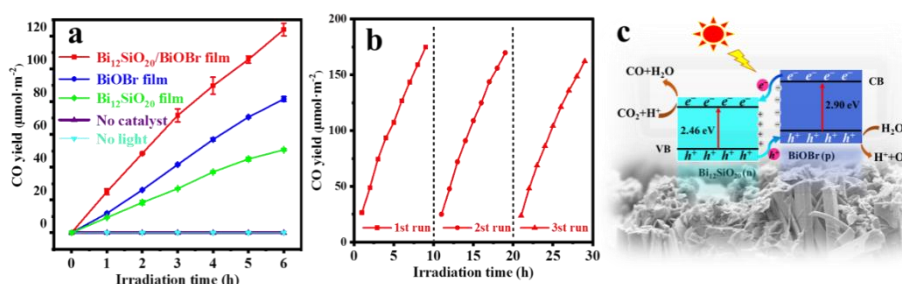


图 2 CO 产率图(a), $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}/\text{BiOBr}$ 复合薄膜循环性能测试图(b), $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}/\text{BiOBr}$ 复合薄膜光催化还原 CO_2 机理图

参考文献

- [1] X. K. Wang, G. X. Zhao, X. Huang et al., *J. Mater. Chem. A*, 2017, **41**(5): 21625-21649.
- [2] X. C. Zhang, X. X. Liu, C. M. Fan et al., *Appl. Catal. B-Environ.* 2013, **132**: 332-341.
- [3] Y. Wu, J. Lu, M. Li et al., *J. Alloy. Compd.* 2019, **810**: 151839.

微波制备 SCC@C₃N₄ 复合材料用于太阳能驱动光催化 CO₂ 还原及其性能研究

其性能研究

黄倩, 肖舒宁*

上海理工大学, 上海市杨浦区军工路 516 号, 200093

*Email: xiaosn@usst.edu.cn

快速发展的现代工业带来了大量含有 CO₂ 的工业废气, 造成了全球气候变化等生态环境危机。利用光催化技术, 在太阳能的驱动下直接将工业废气中含有的低浓度 CO₂ 还原为化工原料或碳基燃料为工业废气资源利用和缓解全球气候变化提供了一个有非常有潜力的解决途径。

石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 是一种独特的 2D 层状非金属材料, 其能带结构非常适合光催化 CO₂ 还原, 同时又兼具合成方法简便、热稳定性良好等优点, 因此被普遍视为具有广阔应用前景的光催化材料。我们在研究中, 将叶绿素铜钠和 g-C₃N₄ 前驱体形成超分子结构, 聚合成均匀的氮化碳有机聚合物, 具有较高的 CO₂ 还原效率。在 AM1.5G 模拟太阳光下, 对 CO₂ 还原产物 CO 的产率达到 20.6 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 对 CO 的选择性为 100%, 实现了一种稳定的光催化 CO₂ 还原性能, 显示了叶绿素铜钠作为光催化剂的巨大潜力。

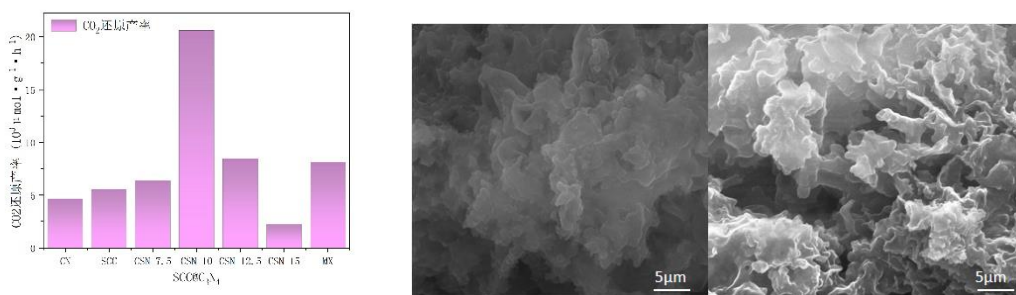


图 1: SEM images of the samples: (a) C₃N₄ (b) SCC@C₃N₄ 图 2: SCC@C₃N₄ 光催化 CO₂ 还原产率

关键词: 微波合成, 环境光催化, CO₂ 光还原

参考文献

- [1] Xiao S, Zhang D, Pan D, et al. Nature Communications, 2019, 10(1): 1-10
- [2] Chen X, Wang J, Chai Y, Advanced Materials, 2021,33(7)

缺陷调控 Nb 掺杂 TiO₂ 纳米管实现高选择性光催化还原 CO₂ 生成

CH₃CHO

钱薪竹^{1,2}, 杨炜沂³, 高爽³, 肖军¹, Swastik Basu⁴, Anthony Yoshimura⁵,
Yunfeng Shi⁴, Vincent Meunier^{4,5}, 李琦^{3*}

¹中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家研究中心, 沈阳, 110016

²中国科学技术大学材料科学与工程学院, 沈阳, 110016

³西南交通大学材料科学与工程学院, 成都, 610031

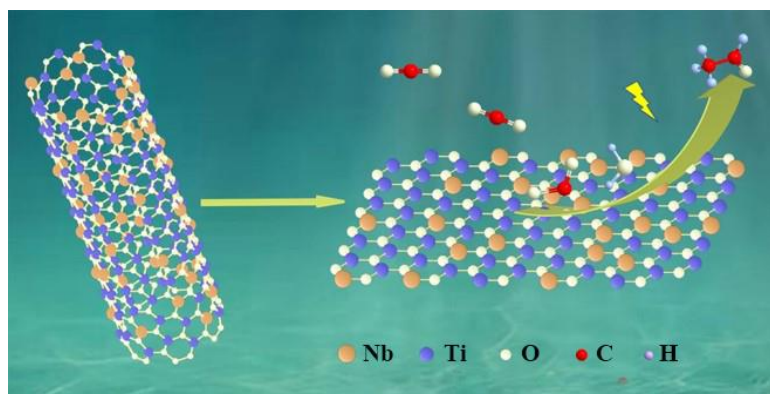
⁴仁斯利尔理工大学材料科学与工程系, 美国, NY 12180

⁵仁斯利尔理工大学物理、应用物理及天文学系, 美国, NY 12180

*Email: qiliuic@outlook.com; Phone: +86-28-87600723

CO₂ 分子在光催化剂表面的吸附和活化是使 CO₂ 高效转化为有价值的化学物质的关键步骤。本研究通过对 Ti-Nb 合金进行阳极氧化制备了高价 Nb 元素 n 型掺杂 TiO₂ 纳米管光催化材料, 其掺杂过程中形成的酸中心和电子有效地增强了 CO₂ 分子在催化剂表面的吸附和活化。该催化剂在模拟太阳光照射下表现出了优异的光催化还原 CO₂ 的性能, 其主要产物为乙醛便于运输和存储, 并且还可以作为中间体用于生产各种关键化学品。此外, 该催化剂循环稳定性良好, 光还原 CO₂ 生成乙醛的产率高达 500 μmol·g⁻¹·h⁻¹ 且选择性达到 99% 以上。研究表明, Nb 掺杂 TiO₂ 纳米管有望成为高活性和高选择性的 CO₂ 光还原催化剂。

关键词: 光催化 CO₂ 还原, 铌掺杂 TiO₂ 纳米管阵列, CO₂ 吸附与活化, 乙醛, 模拟太阳光



参考文献

- [1] Vu, N. N.; Kaliaguine, S.; Do, T. O., *Adv. Funct. Mater.* 2019, **29**, 1901825.
- [2] Wu, J.; Huang, Y.; Ye, W.; Li, Y., *Adv. Sci.* 2017, **4**, 1700194-1700222.
- [3] Indrakanti, V. P.; Kubicki, J. D.; Schobert, H. H., *Energy Environ. Sci.* 2009, **2**, 745-758.

在高分散缺陷 $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 复合催化剂的制备及其光催化 CO_2 还原性质

张豆, 王晓静*, 李发堂*

河北科技大学, 石家庄, 050000

*Emails: propyl@163.com; lifatang@126.com; Phone: 0311-81669971

高活性、高选择性的光催化剂的设计与制备, 是光催化 CO_2 转化和利用的关键。 TiO_2 是具有前景的光催化剂之一。然而, 其过高的氧化电位和有限的表面活性位点抑制了其在光催化 CO_2 还原反应中的活性和选择性。本研究中, 采用原位化学反应刻蚀法, 获得了具有大的比表面积、富含缺陷表面的高分散型异相光催化剂。通过在缺陷 TiO_2 中引入高度分散的 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, 调节 TiO_2 了氧化电位和自由基的生成, 抑制光催化 CO_2 还原生成甲烷的逆反应。结果表明, 最优光催化剂对 CH_4 的选择性为 93.9%, 光催化产率为 $6.8 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 是 P25 的 7.9 倍。

关键词: TiO_2 ; $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; 光催化 CO_2 还原; CH_4

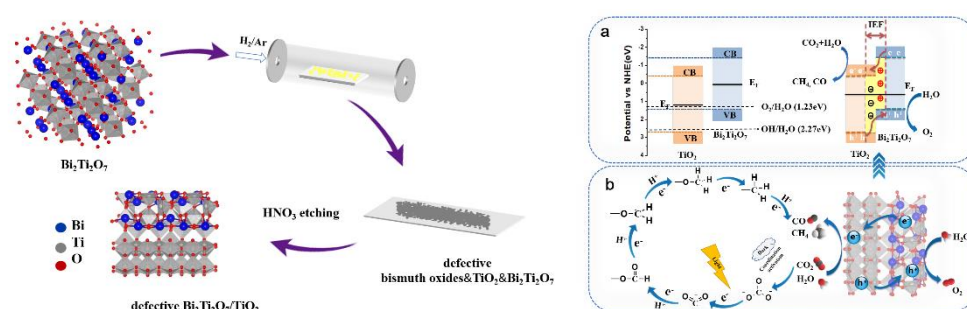


图 1 缺陷 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$ 结构的合成过程示意图 图 2 (a) 电荷转移过程、(b) 反应机理

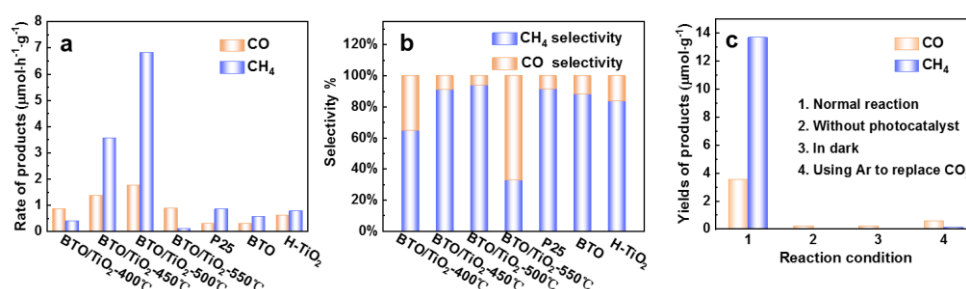


图 3 (a) 光催化 CH_4 和 CO 产率的比较、(b) 光催化还原 CO_2 的选择性、(c) 空白实验

参考文献

- [1] J. Y. Zhu, Y. P. Li, X. J. Wang et al., ACS Sustainable Chem. Eng. 2019, 7, 14953-14961
- [2] W. Zhang, H. He, Y. Tian et al., Nano Energy 2019 66: 104113-104113

通过中心金属 dz^2 轨道调控提升金属酞菁光催化 CO_2 还原性能

石睿, 陈勇*

中国科学院理化技术研究所, 北京, 100190

*Email: chenryong@mail.ipc.ac.cn; Phone: 010-82543520

近年来, 金属酞菁在光催化 CO_2 还原方面引起了广泛关注。然而, 受限于对反应动力学的理解, 进一步设计和开发用于光催化 CO_2 还原的新型金属酞菁仍然是一个挑战。为此, 我们首先系统地研究了不同单体金属酞菁 (MPc, $M=Fe, Co, Ni$) 对光催化 CO_2 还原的性能影响, 由此阐明了中心金属 dz^2 轨道在反应动力学中起着至关重要的作用。基于此, 我们通过酞菁环的聚合策略, 用以优化并调控金属酞菁的 dz^2 轨道。与单体酞菁相比, 聚合镍酞菁 (NiPPc) 的 CO_2 光催化还原活性和选择性分别提高了 6 倍和 4 倍; 聚合钴酞菁 (CoPPc) 的 CO_2 光催化还原活性和选择性分别提高了 2 倍和 1.8 倍。密度泛函理论分析表明, 酞菁环的聚合可以调节中心金属的电子云密度, 进一步提高 dz^2 轨道的能级, 因此具有优异的 CO_2 分子活化和催化还原性能。

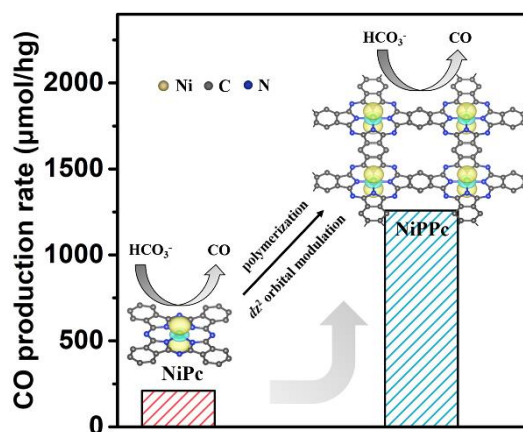


图. dz^2 轨道调控提升 NiPc 光催化 CO_2 还原性能

参考文献

- [1] S. Roy and E. Reisner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 12180-12184.
- [2] J. Bian, J. Feng, Z. Zhang, Z. Li, Y. Zhang, Y. Liu, S. Ali, Y. Qu, L. Bai, J. Xie, D. Tang, X. Li, F. Bai, J. Tang and L. Jing, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 10873-10878.
- [3] J. Zheng, X. Li, Y. Qin, S. Zhang, M. Sun, X. Duan, H. Sun, P. Li and S. Wang, *J. Catal.*, 2019, **371**, 214-223.
- [4] G. Mele, C. Annese, A. Riccardis, C. Fusco, L. Palmisano, G. Vasapollo and L. D'Accolti, *Appl. Catal. A-Gen.*, 2014, **481**, 169-172.
- [5] J. Grodkowski, T. Dhanasekaran and P. Neta, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 11332-11339.

Improving photocatalytic performance of defective titania for carbon dioxide photoreduction by Cu cocatalyst with SCN⁻ ion modification

Lina Zhang, Tongling Liu, Taifeng Liu, Sajjad Hussain, Qiuye Li*, Jianjun Yang*

Engineering Research Center for Nanomaterials, Henan University, Kaifeng 475004, China.

Emails: qiuyeli@henu.edu.cn, yangjianjun@henu.edu.cn, Phones: 13673789420, 13938616922

Titanium dioxide (TiO₂) with defects is a promising semiconductor photocatalyst for photoreduction CO₂, due to its unique electronic properties. However, defective TiO₂ is difficult to achieve a high yield of CO₂ photoreduction, especially the high-value-added C₂₊ hydrocarbons, due to the slow transfer of multielectron/proton and sluggish C-C coupling kinetics. Here, we combine the photoinduced deposition of copper (Cu) nanoparticle and thiocyanate anion (SCN⁻, KSCN) surface modification *via* impregnation route to prepare a series of high performance photocatalysts (SCN-Cu/TiO₂-SBO). It was found that the production rate and selectivity of C₂H₄ of CO₂ over sample SCN-Cu/TiO₂-SBO-3 as a representative are 4.7 μmol·g⁻¹·h⁻¹ and 40%, while the CO and CH₄ yields rise by 2 times and 5 times as compared with bare TiO₂-SBO. The Cu cocatalyst can serve as the active site for C-C coupling (*via* intermediate *CO-COH) and the SCN-induced surface dipole effect can enhance the carrier's dynamic behavior, while the SCN⁻ ions with nucleophilicity are conducive to CO₂ adsorption as well as CO hydrogenation and the multi-proton coupling process of C₂₊ products. Furthermore, first principle calculations illustrate that the Cu species can effectively reduce the reaction energy of the key intermediate *CO-COH of ethylene, and SCN⁻ ions benefit to the adsorption of CO₂ molecules, and thereby being favor for the generation of ethylene.

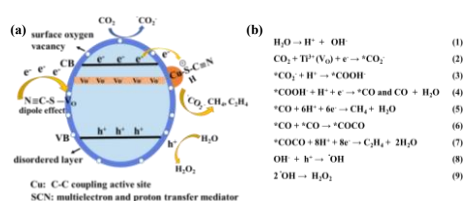


Fig 1. (a) Proposed reaction mechanism and (b) pathway for CO₂ photoreduction over SCN-Cu/TiO₂-SBO.

Keywords: Defective TiO₂, Cu cocatalyst, SCN⁻ ion surface modification, Oxygen vacancies, CO₂ photoreduction, C₂₊ products

参考文献

- [1] W. Wang, C. Deng, S. Xie et al., J. Am. Chem. Soc. 143 (2021) 2984-2993.
- [2] K. Yao, J. Li, H. Wang et al., J. Am. Chem. Soc. 144 (2022) 14005-14011.
- [3] N. Li, B. Wang, Y. Si, et al., ACS Catal. 9 (2019) 5590-5602.
- [4] F. Y. Fu, I. Shown, C. S. Li, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 11 (2019) 25186-25194.

可见光下钛酸锶对醇的选择性氧化

胡烨子, 赵桂霞*

华北电力大学, 北京, 102206

*Email: guixiazhao@163.com; Phone: 18811525209

醇选择性氧化生成相应的醛、酮、酸是合成许多有机化合物的重要步骤, 也是研究最广泛的反应之一, 因为羰基基团和羧基基团广泛存在于药物、维生素、香料、聚合物和精细化学品的分子中。传统醇氧化方法常依赖重金属氧化剂进行, 存在许多缺点。相较于传统热催化氧化法, 光催化氧化是在无毒、无害的条件下实现的高效清洁的化学反应过程, 能最大程度地减轻工业生产对环境的影响。但是目前光催化醇氧化研究仍然存在选择性不高和转化率较低等问题。钛酸锶 (STO) 由于带隙较宽只能在紫外光下被激发, 且产生的光生载流子由于复合率高无法高效利用电子和空穴进行反应, 导致其催化性能较差。而通过引入掺杂能级、进行缺陷工程和表面修饰是实现宽带隙半导体材料吸收响应可见光、提高光生载流子分离的有效方法。本课题以提高醇氧化的转化率和选择性为宗旨, 从催化剂设计和反应调控的角度出发, 合成了一系列高效纳米金属氧化物催化剂, 并探究了反应最佳溶剂体系, 以期将简单醇类物质高选择性地转化为具有高附加值的化学品, 并同时探究了醇氧化的反应机理。

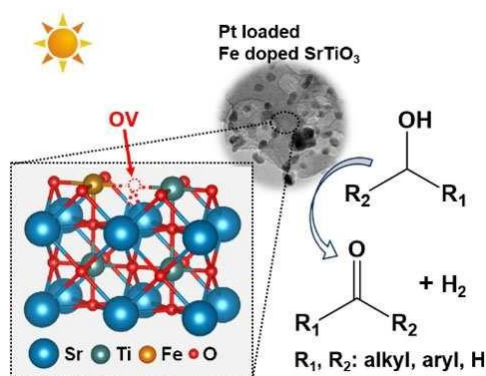


图 1 铂负载铁掺杂钛酸锶结构及对醇类的选择性氧化示意图

参考文献

- [1] X. Wang, X. Zhang, P. Li, et al., *Journal of the American Chemical Society*, 2019, **141**(20): 8306-8314.
- [2] G. X. Zhao, G. W. Busser, C. Froese, et al., *The journal of physical chemistry letters*, 2019, **10**(9): 2075-2080.
- [3] Y. Z. Hu, G. X. Zhao, Q. S. Pan, et al., *ChemCatChem*, 2019, **11**: 5139-5144.
- [4] Y. Z. Hu, Z. W. Shen, B. F. Li, et al., *ACS Applied Nano Materials*, 2021, **4**: 9254-9264.
- [5] B. F. Li, J. H. Hong, Y. J. Ai, et al., *Journal of Catalysis*, 2021, **399**: 142-149.

解聚 β -O-4 型结构的高效光催化剂及其催化界面研究

木质素作为地球上储量最大的可持续碳资源，其主要由酚类及其衍生物分子以 C-C 键和 C-O 键交叉链接而形成。由于 β -O-4 型结构所占比例超过 40%，解聚木质素中 β -O-4 型连接结构对于木质素的综合利用具有迫切的现实意义。基于上述背景，本课题组以三聚氰胺超分子作为研究对象，通过改变有机小分子的种类来调控材料纳米形貌和电子结构，从而制备具有高比表面积的 g-C₃N₄ 光催化材料。实验结果表明，所制备的 g-C₃N₄ 复合材料具有良好的光生电荷分离效率，能在太阳光照射下选择性的断裂 β -O-4 型结构中的 C _{α} -C _{β} 键。此外，结合原位红外光谱对催化剂的表/界面进行研究，并提出光催化解聚 β -O-4 型结构的反应机制。

Lignin extracted from natural wood is one of abundant and renewable carbon resources on earth, which mainly constructed by the interlinkages of phenols and their derivatives based on the C-O bonds and C-C bonds. Consideration that the high content of β -O-4 linkages accounts for 43-65% of all lignin linkages, the depolymerization of β -O-4 linkages is very urgent and realistic for the comprehensive utilization of lignin. Using melamine-based supermolecules as the precursor, g-C₃N₄ with high specific surface area was prepared. In this process, the morphology and electronic structure of materials was regulated by organic small molecules species. And the as-prepared g-C₃N₄ possesses excellent photogenerated charge separation efficiency, and is capable of cleaving the C _{α} -C _{β} bond in lignin models with β -O-4. Furthermore, the mechanism of photocatalytic cleavage of lignin β -O-4 models was presented by the investigation of surface/interface of the catalyst based on in-situ FTIR spectra.

MnFe₂O₄-基光芬顿催化剂的构建及其对 TC 的降解行为和机理

秦蕾*, 符玉葵, 王志红, 赖萃*

湖南大学环境科学与工程学院, 长沙, 410082

*Email: leiqin@hnu.edu.cn; Phone: 15084801442

水环境中抗生素污染威胁到生态环境安全和人类健康, 光芬顿技术是一种绿色高效、实用性强的污水处理技术, 对抗生素降解具有独特优势^[1]。铁锰氧体 (MnFe₂O₄) 作为一类双金属氧化物, 它所含有的 Fe³⁺/Fe²⁺以及 Mn³⁺/Mn²⁺金属对可有效促进 H₂O₂ 的分解, MnFe₂O₄ 还具有强磁性、更宽的 pH 工作范围、良好的化学稳定性和生物相容性、窄的禁带宽度等诸多优秀性质, 吸引了环境、能源、催化等诸多领域科学家的目光^[2]。但在表面物理性质方面, MnFe₂O₄ 比表面积较小, 且易于团聚, 导致其暴露的表面活性位点有限; 在光学物理性质方面, MnFe₂O₄ 的可见光响应很弱, 在可见光波段内光生电子-空穴对的分离效率不高, 因此限制了 MnFe₂O₄ 的进一步应用^[3]。

为了解决上述两个问题, 本研究分别采用水热法制备 ZIF-8 嵌入 MnFe₂O₄ 晶体的光芬顿催化剂来提升其表面物理性质^[4]以及光还原法将纳米金 (AuNPs) 负载于 MnFe₂O₄ 提升其光学物理性质^[5]; 同时采用四环素 (TC) 作为目标污染物, 探讨这两种 MnFe₂O₄ 基催化剂对 TC 的光芬顿催化降解性能, 同时也对两种反应体系的主要机理、ZIF-8 和 AuNPs 在各自体系中的作用以及 MnFe₂O₄ 在两种反应体系中所起的作用进行了深入系统地探讨研究。结果表明, ZIF-8 与 MnFe₂O₄ 间形成的 Zn-O-Fe 结构提高了 MnFe₂O₄ 的比表面积, 降低了其团聚性, 进而增加其暴露的表面活性位点, 最终提高其光芬顿降解 TC 的效果; 该结构的形成使得在本研究体系中可能存在两种降解机制, 在机制 I 中, Zn-O-Fe 结构只作为传递电子的媒介, 而在机制 II 中, Zn-O-Fe 结构可以与产生光电子, 同时还作为电子穿梭媒介。此外, Au 的存在增加了材料对可见光的吸收能力, 提升了 MnFe₂O₄ 的可见光响应能力, 同时促进光生电子-空穴对的有效分离, 促进 H₂O₂ 的分解, 进而加速对 TC 的降解。

参考文献

- [1] Q. Q. Zhang, G. G. Ying, C. G. Pan et al., *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(11): 6772-6782
- [2] Y. Zhu, R. Zhu, L. Yan et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **239**: 280-289
- [3] L. Li, C. Lai, F. L. Huang et al., *Water Research*, 2019, **160**: 238-248
- [4] Z.H. Wang, C. Lai, L. Qin, *Chemical Engineering Journal*, 2020, **392**: 124851
- [5] L. Qin, Z.H. Wang, Y.K. Fu et al., *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **414**: 125448

可见光催化甘氨酸衍生物环化合成喹啉并内酯/内酰胺

刘珊^{1,2}, 谢宗波^{1,2}, 乐长高^{1,2}, 祝志强^{1,2,*}

¹江西省合成化学重点实验室 东华理工大学, 江西南昌, 330013

²化学生物与材料科学学院 东华理工大学, 江西南昌, 330013

*Email: zhuzq@ecut.edu.cn

含内酯或内酰胺的杂环类化合物是许多天然产物的重要骨架结构单元, 具有该结构的很多有机分子拥有良好的生物活性。尽管制备这类结构化合物的方法在近些年取得了重要进展, 但内酯/内酰胺并喹啉衍生物的构建往往需要多步反应, 采用有毒或昂贵的催化体系。因此, 发展绿色有效的方法, 从廉价易得的起始材料合成此类具有高附加值的分子尤为重要。

氧化交叉脱氢偶联反应被认为是一种极具吸引力的合成策略, 该类型反应可有效避免官能团相互转化, 合成路线简短, 反应操作简单且原子利用率高。氨基酸是一类重要的生物物质原料, 氨基酸衍生物 C-H 键官能化反应引起了研究者们广泛关注。¹ 可见光是一种绿色清洁的可再生资源, 利用可见光催化有机转化已发展成为一种重要的合成手段。² 基于此, 我们发展了铜盐参与光催化氨基酸衍生物分子内环化, 在温和的条件下一步合成喹啉并内酯/内酰胺化合物的方法。该合成方法具有操作简便, 反应条件温和, 底物适用范围广且原子经济性高等优点, 有望应用于天然产物和生物活性分子的合成。

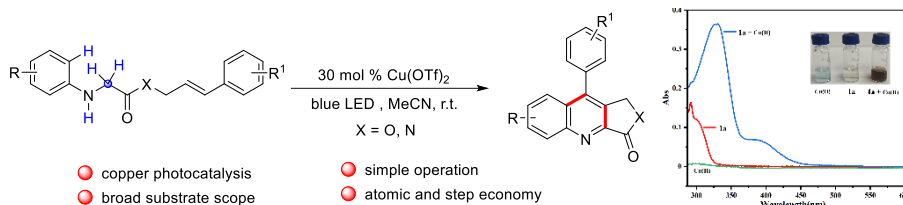


图 1 合成喹啉并内酯/内酰胺

图 2 紫外可见吸收光谱

关键词: 光催化; 氧化偶联; 喹啉; 氨基酸

参考文献

- [1] (a) Z.-Q. Zhu, L.-J. Xiao, D. Guo et al., *J. Org. Chem.*, 2019, **84**(1): 435-442; (b) Z.-Q. Zhu, Z.-B. Xie, Z.-G. Le, *J. Org. Chem.*, 2016, **81**(19): 9449-9454; (c) Z.-Q. Zhu, P. Bai, Z.-Z. Huang, *Org. Lett.*, 2014, **16**(18): 4881-4883
- [2] (a) Z.-Q. Zhu, S. Liu, Z.-Y. Hu et al., *Adv. Synth. Catal.*, 2021, **363**(10): 2568-2572; (b) Z.-Q. Zhu, D. Guo, J.-J. Ji, et al., *J. Org. Chem.*, 2020, **85**(23): 15062-15071.

NiS/ZnIn₂S₄ 可见光诱导苜胺无受体脱氢偶联生成亚胺

陈栋, 李朝晖*

福州大学能源与环境光催化省部共建国家重点实验室, 福建福州, 350116

*Email: zhaohuili@fzu.edu.cn; Tel: 0591-22865855

光催化方法实现有机物的合成是一种绿色环保的化学途径^[1]。亚胺是一类重要的有机原料, 通过光催化无受体脱氢方法可以在获得高价值的亚胺的同时获得 H₂^[2]。因此构建一种新的光催化体系实现胺的无受体脱氢偶联合成亚胺是十分吸引人的。

本文中我们通过水热法合成了 NiS/ZnIn₂S₄ 半导体复合材料, 发现在可见光照射下 NiS/ZnIn₂S₄ 可以催化底物苜胺几乎完全转化为目标产物 N-苜烯丁胺, 同时有相应化学计量比的 H₂ 生成。该反应还可以拓展到多种苯环上含有不同取代基的苜胺之间的无受体脱氢偶联反应。DMPO 自由基捕获实验结果表明, ZnIn₂S₄ 上光生空穴氧化苜胺分子脱氢, 通过苜胺自由基中间体生成 N-苜烯丁胺, 同时光生电子还原 NiS 上吸附的 H⁺生成 H₂ 溢出。利用各种表征手段, 我们对 NiS/ZnIn₂S₄ 和 MoS₂/ZnIn₂S₄ 的光化学性能进行了研究, 发现除了催化剂导带和价带位置、界面电荷传输效率以外, 催化剂对于底物分子的吸附是影响反应结果的重要因素, 即 NiS/ZnIn₂S₄ 对苜胺的强吸附和对产物的弱吸附是其在该反应体系中表现出最优性能的原因。因此在构建催化剂复合材料时要充分考虑催化剂与底物分子之间的吸附对反应结果的影响。本研究提出了一类可以在温和条件下实现亚胺合成的高效光催化材料, 这种利用无受体脱氢方法实现的有机物合成路径不仅可以得到高价值的亚胺, 而且本体系中将有有机物作为氢的载体, 将 H₂ 的储存和运输难题简化为有机物的储存和运输问题, 在实际应用中有很大的价值。

参考文献

- [1] Yeung C. S., Dong V. M., Chemical Reviews, 2011, 111 (3), 1215-1292.
[2] Xiao Y., Tian G., Li W. et al., J. Am. Chem. Soc., 2019, 141, 2508-2515.

Co 卟啉/Ru 钌形配合物聚合物的合成及其光催化 CO₂ 还原性能

陈圣韬, 孔盼婷, 张静, 李仁杰, 彭天右*

武汉大学化学与分子科学学院, 武汉, 430072

*Email: typeng@whu.edu.cn; Phone: 027-68752237

利用太阳能将 CO₂ 转化为化学燃料是一种解决能源危机和温室效应的有效途径之一。理想情况下, 光催化剂可利用太阳光驱动 CO₂ 还原和 H₂O 氧化, 从而持续地生成 CO, CH₄, O₂ 等化学品。目前, 大部分光催化剂只能利用占太阳光总量不到 5% 的紫外光, 部分催化剂可以利用可见光, 而占太阳光总量约 50% 的红外光很少被用于光催化 CO₂ 还原^[1]。

共价有机聚合物因为其光谱响应宽、结构可调、易功能化、对水和光照的稳定性高、在多数溶剂中的溶解度低等优点, 逐渐在异相光催化 CO₂ 还原领域中得到发展^[2]。其中, 金属卟啉衍生物由于具有对可见光和红外光的良好吸收能力和给电子能力, 常被作为共价有机聚合物光催化剂的构建单元^[3]。中心金属和外围官能团的多变性使得卟啉单元具有在分子水平上调控结构和电荷性质的理想功能。此外, 卟啉可通过共轭连接将电子转移到其他催化中心促进卟啉环间 π^* 轨道的离域化, 使其在光(电)催化领域都极具潜力。我们设计合成了以 Co 卟啉和 Ru 钌形配合物为单元的共价有机聚合物 CoPor-RuN₃, 发现其在以 BIH 为牺牲试剂的有机相光催化 CO₂ 还原体系中表现出远超过单体的活性。理论和实验结果表明, CoPor-RuN₃ 聚合物中存在 Co 到 Ru 的金属间电荷转移, 其中 Co/Ru 双金属单元的周期性排列不仅导致 Z 型分子异质结的形成, 从而促进了载流子分离, 还提供 Co 和 Ru 单原子中心分别作为还原和氧化位点, 并实现了双分子 CO₂ 在 Ru 位点上的连续还原。相关成果为构筑人工光合成的光催化材料、实现高效光能-化学能转换等研究提供了重要借鉴。

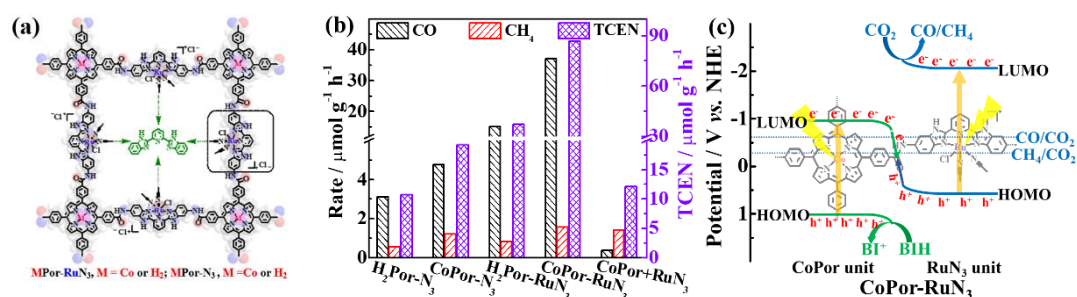


图 1 (a) CoPor-RuN₃ 聚合物的基本结构单元; (b) 不同中心的聚合物的光催化 CO₂ 还原性能; (c) 单体的 E_{HOMO}/E_{LUMO} 及 CoPor-RuN₃ 聚合物中可能的分子间 Z 型异质结示意图。

参考文献

- [1] K. Li, B. S. Peng, T. Y. Peng, *ACS Catal.* 2016, **6**, 7485–7527.
- [2] Y. Liu, J. H. Guo, X. Y. Dao, et al., *Chem. Commun.* 2020, **56**, 4110–4113.
- [3] Y. Kuramochi, Y. Fujisawa, A. Satake, *J. Am. Chem. Soc.* 2020, **142**, 705–709.

新型 SiC 纳米笼材料增强光催化还原 CO₂ 性能的研究

柳勇志, 张子重*

福州大学能源与环境光催化国家重点实验室, 福州, 350116

*Email: z.zhang@fzu.edu.cn

自工业革命以来, 随着煤炭、石油和天然气在内的化石燃料大量使用, 温室效应和能源危机已经成为高悬在人类头上的“达摩克利斯之剑”。实现二氧化碳气体向含碳有机燃料的转变是解决人与自然长期和谐共生的世纪任务。利用光催化技术模拟自然界的光合作用来还原二氧化碳, 将太阳能转化为化学能储存起来, 既解决了环境问题, 又开发了清洁能源, 一举多得。但是人工光催化技术方兴未艾, 光催化二氧化碳转化效率亟待提高。

美国威斯康星大学的 James A. Dumesic 教授在 Handbook of heterogeneous catalysis 一书中将催化研究分为材料制备(materials), 催化剂性能(catalytic performance)和催化机理论述(elucidation)这三个层面。显然, 先进光催化材料的制备对于光催化二氧化碳转化性能的突破和催化机理的研究具有决定性作用。已有的文献研究表明^[1], 通过构筑具有特殊形貌的光催化剂不仅可以增加反应活性位点、提高光能利用率, 而且还能够加快光生载流子的迁移速度, 促进光生电子-空穴对的分离, 从而提高光催化反应的活性。

在众多半导体光催化剂中, SiC 材料由于具有较负的导带位置、较高的电子迁移速率等优点, 在光催化二氧化碳还原领域受到广泛关注^[2]。基于对催化剂结构的设计调控, 我们通过低温镁热煅烧法制备了一种具有高比表面积的新型 SiC 纳米笼结构, 通过改变合成条件, 实现 SiC 从多孔结构到笼状结构的转变, 有效增加了光吸收效率和反应活性位点。二氧化碳还原活性测试表明, 与商品 SiC 相比, 我们合成出来的新型 SiC 纳米笼材料实现了二氧化碳到含碳有机燃料转化速率的成倍增长, 并且催化剂稳定性得到显著提高。



参考文献

- [1] Ran, Jingrun, Jaroniec, et al. Cocatalysts in Semiconductor-based Photocatalytic CO₂ Reduction: Achievements, Challenges, and Opportunities[J]. Advanced Materials, 2018, **30(7)**:1704649.
- [2] Wu R, Zhou K, Yue C Y, et al. Recent progress in synthesis, properties and potential applications of SiC nanomaterials[J]. Progress in Materials Science, 2015, **72(72)**:1-60.

原位构建高分散 $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}/\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ 异质结及其光催化还原 CO_2

性能

田晓, 王晓静*, 李发堂*

河北科技大学, 石家庄, 050000

*Emails: propyl@163.com; lifatang@126.com; Phone: 81669971

利用半导体光催化技术将 CO_2 还原为具有高附加值的碳氢化合物 (CO , CH_4 等) 是目前解决能源危机和缓解温室效应的有效方法^[1]。钙钛矿材料以其优异的光电特性、独特的电子结构以及较高的载流子迁移率在光伏、光催化和电催化等领域表现出优异的性能^[2]。其中, $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ 是具有 Aurivillius-Sillén 相结构的典型的层状钙钛矿材料, 其结构稳定且具有可见光吸收, 但是较低的载流子的分离和传输效率抑制了其在光催化领域中的应用^[3]。将层状钙钛矿材料与其它半导体材料耦合形成复合物或异质结可以通过促进光生载流子的分离和迁移改善催化剂的催化性能^[4]。但是后复合法所制备的异质结时, 对材料晶格适配度要求较高, 且二次形成的异质结界面对光生载流子的传输也有一定的影响。本研究中, 我们通过在酸处理法获得了具有不同组成比例的 $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}/\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ 高分散异质结, 其在光催化还原 CO_2 性能得到明显提升。系统研究了异质结的形成过程, 组分含量等对材料光生载流子分离、传输, 以及光催化 CO_2 还原过程的影响。

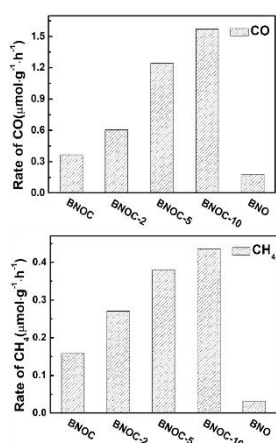


图 1 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ 及异质结光催化性能图

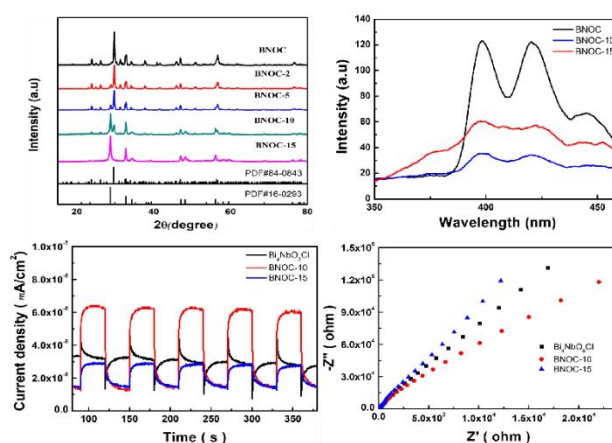


图 2 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ 及异质结 (a) XRD; (b) PL; (c) 光电流; (d) 阻抗

参考文献

- [1] J. Y. Zhu, Y. P. Li, X. J. Wang et al., ACS Sustainable Chem. Eng. 2019, 7, 14953-14961
- [2] A. Nakada, M. Higashi, T. Kimura et al., Chem. Mater. 2019, 31, 9, 3419-3429
- [3] H. Fujito, H. Kunioku, D. Kato et al., J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 2082-2085
- [4] Y. X. Tang, X. Zhang, Y. X. Ma, et al., Sep. Purif. Technol. 2020, 230, 115896

无定形 Al₂O₃ 光催化还原 CO₂ 活性研究

李少强, 刘英, 李发堂*

河北科技大学, 石家庄, 051100

*Email: lifatang@126.com; Phone: 13102889703

全球气候变化是 21 世纪人类面临的难题之一。大气中二氧化碳含量不断升高形成全球温室效应, 使得全球气候发生变化, 要减缓气候变化所带来的一些列严重问题, 就要减少温室气体的排放。从长远来看, 利用太阳能光催化还原 CO₂, 制备有用的化工原料是缓解全球气候变暖的理想方案^[1]。

Al₂O₃ 作为一种常见的化工原料, 本身具有良好的吸附性能及热稳定性、价廉易得, 常常用作载体或者助催化剂广泛应用于催化领域。Chockalingam 等^[2]人发现在紫外光下 Al₂O₃ 可以降解苯酚溶液。但是, 高结晶度的 Al₂O₃ 禁带宽度太宽 (大于 5eV), 表现出绝缘体的特性, 无法进行光催化还原 CO₂ 反应。本课题组前期研究得出, 含部分无定形结构的 Al₂O₃ 具有紫外光催化活性以及接受电子的能力^[3]。利用无定形 Al₂O₃ 的这一性质, 将其用于光催化还原 CO₂ 反应, 为了进一步提高无定形 Al₂O₃ 光催化还原 CO₂ 的性能, 通过调控表面性质以及改变煅烧温度对其进行改性处理。

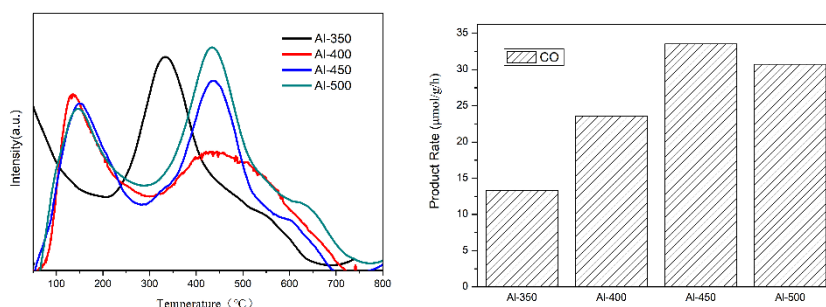


图 1. 不同温度焙烧无定形 Al₂O₃ 的 CO₂-TPD 图 2. 光催化还原 CO₂ 生成 CO 速率图

参考文献

- [1] X.C. Jiao, K. Zheng, Y. Xie, et al. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 6592-6604
- [2] C. Karunakaran, R. Dhanalakshmi, *Research on Chemical Intermediates*, 2010, **36(4)**: 361-371
- [3] F. T. Li, Y. Zhao, Y. J. Hao, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 239-240: 118-127

铋烯/g-C₃N₄ 复合材料制备及光催化 CO₂ 还原性能研究

李旭东, 黄悦, 梅飞飞, 代凯, 张金锋*

淮北师范大学物理与电子信息学院, 淮北, 235000

*Email: jfzhang@chnu.edu.cn; Phone: 13615611455

日益枯竭的化石燃料和过度的碳排放迫使人们寻找可再生和清洁的能源供应。直接或间接利用太阳能是优化现有能源结构的最有效手段之一, 人工光合作用是利用太阳能驱动光催化剂, 将 CO₂ 转化为碳氢化合物。这是减少碳排放、直接将太阳能转化为化学能的有效途径之一。寻找合适的光催化剂至关重要, 石墨相氮化碳(g-C₃N₄)是一种典型的二维层状半导体材料。由于其制备成本低、适宜的能带结构和化学稳定性等优良性能, 使其成为 CO₂ 还原的重要候选光催化剂之一。然而, 报道的 g-C₃N₄ 基光催化材料的 CO₂ 还原性能与实际要求相差甚远。搜寻高效的 g-C₃N₄ 基 CO₂ 还原光催化剂仍是研究热点。

本研究拟采用超声机械剥离法制备铋烯和 g-C₃N₄ 纳米片, 然后通过悬浮液中自组装得到 2D/2D 铋烯/g-C₃N₄ 范德华异质结构。通过实验表征超薄铋烯和 g-C₃N₄ 纳米片的厚度, 通过透射电子显微镜(TEM)和原子力显微镜(AFM)观察两者间紧密的 2D/2D 接触, 用密度泛函理论(DFT)计算证明铋烯的能带结构和高载流子迁移率, 验证 Sb 活性位点对 CO₂ 的强吸附/活化能力, 测试得到的 2D/2D 铋烯/g-C₃N₄ 范德华异质结构较好的光生载流子分离效率, 测试其光催化还原 CO₂ 性能, 分析铋烯/g-C₃N₄ 范德华异质结构在光催化 CO₂ 还原反应中的机理。该工作将为合理设计高效异质结 CO₂ 还原光催化剂提供指导。

关键词: 光催化; 异质结; CO₂还原

参考文献

- [1] J. Zhang, S. Wageh, A. Al-Ghamdic and J. Yu*, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2016, 192, 101–107.
- [2] H. He, J. Cao, M. Guo, H. Lin*, J. Zhang*, Y. Chen, S. Chen*, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2019, 249, 246-256.
- [3] T. Hu, K. Dai*, J. Zhang*, S. Chen*, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2020, 269, 118844.
- [4] J. Zhang, J. Lv, Kai Dai*, C. Liang and Q. Liu, *Appl. Sur. Sci.*, 2018, 430, 639-646.
- [5] Y. Huo, J. Zhang, K. Dai*, C. Liang*, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, 4, 956-968.

光催化醇氧化-CO₂ 还原耦合体系中产物调控的研究

桂曙, 张素娟*, 陈高礼, 孟苏刚, 郑秀珍, 陈士夫*

淮北师范大学, 淮北, 235000

*Email: zhangsujuancgl@163.com; Phone: 13965866015

太阳能是最有希望代替化石燃料的清洁能源之一。芳香醛具有极高的工业价值, 被广泛应用于染料、医药、酒精等精细化工产品的合成。导致温室效应的主要气体 CO₂ 已快速成为资源丰富且价格低廉的化工产品原料。因此, 利用光催化技术将芳香醇氧化生成氢气和相应的芳香醛, 同时利用产生的氢还原 CO₂, 将有着重要的研究意义。我们采用水热法成功制备了 Zn₃In₂S₆, 并运用于光催化醇氧化-CO₂ 还原的耦合反应体系, 成功实现了芳香醇到芳香醛的选择性转化以及 CO₂ 的还原。实验结果表明, 调节通入 O₂ 量, 能够有效控制气体产物的选择性: 在高纯 CO₂ 气氛中, 气体产物的几乎为 CH₄, 选择性接近 90%, 但苯甲醛的产率较低; 随着 O₂ 含量的增加, CO 的含量逐渐升高, 当通入的 O₂ 量达到 25 mL 时, 气体产物主要为 CO, 选择性接近 90%, 苯甲醛的产率也大大提高, 如图 1 所示。本工作在缓解温室效应的同时实现高附加值芳香醛的生产, 有效实现了光生电子空穴的同时利用; 通过调节反应气氛中的氧气含量来调控液体产物以及气体产物的策略, 也为光催化 CO₂ 还原的研究提供了一种新的思路。

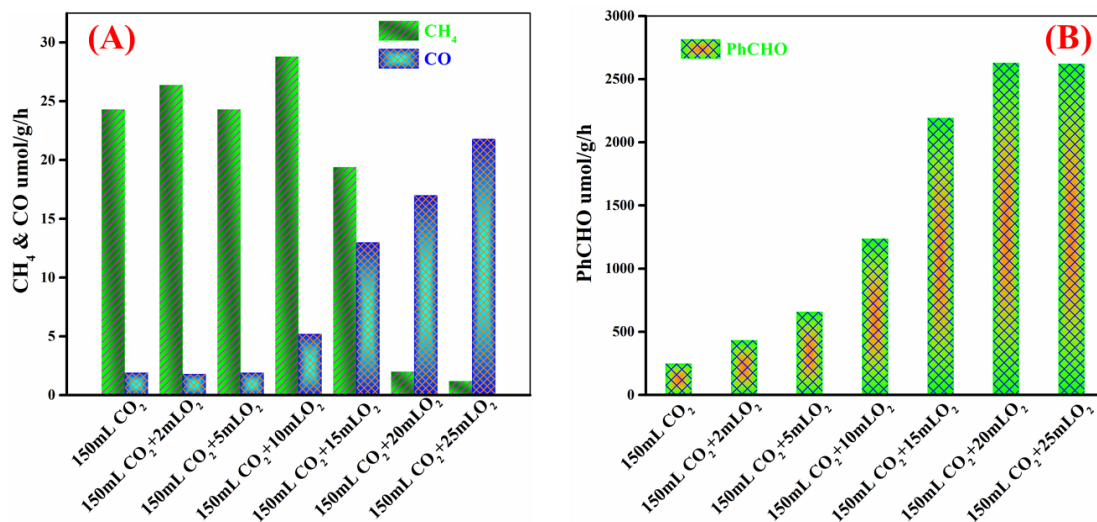


图 1. 不同 CO₂ 和 O₂ 组成气氛下不同产物的产率: (A) CH₄&CO, (B) 苯甲醛

参考文献

- [1] J. H. Zhang, S. G. Meng, X. J. Ye, et al, *Appl. Catal. B Environ.*, 2017, **218**, 420-429.
- [2] Z. H. Li, R. Shi, J. Q. Zhao, et al, *Nano Research*, 2021, **245**, 1-5

AgTaO₃ 光催化剂改性及其 CO₂ 还原应用研究

郭乔琪, 徐君, 罗英, 王征*, 贺泓

中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085

*Email: zhengwang@rcees.ac.cn; Phone: +86-010-62849130

化石燃料过度消耗一定程度上加剧了能源短缺和温室效应两大问题^[1]。光催化 CO₂ 转化技术作为减缓温室效应和提供可再生能源的可行性途径, 以其绿色、低能耗、无二次污染等特点逐渐成为研究焦点^[2]。本研究借鉴了一步激发全解水的光催化剂 AgTaO₃^[3], 首次实现了该体系中以水为电子供体进行的光催化 CO₂ 转化过程。通过调节合成方法优化材料结晶性, 并筛选出结晶度最优样品进行助催化剂表面改性。结果显示, 原位光沉负载 5 wt% Ag 的 AgTaO₃ 具有最高的 CO 产生活性。此外, 构建贵金属纳米粒子和 Cr₂O₃ 核壳结构的复合催化剂对 AgTaO₃ 进行改性。结果表明, 该 AgTaO₃ 基光催化剂表现出光催化 CO₂ 转化为 CH₄ 的能力, 并进一步证明了 Cr₂O₃ 壳层的存在提高了材料的 CO₂ 吸附能力。CO₂ 吸附活化增强以及还原位点上光生电子和质子的富集促进了多电子还原产物 CH₄ 的生成^[4]。因此, 本研究在实现 AgTaO₃ 体系光催化 CO₂ 转化的同时, 为 CO₂ 多电子还原过程中产物调控提供了有效策略。

参考文献

- [1] J. Ran, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, *J Advanced Materials*, 2018, **30(7)**: 1704649
- [2] J. Albero, Y. Peng, H. García, *J ACS Catalysis*, 2020, **10(10)**: 5734-5749
- [3] K. Watanabe, A. Iwase, A. Kudo, *J Chemical Science*, 2020, **11(9)**: 2330-2334
- [4] D. Hong, L. Lyu, K. Koga et al., *J ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2019, **7(23)**: 18955-18964

利用光热耦合下的光电导研究 TiO₂ 光热催化还原 CO₂

李大帅, 王长华*, 张昕彤*

东北师范大学物理学院, 长春, 130024

*Emails: wangch100@nenu.edu.cn, xtzhang@nenu.edu.cn; Phones: 18604497637, 13604441281

光催化技术在太阳能转化中具有广阔的应用前景^[1-2]。同时, 也促进了以光催化为基础的多场耦合催化技术的发展。为了探索多场耦合催化反应的机理, 需要采用原位多场耦合表征技术。在本工作中, 我们对 ST-01 TiO₂ 进行了氢气热退火处理, 并观察到了其热耦合光催化活性的增强。利用原位光电导来了解活性增强的原因。研究了反应温度、反应气氛和氧空位(Ov)对 TiO₂ 光电导的影响。结果表明, 高活性 Ov-TiO₂ 在 CO₂ 气氛下的光电导率加速衰减, 而在 N₂ 气氛下的光电导率缓慢衰减。这些现象表明, 光热耦合有助于表面 Ov 电子的脱陷, 并促进电子向 CO₂ 的转移, 这也解释了 Ov-TiO₂ 具有较高的光热催化活性的原因。本研究表明, 光电导技术有助于理解光热催化现象。

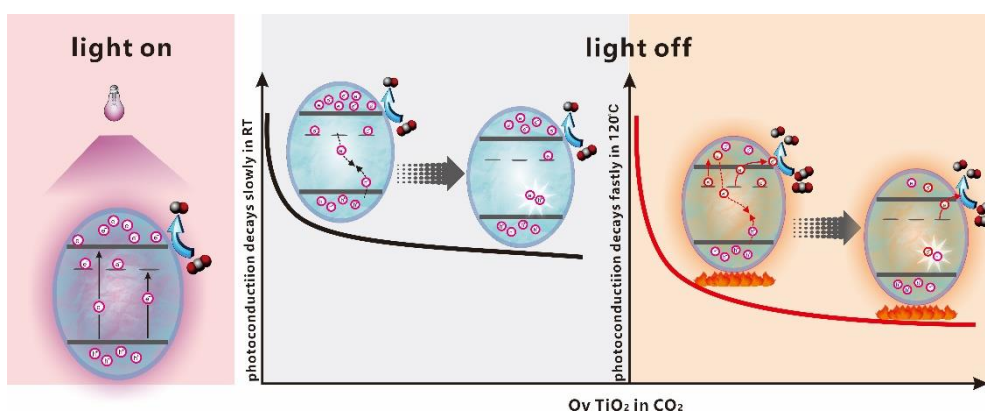


图 1 Ov-TiO₂ 在 CO₂ 气氛中热耦合光电导示意图 (RT 表示室温)

参考文献

- [1] D. Li, Y. Huang, S. Li, C. Wang*, Y. Li, X. Zhang*, Y. Liu, *Chin. J. Catal.*, **2020**, *41*:154-160.
- [2] G. Che, D. Wang, C. Wang*, F. Yu, D. Li, N. Suzuki, C. Terashima, A. Fujishima, Y. Liu, X. Zhang*, *Chem. Eng. Jour.*, **2020**, *397*, 125381.

In-Ga₂O₃ 分层纳米片的合成及其光催化还原 CO₂ 性能研究

潘鑫, 张渊, 张颖, 马成丙, 陈继堂, 李慧泉*

阜阳师范大学化学与材料工程学院, 环境污染物降解与监测安徽省重点实验室, 安徽阜
阳, 236037

*Email: huiquanli0908@163.com

作为一种新型材料, 分层纳米片近年来引起了全球科学家的高度关注^[1]。Ga₂O₃ 基分层纳米片因其具有较高的氧化能力而在 CO₂ 资源化利用领域中显示出巨大的应用潜力^[2]。现有的研究表明: In 掺杂可以提高材料对光的捕获能力、改善材料中光生电荷的分离效率, 从而显著提高材料的光催化还原 CO₂ 性能^[3]。因此, 在本工作中, 我们采用了水热合成法成功制备了 In 掺杂 Ga₂O₃ (In-Ga₂O₃) 分层纳米片 (图 1), 研究了 In-Ga₂O₃ 分层纳米片的可见光催化还原 CO₂ 性能与反应机理, 并探讨了 In-Ga₂O₃ 分层纳米片的结构与性能之间的关系及调控规律。本工作可为光催化还原 CO₂ 高性能分层纳米片的构建提供重要参考价值。

关键词: In, Ga₂O₃, 分层纳米片, 光催化还原 CO₂

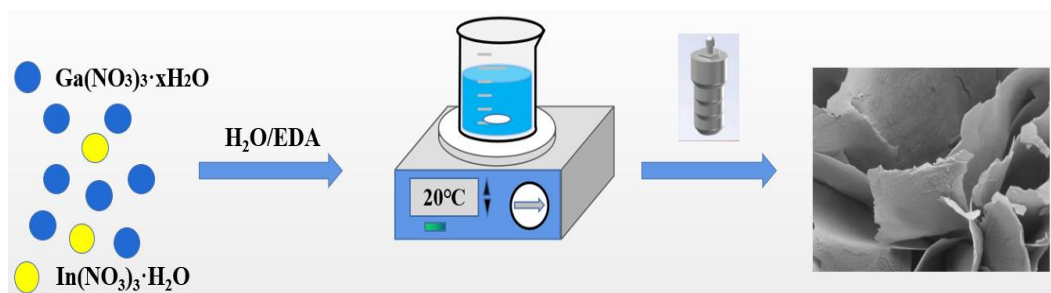


图 1 In-Ga₂O₃ 分层纳米片合成流程图

参考文献

- [1] 李闯墨, 钟梦晓, 陈晓杰等, *Science China(Materials)*, 2023, **66(06)**: 2235-2245
- [2] H Zeai, T Kentaro, A Hiroyuki et al., *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2018, **64**: 114-121
- [3] R Patricia, F Fernando, O. E. Freddy et al., *J. Mater. Chem. A*, 2022, **10**: 6054

CuO_x/TiO₂ 光催化还原 CO₂ 产物选择性的研究

倪莎, 杨建军*

河南大学纳米材料工程研究中心, 开封, 475000

*Email: yangjianjun@henu.edu.cn; Phone: 13938616922

Cu 改性的 TiO₂ 光催化剂被广泛应用于光催化二氧化碳还原反应中制备高价值产物, 在提高光催化还原 CO₂ 效率方面成效显著⁰⁰。但如何控制 CO₂ 光还原的产物仍是现阶段所面对的一大难题, 至今未找到有效策略实现对其产物选择性的精确控制⁰。Wu 等⁰通过 XAS 的原位研究表明, 不同价态的铜在反应过程中所起的作用也不相同: Cu²⁺用于二氧化碳吸附, Cu⁺用于光还原反应, Cu⁰用于有效的电荷分离。

本研究以锐钛矿相 TiO₂ 为载体, 采用简便的原位生长-还原法制备了 xEG-CuTi 光催化剂, 通过调整加入乙二醇 (EG) 的量控制 CuO_x 的还原程度, 探究铜价态对光催化 CO₂ 还原的选择性的影响。

对 xEG-CuTi 催化剂进行光催化还原 CO₂ 性能评价和相关表征如**错误!未找到引用源。**所示。

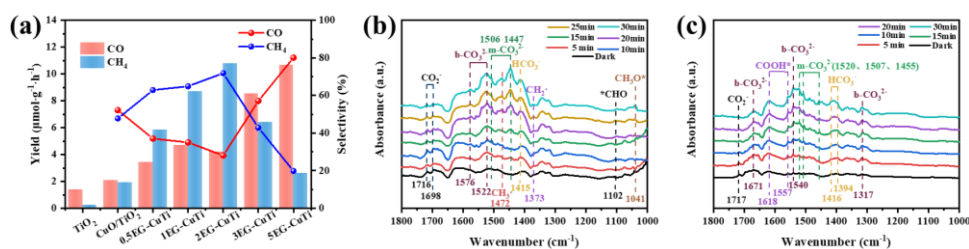
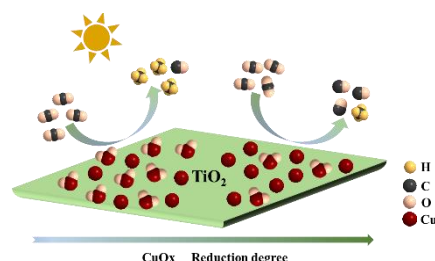


图 1 (a) 不同催化剂的 CO 和 CH₄ 的产率及选择性, (b) 2EG-CuTi (c) 5EG-CuTi 的 In-situ FTIR 图
Cu 修饰后的催化剂其 CO 和 CH₄ 的产量均增加。其中 2EG-CuTi 的 CH₄ 选择性最高, 原位红外谱图显示有甲烷的重要中间体: CH₃O*、*CHO 产生。增大 EG 用量, 5EG-CuTi 中的 Cu₂O 进一步还原成 Cu⁰, 其 CO 选择性最高。实验结果表明 Cu 的价态是决定 CO₂ 还原产物选择性的关键, 目前的工作为构建调节二氧化碳光还原产物选择性的光催化剂提供了参考。

参考文献

- [1] H. Xie, J. Y. Wang et al., J. Energy. Chem., 2017, **26**: 1039-1049.
- [2] J. Wu, Y. Huang, W. Ye, Y. Li, Adv. Sci., 2017, **4** (11): 1700194
- [3] J. Fu, K. Jiang, X. Qiu, J. Yu et al., Mater. Today, 2020, **32**: 222-243
- [4] Y.A. Wu, I. McNulty, C. Liu et al., Nat. Energy, 2019, **4** (11): 957-968

S 型异质结的构建与光催化 CO₂ 还原全反应

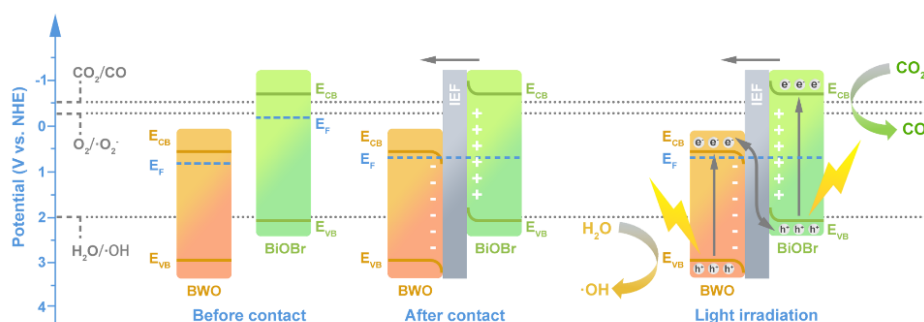
吴笏鸣, 李克艳, 郭新闻*

大连理工大学, 大连, 116024

*Email: guoxw@dlut.edu.cn.

半导体光催化剂可以模仿绿色植物的光合作用, 在温和条件下将二氧化碳转化为有价值的化学物质。然而, 大多数单体半导体仍然存在载流子分离效率低和电荷转移动力学慢的问题, 同时它们的氧化还原能力使其难以同时进行二氧化碳还原和水氧化这两个半反应。

在为提高半导体光催化剂的光催化性能提出的方法中, 异质结的构建显著促进了内部电场 (IEF) 作用下的电荷分离, 从而有效提高材料的光催化活性。与传统的 II 型异质结相比, S 型异质结得益于独特的界面电荷转移机制, 它最大限度地提高了电荷分离的效率, 同时保留了半导体原有的强大的氧化还原能力以跨越水氧化反应的障碍。在此基础上, 找到合适的半导体来构建 S 型异质结, 就有可能实现完整的人工光合作用。



在已完成的工作中, 我们将 α -Fe₂O₃ 与聚合相氮化碳 (PCN)^[1]、BiOBr 及 Bi₂WO₆^[2]等半导体通过静电自组装或原位水热合成的方法进行了两两结合, 并在这一基础上结合金属掺杂以及引入表面氧空位等方式进一步提高了催化剂在无牺牲剂、无光敏剂条件下光还原 CO₂ 的性能。其中经由准确的形貌调控制备的、含表面氧空位的纳米花状 BiOBr/Bi₂WO₆ 异质结在光照下的 CO 产率达到了 55.17 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 同时 CO 选择性超过 98% (如图 1)。在为构建高效的 S 型异质结提供了一个新的策略的同时, 也提供了通过缺陷和形态工程优化光催化性能的可行思路。

参考文献

- [1] J. Wu, K. Li, X. Guo et al., *Catal. Sci. Technol.*, 2022, **12**: 1520-1529
- [2] J. Wu, K. Li, X. Guo et al., *Chem. Eng. J.*, 2023, **452**: 139493

不同配位形式钌羰基簇合物的合成及其光催化性能研究

李晨欣, 白凤华*

内蒙古大学, 呼和浩特, 010021

*Email: f.h.bai@imu.edu.cn; Phone: 18686066060

在过去几十年中, CO₂ (温室气体) 的排放增加导致了严重的环境问题。利用太阳能将二氧化碳转高效稳定地转化为化学燃料 (CO、CH₄、CH₃OH) 是极具吸引力的课题。在原子簇领域中, 金属羰基簇合物由于存在多个金属-金属成键的稳定骨架结构、丰富的金属活性位点等独特优势成为研究热点。本课题以羰基钌 (Ru₃(CO)₁₂) 和 2,2'-二吡啶胺 (Hdpa) 为原料合成了六种不同核数与配位形式的钌羰基簇合物。结果表明, 三核钌羰基簇具有最高且最稳定的反应活性, CO₂ 消耗率为 3800 mol·g⁻¹·h⁻¹, CO 产率为 825 mol·g⁻¹·h⁻¹, CH₄ 产率为 6 mol·g⁻¹·h⁻¹。

钌羰基配合物的合成及其光催化性能研究

洪新如, 李晨欣, 白凤华*

内蒙古大学, 呼和浩特, 010021

*Email: f.h.bai@imu.edu.cn; Phone: 18686066600

通过太阳能驱动的光催化将二氧化碳转化为高价值的燃料或化学品是缓解全球能源短缺和实现碳中和循环的有效途径^[1-2]。由于二氧化碳中 C=O 键的高解离能($\sim 750 \text{ kJ mol}^{-1}$), 理想的太阳能光催化材料应拥有高负值的还原电位。虽然目前已经报道了许多均相和多相光催化体系用于 CO_2 光还原, 但大多数催化剂存在转化效率低和选择性不可控的问题。因此, 开发高活性和选择性的 CO 生成光催化剂仍是非常需要的。由金属离子或金属簇与有机配体合成的金属配合物由于其丰富的金属活性位点、优异的 CO_2 捕获能力和光化学特性, 正成为具有精确组成和结构的潜在光催化剂。基于上述考虑, 合成了四种结构不同的 Ru 配合物 $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_4]_2\text{Hdpa}$ (1), $\text{Ru}(\text{Hdpa})_2\text{Cl}_2$ (2), $[\text{Ru}(\text{dpa})(\text{CO})_2]_2$ (3), 以及 $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^3\text{-dpa-C,N,N})(\text{CO})_9]$ (4), 研究了它们的光催化 CO_2 还原性能。其中三核 $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^3\text{-dpa-C,N,N})(\text{CO})_9]$ 的 CO 生成速率为 $2781.04 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 对光驱动 CO_2 还原具有 99.05% 的 CO 选择性。不同的钌羰基配合物为揭示催化剂分子结构与催化性能之间的关系提供了一个理想的研究模型。

关键词: 钌羰基配合物; CO_2 光还原; 选择性; 反应机理

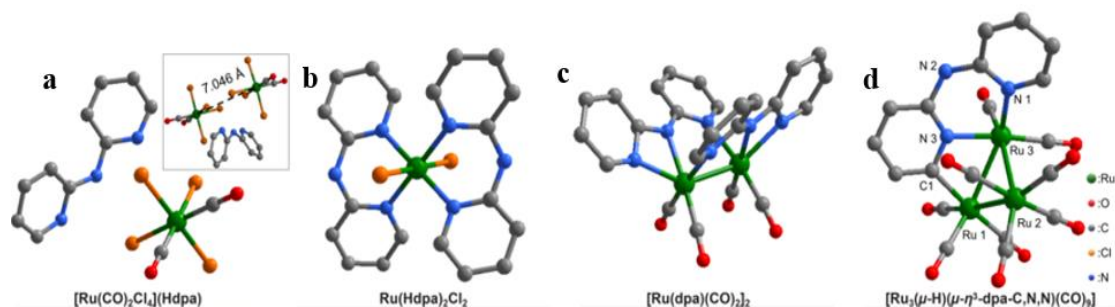


Fig.1 (a) $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_4]_2\text{Hdpa}$, (b) $\text{Ru}(\text{Hdpa})_2\text{Cl}_2$, (c) $[\text{Ru}(\text{dpa})(\text{CO})_2]_2$, (d) $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^3\text{-dpa-C,N,N})(\text{CO})_9]$.

参考文献

- [1] Shen Y, Ren C, Zheng L, et al. Room-temperature photosynthesis of propane from CO_2 with Cu single atoms on vacancy-rich TiO_2 . *Nature Communications*, 2023, 14(1): 1117
- [2] Wang L, Wang R, Qiu T, et al. Bismuth vacancy-induced efficient CO_2 photoreduction in BiOCl directly from natural air: a progressive step toward photosynthesis in nature. *Nano Letters*, 2021, 21(24): 10260-10266

一维管状 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 材料的原位合成及其光催化还原 CO_2 的应 用

李丽, 况开旋, 郑秀珍*, 陈士夫*

淮北师范大学化学与材料科学学院, 安徽淮北, 235000

*Emails: zhengxz@chnu.edu.cn, chshifu@chnu.edu.cn

煤、石油和天然气等碳氢燃料在为社会发展提供不可或缺能源的同时, 其开采、炼制和使用也带来了温室气体(主要成分是 CO_2) 等一系列环境问题。通过人工光合作用将 CO_2 有效转化为碳氢燃料是同时解决温室效应和能源危机的有效方法之一。金属硫化物(CdS , ZnIn_2S_4 和 $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$) 因其优异的可见光响应性能、适合的能带结构和良好的光催化活性而被广泛研究。本文以 MIL-68 为前驱体, 煅烧得到中空 In_2O_3 纳米管, 再通过原位生长得到 In_2O_3 和 ZnIn_2S_4 的复合结构。在可见光照射下, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ (IO/ZIS) 在醇氧化 CO_2 还原体系中表现出优异的性能, 其选择性可达 93.97%。采用 XRD、XPS、SEM、TEM、BET 和 DRS 等方法对制备的催化剂进行表征, 并对催化活性的提升进行研究发现, 一维管状 IO/ZIS 会造成电子势垒和空穴势垒的不对称, 有助于光生电子和空穴的分离, 同时其中空结构也有利于提高材料的光吸收、 CO_2 的吸附和脱附性能以及电荷的转移。

关键词: 管状 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$; 醇氧化; CO_2 还原

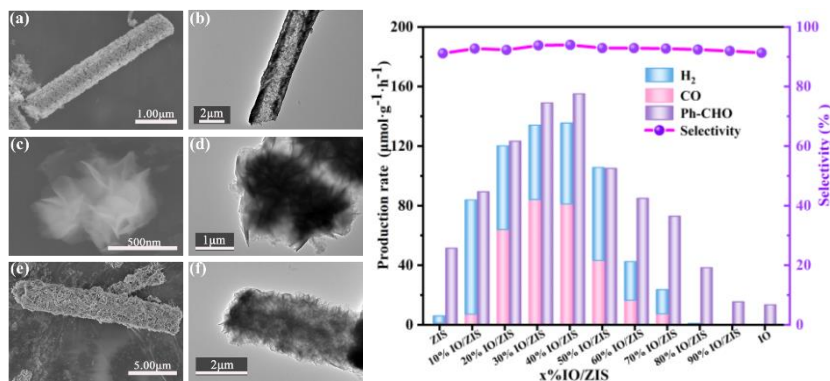


图 1. IO (a, b), ZIS (c, d), 30% IO/ZIS (e, f) 的 SEM 和 TEM 图像 图 2. x% IO/ZIS 样品的活性

参考文献

- [1] S.B. Wang, B. Y. Guan, X. W. Lou., *J. Am. Chem. Soc.* 2018, **140**(15):5037–5040.
- [2] J. F. Liu, X. Z. Zheng, L. L. Pan, et al., *Appl. Catal. B Environ.* 2021, **298** :120619.
- [3] Y. Yang, X. Z. Zheng, J. F. Liu, et al., *Inorg. Chem. Front.* 2022, **9**:1943-1955.
- [4] J. F. Liu, L. Li, X. Z. Zheng, et al., *Sep. Purif. Technol.* 2023, **316** :123809.

Size-dependent activity and selectivity of carbon dioxide photocatalytic reduction over Au nanoparticles supported ZnWO₄

Nanocrystals

Sai-Sai Wang[†], Bo-Han Yao[†], Yan-Yang Li[†], Hong-Chang Yao^{†,*}

[†]Green Catalysis Center, College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China

*Email: yaohongchang@zzu.edu.cn

Solar photocatalytic conversion of CO₂ to value-added chemicals offers a great potential that not only reduces the level of atmospheric CO₂ but also partly fulfils renewable fuel demands.^[1-4] Photocatalysts play a vital role in the conversion process and hence, developing efficient photocatalysts has been an active field of intensive research. Among various strategies that improve photocatalytic activity, loading noble metal nanoparticles on semiconducting supports is one of the most intriguing ones. However, the direct correlation between the size of the loaded cocatalyst and photocatalytic activity is obscure. Herein, Au nanoparticles (NPs) with different size were deposited on ZnWO₄ semiconductor for exploring the size effect of cocatalyst for CO₂ reduction. The experiment result shows that Au NPs not only act as the electron traps for facilitating the photoinduced charge separation, but also supply efficient catalytic activity sites for CO₂ conversion. Importantly, the CO₂ reduction activity and selectivity are specifically tailored by tuning the size of Au NPs. The Au NPs with the sub-nanometer size (~0.8 nm) exhibit highest catalytic activity for CO₂ reduction and H₂ evolution. Further increasing the Au NPs size is beneficial to the CH₄ selectivity, resulting in the gradual decrease of CH₄ yield. The variation of activity and selectivity is mainly attributed to the different surface unsaturation of Au NPs. The results gained herein may provide some useful insights into the design of highly efficient Au-based cocatalyst for photoreduction CO₂.

Acknowledgments

The authors would like to thank the financial support of key scientific research projects of colleges and universities in Henan Province (No. 20A150041) and National Natural Science Foundation of China (No. 21471133).

参考文献

- [1] J. Ran, M. Jaroniec, and S-Z. Qiao. *Adv. Mater.* 2018, **30**, 1704649.
- [2] K. Li, X. An, K.H. Park, M. Khraisheh, and J. Tang. *Catal. Today* 2014, **224**, 3.
- [3] W. Tu, Y. Zhou, Z. Zou. *Adv. Mater.* 2014, **26**, 4607–4626.
- [4] S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, J. K. Stolarczyk. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2013, **52**, 7372–7408.

助催化剂分离的 $\text{CeO}_2@\text{SnS}_2$ 空心异质结构催化剂的制备及光催化

CO_2 还原性能研究

管泽锋, 丁毅, 陈亚杰, 田国辉*

黑龙江大学, 哈尔滨, 150000

* Email: tiangh@hlju.edu.cn; Tel: 15134563080

光催化还原二氧化碳是缓解温室效应和能源危机的有效途径。合理设计和制备空间分离的助催化剂修饰的光催化剂有利于 CO_2 的还原。在这项工作中, 通过在 CeO_2 空心球上原位生长 SnS_2 纳米片形成分级双壳空心异质结构; 在此基础上, 将 Ni_2P 和 MnO_x 双助催化剂分别选择性的锚定在 SnS_2 壳的外表面和 CeO_2 空心球的内表面。构建的复合光催化剂由于其中空结构可增强光吸收, 同时可缩短电子的迁移距离, 并促进载流子的分离和转移。所制备的复合光催化剂在可见光下的气固光催化体系可以将 CO_2 还原为 CO 和 CH_4 , 产率与原始的 CeO_2 、 SnS_2 以及 $\text{CeO}_2@\text{SnS}_2$ 空心球相比明显提高, 而且即使经过四个循环后仍具有较高的活性和稳定性。该研究为制备空间分离的助催化剂修饰的光催化剂提供了一种新思路。

参考文献

- [1] Liang. M, Borjigin. T, Zhang. Y, Liu. B, Liu. H, Guo. H, Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 243: 566-575.
- [2] Zheng. N. C, Ouyang. T, Chen. Y, Wang. Z, Chen. D. Y, Liu. Z. Q, Catalysis Science & Technology, 2019, 9(6): 1357-1364.
- [3] She. H, Zhou. H, Li. L, Zhao. Z, Jiang. M, Huang. J, Wang. L, Wang. Q, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 7(1): 650-659.
- [4] You. F, Wan. J, Qi. J, Mao. D, Yang. N, Zhang. Q, Gu. L, Wang. D, Angewandte Chemie, 2020, 59(2): 721-724.
- [5] Ran. J, Jaroniec. M, Qiao. S. Z, Advanced materials, 2018, 30(7).

Ag/LDHs 界面结构对 CO₂ 光还原性能增强机制研究

张亭亭, 项项(Xu)*

北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京, 100029

* Email: xiangxu@mail.buct.edu.cn

向自然碳循环学习, 利用太阳光在温和条件下通过光能-化学能转换, 将 CO₂ 转化成燃料或化学品是 CO₂ 资源化利用的重要途径之一。然而实现 CO₂ 还原目标产物的高活性和高选择性仍面临挑战。基于界面结构活性位对 CO₂ 光还原具有独特优势, 我们以界面结构催化剂构筑为目标, 提出一种光辅助自还原策略, 利用超薄 LDH(U-LDH)富含表面羟基与氧空位的特性, 制备得到负载型 Ag@U-LDH 界面结构催化剂。通过构筑 Ag-O-Co 界面结构, 促进 CO₂ 分子吸附, 从动力学上提高了 CO₂ 还原为 CO 的生成速率。DFT 计算表明局域电荷在 Ag-O-Co 界面结构积累, 增强了界面对反应中间体 *COOH 的键合作用, 优化了中间体 *COOH 的形成能, 显著提升 CO₂ 光还原反应活性。在 300W Xe 灯辐照下, Ag@U-LDH 催化剂上还原产物 CO 生成速率高达 757 $\mu\text{mol gcat}^{-1} \text{h}^{-1}$, 是 U-LDH 的 7 倍以上, 是无界面结构的 3.5 倍, 选择性高达 94.5%, 实现了 CO₂ 高活性、高选择性转化。该研究为精确调控金属-载体界面结构获得高效 CO₂ 光还原催化剂提供了思路。

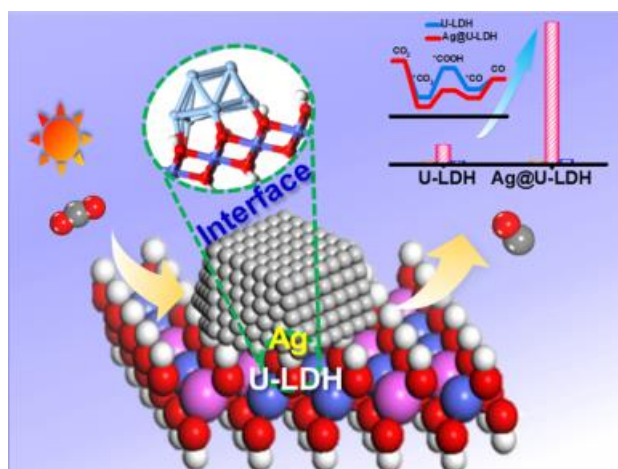


图 1. Ag@U-LDHs 界面结构促进 CO₂ 还原示意

参考文献

- [1] T. T. Zhang, X. Xiang, * et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**: 16536-16544.
- [2] L. Luo, X. Xiang, * et al, *ACS Catal.*, 2020, 10: 4906-4913.
- [3] Y. Tang, X. Xiang, * et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8: 19446-19455.

新型金属/核壳结构 Ni/TiO₂ 增强选择性光催化 CO₂ 还原 CH₄

苏丰, 楚伟伟, 朱建*

上海师范大学, 上海市, 200234

*Email: jianzhu@shnu.edu.cn; Phone: 18101837270

如今, 由于伴随着不可再生资源的消耗和温室效应等问题, 化石燃料的过度使用已经引起了极大的关注。二氧化碳作为温室气体的主要成分, 已经引发了一些环境问题, 如全球变暖和海平面上升^[1]。有必要开发新的二氧化碳转化技术。然而, 二氧化碳是一个非常稳定的分子, 很难被激活^[2]。光催化技术是一种很有前途的方法, 具有节能、绿色和良好的耐久性等特点。TiO₂ 作为一种常见的光催化剂, 由于其良好的化学稳定性、低成本和无毒性而被广泛使用, 在 H₂ 进化和 CO₂ 还原中表现出广泛的应用^[3]。因此, 本研究采用溶热法合成了核壳结构的光催化剂 TiO₂, 并通过化学还原法负载 Ni, 在温和条件下应用于光催化还原 CO₂, CH₄ 产率达到 2.0445 umol · g⁻¹ · h⁻¹, 活性的提高主要是由于通过特殊的核壳结构提高了光吸收。此外, 通过对金属镍的支持, 促进了光生电子密度和迁移, 从而促进了 CO₂ 的活化, 导致了活性的提高。

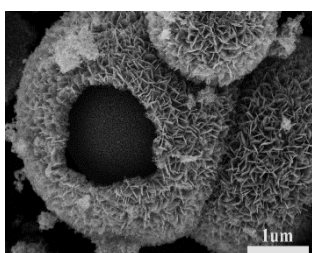


图 1 负载 Ni 的核壳结构 TiO₂ 的 SEM 图

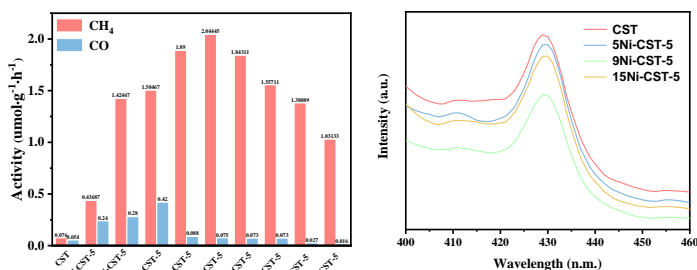


图 2 (a)光催化产甲烷活性和(b)煅烧后不同 Ni 负载量的 CST 的紫外可见光谱图

参考文献

- [1]张倩, 温月丽, 王斌, 杨晨, 宋镭鹏, 张维中, 黄伟. 层状金属氧化物用于二氧化碳吸附及其催化加氢转化的研究进展[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2021,46(03):7-14.
- [2]王祥, 李叶惠, 李晓宁, 王海军. 氮掺杂多孔碳材料的制备及其用于 CO₂ 的催化转化[J]. 化工时刊, 2021,35(05):9-11.
- [3]王新宇. 多孔二氧化钛材料在光催化转化 CO₂ 中的应用研究进展[J]. 现代盐化工, 2021,48(02):26-29.

铋基卤素钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物的 CO_2 还原性能研究

林倩影, 龙金林*

福州大学 化学学院 福州 350116, 中国

*Email: jllong@fzu.edu.cn; Phone: 17759869662

目的: 现在能源问题非常突出, 而光催化技术是解决能源危机的理想途径之一。卤素类钙钛矿具有优异的光物理化学和电子传输特性^[1], 如较长的载流子寿命和低的陷阱密度、大的吸收系数和可调节的带隙结构, 大部分的卤素钙钛矿的能带位置满足 CO_2 还原的热力学要求等^[2-3], 一直吸引国内外科研工作者的广泛关注。以发展铋基卤素类钙钛矿光催化功能材料为目的, 主要围绕着 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 简单高效的合成以及与 Bi_2WO_6 材料的调控合成, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料对于光催化还原 CO_2 具有显著的性能。

方法: 我们分别通过溶液再结晶和有机溶剂热法一步合成出了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 和 Bi_2WO_6 ^[4-5], 利用简单复合的方法构筑了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 光催化材料, 采用 XRD、SEM、TEM、AFM、DRS、XPS 等技术手段表征催化剂的晶相结构、电子结构、键价特性和形貌特征, 采用紫外可见漫反射光谱表征催化剂的光吸收特性, 采用电化学表征催化剂的半导体特征和光电特性。

结果: 通过对 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合物材料比例的调控, 我们合成出了一定比例的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料进行光催化还原 CO_2 , 在模拟太阳光下的光催化活性明显优于 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 和 Bi_2WO_6 的活性。

结论: $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料在光催化还原 CO_2 到 CO 具有显著的作用, 我们发现当 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 的复合量在 20%时光催化还原 CO_2 到 CO 的活性达到最大。 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料能有效的提高光吸收性能, 同时铋基卤素钙钛矿与 Bi_2WO_6 间的异质结有利于光生载流子的空间分离, 大幅度降低载流子的复合率, 从而显著的提高催化剂的量子效率和光催化性能。

参考文献

- [1] J. Shamsi, A. S. Urban, M. Imran, L.D. Trizio, L. Manna, Chem. Rev. 2019, 119, 3296–3348
- [2] Y. F. Xu, D. B. Kuang, C. Y. Su et al., J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 5660–5663
- [3] J. Sheng, Y. He F. Dong et al., ACS Nano 2020, 14, 13103–13114
- [4] J. Wang, J. Wang, N. Li, Z Li et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 31477–31485
- [5] S. S. Bhosale, A. K. Kharade, E. W-G Diao et al., J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 20434–20442

金属卟啉助催化剂增强 TiO₂ 光催化 CO₂ 还原性能的研究

张学礼, 王子一, 王德法*

天津大学材料科学与工程学院, 天津, 300072

*Email: defawang@tju.edu.cn; Phone: 15122425176

光催化可以将二氧化碳(CO₂)还原为 CO 和碳氢化合物燃料, 是一种理想的太阳能化学转化绿色技术。TiO₂ 材料作为光催化半导体应用广泛, 然而其对 CO₂ 气体吸附能力差, 内部光生电子-空穴复合率高影响了其光催化 CO₂ 还原性能^[1]。以往研究表明, 参与植物自然光合作用的叶绿素中具有最高光吸收效率的卟啉及其衍生物可以应用于人工光合作用^[2]; 而将地球含量丰富的金属原子(如 Co、Cu、Zn 等)掺入卟啉基材料中, 既可以作为催化位点, 又可以作为 CO₂ 分子的吸附中心^[3,4]。因此, 金属卟啉有望成为一种很有前景的非贵金属助催化剂, 促进光诱导电子转移过程, 吸附和活化 CO₂ 分子, 从而提高光催化 CO₂ 还原活性。

本工作采用溶剂热法合成了卟啉基无贵金属共催化剂负载到商用二氧化钛(P25)上。金属原子固定在卟啉环的中心, 金属卟啉 TCPP-M (M=Co, Ni, Cu)通过端基羧基与 TiO₂ 表面形成结合键, 在不改变基底 TiO₂ 材料的结构和物相, 形成 TCPP-M@TiO₂(M=Co, Ni, Cu)纳米复合物。通过 FT-IR、UV-Vis 和 XPS 结果证实与中心金属原子配位的卟啉成功负载到 P25 上。瞬态光电流响应(TPC)、电化学阻抗谱(EIS)、Mott-Schottky (M-S)曲线验证了金属卟啉基助催化剂促进了光生电子-空穴对的分离, 从而使 TCPP-Cu@P25 的活性显著增强。通过第一原理计算、CO₂-TPD(程序升温解吸)测量、CO₂-TPD(程序升温解吸)测量, 说明卟啉环中金属的掺入对 CO₂ 分子的吸附和活化起着至关重要的作用, 为 CO₂ 分子的吸附提供了更多活性位点, 增强了光催化 CO₂ 还原。在所有 TCPP-M@TiO₂(M=Co, Ni, Cu)纳米复合物中, 由于 TCPP-Cu 吸附活化 CO₂ 的能力最强, 使得 TCPP-Cu@P25 的催化活性最高。以水为还原剂在最佳 Cu 负载量(5 wt%)下, TCPP-Cu@TiO₂ 的光催化 CO₂ 还原为 CO(13.6 μmol·g⁻¹·h⁻¹)和 CH₄(1.0 μmol·g⁻¹·h⁻¹)的活性分别是裸 P25 的 35.8 倍和 97.0 倍且稳定性良好, 经过三次循环光催化还原实验依旧可以保持 90%的活性^[5]。本文研究结果充分证明, 金属卟啉可以作为一种普适的高效助催化剂, 用于大幅度提升光催化还原 CO₂ 反应活性。

参考文献

- [1] S.N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, J.K. Stolarczyk. *Angew., Chem. Int. Ed.* 2013, **52**, 7372–7408.
- [2] Y. Chen, A. Li, Z. Huang et al., *Nanomaterials* 2016, **6**, 51.
- [3] X. Zhao, Y. Wang, W. Feng et al., *RSC Adv.* 2017, **7**, 52738–52746.
- [4] W. Zhao, Y. Wang, A. Wang et al., *Nanomater. Nanotechnol.* 2016, **6**, 1–6.
- [5] Z. Wang, J. Ye, D. Wang et al., *Catalysts* 2020, **10**, 654.

表面碱性化二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{ZnO}$ 纳米复合材料制备及光催化 CO_2 还原性能研究

张方圆, 李俊越, 王德法*

天津大学材料科学与工程学院, 天津, 300072

*Email: defawang@tju.edu.cn; Phone: 15122425176

近年来, 利用太阳光和半导体的光催化技术直接将二氧化碳 (CO_2) 和水转化为碳氢燃料引起了越来越多的关注^[1]。氧化锌 (ZnO) 是一种室温下直接带隙为 3.2 eV 的重要 II-VI 半导体, 激子结合能高达 60 meV 且为两性氧化物, 这些性质使其成为理想的光催化材料^[2]。 Ti_3C_2 MXene 独特的形貌和电子结构使其具有较大的比表面积、较高的电导率、较强的亲水性、层厚可控性、结构可调性和成分多样性, 因此成为良好的非贵金属助催化剂候选材料并引起了人们广泛的关注^[3,4]。

本研究利用氢氟酸刻蚀法制备了二维层状 Ti_3C_2 (TC), 并对其碱性化处理得 TC-OH。通过简便的静电自组装方法成功合成了 TC-OH/ ZnO 复合材料并进行光催化 CO_2 还原性能测试。结果表明, 负载 7.5 wt% TC-OH/ ZnO 显示出显著提高的 CO ($30.30\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 和 CH_4 ($20.33\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 产率, 分别是纯 ZnO 的 7 倍和 35 倍。通过 XRD、TEM、FTIR、XPS、PL、UV-Vis、电化学、 CO_2 -TPD 等表征手段研究其物理化学性质和性能提高机理。研究表明, ZnO 上负载的 TC-OH 可以有效提高光生载流子的分离效率从而提高光催化活性, 且复合材料的 CO_2 吸附性能高于纯 ZnO 。本研究为利用 MXenes 作为非贵金属催化剂以提高人工光合作用和其他光催化反应的效率提供了重要的参考。

参考文献

- [1] A. Dhakshinamoorthy, S. Navalon, A. Corma et al., *Energ. Environ. Sci.*, 2012, **5**: 9217-9233
- [2] P. Li, S. Zhu, H.F. Hu et al., *Catal. Today*, 2019, **335**: 300-305
- [3] M. H. Ye, X. Wang, E.Z. Liu et al., *ChemSusChem*, 2018, **11**: 1606-1611
- [4] J. Y. Li, Z. Yi. Wang, H. Y. Chen et al, *Catal. Sci. Technol.*, 2021, DOI: 10.1039/d1cy00716e

g-C₃N₄ 与 LDH 复合材料的制备及光催化 CO₂ 还原性能研究

陈星, 白锋*

河南大学特种功能材料重点实验室, 河南开封, 475000

Email: baifengsun@126.com

为缓解日益紧张的温室效应和能源短缺等问题, 我国提出了“碳达峰”和“碳中和”两大目标。在碳减排的基础上, 发展碳吸收、碳捕捉、碳利用等新技术是推动碳中和的重要方式。其中光催化还原 CO₂ 是一种实现高效碳循环的重要方式。

提高光催化还原 CO₂ 转化效率的关键在于寻找和开发高催化活性的光催化剂。本课题利用氮化碳 g-C₃N₄ 作为光敏剂, 层状双金属氢氧化物 (LDHs) 作为催化活性中心, 通过简单的溶剂热法一步合成了 g-C₃N₄/LDH 复合光催化剂。复合催化剂具有层状结构和高比表面积等性质, 两者复合后可以高效利用载流子, 电子可以在复合界面处快速分离和迁移, 有效提高电子-空穴分离效率。此外 LDH 作为碱性氢氧化物, 有助于 CO₂ 的吸附, 而 LDH 均匀分散在 g-C₃N₄ 表面, 产生丰富的活性位点, 同时抑制 LDH 自身的堆积。因此可以有效促进 CO₂ 的还原, 还原产物 CO 的生成速率显著提高。

参考文献

- [1] S. F. Tian, S. D. Chen, X. T. Ren et al., *Nano Research*, 2020, **13(10)**: 2665-2672.
- [2] S. Tonda, S. Kumar, M. Bhardwaj et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, **10**, 2667-2678

微波制备 $\text{N}_2\text{H-UiO}_{66}@\text{SiC}$ 复合材料用于可见光驱动光催化还原

CO_2

管宇川, 肖舒宁*

上海理工大学, 上海, 200093

*Email: xiaosn@usst.edu.cn

气候变化和能源危机是当前全球面临的重要挑战之一, 两会期间, 我国承诺做到 2030 年前碳达峰, 2060 年前碳中和, 所以减少大气中的 CO_2 已成为我们迫在眉睫的问题。光催化还原 CO_2 由于其可持续性、无二次污染性成为了治理 CO_2 过量排放的解决策略之一。

由于金属有机材料的高比表面积和可控的能带结构, 能被可见光激发, 已经被用于光催化还原 CO_2 等研究中。我们在研究中, 利用 SiC 晶须在液相微波中的超热特性, 在 SiC 晶须表面原位生长了 $\text{N}_2\text{H-UiO}_{66}$ 晶体, 成功制备了具有 S 型异质结结构的 $\text{N}_2\text{H-UiO}_{66}@\text{SiC}$ 复合材料。首先, 生长在 SiC 晶须表面的 $\text{N}_2\text{H-UiO}_{66}$ 晶体由于其多孔结构, 可有效吸附 CO_2 , 使其与反应位点充分接触; 第二, 由于界面耦合形成的 S 型异质结有利于光生载流子的高效利用, 能有效提高该复合材料光催化还原 CO_2 的效果。在可见光下, 最优组对 CO_2 还原产物 CO 的产率达 $7.4 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 且对 CO 的选择性接近 100%。证明该体系的催化剂具有不错的前景, 也为设计新的光催化还原 CO_2 催化剂提供了新的思路。

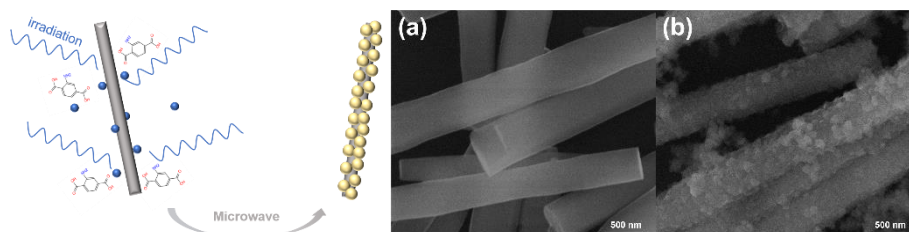


图 1 Microwave effects on SiC whisker 图 2. SEM images of the samples: (a) SiC (b) $\text{N}_2\text{H-UiO}_{66}@\text{SiC}$

参考文献

- [1] Xiao S, Zhang D, Pan D, et al. Nature Communications, 2019, 10(1): 1-10
- [2] Xu Q, Zhang L, Cheng B, et al. Chem, 2020, 6(7).

钛酸钙材料的光催化 CO₂ 还原性能研究

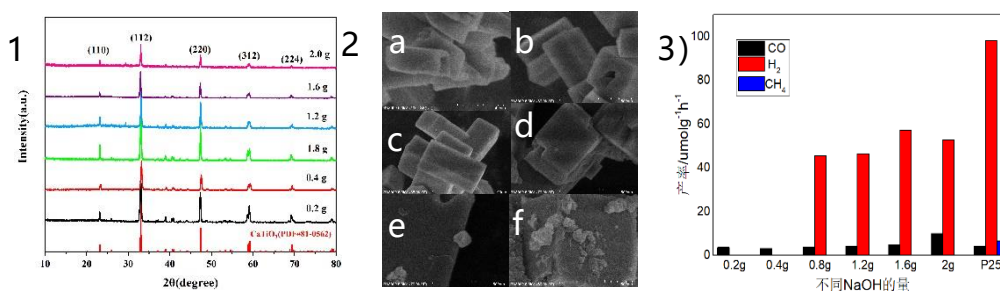
彭馨仪, 孟凡银, 任海冰, 邵宇*, 李旦振

福州大学能源与环境光催化国家重点实验室, 福州, 350116

*Email: shaoyu@fzu.edu.cn; Phone: 15980662036

化石燃料大量用于现代工业发展导致了大气中 CO₂ 浓度增加, 从而引发全球气候变暖等环境问题。因此, 寻找降低 CO₂ 浓度的方法是很有必要的^[1]。当前有多种 CO₂ 转换的方法例如化学法、生物化学法、光催化法和电化学法, 其中光催化法是一种很有前途的 CO₂ 转换为燃料的方法, 也是当前的研究热点之一, 而钙钛矿材料因其成本低、适应性强、结构稳定性等特点也成为当前 CO₂ 光催化转换研究的热点。

本工作采用水热法合成 CaTiO₃ 催化剂, 在合成过程中加入矿化剂来促进结晶化合物的形成同时抑制晶粒的异常生长^[2]。本文主要使用的矿化剂为 NaOH, 通过不同比例的矿化剂添加来调控催化剂形貌和活性, 并通过有水蒸汽参与的气固相光催化 CO₂ 还原体系, 将 CO₂ 转换为 CO 和 H₂ 这两种重要的工业原料, 具有较高的实际应用价值。实验发现, 当矿化剂 NaOH 达到 2g 时, CO 的产率最高, 产率为 9.95 μmol g⁻¹ h⁻¹, 而 H₂ 产率最好是在 NaOH 添加量为 1.6g 时, 与 P25 相比, 其对 CO 的转化率更高。通过 XRD 图发现, 当 NaOH 量逐渐增加时, 样品的 XRD 峰逐渐减弱, 半峰宽变宽, 此外根据 Scherrer 粒径公式可知, 合成的催化剂粒径也逐渐减小, 当 NaOH 添加到 2g 以上时, 催化剂结构已经被改变。并通过 SEM 图发现, 当 NaOH 逐渐增加时, 催化剂首先是先从长方体转为为正方体, 然后在表面出现小粒径颗粒, 使得其比表面积增大, 单位面积活性位点增多, 这在理论上可有效提高催化剂的光催化活性。



图(1)CaTiO₃添加不同量 NaOH 的 XRD 图; 图(2)SEM 图: NaOH 添加量分别是 0.2g(a)、0.4g(b)、0.8g(c)、1.2g(d)、1.6g(e)、2g(f); 图(3)光催化 CO₂ 还原活性对比图。

参考文献

- [1] Byeong Sub Kwak, Misook Kang, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2017, 17(5):7351–7357
[2] Chen Xudong, Cui Kangping, Hai Zibin et al., Materials Letters, 2021, 33(6):422-428

缓冲的羟基自由基用于光催化甲烷偶联

王雪原, 罗能超*, 王峰*

中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁省大连市, 116023

*Emails: ncluo@dicp.ac.cn, wangfeng@dicp.ac.cn

甲烷是天然气和页岩气的主要成分, 可转化为升级燃料、合成气和增值化学品^[1]。由于甲烷的低极化率和 C-H 键的高解离能, 甲烷的活化常需要强氧化剂或酸/碱活化。光催化能在室温下诱导形成高活性氧物种使甲烷的 C-H 键断裂, 生成 $\cdot\text{CH}_3$ ^[2]。羟基自由基具有高的氧化电位, 可通过氢原子转移的方式实现甲烷 C-H 键断裂, 是光催化甲烷活化的主要物种^[3]。然而, 溶液中高浓度的 $\cdot\text{OH}$ 会导致甲烷过度氧化及 $\cdot\text{OH}$ 的自身猝灭。我们的研究中发现, 采用 Fe 物种的 LMCT 过程形成的高浓度游离的 $\cdot\text{OH}$, 可通过阴离子修饰 Fe 物种的方式可构造 $\cdot\text{OH}$ 的存储和缓冲路径, 抑制了 $\cdot\text{OH}$ 自身猝灭, 并使体系中 $\cdot\text{OH}$ 的维持在合适的浓度, 实现接近 $\cdot\text{OH}$ 的高利用率, 通过耦合析氢半导体 (Ru/STOR) 实现甲烷高效制乙烷和氢气 (如图一)。

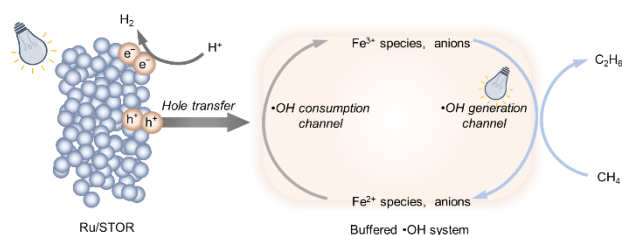


图 1. Ru/STOR-Fe 催化甲烷偶联示意图

参考文献

- [1] P. Schwach, X. Pan, X. Bao, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 8497-8520.
- [2] H. Song, X. Meng, J. Ye et al., *Joule*, 2019, **3**, 1606-1636.
- [3] X. Wang, N. Luo, F. Wang, *Chin. J. Chem.*, 2022, **40**, 1492-1505.

光催化氧化过程中活性自由基不同捕获剂的捕获效果的对比

丁丽, 刘海津*

河南师范大学, 河南新乡, 453000

*Email: 031163@htu.edu.cn; Phone: 13949608208

羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)以及电子-空穴(e^-h^+)等是光催化过程中主要活性物种, 这些活性物种的定性定量对研究光催化机理至关重要。捕获实验是目前最常用的自由基定性方法之一, 但是捕获实验中存在着一些错误和误解, 本实验研究致力于通过实验方法比较不同捕获剂的捕获效果, 即捕获本体溶液中的自由基和吸附在光催化剂表面的自由基的不同捕获剂的效果, 以及多种捕获剂联用的捕获效果, 此外还通过实验对比不同 pH 条件下的同一捕获剂的捕获效果以及捕获剂投加时间对其影响。希望本实验能够帮助规避一些捕获实验中的错误, 能够更好地解释光催化机理。

关键词: 自由基; 捕获剂; 光催化氧化

参考文献

- [1] L. L. Wang, X. Lan, W. Y. Peng et al., *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **408(5)**: 124436
- [2] Y. Nosaka, A. Y. Nosaka, *Chemical reviews*, 2017, **117(17)**: 11302-11336

仿生 Mn_4CaO_4 -簇合物的合成机理研究

陈长辉, 徐博冉, 张纯喜*

中国科学院化学研究所光化学实验室, 北京, 100190

*Email: chunxizhang@iccas.ac.cn

生物光系统 II 中水裂解催化中心 (OEC) 是一个不对称的 Mn_4CaO_5 -簇合物^[1]。人工模拟生物 OEC, 被认为是解决人类社会面临的能源和环境问题的理想途径, 这方面的研究具有重要的科学意义和应用价值。2015 年, 我们首次制备出结构与性能与生物 OEC 类似的人工 Mn_4CaO_4 -簇合物^[2]。2019 年进一步获得了一系列能够在极性溶剂 (乙腈、DMF) 中稳定存在的新型 Mn_4CaO_4 -簇合物^[3]。为了揭示人工 Mn_4CaO_4 -簇合物的形成机理, 我们进行了大量实验探索, 在低温下成功分离出来多个高活性的反应中间体 (如: Mn_3CaO_4 立方烷和四配位单核 Mn^{III}), 发现合成体系中存在多种反应路径。如下图所示, 在弱碱性条件下, Mn_3CaO_4 立方烷与高活性单核 Mn^{III} 结合可以生成 Mn_4CaO_4 -簇合物; 在酸性条件下外侧 Mn 离子可与体系中的 Ca 离子等交换, 生成 $Mn_3Ca_2O_4$ -簇合物。后者可在非极性条件下进一步形成二聚体; 同时我们也观察到 Mn_3CaO_4 立方烷和 Mn_4CaO_4 簇合物中的 Ca 离子能够解离, 导致形成多核锰簇合物。这些反应中间体的分离和结构解析为仿生催化剂的合成方法改进和优化提供了重要的线索。

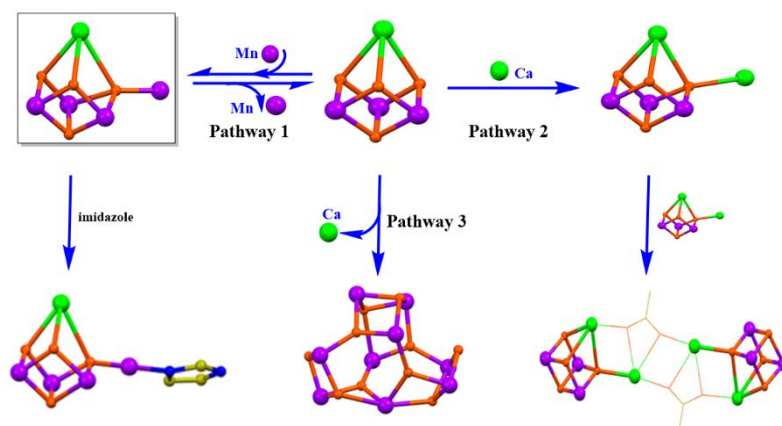


图 1 Mn_4CaO_4 -簇合物形成路径

参考文献

- [1] Y. Umena, K. Kawakami, J. R. Shen, N. Kamiya, Nature, 2011, 473, 55-60
- [2] C. Zhang*, C. Chen, H. Dong, J. Shen, H. Dau, J. Zhao, Science, 2015, 348, 690-693
- [3] C. Chen, Y. Chen, R. Yao, Y. Li, C. Zhang*, Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 3939-3942

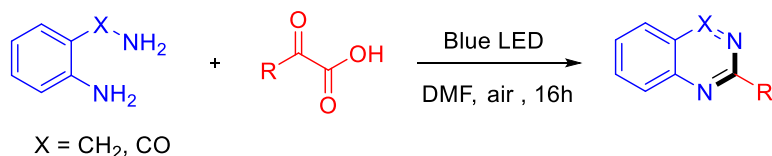
可见光催化的 α -酮酸脱羧环化反应

杨江楠, 谢宗波*, 乐长高*

江西省合成化学重点实验室 东华理工大学, 江西南昌, 330013

*Emails: zbxie@ecut.edu.cn; zhgle@ecut.edu.cn; Phone: 0791-83897791

含氮杂环是生物学和工业上常见且重要的结构基序, 喹啉因其具有显著的抗高血压、抗肿瘤、抗抑郁和抗精神病活性, 而被用作治疗高血压(哌唑嗪)、非小细胞肺癌和胰腺癌(埃罗替尼)以及其他疾病的交感神经药物。目前关于喹啉类化合物的合成已经开发了许多路线。尽管这些反应取得了重大进展, 但仍然存在某些限制, 譬如温度较高、过度使用强氧化剂和催化剂负载量高等。因此, 有必要改进苛刻的反应条件, 开发更有效的合成方法。近年来, 随着可见光光解催化和自由基反应的结合, 光解催化成为研究的热门领域, 借助可见光催化, 通过单电子转移过程, 在温和的反应条件下实现了多种有效的有机合成反应。 α -酮酸的脱羧被认为是动物代谢的重要步骤之一, 因此开发通过 α -酮酸的脱羧来构建喹啉类化合物温和有效的方法具有积极意义。本研究以 2-氨基苯胺和苯甲酰甲酸为模板反应底物, 在蓝色 LED 光照射下, 以 2 mol% 的孟加拉玫瑰红为光催化剂, 室温下通过脱羧环化过程合成了一系列喹啉类化合物。该方法不需要使用过渡金属催化剂及其它苛刻的反应条件, 在室温条件下即可进行, 且操作简单、底物适用范围广, 有较好的官能团相容性; 据本课题组所知, 本研究也是 2-氨基苯胺与 α -酮酸在光催化下反应的首次报道。



Scheme. 1 Decarboxylation cyclization of α -keto acids under visible light conditions

参考文献

- [1] J. K. Laha, S. Panday, M. Tomar et al., *Organic Biomolecular Chemistry*, 2021, **19**(4): 845-853.
- [2] A. Monga, S. Bagchi, R. K. Soni et al., *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2020, **362**(11): 2232-2237.
- [3] S. Sharma, D. Bhattacharjee, P. Das, *Organic Biomolecular Chemistry*, 2018, **16**(8), 1337-1342.
- [4] C. Ebersol, N. Rocha, F. Pentead, et al., *Green Chemistry*, 2019, **21**(22), 6154-6160.

半导体表面等离激元增强光催化

李娟*

暨南大学, 广东省广州市番禺区兴业大道东 855 号, 511443

*Email: lijuan@jnu.edu.cn

研究发现, 当半导体自由载流子浓度增加到一定量级, 也会产生类似贵金属的局域表面等离激元共振 (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR) 效应。比如, 氧化物和硫化物 (WO_{3-x} 、 MoO_{3-x} 等) 通过重掺杂能在可见-红外波段产生共振吸收, 且可以通过改变掺杂种类或浓度进行简单调控。因此, LSPR 半导体有望取代高成本的贵金属更广泛地应用于能源环境领域。我们提出通过改变形貌及氧空位含量调控半导体 LSPR 效应, 并发现 LSPR 热电子和光热效应能显著改变催化反应路径, 实现高活性、高选择性乙醇脱水、脱氢; 通过电子富集成功在有机聚合物上构建 LSPR 效应, 与本征激发协同增强光催化产氢, 同时还应用于氧气传感; 原位构建纳米异质结, 发现光生电子转移注入可以有效增强半导体 LSPR 效应, 突破表面耗尽层的限制并促进热电子持续产生, 实现高效光催化二氧化碳还原。

关键词: 半导体表面等离激元共振; 电子注入; 热电子; 光催化;

参考文献

- [1] Li J., Chen G., Yan J., Huang B., Cheng H.*, Lou Z.* and Li B.*. Solar-driven plasmonic tungsten oxides as catalyst enhancing ethanol dehydration for highly selective ethylene production. *Appl. Catal. B: Environ.*, 264, 118517 (2020).
- [2] Tian D., Yin H., Liu L., Li B., Li J.*, and Lou Z. * Plasmonic Carbon Nitride Polymers to Boost Hydrogen Generation. *Adv. Sustainable Syst.*, 6(6), 2200045 (2022).
- [3] Li J., Xu X., Huang B., Lou, Z. and Li B. Light-induced in situ formation of a nonmetallic plasmonic $\text{MoS}_2/\text{MoO}_{3-x}$ heterostructure with efficient charge transfer for CO_2 reduction and SERS detection. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13(8), 10047 (2021).
- [4] Tian D., Lu C., Shi X., Wu H., Liu L., Mai W., Li B., Li J.* and Lou Z.* Surface electron modulation of a plasmonic semiconductor for enhanced CO_2 photoreduction. *J. Mater. Chem. A*, 11, 8684 (2023).

0D/2D 类石墨烯氮化碳量子点修饰富含氧缺陷 Bi_2MoO_6 材料光催化

苜胺选择氧化研究

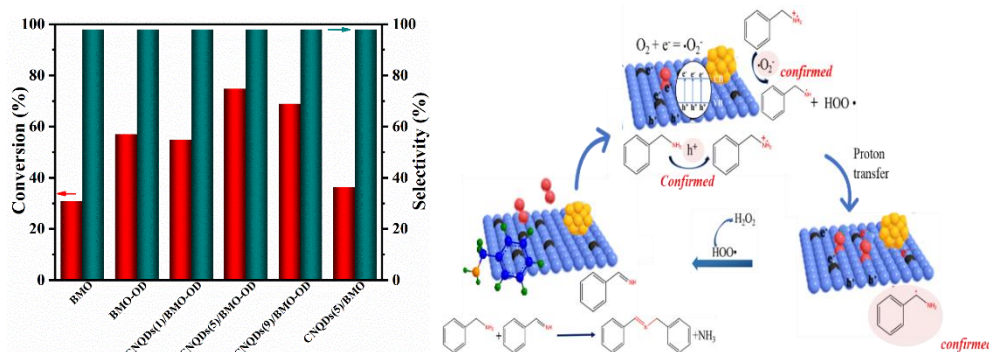
吴宇宁, 孙照丽, 杨晓龙*

青岛大学, 青岛, 266071

*Email: yangxl@qdu.edu.cn; Phone: 15863038683

在有机合成反应中, 苜胺选择性氧化反应是最基础的反应之一, 亚胺等选择氧化产物是制备医药中间体、香料过程中必不可缺的中间体之一。传统选择氧化反应需要使用对环境有害的氧化剂, 在高温或高压的条件下进行, 并且还会产生有毒、有害的副产物。在过去的几十年中, 具有清洁和高效等优点的光催化技术引起了清洁能源、环境修复和精细化学品合成方面的广泛关注。

在此, 我们报道了采用水热法制备了 CNQDs/ Bi_2MoO_6 -OD 异质结复合材料, 表面氧空位作为“电子桥”来提高量子点/半导体体系中光激发载流子的分离效率, 通过氧空位和异质结结构的协同作用实现光激发载流子以及催化活性位点的高效利用效率。以苜胺选择氧化反应为探针反应, 结果发现 CNQDs(5)/ Bi_2MoO_6 -OD 复合材料具有最优异的光催化性能, 苜胺转化率为 74.8%, 亚胺选择性为 97%, 苜胺转化率是纯相 Bi_2MoO_6 和 Bi_2MoO_6 -OD 的 2.4 和 1.3 倍。光催化材料经过五次循环后苜胺转化率仍然为 93.5%, 具有优异的光催化稳定性。通过捕获实验和原位 ESR 表征技术证实了超氧自由基是苜胺选择氧化反应的主要活性自由基, 碳中心自由基是苜胺选择氧化反应的中间产物, 也可以证实 CNQDs(5)/ Bi_2MoO_6 -OD 复合材料产生了更多的光生空穴和电子。氧空位可以充当“电子桥”在光生电子-空穴对的分离和利用中起着重要作用, 它极大地提高了电子-空穴对的分离速率。CNQDs 大大增强了 Bi_2MoO_6 对可见光的吸收能力以及光生载流子的分离。这项工作为以氧空位为中心的光致电子-空穴分离机理以及氧空位充当“电子桥”、无贵金属和有毒金属的高效选择性氧化光催化材料的制备提供了新的思路。



参考文献

[1] *Applied Catalysis B: Environmental* 285 (2021) 119790

[2] *Journal of Hazardous Materials* 381 (2020) 120994

(111) 晶面暴露 Co_3O_4 的可控电合成及光催化降解 VOCs 的活性研究

朱锦竹, 冯锦茜, 颜雯, 孙竞翔, 田双红, 熊亚*

中山大学环境科学与工程学院, 广州, 51006

*Email: cesxya@mail.sysu.edu.cn; Phone: 84115556

挥发性有机化合物(VOCs)能够参与大气光化学反应, 促进近地表臭氧和二次有机气溶胶的形成, 恶化空气质量, 威胁人体健康。近些年来, 光催化技术被广泛应用于高效净化 VOCs, 而寻求高效稳定的光催化剂是实现高降解效率的核心。本课题探究了(111)晶面暴露 Co_3O_4 的电合成及其光催化降解 VOCs 的活性。

Co_3O_4 的电合成研究表明电流密度和添加剂 PVP (聚乙烯吡咯烷酮) 对其 (111)晶面的暴露起到至关重要的作用。XRD, XPS 和 Laman 等分析结果显示, 电合成 Co_3O_4 (111) 晶面暴露程度 (TC) 与其表面的 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 比值呈现正相关。当 PVP 投加量从 0.25 g/L 提升至 2 g/L, 其 TC 值从 15% 升至 63% 形成(111)择优晶面, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 比值则从 0.6 升至 0.9。同时发现该 (111) 晶面暴露程度与 Co_3O_4 的光催化活性也呈正相关。如图 1 所示, 随着 TC 值的增大, 电合成 Co_3O_4 光催化降解 VOCs 的穿透时间从 420 提升至 600 min。机理探究表明, 高 (111) 晶面择优程度 Co_3O_4 薄膜, 具有更多的表面 Co^{2+} 活性位, 可产生更高的光电流及更强的光生空穴-电子对分离性能。此外, 在臭氧对照组实验中, 发现具有最高 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 的 Co_3O_4 (111) 择优晶面具有最强的臭氧分解性能。因此, 可预期利用电合成法制备出 (111) 择优晶面 Co_3O_4 并有望成为一个高效降解 VOCs 的光催化剂, 且也将是一种可消除残余臭氧避免二次污染的绿色催化剂。

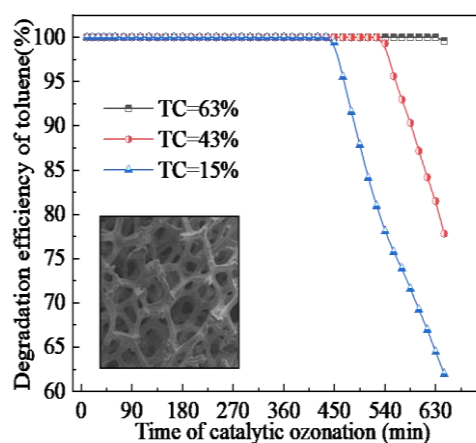


图 1 电合成不同晶面择优程度氧化钴薄膜的光催化降解 VOCs 的活性

参考文献

- [1] M.S. Kamal, S.A. Razzak, M.M. Hossain, , Atmospheric Environment, 140 (2016) 117-134.
- [2] 易早, 李恺, 牛高, 罗江山, 陈善俊, 易有根, 唐永建, 强激光与粒子束, 022 (2010) 2317-2321.
- [3] L. Hu, Q. Peng, Y. Li, 130 (2008) 16136-16137.

BiOBr/TiO₂ 纳米项链复合催化剂的构筑及其在光催化苯甲醇制备苯

甲醛反应中的应用

张昕宇, 史全全, 许辉*

内蒙古农业大学, 呼和浩特, 10018

*Email: yqfxxuhui@163.com; Phone: 15904887959

近年来, 光催化因其应用广泛、污染小、绿色环保等特点而受到越来越多的关注, 被认为是未来解决能源、环境问题的新方向。苯甲醛作为基础的原料, 被广泛用于合成医药、染料和其他精细化学品上, 光催化氧化苯甲醇, 是产生苯甲醛的重要途径。TiO₂ 由于其无毒性和光稳定性而在光催化领域得到了广泛的研究。然而, 由于其对太阳能利用率低、光生电子和电子空穴复合快速, 降低了 TiO₂ 光催化剂的催化活性。申请人利用一步水热法构筑了 BiOBr-TiO₂ 纳米项链异质结复合催化剂, 并用于光催化氧化苯甲醇制备苯甲醛反应的研究。BiOBr/TiO₂ 纳米项链表现出了优良的光催化性能, 在 60 °C 反应 3 h 后, 苯甲醇的转化率与苯甲醛的选择性均可达 100%, 实现了光催化氧化苯甲醇制苯甲醛的高效转化。

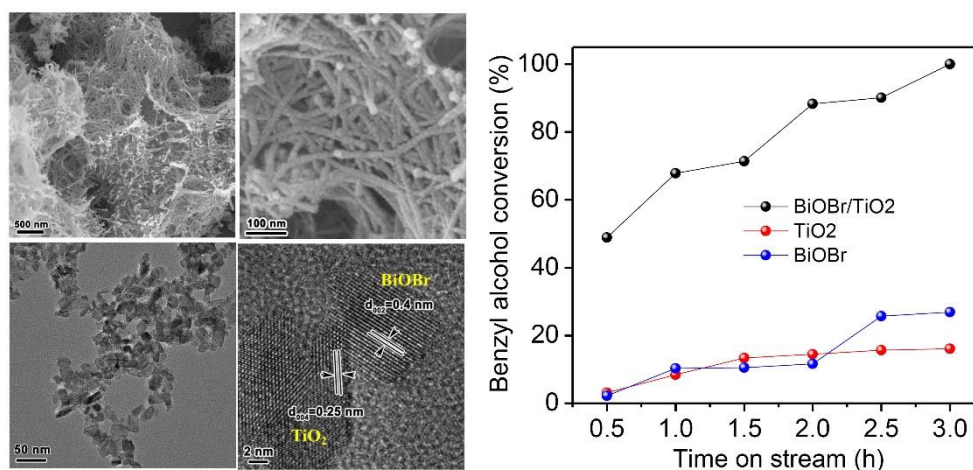


图 1 BiOBr/TiO₂ 纳米项链光催化苯甲醇制备苯甲醛

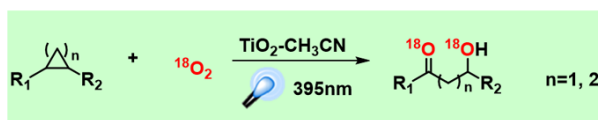
分子氧的两个氧原子插入脂肪族 C(sp³)-C(sp³) 键实现羟基酮的构筑

乔效峰, 林雨寒, 李佳珍, 马万红*, 赵进才

中国科学院化学研究所, 北京, 100190

*Email: whma@iccas.ac.cn; Phone: 13641304040

羟基酮类化合物, 尤其位于 β -位和 γ -位的羟基酮, 是生物活性分子、合成药物和精细化学品中的重要单元^[1]。从不同官能团(如-NR₂, -C-X, -C=O, -C=C-, -C≡C-)通过偶联、加成、氧化、消除等路径, 可以制备合成羟基酮^[2-3], 但此策略不是很原子经济型。若以环烷烃衍生物开环释放的张力作为驱动力, 将分子氧的两个氧原子同时插入到未修饰的饱和环烷烃的两个特定 C(sp³) 位置且无任何副产物则是比较有意义的^[4]。基于此, 我们开发了一种 TiO₂-CH₃CN 光催化悬浮反应体系, 能够将分子氧插入到环烷烃衍生物的 C(sp³)-C(sp³) 键中, 从而一锅法制备出双官能化羟基酮产物(图示 1)。利用光生空穴强氧化性, 促使惰性 C(sp³)-H 键转化为活性碳中心自由基。与此同时产生的 H⁺/TiO₂-e_{cb}⁻在不添加任何辅助试剂的情况下, 作为强 Brønsted 酸催化使得氢过氧化物中间体发生重排。此反应底物兼容性较好, 以三元环衍生物为底物, 合成出 21 种 β -羟基酮, 其分离产率为 31~76%; 四元环为底物时, 以中等收率合成出 5 种 γ -羟基酮化合物。¹⁸O₂、Ti¹⁸O₂ 和额外添加 H₂¹⁸O 的 ¹⁸O 同位素标记实验表明, 羟基酮产物的两个氧原子都来自于氧气, 实现了一种前所未有的自由基与氢过氧化物催化重排协同反应。



- ✓ only O₂ as oxidant
- ✓ green and atom-economical difunctionalized oxidation reaction
- ✓ β - or γ - position can be designed by changing three- or four-membered ring

图示 1. TiO₂-CH₃CN 光催化悬浮体系将每个氧原子插入饱和和张力环, 构筑 β -或 γ -羟基酮结构单元

参考文献

- [1] J. Matsuo, M. Murakami, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**(35), 9109-9118
- [2] C. Ollivier, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**(19): 4463-4466
- [3] W.-Z. Weng, H. Liang, B. Zhang, *Org. Lett.* 2018, **20**(16): 4979-4983
- [4] S. M. Banik, K. M. Mennie, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**(27): 9152-9155

Cu@WO_x 核壳纳米线用于高效光催化苜胺氧化偶联反应

岳志珠, 胡天军, 贾建峰*

山西师范大学, 山西太原, 030032

*Email: jiajf@dns.sxnu.edu.cn

亚胺类化合物是有机合成中的重要中间体, 以分子氧为氧化剂, 在温和条件下实现催化氧化胺类化合物选择性转化为相应的亚胺类化合物, 是当今绿色化学的发展理念。我们选择廉价嗜氧金属 Cu 作为基底, 合成高比表面积的一维纳米线结构, 在其周围包裹对可见光有响应的 WO_x, 通过调控二者的比例, 在常温常压和可见光照 ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$) 的条件下, 以乙腈为溶剂, 复合催化剂可以有效活化 O₂ 催化氧化苜胺为亚胺。与单一组分相比, Cu@WO_x 复合材料能够显著提高苜胺氧化偶联成亚胺的光催化活性, 并具有较好的底物适应性。

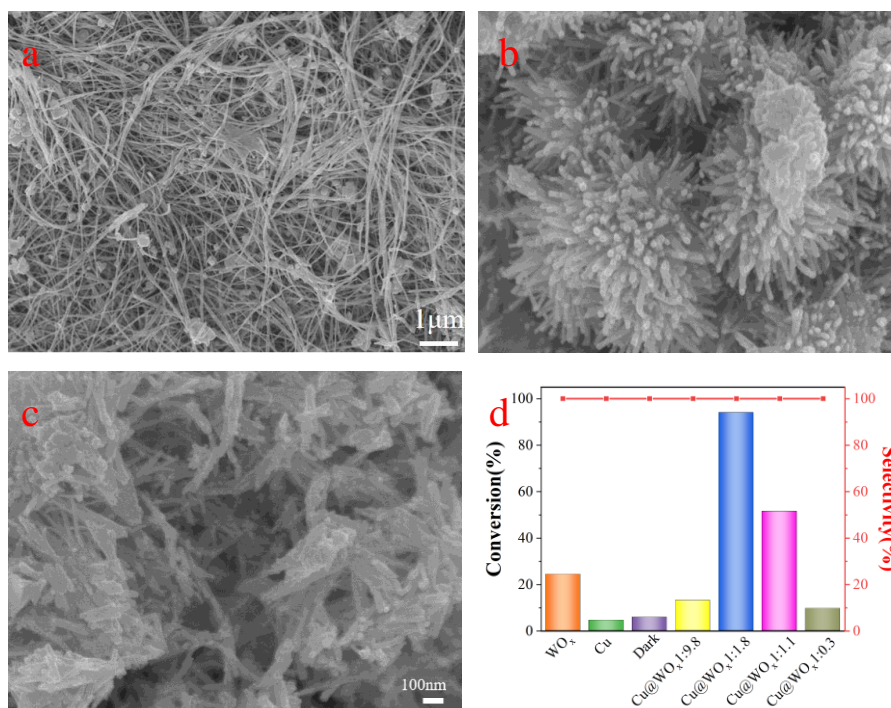


图 1: 所制备催化剂的 SEM 图 (a) Cu NWs, (b) WO_x, (c) Cu@WO_x1:1.8; (d) 光催化苜胺偶联.

参考文献

- [1] N. Zhang, X. Y. Li, Y. J. Xiong, *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**, 8928.
- [2] A. D. Proctor, S. Panuganti, B. M. Bartlett, *Chemical Communications*, 2018, **54**, 1101.
- [3] J. Zhou, X. An, Q. Tang, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **277**, 119221.
- [4] Z. Ma, S. Liu, N. Tang, et al. *ACS Catalysis*, 2022, **12**, 5595.

光驱动单原子镍催化卤代芳烃与醇/水的偶联

刘天骄, 赵鑫, 宋文静*, 赵进才

中国科学院化学研究所, 北京市海淀区中关村北一街 2 号, 100190

*Email: wsongunc@iccas.ac.cn

光驱动光敏剂与过渡金属协同催化已经成为构建碳-碳键/碳-杂原子(氧/氮/硫等)键的有效途径. 相比于传统的钌或者铱等贵金属配合物光敏剂, 将金属通过配位的方式直接整合到光催化剂的骨架当中形成独特的金属光氧化还原体系, 可以提供可控的反应动力学并提高活性. 因此, 我们通过配位的方式将石墨相氮化碳(g-C₃N₄)的氮位点与二价镍结合, 得到 g-C₃N₄ 为载体的单原子 Ni 催化体系 C₃N₄-Ni. 该体系以 Ni-N_x 结构作为催化中心, 同时具有光活性的 g-C₃N₄ 与 Ni 催化中心通过化学键连接, 有助于后者的活化和后续的催化循环, 提高了原子利用效率. 同时利用小环配体咪唑作为辅助配体, C₃N₄-Ni 在可见光照射下能高效催化多种卤代芳烃和醇/水的碳氧偶联反应, 其转化数可达 500 以上. 并且在此全异相体系中, C₃N₄-Ni 可以实现循环利用, 在不额外添加 Ni 源的情况下仍旧可以保持良好的催化性能. 本研究为设计偶联反应双催化体系提供了新的思路.

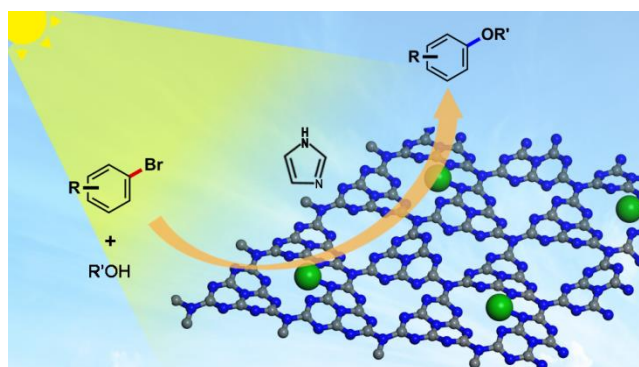


图 1. 单原子镍协同的石墨相氮化碳 (C₃N₄-Ni)

参考文献

- [1] Zhao, X.; Deng, C.; Meng, D.; Ji, H.; Chen, C.; Song, W.; Zhao, J. Nickel-Coordinated Carbon Nitride as a Metallaphotoredox Platform for the Cross-Coupling of Aryl Halides with Alcohols. *ACS Catal.* 2020, 10, 15178–15185
- [2] Terrett, J. A.; Cuthbertson, J. D.; Shurtleff, V. W.; MacMillan, D. W. C. Switching on elusive organometallic mechanisms with photoredox catalysis. *Nature* 2015, 524 (7565), 330–334
- [3] Pan, Y.; Zhang, N.; Liu, C.-H.; Fan, S.; Guo, S.; Zhang, Z.-M.; Zhu, Y.-Y. Boosting Photocatalytic Activities for Organic Transformations through Merging Photocatalyst and Transition-Metal Catalyst in Flexible Polymers. *ACS Catal.* 2020, 10, 11758–11767

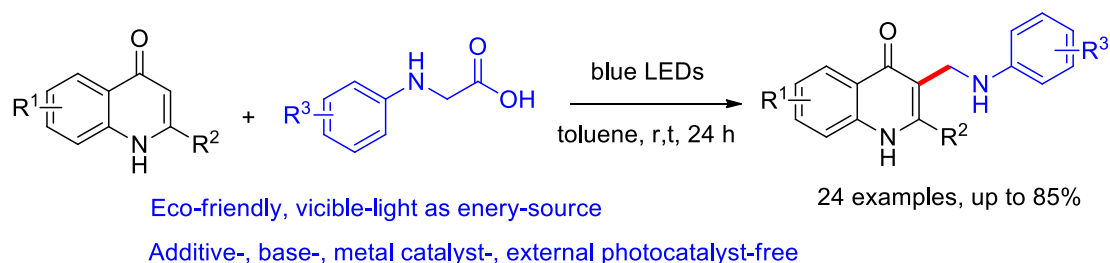
可见光催化 4-喹诺酮与甘氨酸脱羧氨烷基化反应

李宁波*, 靳朝晖, 范琪

山西医科大学基础医学院, 太原, 030001

* Email: ningboli@sxmu.edu.cn; Phone: 13753138295

近年来, 发展光催化的可持续绿色合成反应是绿色化学的主要目标之一^[1,2]。该合成方法避免均相催化反应普遍存在的使用金属催化剂, 强氧化剂, 强碱和环境污染重的问题。4-喹诺酮是一类重要的氮杂环化合物^[3,4], 广泛存在于天然产物和药物分子中, 氨烷基化喹诺酮是一种高价值的喹啉酮衍生物, 具有非常重要的药理活性和生物活性, 其高效构建对于开发喹诺酮类药物具有重要意义。甘氨酸是常见的天然氨基酸, 一些课题组曾报道了它可以在光诱导下脱羧产生 α -氨基自由基, 进一步被氧化成亚胺离子后与杂环发生反应^[5]。基于此, 本文报道了可见光诱导下 4-喹诺酮与甘氨酸脱羧反应合成氨烷基化的 4-喹诺酮衍生物的绿色制备方法。首先通过对光催化剂、溶剂, 反应时间等参数的筛选, 确定了最佳反应条件。在最佳条件下, 含有吸电子、供电子取代基的 4-喹诺酮和含不同取代基的甘氨酸均能顺利反应, 得到 24 种目标化合物, 产率为 58%-88%。并成功完成了克级规模方法实验, 研究了反应机理。综上, 本文发展了一种低成本, 环境友好的 3-氨烷基化喹诺酮化合物的合成方法, 为氨烷基化喹诺酮化合物的开发利用提供了高效绿色的新途径。



参考文献

- [1] Q. W. Gui, F. Ten, L. W. M. He et al., *Chin. Chem. Lett.*, 2021, **32**(6): 1907-1910
- [2] L.-Y. Xie, Y.-S. Bai, W.-M. He, et al., *Green Chem.* 2020, **22**(5): 1720-1725.
- [3] J. Y. Chen, H. Y. Wu, W. M. He et al., *Chin. J Catal.* 2021, **42**(9): 1168-1173
- [4] L. Y. Xie, Y. S. Liu, L. W. M. He, et al., *Chin. J Catal.* 2020, **41**(8): 1168-1173
- [5] J. J. Li, Z. Q. Zhu, L. J. Xiao, et al., *Org. Chem. Front.*, 2019, **6**(21): 3693-3697

富氧空位 BiOBr 空心球光催化还原 CO₂ 性能及机理

苗泽瑞, 王青丽, 张艳峰*

河北师范大学化学与材料科学学院, 河北, 050024

*Email: zhangyanfeng@hebtu.edu.cn; Phone: 13754515068

将二氧化碳转化为有用的化学物质引起了人们极大的关注, 被认为是解决环境污染和能源问题的最有前途的解决方案。本文以乙二醇 (EG) 为溶剂, 在聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 存在下, 采用溶剂热法制备了富氧空位的 BiOBr 空心微球。在 120°C 下制备的空心 BiOBr 微球具有最佳的 CO₂ 光还原性能, 产物 CO 和 CH₄ 的析出率高达 88.1 μmol g⁻¹h⁻¹ 和 5.8 μmol g⁻¹h⁻¹, 分别是片状 BiOBr 的 8.8 倍和 5.8 倍。高光强有利于 CO 的产生, 提高了 CO 的选择性。采用 H₂¹⁸O 中同位素示踪实验, 表明 H₂¹⁸O 参与了光催化 CO₂ 还原过程。N₂ 解吸-吸附等温线和 CO₂ 吸附等温线, 表明 120BB 具有较大的表面积, 增加了 CO₂ 的吸附能力。通过 XPS, XAFS, PAL 谱和 DFT 的计算结果表明, OV_s 的存在不仅有利于分离和转化光生载流子, 而且有利于降低反应势垒。CO₂ 优先被吸附在氧空位的表面, 光照射有利于氧空位的产生。探讨了富氧空位 BiOBr 空心球的 CO₂ 还原的机理。中空结构具有较大的比表面积, 有利于 CO₂ 的吸附。氧空位(OV_s)的存在, 调节了电荷密度和电子结构, 有利于 CO₂ 的活化和降低反应势垒。空心结构与 OV_s 的协同作用对 BiOBr 中 CO₂ 的光还原起着至关重要的作用。这项工作为利用原子级缺陷形貌工程设计高效 CO₂ 光还原催化剂提供了新的契机。

参考文献

- [1] Wang Y, Huang H, Zhang Z, et al. Appl. Catal., B, 2021, 282: 119570.
- [2] Ren X, Gao M, Zhang Y, et al. Appl. Catal., B, 2020, 274: 119063.
- [3] Wang H, Yong D, Chen S, et al. J. Am. Chem. Soc., 2018, 140(5): 1760-1766.
- [4] Ma Z, Li P, Ye L, et al. J. Am. Chem. A, 2017, 5(47): 24995-25004.
- [5] Jin X, Lv C, Zhou X, et al. Nano Energy, 2019, 64: 103955.

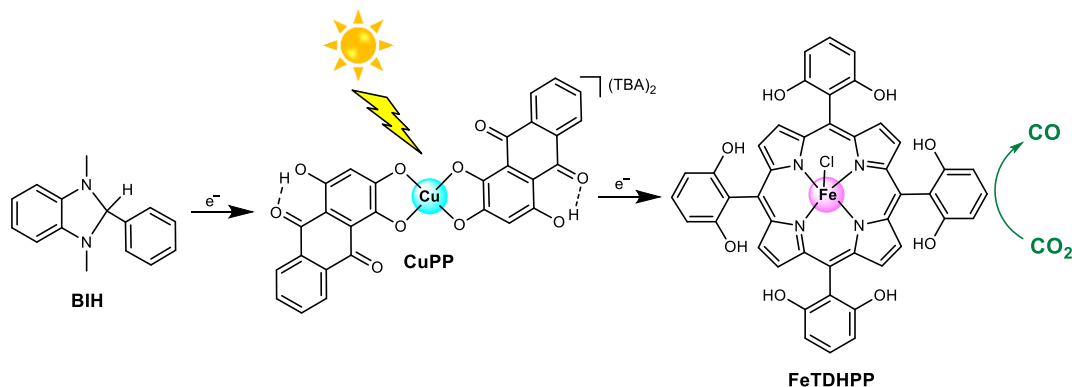
新型光敏剂对光催化二氧化碳还原的促进作用

韩治际*

中山大学化学学院, 广州, 510275

*Email: hanzhiji@mail.sysu.edu.cn

人工光合系统是一种获得绿色能源的重要策略, 可将太阳能转换并存储为有用的化学能。受到自然界光合作用的启发, 光催化获取增值化学原料 (例如 H_2 、 CO 、 CH_3OH 和 $\text{C}\geq 2$ 等产物) 是一种公认的可维持碳循环平衡的可持续发展方案。在几种常见的光催化还原的方法中, 均相人工光合系统具有明显的优势, 尤其是在结构优化和产物选择性等方面。在均相人工光合系统中, 光敏剂是负责光能吸收和光生电子传递的重要组成部分。要实现高效光催化转换, 光敏剂必须在可见光区域具有较大的吸收性能, 并且能够促进有效的多电子转移。传统分子光敏剂主要以贵金属为主 (如: Ru 、 Ir 、 Re 等), 其在光催化还原方面具有良好的性能。最近几年以来, 廉价金属光敏剂的发展迅速, 然而其催化效率低下, 这也是目前开发廉价人工光合系统的一个重要限制。因此, 合成高效非贵金属光敏剂对于光催化领域是一项重大的挑战。本报告将围绕金属-有机染料光敏剂 (如下图), 提出一种合成高效分子光敏剂的途径。实验通过将红紫素与 Cu^{2+} 配位, 从而引入一个额外的氧化还原中心。该光敏剂具有更强的还原性, 其还原电位比红紫素小了 540 mV。当将此铜-红紫素光敏剂与卟啉铁作为催化剂一起使用时, 该体系的光催化 CO_2 还原效率得到了很大的提升, 产物选择性超过了 95%, 且 CO_2 的转换次数超过 16100 次。



参考文献

- [1] H. Yuan, B. Cheng, J. Lei, L. Jiang, Z. Han*, *Nat. Commun.* **12**, 1835, (2021)
- [2] Z. Han, R. Eisenberg*, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2537-2544
- [3] Z. Han, F. Qiu, R. Eisenberg*, P. L. Holland*, T. D. Krauss*, *Science*, **2012**, *2338*, 1321-1324

黑磷烯催化剂设计及人工光合作用研究

朱兴旺, 许晖*

扬州大学环境科学与工程学院, 江苏扬州, 225009

*Email: xh@uj.s.edu.cn; Phone: 15896387738

黑磷由于其独特的物理化学性质在太阳能利用方面具有显著的优越性。针对当前黑磷的表面惰性以及光催化 CO_2 转化效率低这一关键问题, 本工作对二维黑磷烯进行表面电子结构调控, 以期获得高表面活性的新型光催化剂。本项目将通过系统的研究结构设计与光催化活性的关系, 进一步阐明表面功能化特性在黑磷烯光催化反应中的工作机理。实现电子结构以及表面活性位调变型黑磷烯光催化剂的制备。为高效黑磷烯 CO_2 还原光催化剂的开发提供实验基础和理论依据, 为性能导向性的催化剂设计提供新的思路。

关键词: CO_2 转化, 结构调控, 黑磷烯

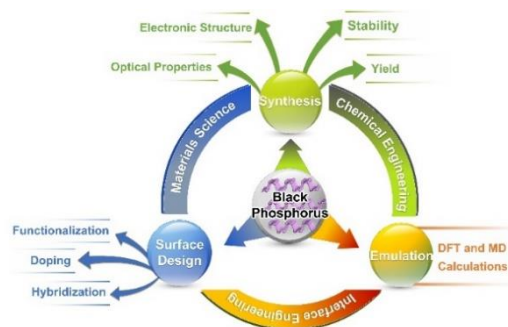


图 1. 黑磷烯表面功能化设计

参考文献

- [1] X. Zhu, J. Yang, X. She, *et. al.*, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 5209-5213.
- [2] X. Zhu, S. Huang, Q. Yu, *et. al.*, *Appl. Catal. B: Environ.* 269 (2020) 118760.
- [3] X. Zhu, G. Zhou, J. Yi, *et. al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021) 39523-39532.
- [4] X. Zhu, Y. Cao, Y. Song, J. *et. al.*, *Small* 17 (2021) 2103796.
- [5] X. Zhu, G. Zhou, Z. Wang, *et. al.*, *J. CO2 Util.* 54 (2021) 101745.

光催化二氧化碳基聚碳酸酯接枝共聚合反应

马菊萍, 马菁菁, 李永莉, 马玮, 郭蓉, 宋鹏飞*

西北师范大学化学化工学院, 兰州, 730070

*Email: songpf@nwnu.edu.cn; Phone: 13919205513

二氧化碳是温室气体, 同时也是一种丰富的碳资源, 其有效利用具有明显的经济和社会效益。自从 1969 年 Inoue 创新性的工作, 利用二氧化碳与环氧化物共聚合制备脂肪族聚碳酸酯受到人们的广泛关注^[1-2]。二氧化碳和环氧化物共聚合反应制备脂肪族聚碳酸酯是一类新型高分子材料, 为拓展其使用, 二氧化碳基脂肪族聚碳酸酯的改性成为研究热点, 包括物理共混、交联反应、嵌段共聚、共聚物链结构和立体结构控制等^[3-4]。同样, 接枝共聚合也是一种常用的聚合物改性方法^[5], 但是, 二氧化碳基脂肪族聚碳酸酯的接枝共聚合改性报道很少, 特别是二氧化碳基脂肪族聚碳酸酯接枝聚烯烃的制备是目前研究难点^[6]。

选择带有功能侧基脂肪族聚碳酸酯, 利用可见光作用和光催化剂作用, 可以实现脂肪族聚碳酸酯侧基断裂产生自由基, 从而引发烯类单体共聚合, 将为脂肪族聚碳酸酯接枝聚烯烃共聚合物制备提供新路径。因此, 本文引入开环共聚合反应和光催化接枝共聚合方法, 实现二氧化碳基脂肪族聚碳酸酯接枝聚烯烃共聚物的制备。首先通过二氧化碳和环氧氯丙烷开环共聚合制备得到二氧化碳基脂肪族聚碳酸酯。随后在二苯胺和可见光存在下, 实现二氧化碳基脂肪族聚碳酸酯与烯类单体接枝共聚合反应。考察所得共聚物结构, 确定成功合成接枝共聚物。研究接枝共聚合反应机理, 包括控制光的“开”和“关”进行光催化二氧化碳基聚碳酸酯与烯类单体接枝共聚合反应, 优化聚合反应条件, 实现光催化二氧化碳基脂肪族聚碳酸酯和烯类单体可控接枝共聚合反应。最后, 研究接枝共聚物性能, 确定接枝共聚合反应有效提高二氧化碳基脂肪族聚碳酸酯性能。

参考文献

- [1] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, 1969, **130**, 210-220
- [2] M. Scharfenberg, J. Hilf, H. Frey, *Adv. Funct. Mater.* 2018, **28**, 1704302.
- [3] J. C. Worch, H. Prydderch, S. Jimaja et al., *Nat. Rev. Chem.* 2019, **3**, 514-535.
- [4] Ye S, Wang S, Lin L. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 2019, **2**, 143-160
- [5] M. D. Konieczynska, X. R. Lin, H. Zhang et al., *ACS Macro Lett.*, 2015, **4**, 533-537
- [6] P. Song, R. Guo, W. Ma et al., *Chem Commun.* 2020, **56**, 9493-9496

毫米级氮修饰活性炭球辅助 Bi 基半导体构筑“强化学吸附-高活 化还原” CO₂ 催化剂体系

张小超*, 张长明, 寇丽芳, 李瑞, 刘建新, 王雅文, 樊彩梅

太原理工大学化学化工学院, 山西太原, 030024

*Email: zhangxiaochao@tyut.edu.cn; Phone: 15503477962

太阳能光驱动还原 CO₂ 减排, 对促进绿色低碳经济发展, 实现未来“碳达峰”和“碳中和”目标具有重要意义。针对目前半导体光催化剂对 CO₂ 吸附活化能力弱、载流子利用率不高且粉体易团聚、难回收等问题, 我们团队从“第一代”毫米级活性炭球 (ACSs) 为载体升级到“第二代”原位氮修饰毫米级活性炭球 (N-ACSs), 实现光催化反应体系中 CO₂ 捕集活化与还原活性双提高。首先以悬浮聚合-浸渍法 (图 1(a)) 制备了 BiOBr/ACSs、Bi₂WO₆/ACSs、Bi₂MoO₆/ACSs^[1-3] 等系列 Bi 基催化剂, 以实现常温反应条件下对 CO₂ 的强吸附性能 (图 1(b)), 以及光生电子-空穴对分离迁移效率的优化 (图 1(c))。接着, 在此基础上研发了“第二代”氮掺杂毫米级活性炭球负载高活性 Bi₄Ti₃O₁₂ 光催化剂, 以构筑“强吸附-高活化还原” CO₂ 双功能复合材料^[4], 通过 N 官能团与酸性 CO₂ 之间的相互作用提供碱性位点, 进一步提高对 CO₂ 的吸附能力, 同时利用 N-ACSs 类似导体的性质, 以有效接受光生电子、减少电子-空穴的重组 (图 1(d、e、f)), 从而显现出优异的光催化还原 CO₂ 活性。

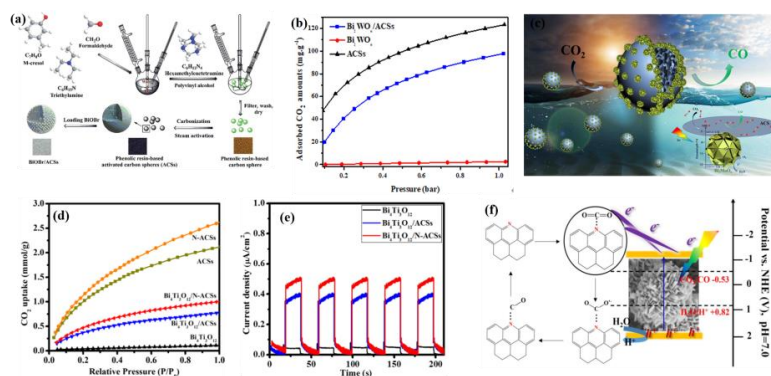


图 1 (a) BiOBr/ACSs 制备过程, (b) Bi₂WO₆/ACSs 及对对比样品 CO₂ 吸附能力, (c) Bi₂MoO₆/ACSs 光还原 CO₂ 机理, (d、e、f) Bi₄Ti₃O₁₂/N-ACSs 与对比样品 CO₂ 吸附能力、光电流响应能力及光催化还原 CO₂ 机理图

参考文献

- [1] K. L. Liu, X. C. Zhang, C. M. Zhang et al., RSC Advances, 2019, **9**(25): 14391-14399
- [2] G. M. Ren, X. C. Zhang, C. M. Zhang et al., Materials Letters, 2020, **264**: 127201
- [3] X. C. Zhang, G. M. Ren, C. M. Zhang et al., Green Energy & Environment, 2020
- [4] C. M. Zhang, Y. Q. Wang, X. C. Zhang et al., Chemical Engineering Journal, 2021, **417**: 128218

柔性纤维基光、电催化剂设计

张鹏*

郑州大学材料科学与工程学院, 河南郑州, 450001

*Email: zhangp@zzu.edu.cn

能源短缺和环境污染是当前人类面临的重大挑战。本报告围绕一维柔性纤维基光、电材料智能设计, 重点介绍面向能源环境应用的原创成果。主要内容包括: 1. 基于材料基因组方法, 理论上定标表面态、边缘态和缺陷态等关键指标, 为宏量制备新型碳材料(石墨烯, 碳纤维, 一维碳层)提供理论支撑; 2. 可控制备柔性纤维基光电催化剂, 用于光催化裂解水产氢、还原 CO_2 , 提出了依靠超长长径比纤维解决催化剂分离回收的思路; 3. 兼顾石墨烯和碳纤维的优势, 完成多级纳米碳材料的结构设计和功能化组装, 实现太阳能, 化学能和电能的高效能量转换与存储。

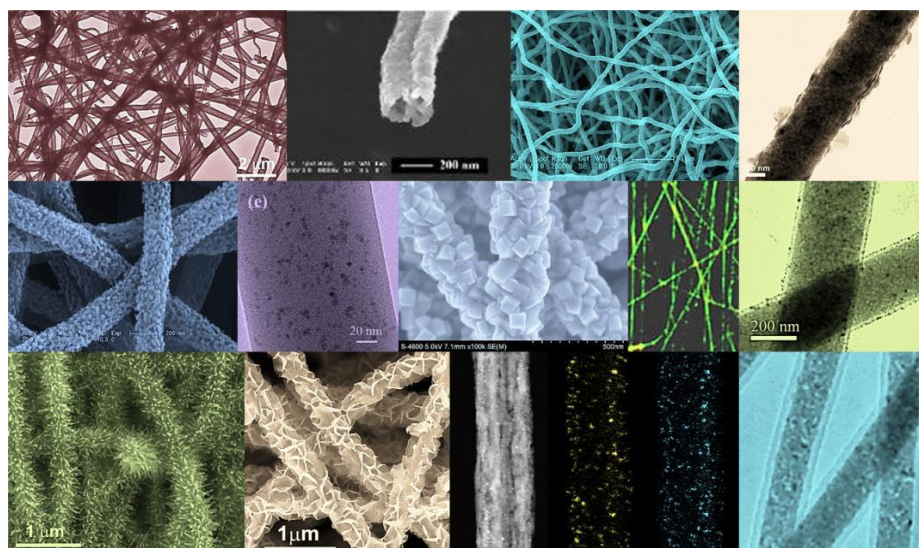


图 1. 柔性纤维基光电催化剂

参考文献

- [1] Y. Zhang, **P. Zhang**, S. R. P. Silva and G. Shao, *et al.*, *InfoMat*, 2021. DOI: 10.1002/inf2.12214
- [2] K. Liu, X. Zhang, F. Miao, **P. Zhang** and G. Shao, *et al.*, *Small*, 2021. 17(20), 2100065
- [3] S. Guo, Y. Li, C. Xue, Y. Sun, C. Wu, G. Shao, **P. Zhang.**, *Chem. Eng. J.*, 2021, 419, 129213.
- [4] Y. Sun, C. Xue, F. Dong, G. Shao and **P. Zhang**, *et al.*, *Sol. RRL* 2021, 5(3), 2000722.
- [5] Y. Zhang, **P. Zhang**, G. Shao *et al.*, *Energy Storage Mater.*, 2020, 27, 159-168.
- [6] **P. Zhang**, Y. Li, S. Wang, B. Zhu, N. Li, G. Shao, *et al.*, *Small Methods*, 2020, 2000214.
- [7] F. Miao, N. Lu, **P. Zhang**, Z. Zhang, G. Shao, *Adv. Func. Mater.* 2019, 29, 1808

新兴微污染物三环唑的压电-光催化降解研究

冯锦茜^{1,2}, 胡涛¹, 颜雯¹, 田双红¹, 林镇浩^{2,*}, 熊亚^{1,*}

¹中山大学, 广州, 510006

²香港城市大学, 中国香港

*Email: cesxya@mail.sysu.edu.cn; Phone: (020)84115556

当今现代工业和经济迅猛发展带来两大问题: 环境污染和能源短缺。一方面, 工业大量排放有毒污染物, 引起生态环境逐渐恶化; 另一方面, 工业发展消耗大量化石能源, 能源短缺问题日益严峻。压电催化 (piezo-catalysis 或 piezoelectric-catalysis) 可利用广泛存在于自然环境中的微小机械能和低频振动能 (如: 水流、气流和声波等) 驱动有机污染物的有效降解, 是一种能利用环境离散能源的绿色高效的高级氧化技术^[1], 因此, 近年来压电催化降解有机污染物的研究受到了广泛的关注。最近我们发现形变的压电材料拥有除了本征载流子有关压电催化活性外, 其剩余压电场能驱动外加电催剂的载流子分离, 发生热电催化反应。因此, 有理由预期该剩余压电场可能提高光生载流子分离, 增加光催化的效率。本课题将主要研究如何利用压电催化-剩余压电场效应增强光催化降解水中新兴微污染物三环唑 (TCZ), 进一步探究其增强机理和压电-光催化技术的耦合效应。

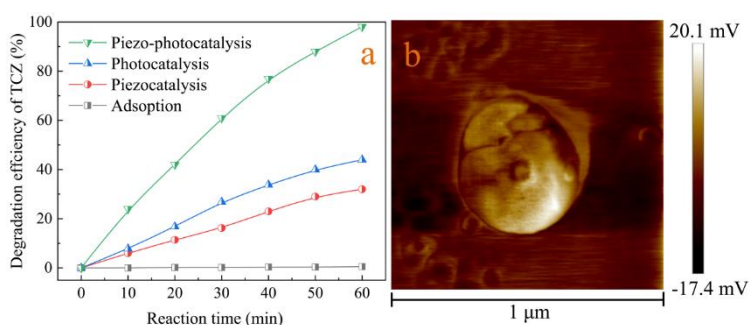


图 1 (a) TCZ 的降解效率曲线, (b) 压电-光催化材料纳米 SnO₂ 的 PFM 压电响应图

最近发现 SnO₂ 不仅具有良好的光催化活性^[2]还具有较好的压电活性, 如图 PFM 压电响应图所示, 因此, 本课题选择纳米 SnO₂ 作为目标催化剂进行 TCZ 的降解研究。如图 1a 所示, 在低频超声波 (100kHz) 和 300W 氙灯的单独辐射下, TCZ 降解率分别为 32.1% 和 43.9%, 而在超声和光的同步辐射下, TCZ 降解率达到 98.3%, 明显大于单独压电催化和光催化降解效率之和 (76%)。进一步证实 SnO₂ 不仅具光和压电催化活性, 而且具有优良的压电-光协同催化活性。初步研究表明此协同催化的机理与剩余压电位的场效应有关, 更深入的研究正在进行之中。

参考文献

- [1] K. S. Hong, H. F. Xu, H. Konishi, X. C. Li, *J. Phys. Chem. C.*, 2012, 116, 13045–13051
- [2] L. Li, W. Gao, H. Y. Chen et al., *Adv. Electron. Mater.*, 2020, 6, 1901441

理性构建钴基双活性位点增强光驱动 CO₂ 还原

宁尚波*, 李亚光, 叶金花*

光驱动碳中和研究中心, 生命科学与绿色发展研究院, 物理科学与技术学院, 河北大学,
河北省保定市, 071000

*Email: ningshangbo@hbu.edu.cn, jinhua.ye@hbu.edu.cn; Phone: 13371316208;

以太阳能驱动的光热催化结合了光化学和热化学作用的特点, 已成为解决能源与环境问题最有前景的新技术之一, 而这一技术应用的关键仍是高性能催化材料的开发。针对 CO₂ 还原过程中存在的反应分子靶向活化难、催化活性低和产物选择性差等问题, 设计多元组分的协同催化体系, 有望为太阳能到化学能的高效转化提供一种新思路^[1-5]。构建原子级分散的 Co-N 物种锚定于碳层包覆金属 Co 的杂化结构材料 (Co@CoN&C), 调控了光热还原 CO₂ 的热力学和动力学过程, 有效优化了催化活性及产物选择性 (图 1)。石墨相 C 和 Co 纳米颗粒的共同作用能够提高光热转换效率, 从而诱导高的催化反应温度, 这在热力学上有利于 CO₂ 转化。此外, 碳层增强 CO₂ 的吸附, 且表面原子级分散的 Co-N 物种削弱了加氢能力, 在动力学上控制了反应途径, 从而实现 CO 的高选择性。通过精细调控钴基界面双活性位点介导 C-C 偶联反应, 促进 C₂₊ 烃类的光热催化性能。

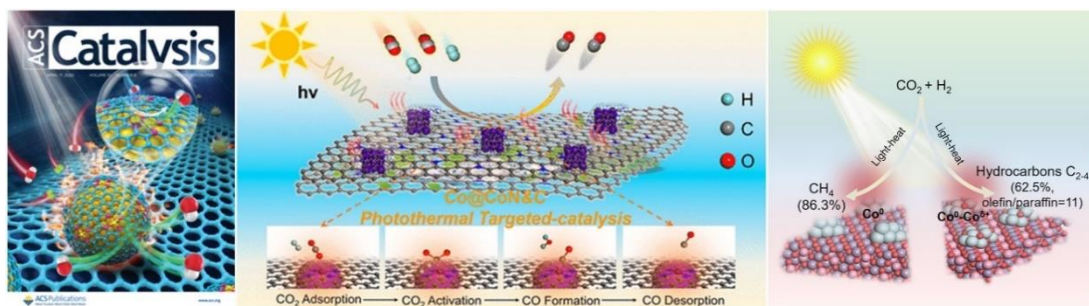


图 1. 微结构调控增强 CO₂ 吸附及活化转化

参考文献

- [1] S. Ning, H. Ou, S. D. Wang, J. Ye et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, e202302253
- [2] S. Ning, H. Xu, S. Ouyang, J. Ye et al., *ACS Catal.*, 2020, 10, 4726-4736
- [3] S. Ning, S. Ouyang, J. Ye et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2022, 310, 121063
- [4] H. Ou, S. Ning, J. Ye, D. Wang, Y. Li et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 134, e202206579
- [5] C. Lv, X. Bai, S. Ning, Y. Li, J. Ye et al., *ACS Nano*, 2023, 10.1021/acsnano.2c09025

原子薄 Bi_2MoO_6 全光谱光热协同催化 CO_2 还原调控作用的实验研究

王子琪^{1,2}, 杨仲卿^{1,2,*}, 方瑞明^{1,2}, 何江^{1,2}, 李秀权^{1,2}, 冉景煜^{1,2}

¹低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆大学, 重庆, 400044;

²重庆大学能源与动力工程学院, 重庆, 400044

*Email: qyang@cqu.edu.cn; Phone: 023-65103115

全光谱光热协同催化 CO_2 还原成为实现碳中和、缓解能源危机的重要突破口, 本文通过调控 Bi_2MoO_6 片层达到原子级水平 (1.76 nm), 研究二维原子薄表面对光热协同催化中光热效应和载流子传输特性的调控作用。原子薄纳米片的 CO 和 CH_4 产率高达 8.16 和 2.91 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 比体相材料分别提高了 4.10 和 23.95 倍, 其电子总消耗速率比体相材料高出 9.94 倍 (39.58 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$)。研究发现, 原子薄纳米片具有全太阳光谱光吸收能力和优异的光热效应, 光热温度高达 229 $^\circ\text{C}$, 同时原子薄结构能够调控缩短载流子扩散距离和加快电荷迁移, 诱导产生原位光生氧空位作为电子捕获位点, 使得 CH_4 选择性提高了 15.26%。

关键词: 光热协同催化; 原子薄纳米片; 光热效应; 载流子传输特性; 调控作用

高分散 Mo/SAPO-34 光激发 FLPs 增强用于光催化乙烷选择性脱氢

潘礼汉, 张金龙*, 王灵芝*

华东理工大学 化学与分子工程学院, 上海, 200237

*Emails: jlzhang@ecust.edu.cn, wlz@ecust.edu.cn; Phone: 021-64252062

乙烯, 作为重要的化工原料广泛应用于多种高价值化学产品的生产。随着工业的发展, 乙烯的需求量急剧上升; 而乙烷作为自然界含量丰富的小分子, 其高效利用正引起广泛关注。因此利用乙烷作为原料生产乙烯具有重要的意义¹。然而在热力学上 C-C 键 (368 kJ/mol) 相较于 C-H 键 (415 kJ/mol) 更易断裂², 实现 C-H 选择性断裂是实现乙烯高选择性的重点。近年来, 空间位阻路易斯酸碱对 (FLPs) 广泛应用于小分子的活化并展现了良好的活性³。本工作构造了 Mo 单原子掺杂改性的分子筛 (SAPO-34, ZSM-5, MOR), 通过多种表征以及 DFT 理论计算, 证明了在酸性较弱的分子筛 (SAPO-34) 上, 金属-氧键与分子筛骨架氧形成 FLPs, 分别实现 CH₃ 上 H 的脱除, 从而实现乙烯的高选择性, FLPs 的作用利用吡啶吡咯作为 LALB 猝灭剂进行验证; 而在酸性较强的分子筛上 (ZSM-5, MOR), 由于分子筛 BA 位点的大量存在, 更易实现 C-C 键的断裂, 从而降低了乙烯的选择性, 主要产物为 C₃ 和 C₄ 烷烃。同时在仅加热条件下体系中并无乙烯产生, 因此证明了光激发才是实现 C-H 断裂的关键, 而加热能够促进反应的进行, 光的参与大幅降低了反应活性能从而减少能耗提高活性。

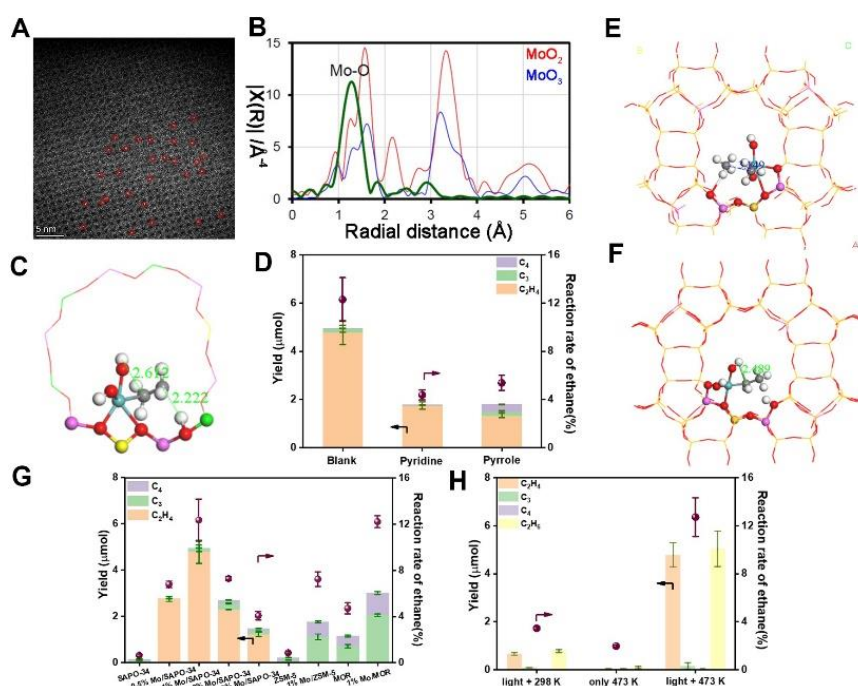


图 1. Mo/SAPO-34 的结构表征以及 DFT 模型: (A) STEM-HAADF 图; (B) Mo-K 边吸收的傅里叶转变 EXAFS

第十七届全国太阳能光化学与光催化学术会议
内蒙古呼和浩特 2023 年 07 月 28~31 日

图; (C) C₂H₆ 反应脱氢 DFT 模型; (D) 催化剂吡啶吡咯猝灭实验活性图. Mo/MOR 中 C₂H₆ 反应 DFT 模型:
(E) C-C 断裂模拟图; (F) C-H 断裂模拟图. 催化体系反应活性测试. (G) 不同催化剂催化活性测试; (H) 1%
Mo/SAPO-34 不同反应条件下催化活性测试 (光照, 加热, 光照加加热).

参考文献

- [1] Xie, Z. et al. *Chem*, 2020, **6**, 2703-2716.
- [2] Stephan, D. W. et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**, 10018-10032.
- [3] Yao, S. et al. *ACS Catalysis*, 2018, **8**, 5374-5381.

强极化铁电体在超声振动下增强光催化全解水性能

苏然, 李发堂

河北科技大学理学院, 石家庄, 050018

压电光催化效应是一种将机械能转化为化学能的催化方式, 其可利用可再生的摩擦、水波、噪音等机械振动辅助光照使压电材料产生压电势驱动反应底物电荷转移产生氧化还原反应。由于氢气被视为未来最为理想的清洁能源, 若能利用压电催化将水直接分解为氢气, 将具有重大意义。由于压电催化活性与压电材料的压电性能成正比, 且水的分解需要高的氧化还原电势, 因此提升压电性能是提高压电催化全解水的主要途径。

多孔的 BaTiO_3 纳米颗粒被制备, 通过表面重构在其中构建局域应力, 增大晶格 c/a 比, 提升铁电纳米颗粒的压电势, 进而提高压电催化全解水产氢活性 (图 1)。利用铁电 BaTiO_3 纳米颗粒表面具有碱性 Ba-O , 酸性 Ti-O_2 不同截止面的本征特性, 分别使用酸性刻蚀剂及碱性还原剂对其进行改性, 诱导表面重构进而引起晶格畸变, 产生应力, 增大了晶格 c/a 比。并且由于多孔结构产生的大量界面增加了应力传递的深度, 提升了极化强度。分布于孔洞周围的应力导致了不均匀电势的分布, 同时也大大提升了压电电势, 高达 1.6V, 远高于初始 BaTiO_3 的 0.5V 及水分解所需的 1.23V。且表面电荷可随外场变化而释放。此压电催化剂的全解水活性较初始 BaTiO_3 提高了 130 倍, 并发现了其催化反应路径可通过外加光场来调控。该工作为开发强极化纳米铁电体及在压电催化中的应用提供了新思路。

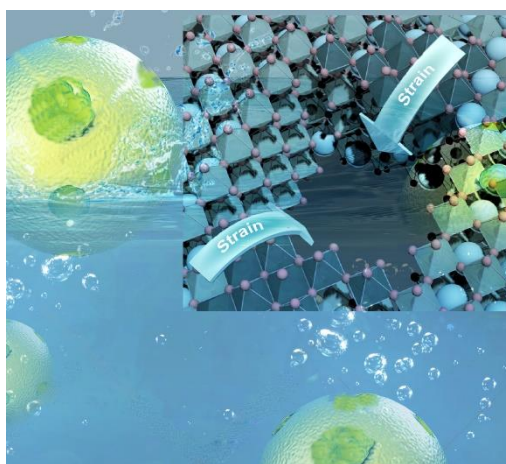


图 1 应力调控晶格畸变示意图

参考文献

- [1] Ran Su, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 131, 15220.
- [2] Ran Su, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, online, DOI: 10.1002/ange.202103112.

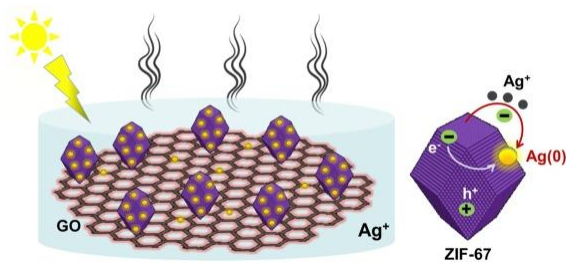
基于 ZIF-67/GO 薄膜的协同光催化-光热体系去除和再利用水中金属离子

童海健, 裴文凯, 霍宇凝*, 李和兴*

上海师范大学, 上海市, 200234

*Emails: huoyuning@shnu.edu.cn, Hexing-li@shnu.edu.cn

金属离子的光催化还原被认为是一种有前途的方法, 因为它可以实现高活性和稳定性, 节能及金属离子再利用的可能性。ZIF-67 作为 MOF 材料中的一个典型成员, 具有出色的热和化学稳定性, 大的孔体积和高的比表面积, 被认为是一个很有前途的新型材料。在去除金属离子的过程中, 吸附和光催化的效率通常会随着其浓度的逐渐降低而降低, 难以连续获得清洁的水。本工作将光热效应与光催化过程结合, 在浓缩溶液提高金属离子的浓度同时, 促进金属离子的光还原以实现回收再利用, 并同时获得清洁的水。采用具有高的导热性和光热转换效率的 GO 薄膜, 与具有优异吸附和光催化性能的 ZIF-67 材料结合, 将其用于去除和再利用水中金属离子 (以 Ag^+ 为例) 的光催化-光热协同体系。在 ZIF-67/GO 薄膜中, Ag^+ 主要在 ZIF-67 晶体表面发生吸附和光还原过程, 使得 Ag 纳米粒子在薄膜表面均匀沉积, 从而有效促进了可见光的捕获, 抑制了电子-空穴对的复合并提升了光热转化效率。同时, GO 薄膜的光热转化效应有效促进了水的蒸发以浓缩 Ag^+ 以提高光还原速率, 并进一步抑制了光生载流子的复合。



参考文献

- [1] C.C. Wang, X.D. Du, J. Li, X.X. Guo, P. Wang, J. Zhang, Photocatalytic Cr(VI) reduction in metal-organic frameworks: a mini-review, *Appl. Catal. B* 193 (2016)198–216.
- [2] C. Zhang, W. Wang, M. Zhao, J. Zhang, Z. Zha, S. Cheng, H. Zheng, H. Qian, Construction of $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ composite nanospheres with photothermal effect for enhanced photocatalytic activities, *J. Colloid Interface Sci.* 546 (2019) 303–311.
- [3] J. Qin, S. Wang, X. Wang, Visible-light reduction CO_2 with dodecahedral zeolitic imidazolate framework ZIF-67 as an efficient co-catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 209 (2017) 476-482.

基金资助: 科技部国家重点研发项目(2020YFA0211004), 国家自然科学基金面上项目 (21577092), 上海市科委项目 (20ZR1440700, 19160712900)。

Surface Engineering in Iron-Vanadium based electrocatalysts for highly efficient water splitting

Wang Wei*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan, 750021,
NingXia, China.

*Email: wangwei20190905@nxu.edu.cn

Surface engineering is an important strategy to modulate the structural and electronic properties of electrocatalysts, which may endow unexpected physical and chemical properties to break the intrinsic bottleneck, thus boosting electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) and hydrogen evolution reaction (HER) activities. In our recent research, we have successfully developed a highly efficient Fe-V based hybrid electrocatalyst by incorporating active metal nitrides (FeN, Fe₃N and VN) onto the surface of Fe-V oxide. Structural and chemical state analysis revealed that the Fe-N and V-N moieties were confined to the lattice of Fe-V oxide surface, which not only generated electrochemically active sites but also facilitated electron transfer for OER ^[1]. Furthermore, we have devised a heterophase structure that integrates amorphous and crystalline states through the incorporation of Ru or Pt atoms into the lattice of Iron-Vanadium oxides. The outer layer of the catalyst consisting of amorphous Iron-Vanadium oxides is comprised of abundant defect sites and unsaturated coordination sites, thereby resulting in enhanced OER and HER activity. These innovative strategies may offer valuable insights for the development of cost-effective and highly catalytic materials.

参考文献

- [1] W. Wang, J. Wang, S.P. Zhang, B.J. Ma et al. *J Mater. Chem. A*, 2022, **10**, 12334-12340.

泡沫金属基光催化剂@电催化剂-光助电催化分解水

杨思源¹, 张声森¹, 彭峰^{2,*}, 方岳平^{1,*}

¹华南农业大学, 广州, 510000

²广州大学, 广州, 510000

*Email: ypfang@scau.edu.cn; fpeng@gzhu.edu.cn

光辅助锂离子电池充电是实现太阳能光电转换技术可不分昼夜连续性供电的最佳解决方案, 也是进一步提升锂离子电池充放电比容量、突破锂离子电池技术壁垒、拓宽电极应用广谱性的有效途径之一。目前光辅助锂离子电池的正处于初期发展阶段, 存在着光阳极半导体材料能级不匹配、能量转化效率低、光-电转换储能机理不清等问题。针对目前存在的尚未解决的问题。本研究构建两种新型光辅助 3D 泡沫金属基锂离子电池体系。综合考虑半导体电极的光催化性能, 系统研究电池阳极在光辅助条件下的电池容量、充放电电压、阻抗、循环稳定性等变化, 深入研究复合光阳极材料的光-电间能量转换关系, 着重提升锂离子电池的比容量和循环寿命、太阳能利用效率、探究太阳能与光电极的协同作用以及光电之间的作用机理, 为新型锂离子电池的开发提供新方向, 对推动光电转换与储能技术在未来电动汽车充电桩、智能手机、笔记本电脑、手表等移动/便携式设备, 微电子行业等多个领域具有重要的科学意义和研究价值。

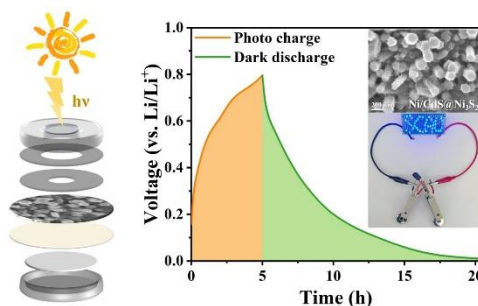


Fig. 1 A novel photo rechargeable lithium-ion battery with high charge-discharge capacity and high energy utilization efficiency based on CuO nanorod arrays

关键词: 太阳能; 光充电; 锂离子电池; CuO; CdS

参考文献

- [1] Qianwen Dong, Meng Wei, Qiuman Zhang, Lifeng Xiao, Xin Cai, Shengsen Zhang, **Qiongzhi Gao**,* Yueping Fang, **Feng Peng**,* Siyuan Yang,* Photoassisted Li-ion de-intercalation and Ni^{δ+} valence conversion win-win boost energy storage performance in Ni/CdS@Ni₃S₂-based Li-ion battery. *Chemical Engineering Journal* 2023, 459 2023 141542.
- [2] Qiuman Zhang, Meng Wei, Qianwen Dong, Qiongzhi Gao, Xin Cai, Teng Yuan, **Feng Peng**,* **Yueping Fang**,* **Siyuan Yang**,* Photoinduced Cu⁺/Cu²⁺ interconversion for enhancing energy conversion and storage performances of CuO based Li-ion battery. *Journal of Energy Chemistry* 2023, 79, 83–91.

第十七届全国太阳能光化学与光催化学术会议
内蒙古呼和浩特 2023 年 07 月 28~31 日

报告人简介:杨思源, 华南农业大学副研究员, 硕士研究生导师。2016 年毕业于华南理工大学, 获得工业催化专业博士学位, 师从彭峰教授。近年来主要从事满足能源和环境方面需求的无机多功能纳米材料的设计与制备。主要涉及光催化全分解水制氢, CO₂ 还原, 以及光充电离子电池等领域研究工作。已在 Appl. Catal. B: Environmen.; Chem. Eng. J.; J. Mater. Chem. A; Small methods 等国际期刊发表 SCI 学术论文 50 余篇, 申请国家发明专利多项。2017 年参与获得广东省科学技术奖二等奖一项。2018 年至今, 先后承担国家自然科学基金青年基金一项, 广东省自然科学基金两项。



Ag 纳米颗粒 / $(\text{Ba}_{0.975}\text{Ca}_{0.025})(\text{Ti}_{0.97}\text{Zr}_{0.01}\text{Sn}_{0.01}\text{Ce}_{0.01})\text{O}_3$ 复合材料

压电光催化性能

任天翔, 曹珍珠*

内蒙古工业大学, 呼和浩特市, 010051

内蒙古工业大学, 呼和浩特市, 010051

*Email: czz@163.com; Phone: 13624813267

工业生产排放的有机污染物严重影响人类健康。利用半导体材料和可再生太阳能来降解污染物是一种很有前途的环境修复技术。通过调节带隙、复合半导体、引入缺陷等方法可明显提高光催化活性, 但反应过程中电荷分离效率低仍是限制其实际应用的主要问题。铁电材料(如 BaTiO_3)受到外部机械力作用时会产生压电势, 压电势可促使电荷分离, 进而增强光催化性能。通过用贵金属(Pt、Au、Ag 等)纳米粒子修饰半导体材料, 利用局域表面等离子体共振(LSPR)可增材料的可见光吸收性能并促进电荷分离, 同样可以提高半导体的光催化效率。

本论文采用高温固相法合成了室温下正交相-四方相(O-T)相界组成高活性 $(\text{Ba}_{0.975}\text{Ca}_{0.025})(\text{Ti}_{0.97}\text{Zr}_{0.01}\text{Sn}_{0.01}\text{Ce}_{0.01})\text{O}_3$ (简称 BCTZSCO₃)压电粉体(见图 1)。利用光还原法, 通过控制氙灯光照时间, 将 Ag 纳米颗粒负载到 BCTZSCO₃ 表面形成异质结 Ag/BCTZSCO₃(见图 2)。结果表明异质结与局域表面等离子体共振耦合进一步提高了复合材料的可见光响应和电子-空穴分离效率。优化后 Ag/BCTZSCO₃(3min)材料 120 min 对 5mg/L RhB 染料去除率达到 98%(见图 3)。

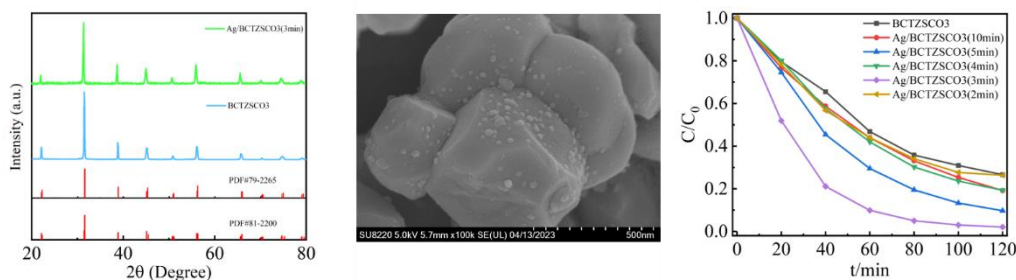


图 1 复合粉体的 XRD 结果 图 2 复合材料的 SEM 图片 图 3 粉体压电光催化降解 RhB 性能

参考文献

- [1] Lin E, Kang Z, Wu J, et al. BaTiO_3 nanocubes/cuboids with selectively deposited Ag nanoparticles: Efficient piezocatalytic degradation and mechanism[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 285: 119823.
- [2] Yan S, Cao Z, Liu Q, et al. Enhanced piezoelectric activity around orthorhombic-tetragonal phase boundary in multielement codoping BaTiO_3 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 923: 166398.

点缺陷修饰 BiVO₄/TiO₂ 光阳极的光热辅助增强光电化学水解性能研究

李飞*, 董博

南阳师范学院, 南阳, 473061

*Email: tianxianghunter@126.com; Phone:18337188902

近年来, 针对 BiVO₄/TiO₂ 异质结光阳极在光电化学水解性能方面人们已开展了较为广泛的研究, 证实了其具有优于单纯 BiVO₄ 或 TiO₂ 光电极的水解活性。然而, BiVO₄/TiO₂ 光阳极因无法吸收占太阳光谱 50% 以上的红外光而无法有效利用太阳热能, 这造成了太阳能的间接损失; 同时, 半导体光阳极表面普遍缺乏活性位点也阻碍了水氧化动力学反应速率的提升。因此, 如何利用红外光携带光热能量, 并改善水氧化动力学特性, 以提高太阳能光电化学转换总效率则是 BiVO₄/TiO₂ 光阳极研究的热点之一。本文设计了具有多种点缺陷修饰的 N、Ni 共掺杂 BiVO₄/N 掺杂缺陷态 TiO₂ 纳米管阵列 (N,Ni-BVO/N-TNA) 光阳极, 并采用水热-氨气热处理法成功制备了目标模型光阳极。表征结果与性能测试数据证实了双点缺陷 (元素掺杂与氧空位) 既能通过增强可见-近红外光吸收特性而改善对光热能的利用, 又可促进原始空白光阳极有效的电荷分离与转移, 还会加速水氧化动力学反应速率, 从而实现了在无助催化剂条件下光热辅助增强光电化学水解性能的提升, 其最大水解反应光电流密度可达 3.15 mA/cm²。本文为利用红外响应光热能实现高效太阳能-化学能转换提供了新的范例。

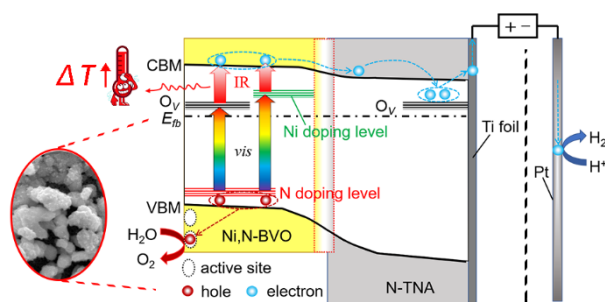


图 1 N,Ni-BVO/N-TNA 光阳极光热辅助增强光电化学水解机理图

参考文献

- [1] M. Tayebi and B.-K. Lee, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2019, **111**, 332-343.
- [2] Y. Qin, Z. Ding, W. Guo, *et al. ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2020, **8**, 13039-13047.
- [3] M. Q. Yang, M. Gao, M. Hong, *et al. Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1802894.
- [4] Z. Tian, P. Zhang, P. Qin, *et al. Adv. Energy Mater.*, 2019, **9**, 1901287.

TiO₂ 基 Pd/Fe 双金属改性促进光热协同甲苯降解

范世鹏¹, 戴文新^{1,2*}, 付贤智^{1,2}

¹能源与环境光催化国家重点实验室, 福州大学, 福建福州, 350002

²清远创新实验室, 福建泉州, 362801

*Email: daiwenxin@fzu.edu.cn

构建具有深度氧化能力和稳定性的光催化剂是光热催化过程中降解挥发性有机化合物 (VOCs) 的巨大挑战。本工作提出了一种双金属改性方法合成 Pd/Fe-TiO₂。两种金属的协同作用抑制了光生电子和空穴的复合, 存在两种不同类型的活性位点, 实现生成活性氧物种 (ROS), 吸附甲苯和中间体的双效协同。在强度为 610mW/cm² 的光照射下, Pd/Fe-TiO₂ 催化剂可分别实现 94% 的甲苯转化率和 87% 的 CO₂ 矿化率。本工作采用原位红外、原位 EPR、XPS、O₂-TPD 等表征研究了甲苯降解机理和 Fe 与 Pd 之间的电子转移模式。这种引入双金属的改性方式是提高光催化降解挥发性有机物的高效途径。

关键词: 光热催化; 双金属改性; 甲苯; 氧化降解; ROS

Reductive detoxification of microcystin_LR by bimetallic

Pd/nZVI

Jing Zhang, Qing Du, Nanan Du, Huibin Niu, Xing Lan, Yanfen Fang*

College of Materials and Chemical Engineering, China Three Gorges University, Yichang, Hubei
443002, China

*Email: fyf_520@163.com; Phone: 13986834227

nZVI can efficiently degrade MCs in water under anaerobic conditions, but its detoxification effect is not yet known. Pd/nZVI preparations were prepared by reduction of Pb^{2+} with Fe^0 . The physical properties of the samples were characterized by XRD, SEM, EDS and IR, and Pd was found to be successfully loaded in the form of FePd alloy. The effect of different reaction conditions was investigated using MC_LR as the target pollutant. 2.5% Pd/nZVI (15 mg) at pH=5 showed the best degradation effect on MC_LR (1 mg/L) with 90.3% degradation (2 h). Focusing on grass carp larvae as an animal model, we analyzed the impairment of SOD enzyme and CAT enzyme activity in grass carp liver cells by saline, MC_LR stock solution, nZVI and degradation solution after 2.5% Pd/nZVI treatment of MC_LR (24 h) with the following magnitudes: 2.5% Pd/nZVI>MC_LR>nZVI>saline. The degradation pathway of MC_LR was analyzed by LC-ESI/MS technique, and it was found that a very stable guanidine group on the L-arginine (L-Arg) chain of MC_LR was reduced with nZVI and Pd/nZVI to generate amino groups, which could thus achieve the toxicity reduction effect on MC_LR, and the amount of amino groups generated on the L-Arg chain of MC_LR by nZVI action was much larger than that of Pd/nZVI. Toxicity experiments showed that nZVI had a good detoxification effect on MC_LR, but Pd/nZVI did not have a satisfactory detoxification effect on MC_LR. This study provides a theoretical basis for the detoxification technique of algal toxins during the algal bloom period.

Keywords: MC_LR; detoxification; Pd/nZVI; reduction

CeO₂ 催化剂光热协同催化 CO₂ 分解反应的研究

郑多嘉¹, 戴文新^{1,2,*}, 付贤智^{1,2}

¹ 能源与环境光催化国家重点实验室, 福州大学, 福建福州, 350002

² 清远创新实验室, 福建泉州, 362801

*Email: daiwenxin@fzu.edu.cn

在过去的几十年间, 二氧化碳的减排一直受到人们的关注。基于金属氧化物的两步式热化学循环分解 CO₂ 在一定程度上能有效促进 CO₂ 转化为 CO, 且由于其简单的程序、可回收的系统、有效性以及清洁能源和低温的利用而更有前景。由于热化学循环需要的反应温度较高 (1273 K), 因此, 我们期望利用光热协同效应, 从而消除热化学循环的温度限制。CeO₂ 是一种良好的稀土金属氧化物材料, 具有优异的氧化还原特性, 并且富含较多的氧空位。本文以片状、立方体状、八面体状 CeO₂ 催化剂为研究对象, 探究了活性差异的原因以及光热协同分解 CO₂ 反应中光与热的作用。证实了在反应过程中, 光照促进了催化剂表面氧空位的产生, 并且生成中间物种 CO^{•-}, 削弱了 C=O 键, 从而促进 CO₂ 转化为目标产物 CO, 同时温度有助于催化剂表面吸附 CO₂, 并且促进电子转移过程。这些发现对于推进对金属氧化物催化剂表面 CO₂ 吸附和光热协同催化还原 CO₂ 的理解具有重要意义。

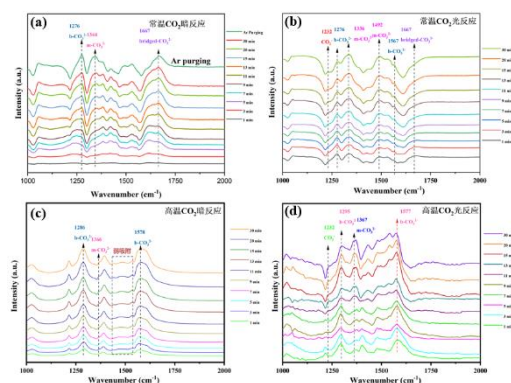


Fig. 1 In situ DRIFTS of 2D-CeO₂ under (a) dark and (b) light conditions for CO₂ decomposition at room temperature. (c) dark and (d) light conditions for CO₂ decomposition at 250°C.

关键词: 光热催化; CO₂分解; CeO₂

参考文献

- [1] Y. Zhang, C. Xu, J. Chen, X. Zhang, Z. Wang, J. Zhou, K. Cen, A novel photo-thermochemical cycle for the dissociation of CO₂ using solar energy, *Applied Energy*, 156 (2015) 223-229.

Dynamic Surface Reconstruction of Amphoteric Metal (Zn, Al) -Doped Cu₂O for Efficient Electrochemical CO₂ Reduction to C₂₊ Products

The recognition of the surface reconstruction of the catalysts during electrochemical CO₂ reduction (CO₂RR) is essential for exploring and comprehending active sites. Although the superior performance of Cu-Zn bimetallic sites towards multicarbon C₂₊ products has been established, the dynamic surface reconstruction has not been fully understood. Herein, Zn-doped Cu₂O nano-octahedrons are used to investigate the effect of the dynamic stability by the leaching and re-deposition on CO₂RR. Correlative characterizations confirm the Zn leaching from Zn-doped Cu₂O, which is re-deposited at the surface of the catalysts, leading to dynamic stability and abundant Cu-Zn bimetallic sites at the surface. The reconstructed Zn-doped Cu₂O catalysts achieve a high Faradaic efficiency of C₂₊ products (77% at -1.1 V vs. reversible hydrogen electrode). Additionally, similar dynamic stability is also discovered in Al-doped Cu₂O for CO₂RR, proving its universality in amphoteric metal-doped catalysts. Mechanism analyses reveal that the OHC-CHO pathway could be the C-C coupling processes on bare Cu₂O and Zn-doped Cu₂O, and the introduction of Zn to Cu could efficiently lower the energy barrier for CO₂RR to C₂H₄. This research provides profound insight into unraveling surface dynamic reconstruction of amphoteric metal-containing electrocatalysts and can guide rational design of the high-performance electrocatalysts for CO₂RR.

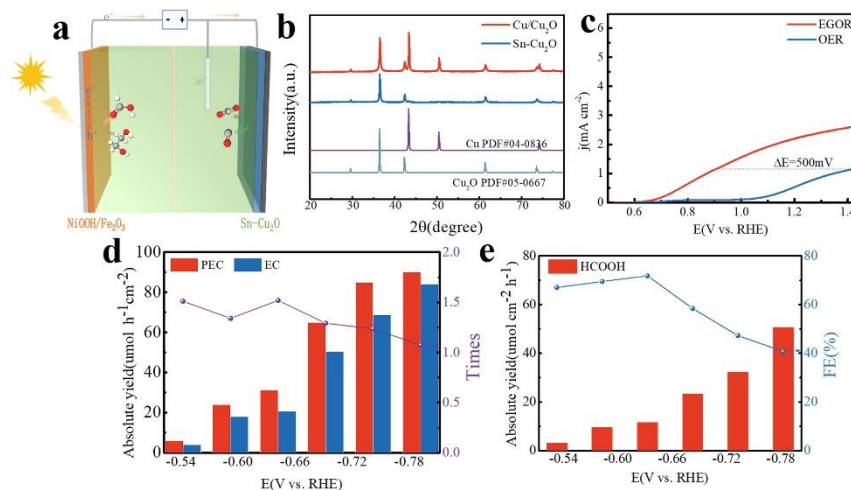
NiOOH/ α -Fe₂O₃ 光阳极催化 PET 氧化增强 Sn 掺杂 Cu₂O 电催化 还原 CO₂ 的研究

蒲博, 明瑞奇, 田丽红*

湖北大学, 湖北武汉, 430062

*Email: tian7978@hubu.edu.cn; Phone: 13971264597

不断升级的环境污染和全球变暖引发了全世界的广泛关注^[1]。当下制定适当的战略, 将废弃的碳资源转化为高附加值的化学品和燃料具有重要意义。通过电催化将 CO₂ 还原至可储存的燃料和有价值的化学原料 (CO₂RR) 被认为是最有应用前景的策略之一。为了降低电催化 CO₂RR 系统中阳极的能量消耗并提高产品价值, 研究者们发现用有机小分子氧化反应取代缓慢的 OER 反应能显著提升 CO₂RR 效率^[2]。本文中, 我们构筑了 NiOOH/ α -Fe₂O₃ 光阳极氧化聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 塑料协同 Sn-Cu₂O 阴极催化 CO₂ 还原的双功能体系(图 a 及 b)。LSV 曲线显示模拟太阳光下 NiOOH / α -Fe₂O₃ 阳极在 1M KOH 溶液中可在较低的应用电势下 (0.6V vs RHE) 实现 PET 氧化 (图 c)。光阳极引入后, 阴极在 -0.62V vs. RHE 应用电势下可将 CO₂ 还原为 CO 产率由 20.6 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增长至 31.3 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, 是相同条件下纯电催化系统 CO 产率的 1.5 倍 (图 d)。此外, 光阳极在此电位下氧化 PET 的产物甲酸的产率为 11.6 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, 法拉第效率可达到 71.9% (图 e)。该研究提供了一种新的 PET 催化重整并协同 CO₂ 电催化还原的双功能策略, 光阳极使用 PET 氧化代替析氧反应显著降低能源消耗并得到价值较高的甲酸盐产品。



(a) 光电催化反应装置示意图, (b) Sn-Cu₂O 样品的 XRD 图, (c) NiOOH/ α -Fe₂O₃ 光照下 OER 和 EGOR 的极化曲线(d) 光电催化(PEC)和电催化(EC)条件下 CO 产率随电位变化的关系 (e) 光阳极在阴极对应电位下的甲酸产率和法拉第效率图

参考文献

- [1] G.X. Wang, J.X. Chen, Y.C. Ding et al., Chem. Soc. Rev. 2021, 50, 4993–5061.
- [2] J.S. Li, L.M. Li, X.Y. Ma et al., Adv. Sci. 2023, 10, 2300841.

2D/1D 复合催化剂 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}$ 光热协同选择性氧化芳香醇

醇

桂曙, 陈高礼*, 张素娟, 孟苏刚, 郑秀珍, 陈士夫*

淮北师范大学, 淮北, 235000

Emails: gaolichen@chnu.edu.cn 13856166317; chshifu@chnu.edu.cn

本工作通过水热合成制备出具有光热协同催化作用的 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}$ (MO/CZS) 复合催化剂, 并成功用于温和条件下芳香醇到芳香醛的高效选择性氧化^[1,2]。实验结果显示, 优化的 10%MO/CZS 对芳香醛的产率比单一 CZS 提高近 7 倍, 如图 1. (A)。并基于反应前后催化剂表面元素的价态变化以及 Mn 与 O 元素物种的表征, 提出了光热协同催化的反应机理, 如图 1. (B)。热催化过程遵循 Mars-Van Krevelen 机理, MO 是热催化和 O_2 吸附的中心, 其表面组成为 $2\text{MnO}\cdot\text{MnO}_2$, Mn^{4+} 可氧化芳香醇为芳香醛生成 Mn^{2+} , Mn^{2+} 被活性氧 ($\cdot\text{O}_2$) 氧化为 Mn^{4+} , 形成热循环反应。吸附氧可消耗 CZS 光生电子 (e^-) 形成活性氧 ($\cdot\text{O}_2$) 和晶格氧 (O^{2-}), 从而促进了光生载流子的有效分离; 同时, $\cdot\text{O}_2$ 、 O^{2-} 和 CZS 价带上的 (h^+) 也可共同氧化芳香醇为芳香醛。此外, 升温也有利于加快晶格氧与吸附氧在表面的氧交换过程, 从而大大提升光催化剂的催化性能。本研究为构建可用于选择性地氧化芳香醇为芳香醛高效光热复合催化剂提供了新思路。

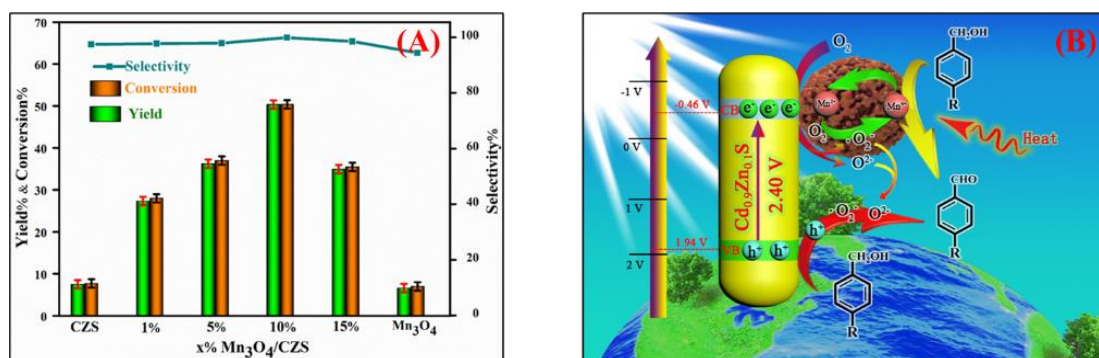


图 1. (A) x% MO/CZS 催化性能实验

(B) 反应机理图

参考文献

- [1] J. Zhang, S. Meng, X. Ye, et al., *Appl. Catal. B Environ.*, 2017, **218**, 420-429.
- [2] S. Meng, S. Chang, S. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**(2): 2531–2538.

钴锰合金催化剂光热催化合成气转化为低碳烯烃

李睿哲, 李媛, 李振华, 魏伟钦, 欧阳述昕*, 原弘, 张铁锐

华中师范大学化学学院, 武汉, 430079;

*Email: oysx@mail.ccnu.edu.cn; Phone: 18522281516

锰(Mn)在费托合成(FTS)领域中常常作为电子助剂而受到科研工作者的青睐, 在大多数研究工作中锰通常以锰的氧化物形式存在, 少有研究关注金属 Mn 对 FTS 催化性能的影响。通过一步湿化学法合成了负载 CoMn 合金的 MnO 催化剂。金属 Mn 是通过从含 Co 前驱体分解的 Co 诱导 MnO 载体通过偏析过程形成的; 随后这两种金属在生长过程中形成合金。在光热催化 FTS 中, $\text{Co}_1\text{Mn}_x/(\text{MnO})_{2-x}$ 催化剂对低碳烯烃具有良好的选择性(27.0%), 低碳烯烃与低碳烷烃的比值可达 3.2; 其中形成的钴锰合金是促进低碳烯烃生成的关键。该工作合成了一种新型的负载型 CoMn 合金催化剂, 用于 CO 加氢制备低碳烯烃, 实现了太阳能到化学能的增值转化。

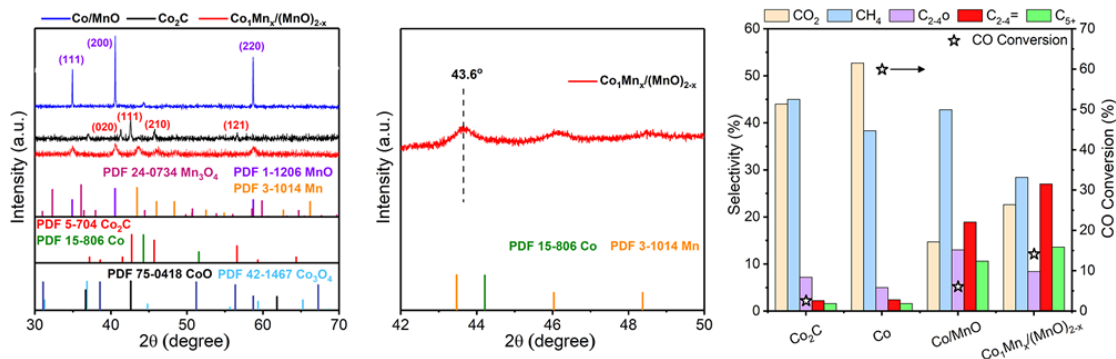


图 1 催化剂的 XRD 图谱 (左); $\text{Co}_1\text{Mn}_x/(\text{MnO})_{2-x}$ 的局部 XRD 图谱 (中) 和催化剂费托合成性能图 (右)。

参考文献

- [1] Wang Y, Zhao Y, Liu J et al., *J Adv. Energy Mater.*, 2020, **10(5)**: 1902860
- [2] Zhong L, Fei Y, An Y et al., *J Nature.*, 2016, **538(7623)**: 84
- [3] G. R. Johnson, S. Werner, A. T. Bell, *JACS Catal.*, 2015, **5(10)**: 5888-5903

Co 掺杂的 Ni₂P 作为双功能电催化剂全分解水

刘畅, 李芳*, 林海莉*, 薛山, 孙悦, 曹静

Huaibei Normal University, Huaibei, Anhui 235000

*Emails: lifang14@mails.ucas.ac.cn; linhaili@mail.ipc.ac.cn

目前, 环境污染和能源危机推动了人类对可持续清洁能源的研究。氢能因其热能值高, 清洁无污染等优点引起了研究者的广泛关注, 如何高效获取氢能一直是研究的一个热点。其中电化学催化分解水制氢被认为是一种理想方式。近几年来, Ni₂P 在电催化领域引起了人们的高度关注。在本工作中, 我们报告了一种简单的水热方法, 利用泡沫镍作为导电基底, 通过水热在泡沫镍上原位生长 Co Ni 前驱体, 然后低温磷化工艺制备自支撑的三维纳米片阵列 (Co-Ni₂P/NF), 该结构具有较大的比表面积和更多活性位点。电化学性能测试表明, 10 mA cm⁻² 电流密度驱动电压仅需 1.52 V, 而且具有优异的电化学稳定性。Co-Ni₂P/NF 电极对于全分解水具有较好的催化性能, 这项工作揭示了 Co-Ni₂P/NF 是一种很有前途的非贵金属电催化剂。

关键词: 低温磷化; Co-Ni₂P/NF; 三维纳米片; 全分解水

参考文献

- [1] V. R. Stamenkovic, D. Stmcnik, P. P. Lopes, N.M. Markovic, *Nat. Mater.*, 2016, **16**: 57-69.
- [2] J. Chow, R. J. Kopp, P. R. Portney, *Science*, 2003, **302**: 1528-1531.
- [3] M. S. Dresselhaus, I. L. Thomas, *Nature*, 2001, **414**: 332-337.
- [4] T. E. Mallouk, *Nat. Chem.*, 2013, **5**: 362-363.

原子插层 MoO_3 转化成多原子掺杂的 MoS_2 在电催化析氢中的研究

杨伟伟, 廉孜超*

上海理工大学, 上海, 200093

*Email: zichaolian@usst.edu.cn; wwyang@usst.edu.cn

电解水制氢被认为是最有希望且可持续发展的制氢技术。数十年来, 缺乏价格昂贵的商业化 Pt/C 催化剂的替代品, 是制约大规模电化学制氢的关键因数之一。二维层状 MoS_2 由于其金属边缘的高活性 ($\Delta G_{\text{H}} = 0.06 \text{ eV}$) 受到了研究者广泛的关注。 MoS_2 作为理想电催化析氢催化剂的主要问题是其基面的 ΔG_{H} 高达 1.92 eV , 严重限制了其电催化析氢的效率。

本文首先采用原子插层的技术将金属原子插入到 $\alpha\text{-MoO}_3$ 的范德瓦尔斯 (vdW) 层间, 由于 vdW 力和电子转移作用, 金属原子被牢牢的锚定在层状 MoO_3 的层间, 而不会发生团聚, 经过硫化便可以得到金属原子均匀掺杂的 MoS_2 , 这有利于对材料进一步深入做 HER 机理研究, 如图 1。

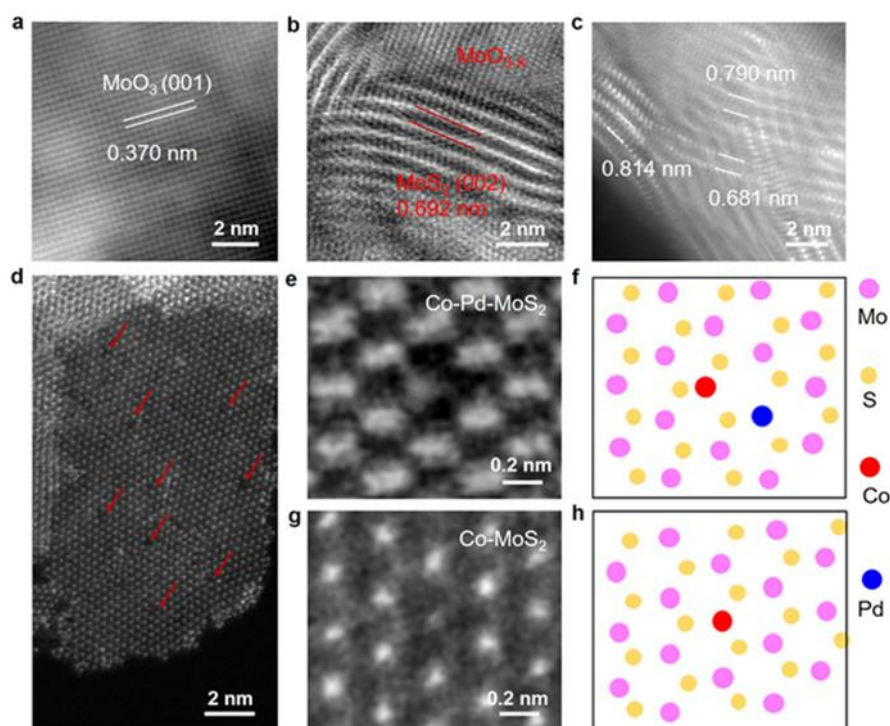


图 1 Co-Pd- MoS_2 和参考样品的合成和表征。(a) MoO_3 、(b) 部分硫化的 Co-Pd- MoO_3 和 (c) 完全硫化的 Co-Pd- MoO_3 的 HAADF-STEM 图像。(d) Co-Pd- MoS_2 基面的 HAADF-STEM 图像, 其中 Co 位点用红色箭头标记。(e) Co-Pd- MoS_2 的放大 HAADF-STEM 图像, 显示 Co 原子有明显的畸变。(f) 根据 (e) 的 Co-Pd- MoS_2 的示意图。(g) Co- MoS_2 的放大 HAADF-STEM 图像, 显示 Co 原子没有变形。(h) 根据 (g) 的 Co- MoS_2 示意图。

此外，采用 Co 和 Pd 双原子掺杂 MoS₂ 的优势是：由于 Jahn-Teller 效应，掺杂原子附近发生了明显的结构扭曲，使得 Co-Pd-MoS₂ 的 ΔG_H 降低至 0.09 eV，有效的提高了材料的电催化活性，如图 2。

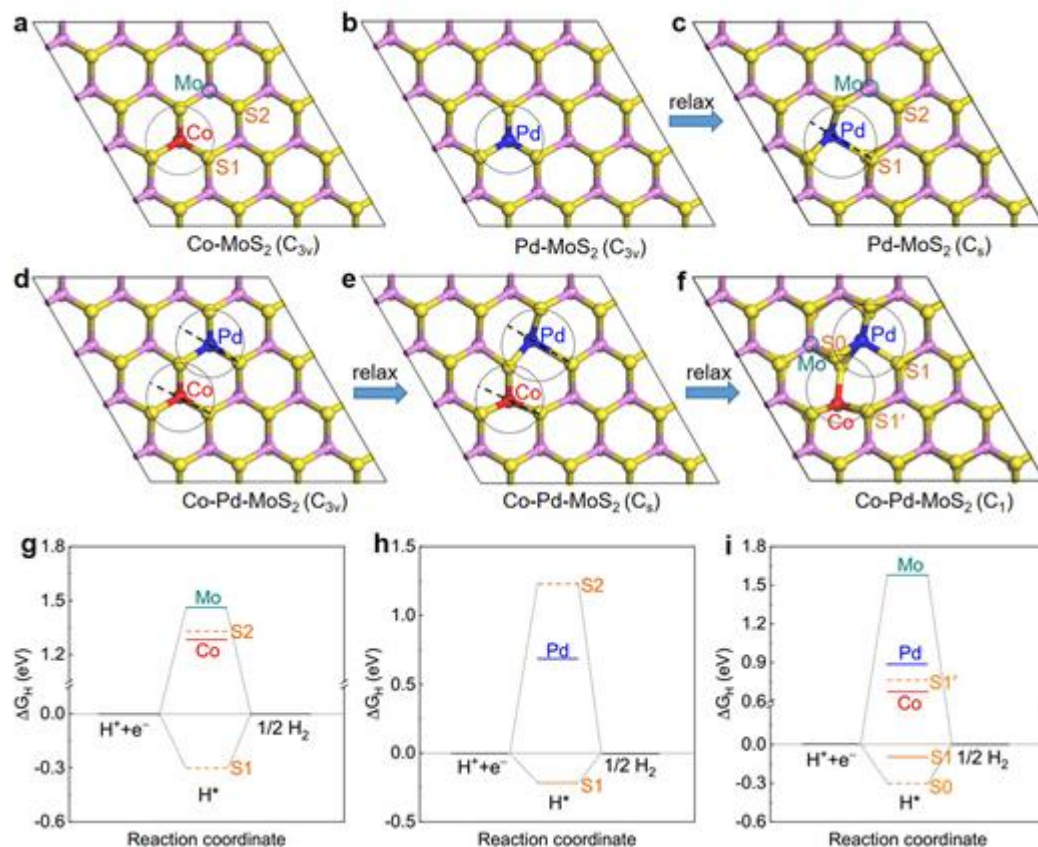


图 2 杂原子掺杂的 MoS₂ 的结构和相应的 ΔG_H 图。(a) Co-MoS₂、(b)、(c) Pd-MoS₂ 和 (d-f) Co-Pd-MoS₂ 的结构，具有不同的局域对称性。杂原子周围的局部区域用虚线圈出。(g-i) 分别为 (a)、(c) 和 (f) 中最稳定掺杂结构的不同催化位点的 ΔG_H 图。Pd-MoS₂ 的最近 Mo 位点上的 H* 吸附不稳定，因此未显示在 (h) 中。硫原子的不同吸附位点用橙色实线和虚线表示。

参考文献

- [1] W. W. Yang, S. Q. Zhang, Q. Chen et al, *Advanced Materials*, 2020, **32**, 2001167-2001175
[2] W. W. Yang, J. W. Xiao, Y. Ma et al, *Adv. Energy Mater.*, 2019, **9**, 1803137

微波制备 rGO-MoO_x 复合材料及其在海水淡化中应用

孙友坤, 肖舒宁*

上海理工大学, 材料科学与工程学院, 上海 200093

*Email: xiaosn@usst.edu.cn

海水淡化被认为是解决淡水资源短缺的关键方法之一。太阳能海水淡化被认为是未来海水淡化技术发展的方向之一。为了提高太阳能利用率, 人们采用将光能转化为热能、电能等便于进一步利用。其中, 光热海水淡化技术引起了人们的注意。

碳基材料在可见光和近红外波段具有很高的吸收效率, 加上它具有成本低廉的特性, 其在光热海水淡化的研究成为热点。h-MoO₃ 作为二维纳米材料具有六方形晶格, 多孔道的结构为光热转换材料提供充足的水传输。利用微波对碳材料的超热作用^[1], 开发光催化材料的液相和固相微波合成和改性技术。在液相反应体系中, 成功制备了 GO/h-MoO₃ 复合材料。在固相反应中, 对 h-MoO₃/GO 复合材料表面进行快速可控还原, 成功制备了 h-MoO_x/rGO 石墨烯超配位复合材料, 微波作用增强了复合材料的界面结合^[2-3]。蒸发器纳米结构的粗糙表面优化太阳光的收集, 水分子通道确保了蒸发期间光热层内部的水传输。在一次阳光照射下 (1 kW m⁻²), 蒸发速率分别比纯 rGO 和 h-MoO₃ 膜高 89% 和 110%。无需任何额外的热管理附件, 太阳能热转换效率可以达到 73.9%。

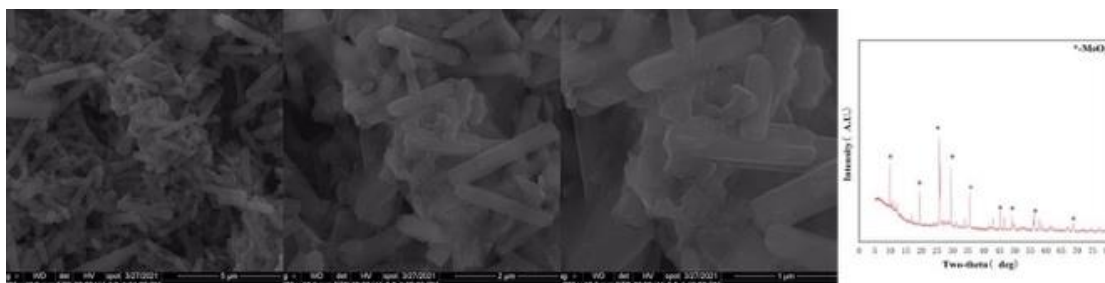


图 1 合成的 h-MoO_x/rGO 石墨烯超配位复合材料

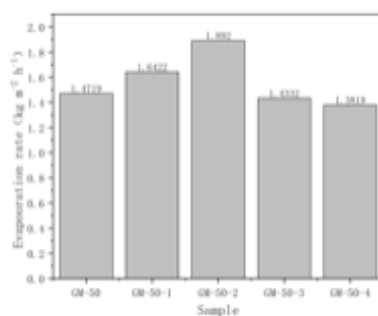


图 2 固相微波时间对海水蒸发性能的影响

关键词: 微波合成, 海水淡化, 光热转换材料, 环境材料

参考文献

- [1] Xiao, S.; Dai, W.; Liu, X.; Pan, D.; Zou, H.; Li, G.; Zhang, G.; Su, C.; Zhang, D.; Chen, W.; Li, H. Microwave-induced Metal Dissolution Synthesis of Core-shell Copper Nanowires/ZnS for Visible Light Photocatalytic H₂ Evolution. *Adv. Energy Mater.* 2019, 9, 1900775.
- [2] Xiao, S.; Pan, D.; Liang, R.; Dai, W.; Zhang, Q.; Zhang, G.; Su, C.; Li, H.; Chen, W. Bimetal MOF Derived Mesocrystal ZnCo₂O₄ on rGO with High Performance in Visible-light Photocatalytic NO Oxidization. *Appl. Catal., B* 2018, 236, 304–313.
- [3] Xiao, S.; Zhang, D.; Pan, D.; Zhu, W.; Liu, P.; Cai, Y.; Li, G.; Li, H. A Chloroplast Structured Photocatalyst Enabled by Microwave Synthesis *Nat. Commun* 2019, 10, 1570.

硼掺杂诱导富电子铋电催化剂的研究及其在光伏二氧化碳还原应用

陈心, 刘乐全*

天津大学材料科学与工程学院, 天津, 300072

*Email: Lequan.Liu@tju.edu.cn

光伏-二氧化碳还原可以将间歇性可再生能源和二氧化碳转化为可储存燃料和有价值的化学燃料, 有效缓解能源危机, 实现碳中和。甲酸盐作为电催化二氧化碳还原的液相产物之一, 因为其高能量密度及其在储能上的广泛应用而引起关注^[1]。目前限制光伏-二氧化碳还原产甲酸盐规模应用的主要问题有较低的电流密度, 较窄的工作电压范围以及竞争反应析氢不能得到很好抑制等。因此, 研究高效且稳定的电催化剂对加快光伏-二氧化碳还原产甲酸盐产业化有重要意义。铋因其独特的析氢反应抑制作用, 较好的稳定性而成为一种很有前途的金属催化剂^[2]。理论研究表明引入杂原子有助于调控金属对中间体的吸附能, 实现对催化剂选择性的优化^[3]。因此, 我们希望通过引入杂原子调控金属表面电子结构, 从而调控金属活性位点对关键中间体的吸附, 在得到高效电催化剂的同时, 进一步理解金属与杂原子结合的机制。

我们采用简单的硼氢化钠还原法合成了硼掺杂的金属铋, 实现 CO₂ 的高效还原^[4]。甲酸盐的法拉第效率在-0.6 - -1.2 V (vs. RHE)的宽电压范围内达到 90%以上。原位拉曼光谱, X 射线吸收光谱和密度泛函理论综合分析表明, 硼的掺杂诱导铋的 p 电子态向费米能级移动, 从而形成了富电子铋, 进而实现了对关键中间体 OCHO*的吸附能的调控。此外, 构建了与光伏器件耦合的电池-全电解系统, 实现了高达 11.8%的太阳能-甲酸盐的转换效率。该工作表明了电子修饰工程的可行性, 为光伏-二氧化碳还原产甲酸盐产业化提供了模型样本。

参考文献

- [1] Y. Zhou, R. Zhou, X. Zhu et al., *Adv. Mater.*, 2020, e2000992
- [2] P. Deng, F. Yang, Z. Wang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59(27)**: 10899-10905
- [3] H. K. Lim, H. Shin, W. A. Goddard, 3rd et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136(32)**: 11355-11361
- [4] X. Chen, H. Chen, Q. Zhang et al., *Small*, 2021, e2101128

基于 BiOCl 晶面异质结光热协同催化剂的制备及其降解甲苯性能研究

雒玉升, 池智力, 田宝柱*, 张金龙
华东理工大学化学与分子工程学院, 上海, 200237
*Email: baozhutian@ecust.edu.cn; Phone: 021-64252062

光热协同催化是将光催化和热催化相结合, 利用全谱太阳光来驱动光催化反应和热催化反应, 从而有效克服光催化效率低和热催化能耗高等缺点。近年来, 光热催化用于降解环境 VOCs 受到人们的广泛关注^[1]。本文基于 BiOCl 晶面异质结, 构建了光热协同催化剂 CdS-Au-{001}BiOCl-{110}MnO_x, 研究了其光热协同降解典型 VOCs 甲苯的性能和机理。

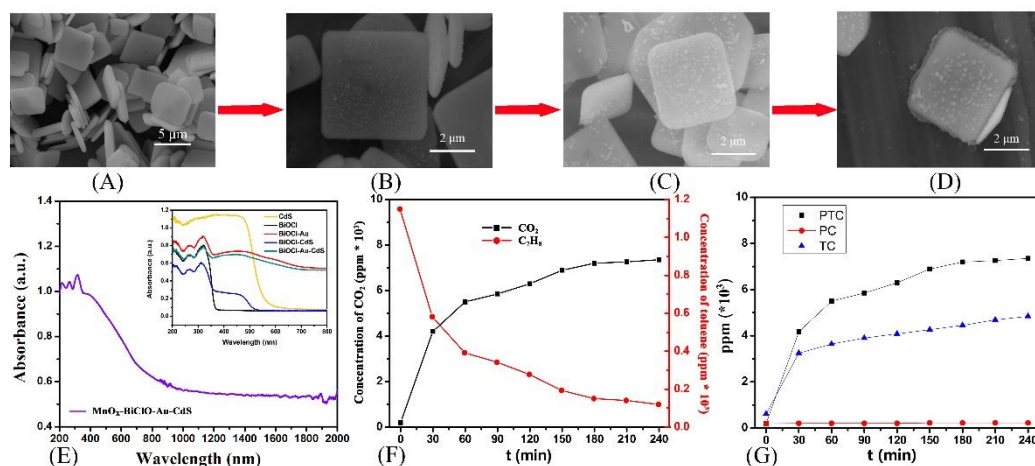


图 1. (A-D) BiOCl、Au-BiOCl、CdS-Au-BiOCl 和 CdS-Au-BiOCl-MnO_x 的 SEM 图片; (E) CdS-Au-BiOCl-MnO_x 的吸收光谱; (F) CdS-Au-BiOCl-MnO_x 氙灯下降解甲苯; (G) CdS-Au-BiOCl-MnO_x 光热催化、光催化和热催化活性比较

首先, 我们制备了暴露有{110}和{001}面的 BiOCl 纳米片(图 1A)。然后, 通过光还原在纳米片的{001}面上选择性沉积 Au NPs(图 1B), 再在 Au NPs 上原位沉积 CdS(图 1C), 最后通过光氧化在纳米片的{110}晶面上选择性沉积氧化锰(图 1D), 得到 CdS-Au-BiOCl-MnO_x 催化剂。吸收光谱结果表明催化剂在太阳光谱的紫外、可见和红外均有较强的吸收, 能有效地利用整个太阳光谱(图 1E)。催化降解甲苯结果表明, CdS-Au-BiOCl-MnO_x 催化剂具有高的光热催化活性, 4 h 内 95%的甲苯被完全氧化成 CO₂(图 1F)。常温下的光催化和无光照下热催化对比实验表明, CdS-Au-BiOCl-MnO_x 的光热催化活性远高于单独的光催化或热催化活性(图 1G), 说明其在太阳光下降解甲苯存在着光热协同效应。

本研究得到了国家自然科学基金(U1862112 和 21573069)的资助。

参考文献

[1] J. Kong, G. Li, M. Wen et al., J. Catal., 2019, 370: 88-96.

Cl 掺杂调节 ZnO 压电场优化压电光催化耦合效应

雷瑞, 袁杰, 刘平*

福州大学能源与环境光催化国家重点实验室, 福州, 350116

* E-mail: liuping@fzu.edu.cn; Phone: 0591-22865876

由于量子限域效应, 一维材料的轴向为电子的高速通道。在光催化体系中, ZnO 纳米棒中的载流子会向端面迁移, 但纳米棒端面暴露面积小, 载流子无法及时参与反应, 增大了复合几率。如果在纳米棒中引入径向电场, 驱动载流子向纳米棒的侧面迁移, 这样不仅利用了较大的侧面暴露面, 而且缩短载流子迁移路径, 降低了载流子的复合几率。因此, 本工作合成了 Cl 掺杂 ZnO 纳米棒, Cl 掺杂可以增强纳米棒径向的不对称性, 在机械力的作用下, 径向压电电场配合轴向载流子高速通道, 使载流子在快速分离的同时向侧面迁移, 降低复合几率, 提升了压电光催化效率。

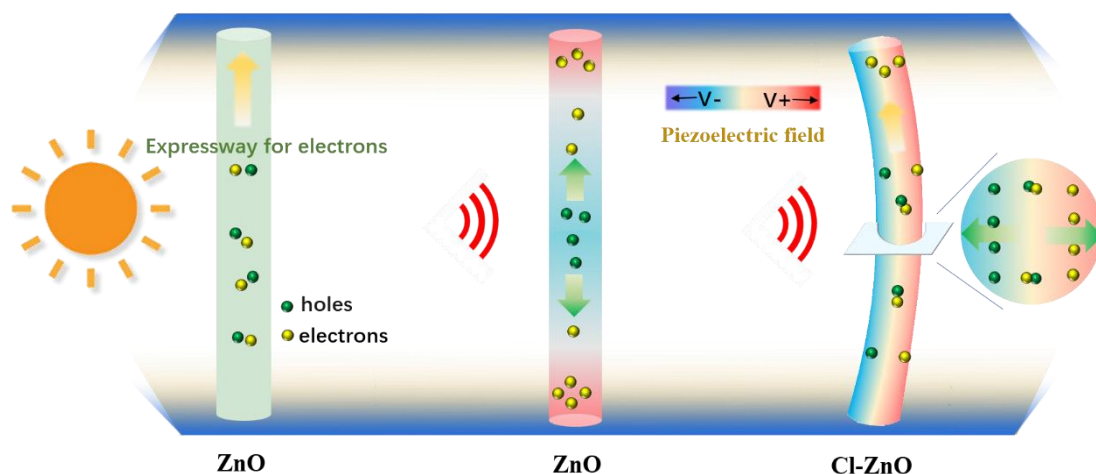


图 1. 样品 ZnO 以及 Cl-ZnO 不同条件下的催化机理图。

参考文献

- [1] J. Yuan, X. Huang, L. Zhang, F. Gao, R. Lei, C. Jiang, W. Feng, P. Liu, Applied Catalysis B: Environmental, 278 (2020).

双功能光催化耦合反应的构建与机制研究

孟苏刚^{1,2,*}, 顾晓蒙¹, 付先亮¹, 陈士夫^{1,*}

¹淮北市师范大学, 淮北, 235000; ²中国科学技术大学, 合肥, 230026

*Emails: mengsugang@126.com, chshifu@chnu.edu.cn; Phone: 18156139968.

光催化技术由于在环境污染治理、光解水产氢、二氧化碳光还原、固氮、有机物光转换和合成等领域具有重大潜在的应用前景, 目前已成为物理、化学、环境、材料等学科领域最为活跃的研究方向之一。实现光生电荷(电子-空穴)的有效分离-迁移是提高光催化活性的关键。在光催化还原反应中, 由于纯水反应体系较难、效率低。目前的研究多是集中于光生空穴牺牲剂反应体系——牺牲剂捕获光生空穴, 促进电荷分离和提高还原反应速率。然而牺牲剂却会带来成本的提高、光生空穴的浪费(太阳能利用率的降低)和环境污染风险的增加等。鉴于此, 本课题组通过对多个反应体系的筛选, 构建了双功能光催化耦合反应体系——同时利用光生空穴和光生电子用于目标选择性氧化和还原反应。该双功能光催化氧化-还原体系不仅在热力学上更有利于进行, 而且通过催化剂的设计亦可以显著促进反应动力学过程。在一个反应体系中, 光生电子和空穴被全利用。双功能光催化耦合反应策略为有机物的选择性氧化和还原转化同步进行提供了新路径, 而且为光催化有机耦合产氢、二氧化碳还原或固氮等提供了普适性的新思路, 实现了零排放和原子经济性的转化。

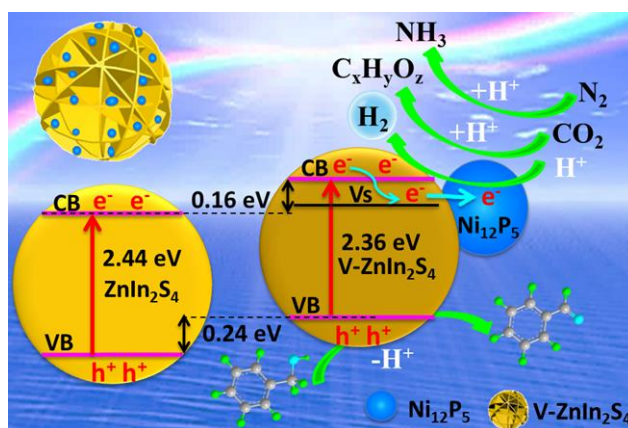


图 1. 双功能光催化耦合反应示例.

参考文献

- [1] S. Meng, C. Chen, X. Gu et al., *Appl. Catal. B*, 2021, **285**: 119789.
- [2] S. Meng, H. Wu, Y. Cui et al., *Appl. Catal. B*, 2020, **266**: 118617.
- [3] S. Meng, X. Ye, J. Zhang, et al., *J. Catal.*, 2018, **367**, 159-170.
- [4] S. Meng, X. Ning, S. Chang, et al., *J. Catal.*, 2018, **357**, 247-256.

基于 CuCo-MOFs 的光催化-光热协同体系的抗菌性能研究

霍宇凝*, 童海健, 李和兴

资源化学教育部重点实验室, 上海师范大学化学系, 上海市, 200234

*Email: huoyuning@shnu.edu.cn

环境微生物污染对人类的健康威胁已经变得日益严重, 而传统的抗菌手段存在着周期长、能耗高和杀灭不彻底等缺点, 因此急需开发出绿色、高效广谱的抗菌方法。金属有机骨架材料 (MOFs) 作为新兴的半导体光催化剂, 具有可灵活调节的孔道结构、大比表面积及活性高等特点, 被认为具有广阔应用前景的新型光催化材料。本文通过一锅法将双金属引入到有机骨架结构中, 成功制备出了 Cu-Co 双金属 MOF 材料(CuCo-MOFs)。通过调节与优化金属比例, 可以发现在 Cu-Co 摩尔比为 2:3 时, 材料具有更好的光热性能(图 1a)和更高效的抗菌性能(图 1b), 且其较单金属 MOF 具有更加优异的活性。系统研究后认为, 这是由于 CuCo-MOFs 具有良好的光热效应, 在可见光激发下产生热电子可以加速光生电子-空穴载流子的分离, 并且所生成的热能进一步加速细菌的死亡; 同时体系中有机配体中的含氧基团与金属之间的自组装为反应提供了更多的活性位以及更多的电子传输通路, 从而进一步抑制了载流子的复合。

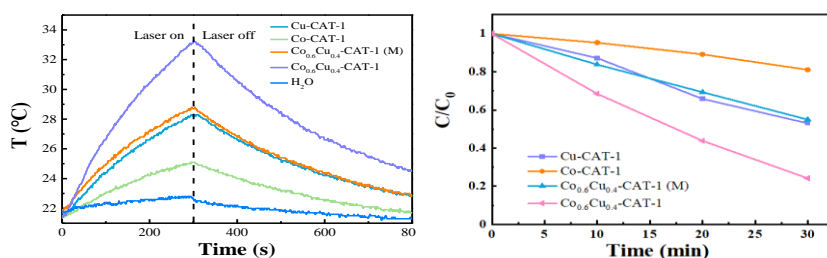


图 1. 不同材料体系的(a)光热性能及(b)协同光催化-光热抗菌性能。实验条件: 15.0 mL E. coli 溶液 (OD = 0.1), 1.0 mg 催化剂, 一只氙灯(300 W, 420 nm <math>< \lambda < /math>< 780 nm)。

参考文献

- [1] Rubiogimenez V, Galbiati M, Castellgil J, et al. Bottom-Up Fabrication of Semiconductive Metal–Organic Framework Ultrathin Films [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30, 1704291.
- [2] Ma Q, Yin P, Zhao M, et al. MOF-Based Hierarchical Structures for Solar-Thermal Clean Water Production [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31, 1808249.
- [3] Hou R, Miao M, Wang Q, et al. Integrated Conductive Hybrid Architecture of Metal–Organic Framework Nanowire Array on Polypyrrole Membrane for All-Solid-State Flexible Supercapacitors [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10, 1901892.

基金资助: 科技部国家重点研发项目(2020YFA0211004), 国家自然科学基金面上项目 (21577092), 上海市科委项目 (20ZR1440700, 19160712900)。

光催化甲烷非氧化偶联及氮气光催化还原反应的研究

吴仕群, 王灵芝, 张金龙*

华东理工大学, 上海, 200237

*Email: jlzhang@ecust.edu.cn; Phone: 021-64252062

甲烷储量丰富, 被认为是可替代化石燃料的能源之一, 但甲烷也是一种温室气体, 通过适当的方法可将 CH_4 转化为 H_2 及其他高附加值的碳氢化合物。甲烷非氧化偶联 (NOCM) 反应是将 CH_4 转化的有效反应之一。然而由于 CH_4 的稳定性及热力学障碍, 传统热催化 NOCM 过程需要高温, 这不仅容易导致催化剂的积碳失活, 且不利于环境友好。类似于 CH_4 的 C-H 稳定性, N_2 因分子中的 $\text{N}=\text{N}$ 三键非常稳定, 也同样难以发生化学反应。将空气中的分子态氮转化成氨及其他含氮高值化学品对工农业意义重大。目前, 人工固氮的主要方式为哈伯-博施法, 利用 N_2 和 H_2 在高温高压下反应, 虽然效率较高, 但反应需要高温、高压的环境, 耗能巨大而且产生大量的温室气体 CO_2 , 不够环境友好。光催化技术是近些年来发展迅速的一种绿色环保新型技术, 利用太阳能作为驱动能, 在温和条件下将 CH_4 及 N_2 两种气体小分子转化为高值化学品不仅具有研究价值, 更具有实际意义。

对此, 本工作以光驱动 NOCM 及光催化固氮作为目标反应, 设计并合成了一系列高效稳定的光催化材料用于这两种气体小分子的光催化转化, 对材料的形貌、结构、物理化学性质进行了全面的表征分析, 探究了材料的微观结构及电子结构调控对光催化活性的影响, 并且深入研究了光催化过程中气体小分子的活化机理。

参考文献

- [1] S. Wu, X. Tan, J. Lei, H. Chen, L. Wang, J. Zhang. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**(16): 6592-6600.
- [2] S. Wu, Z. Chen, W. Yue, S. Mine, T. Toyao, M. Matsuoka, X. Xi, L. Wang, J. Zhang. *ACS Catal.*, 2021, **11**(7): 4362-4371.
- [3] S. Wu, Z. Chen, K. Liu, W. Yue, L. Wang, J. Zhang. *ChemSusChem*, 2020, **13**(13): 3455-3461.
- [4] S. Wu, L. Wang, J. Zhang. *J. Photoch. Photobio. C*, 2021, **46**:100400.
- [5] S. Wu, X. Tan, K. Liu, J. Lei, L. Wang, J. Zhang. *Catal. Today*, 2019, **335**: 214-220.
- [5] Z. Chen, S. Wu, J. Ma, S. Mine, T. Toyao, M. Matsuoka, L. Wang, J. Zhang. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**: 2-11.

S 空位调控 Z 型异质结表面局域电子结构以促进光催化合成氨

张冠华, 张武剑, 夏盛杰*

浙江工业大学化学工程学院, 浙江省杭州市, 310014

*Email: xiasj@zjut.edu.cn; Phone: 13819135519

如何提高光生电子注入 N_2 分子的效率是实现高效光催化固氮的关键。为解决这一问题, 本文采用简单的一步法合成了含有大量 S 空位的 $BiVO_4/S_V-ZnIn_2S_4$ 直接 Z 型异质结催化剂。 N_2 -TPD 表明 S 空位的引入大大提高了催化剂对 N_2 的化学吸附。光催化实验结果表明, 在未加牺牲试剂的条件下, 氨的生成速率达到了 $58.5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。进一步通过实验和理论计算提出了 Z 型异质结/S 空位协同作用的光催化固氮机理: 首先, 在内建电场的诱导下, $BiVO_4$ 和 $ZnIn_2S_4$ 间形成 Z 型电子传输机制, 这保证了光催化固氮反应的热力学可行。其次, 复合光催化剂中丰富的表面 S 空位捕获大量的光生电子, 改变了 Z 型异质结表面的局域电子结构, 从而提高了光生电子向 N_2 注入的效率。

关键词: $BiVO_4/S_V-ZnIn_2S_4$, Z 型异质结/S 空位, 光催化固氮, 协同作用

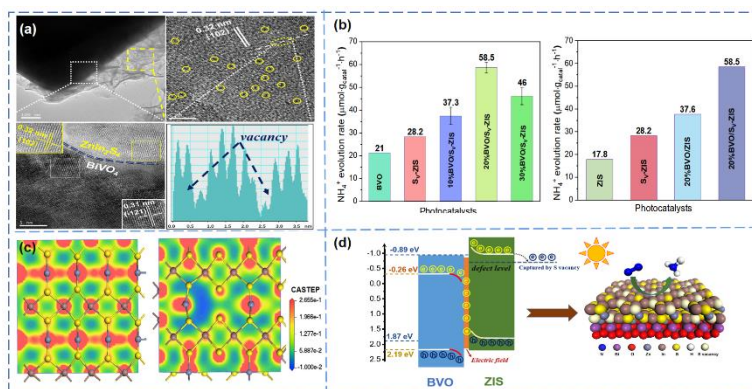


图 1. (a) $BiVO_4/S_V-ZIS$ 的 TEM 图; (b) NH_4^+ 的光催化生成速率; (c) $BiVO_4/ZIS$ 和 $BiVO_4/S_V-ZIS$ 的局域电子密度图; (d) $BiVO_4/S_V-ZIS$ 光催化合成氨示意图

参考文献

- [1] Y. Bo, H. Wang, Y. Lin, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60: 2-10.
- [2] G. H. Zhang, T. T. Dai, Y. Wang et al. *Appl. Catal. B*, 2021, **288**: 119990.
- [3] J. L. Yuan, X. Y. Yi, Y. H. Tang, et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, **30**: 1906983.
- [3] N. Zhang, A. Jalil, D. Wu, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**: 9434-9443.
- [4] G. H. Zhang, Y. Meng, B. Xie et al. *Appl. Catal. B*, 2021, **296**: 120379.

石墨相氮化碳上的层间电荷转移实现高效光催化固氮

陈月铃, 于明飞, 黄国城, 陈巧珊, 毕进红*

福州大学化学学院能源与环境光催化重点实验室, 福州, 350108

*Email: bijinhong@fzu.edu.cn; Phone: 13860624516

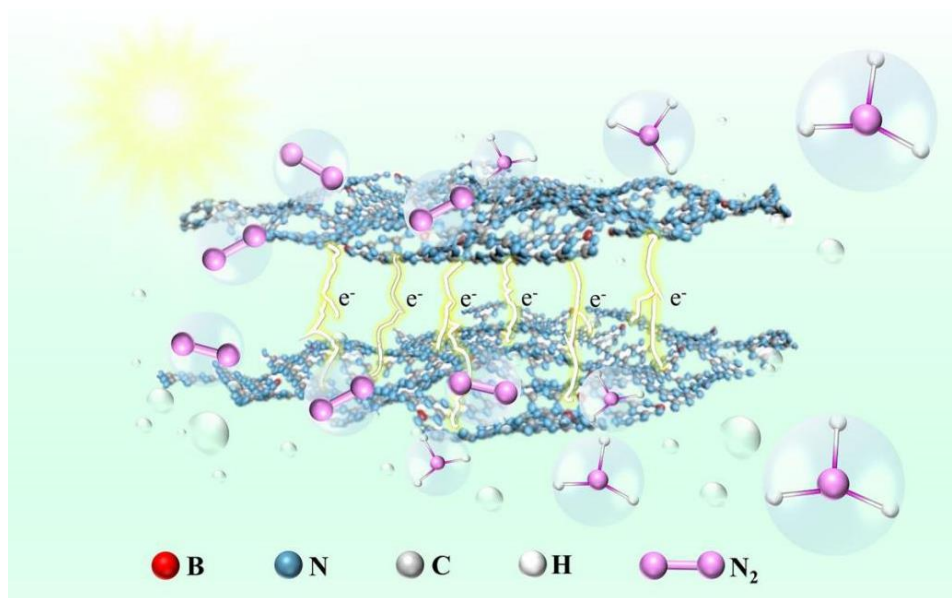


图 1: 可见光照射下 B_xC_vN 光催化固定 N_2 过程示意图

光催化氮气还原反应 (N_2RR) 作为一种高效、节能、环保的技术, 为人工合成氨开辟了新的途径。在各种催化剂中, 石墨相氮化碳 ($g-C_3N_4$) 因其无金属成分、易于制造、能带适宜、稳定性强等优点, 处于研究前沿, 被认为是最接近实际应用的催化剂之一。然而, $g-C_3N_4$ 的催化活性, 特别是在无牺牲体系中, 仍需要大量的努力才能达到最先进的水平。本文构建了碳缺陷和硼共修饰的石墨相氮化碳 (B_xC_vN), 优化后的 $B_{15}C_vN$ 在纯水中氨的演化活性提高了 9 倍, 达到 $135.3 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。通过多步引入过程精确设计和调整了碳空位和硼掺杂的定位位点, 并通过电子自旋共振和固态核磁共振 ($^{13}\text{C}/^{11}\text{B}$ CP-MAS NMR) 谱等表征进行了验证。通过系列的光电化学分析和 DFT 理论计算, 发现缺陷和掺杂剂的协同作用极大地促进了 $B_{15}C_vN$ 的层间相互作用和垂直方向上的电荷迁移。目前的研究为通过缺陷和掺杂位点的靶向配置推进光催化 N_2RR 提供了一种突破性的视角。

参考文献

[1] Y. L. Chen, M. F. Yu, G. C. Huang, et al., *Small*, 2022, **18**, e2205388.

吸附-光催化-过硫酸氧化多技术协同净化水中有机污染研究

陈代梅*

中国地质大学（北京），北京，100083

*Email: chendaimei@cugb.edu.cn; phone: 15801558907

人们生活和生产过程中的生活污水和工业废水的污染物成分越来越复杂多样，大量难降解有机物，如多环芳烃、农药、抗生素药物以及染料等有机污染物增加了污废水再生处理的难度。目前处理有机物的方法主要物理法（吸附和膜分离等）和以为高级氧化技术为主的化学法（光催化和芬顿等）。吸附因其方法简单快速、成本低且处理通量高等优势，目前实际应用最为广泛。但吸附法存在二次污染问题，没有从根本解决有机物污染物净化问题。光催化技术虽然绿色环保、矿化彻底，但是太阳能利用率和污水处理效率低，实际应用受到很大的限制。芬顿反应快速高效且处理通量大，但要产生大量污泥，增加了后处理过程。因而，单一的水处理技术无法从根本解决水中污染物的净化问题。

近年，设计新型高效的耦合催化体系，利用各技术的优势和协同作用高效去除水中有机污染物，可以有效提高水中有机污物的去除效率。本课题这几年主要围绕有机废水去除的多技术耦连体系的设计开展了大量的研究工作。利用矿物材料如蒙脱石、石墨凝胶和水滑石等的廉价、高吸附能力和独特晶体的结构特点，构建了吸附-光催化[1-3]（剥离蒙脱石钛柱撑、石墨烯水凝胶-光催化复合体系、石墨烯水凝胶光电复合体系）、光催化-过硫酸活化（水滑石-过硫酸盐协同）等[4,5]耦连体系，大大提高了污水处理效率和处理通量，并阐明其各种技术协同净化净化有机污染机理。

参考文献

- [1] Daimei Chen*, Qian Zhu, Fengsan Zhou, XutaoDeng, Fatang Li. *Journal of hazardous materials*, **2012**, 235: 186-193.
- [2] Jinjin Yang, Daimei Chen*, Yi Zhu, Yuanming Zhang, Yongfa Zhu. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2017**, 205: 228-237.
- [3] Daimei Chen*, JinjinYang, Yi Zhu*, Yuanming Zhang, Yongfa Zhu*, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2018**,233, 202-212.
- [4] Shiqing Ma, Daimei Chen*, Yi Zhong, Yanmei Feng, Zetian He, Weibin Zhang, Yumei Zhang, Hao Ding a*, Xiangfeng Wu, *Chemical Engineering Journal*, **2023**,467, 143385.
- [5] Zetian He, Sen Liu, Yi Zhong, Daimei Chen,*, Hao Ding, Jiao Wang, Gaoxiang Du, Guang Yang a, Qiang Hao, *Chinese Journal of Catalysis*, **2020**, 41, 302–311.

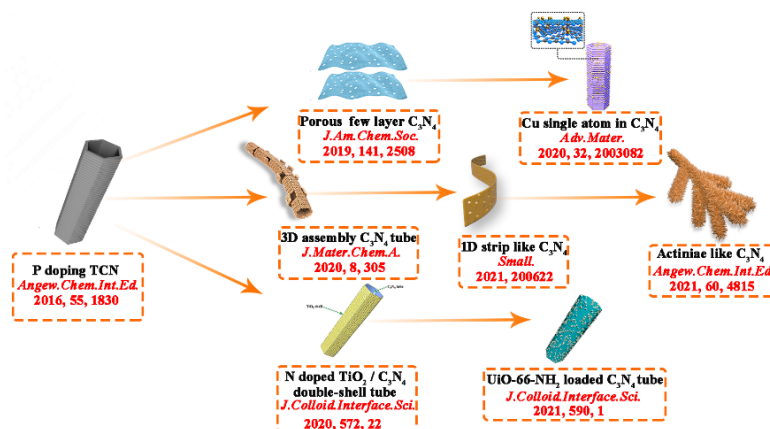
有机半导体的结构调控与光催化机制

蒋保江*

黑龙江大学化学化工与材料学院, 哈尔滨, 150080

*Email: jbj@hlju.edu.cn

石墨相氮化碳是一种廉价易得、稳定无毒的有机半导体, 具有良好的商业开发和应用潜力。在热力学方面, 氮化碳的能带位置可驱动水分解以及有机氧化还原反应的进行, 但块体氮化碳 (BCN) 存在比表面积小、可见光利用率低、光生电子-空穴易复合等问题, 不利于在光催化领域中应用。构建具有分级或者超薄结构特征的氮化碳以及功能化复合是克服以上问题的有效途径, 通常的“自上而下”策略面临可控性较差、产率低以及步骤复杂等问题。针对以上问题, 课题组发展了基于氨基-羟基相互作用的“自下而上”组装策略, 实现了在分子水平上调控CN的形态和组成, 进而提升其光催化效率。以三聚氰胺 (Melamine) 为前驱体, 利用其酸性条件下会部分水解成三聚氰酸 (Cyanuric acid) 的特点, 使用亚磷酸调控其水解速度和超分子组装热力学和动力学因素, 合成单斜晶系的六方棒状前驱物。通过热处理, 形成原子掺杂与缺陷并存的六方管状石墨相氮化碳 (P-TCN)。进而基于超分子前驱体为层状结构的特点, 发展了利用分子进行插层获得多孔超薄的氮化碳纳米片、多孔TiO₂/氮化碳复合体以及单原子铜/氮化碳杂化体的系列方法。并通过引入具有不同C/N比和非对称特性的自组装分子, 利用酰胺化反应和分子间氢键构建结构新颖的超分子前驱体, 进一步热解获得超薄多孔氮化碳集束体。通过对结构、形貌和组成的调控, 丰富了氮化碳的活性位点、提高了光生载流子分离效率、拓宽了光吸收范围并调控了能带结构, 实现了光生电子和空穴的同时高效利用。所得氮化碳基催化剂用于同步太阳能光催化分解水产氢和选择性有机物氧化, 表现出优异的光催化性能和循环稳定性。



参考文献

- [1] G. B. Wu, B. J. Jiang*, H. G. Fu*, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 4815-4820.
- [2] X. D. Xiao, Q. Zhang*, B. J. Jiang*, H. G. Fu*, et al. *Adv. Mater.*, **2020**, 32, 2003082.

宽光谱响应石墨烯量子点的构筑与环境光催化应用研究

王亮*, 吴明红

环境与化学工程学院, 上海大学, 上海, 200444

*Email: wangl@shu.edu.cn

近年来, 在碳材料中, 石墨烯量子点的研究被广泛关注。功能化石墨烯量子点将代表新一代量子点在多种应用领域扮演着越来越重要甚至是关键的角色。我们课题组围绕零维石墨烯量子点的可控合成与应用, 在石墨烯量子点的宏量制备、尺寸及表界面精准调控等科学问题上开展研究, 为石墨烯量子点开发了多种合成策略, 开拓了石墨烯量子点及其复合纳米材料在环境光催化降解有机污染物、光催化产氢和光催化二氧化碳还原等领域的应用。我们的研究结果强调大规模溶液生长单晶和单原子层零维碳材料, 并对光学和电学等多个领域产生重大影响。

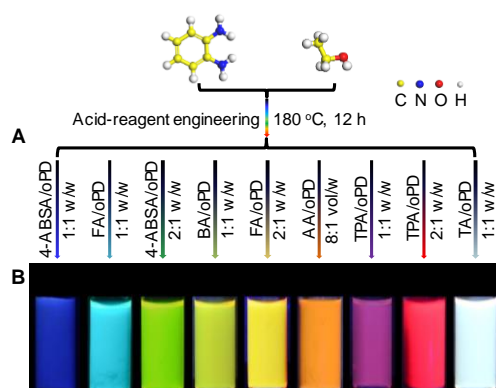


图 1. 全色荧光碳量子点的酸试剂调控合成策略示意图及其荧光照片

参考文献

- [1] Liang Wang,* Pulickel M. Ajayan, Minghong Wu,* *Science Advances*, 6 (2020) eabb6772.
- [2] Liang Wang,* Zheng Liu,* Minghong Wu,* *ACS Nano*, 2020, 14, 14761–14768. (Cover paper)
- [3] Liang Wang,* Pulickel M. Ajayan,* Minghong Wu,* *Applied Materials Today*, 18 (2020) 100528.
- [4] Liang Wang,* Pulickel M. Ajayan,* Minghong Wu,* *Nanoscale Horizons*, 5 (2020) 928-933. (Cover paper)
- [5] Liang Wang,* Pulickel M. Ajayan,* *Chemsuschem*, 12 (2019) 4202-4210.

作者简介: 王亮, 男, 工学博士, 副研究员, 博士生导师。2009-2014 年在上海大学完成博士学业和博士后研究, 随后留校任教。2018 年起在美国莱斯 (RICE) 大学以 Research Scientist 身份从事研究工作, 合作导师为世界著名材料学家 Pulickel M. Ajayan 教授。一直从事碳纳米功能材料的绿色可控制备与应用相关工作, 主持了国家自然科学基金面上项目和青年项目等多项基金。近年来在 *Sci. Adv.*、*Nat. Commun.*、*ACS Nano*、*Adv. Mater.* 和 *Angew. Chem.* 等期刊上发表 SCI 论文 60 余篇, 其中 ESI 高被引论文 5 篇, 封面论文 6 篇, 论文他引次数超过 2800 次 (Google Scholar)。2016 年入选上海市青年科技英才扬帆学者, 2017 年获上海市属高校青年教师教学案例大赛二等奖, 同年获上海大学蔡冠深优秀青年教师称号。

Conjugated polymer semiconductor materials for photocatalytic conversions

李彦光*

苏州大学功能纳米与软物质研究院, 江苏省苏州市, 215031

*Email: yanguang@suda.edu.cn

Conjugated polymers have recently emerged as promising candidates for photocatalytic applications owing to their structural designability and functional diversity. However, limited by the fast recombination of photoexcited electrons and holes, their photocatalytic activities usually fall far behind expectations. In this talk, I will introduce recent works in our group about engineering the structures of COFs and CTFs at different scales for photocatalytic applications. To improve their optoelectronic properties and promote the photocatalytic performance, several strategies have been developed by constructing molecular heterojunctions, improving the crystallinity and surface hydrophilicity. The resultant products exhibits much enhanced charge-separation efficiency and photocatalytic activities up to $50 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ for H_2 evolution. Moreover, we further explore their applications beyond water splitting, a good example would be the photocatalytic hydrogenation of maleic acid and furfural.

大孔径墙内孔 TiO₂ 基介孔材料的设计与制备及其优异的光催化性能

董维阳*, 陈昕, 李丽, 姚有为, 庄国顺, 燕姝雯, 宋卫华

复旦大学环境科学与工程系, 上海 200438

*Email: wydong@fudan.edu.cn; phone: 021-31245189

全球近 50 亿人口面临高度的水安全威胁^[1], 染料和微囊藻毒素(MCs)是水体中两类主要污染源。如何快速、高效去除上述污染物仍面临挑战。本文首先通过无机物前驱体分子及其低聚物与表面活性剂分子“同步组装”法与“固相晶化”法相结合, 合成二维六方结构、直孔道锐钛矿 TiO₂-SiO₂ 纳米复合有序介孔材料(母体材料)^[2]; 然后采用牺牲骨架内“粘结剂”的方法抽提其中的 SiO₂, 在孔壁上造“孔”, 制备三维高度互通的 TiO₂-SiO₂ 纳米复合和 TiO₂ 介孔材料^[3-6]。结果表明, 具有大孔径墙内孔的代表性 TiO₂-SiO₂ 纳米复合介孔材料对阳离子染料亚甲基蓝的光催化降解活性相当高, 该活性是其母体的 7.3 倍, 是 P25 光催化剂的 38.8 倍高^[4]。具有大孔径墙内孔的介孔锐钛矿 TiO₂ 对阴离子偶氮染料酸性红 1 与活性艳红 X3B 展现出极高的光催化降解性能, 该性能分别高达 P25 光催化剂的 55.9 和 51.1 倍, 甚至高达其母体材料的 87.0 和 84.7 倍^[5]。此外, 大孔径墙内孔介孔锐钛矿 TiO₂ 对 MC-LR 也表现出非常高的活性, 此活性远高于 P25 的活性^[5]。结果清楚表明, 大孔径墙内孔对活性的巨大提高起了关键性的作用^[4-6]。此外, 所有降解中间物最终都转化为 CO₂ 和 H₂O 等。同样重要的是, 这些光催化剂非常稳定且可重复使用。这些研究为将来快速、高效去除染料和 MCs 带来了曙光。

参考文献

- [1] (a) M. A. Shannon, P. W. Bohn, M. Elimelech, et al., *Nature*, 2008, **452**: 301-310; (b) M. Rodell, J. S. Famiglietti, D. N. Wiese, et al., *Nature*, 2018, **557**: 651-659.
- [2] W. Y. Dong*, Y. J. Sun, C. W. Lee, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129(45)**: 13894-13904.
- [3] W. Y. Dong*, Y. J. Sun, W. M. Hua, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2016, **26(6)**: 964-976.
- [4] W. Y. Dong*, L. Li, X. Chen, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2019, **246**: 284-295.
- [5] X. Chen, W. Y. Dong*, Y. W. Yao, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2020, **269**: 118756 (pp: 1-12).
- [6] W. Y. Dong*, Y. W. Yao, L. Li, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2017, **217**: 293-302.

感谢国家自然科学基金的资助 (No: 21373056, 21872036, and 22072029)。

共价有机框架光催化剂的结构调控

张凤鸣*, 杨延, 张洪语, 王雅

哈尔滨理工大学, 哈尔滨, 150080

*Email: zhangfm80@163.com

由太阳光直接驱动烟炉尾气浓度 CO_2 (15%) 的人工合成是极具挑战性但富有前景的碳资源循环利用途径。共价有机框架(COFs)作为一类具有晶态多孔结构和可见光响应的新型光催化剂, 已经表现出了优异 CO_2 还原活性, 但是尚无法实现太阳光驱动下的低浓度 CO_2 还原。针对此问题, 张凤鸣教授团队提出三位一体催化剂构筑策略: 集成 CO_2 富集、 CO_2 还原和 H_2O 氧化位点于一体, 用于低浓度 CO_2 还原。设计合成了具有氧化和还原位点的 Zn-Salen 基共价有机框架 (Zn-S-COF), 将离子液体 (ILs) 装载于 COFs 的贯穿孔道之中作为 CO_2 捕获中心。经过调控, $[\text{Emim}]\text{BF}_4@Zn-S-COF$ 的可见光催化低浓度 CO_2 至 CO 转换效率为 $105.88 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 甚至优于大多数光催化剂的高浓度 CO_2 还原催化活性。并且, 太阳光驱动的低浓度 CO_2 还原活性在 5 小时内达到 $126.51\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。机理研究表明还原位点为 Salen 中的 Zn 原子, 水氧化位点为苯环上的 $\text{sp}^2\text{-C}$ 原子, 三嗪环对 CO_2 还原和 H_2O 氧化位点的活性具有促进作用。装载的离子液体不仅能有效捕获 CO_2 , 并且为 CO_2 还原过程提供质子-电子对, 实现低浓度 CO_2 还原。这项工作为太阳光驱动的光催化能源转换提供了行之有效的三合一催化剂设计策略, 为工业废气的处理提供了直接捕集-原位催化转化的一步处理思路。

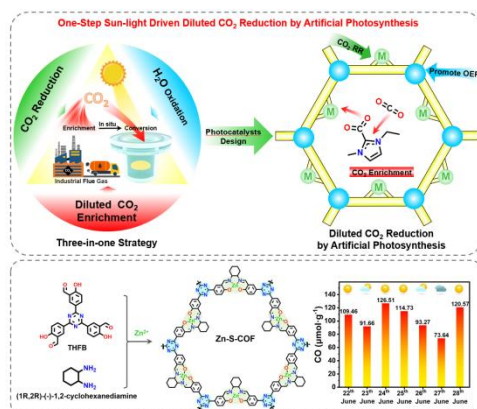


图 1. 三位一体催化剂设计合成路线及 ILs@Zn-S-COF 太阳光驱动低浓度二氧化碳还原性能

参考文献

- [1] Y. Yang, Y. Wang, F.-M Zhang et al., *Adv. Mater.* DOI: 10.1002/adma.202304170.
- [2] Y. Yang, X. Y. Chu, F.-M Zhang et al., *Nat. Commun.*, **2023**, **14**: 593
- [3] W. Han, L.-H Shao, F.-M Zhang, et al., *Appl. Catal. B Environ.* **2022**, **317**: 121710

有机半导体光敏剂的设计合成及其肿瘤多模态治疗

董晓臣*

南京工业大学，南京市浦口区浦珠南路 30 号，211816

*Email: iamxcdong@njtech.edu.cn

癌症（又称恶性肿瘤），发病机理复杂、治疗难度大，已成为威胁人类健康与生命重大疾病之一，开发高效、低毒的肿瘤诊断与治疗方法仍然是肿瘤治疗领域亟待解决的关键问题。光治疗是一种光引发的低毒、高选择、低侵入和可协同手术治疗的肿瘤治疗新方法。针对肿瘤微环境的微酸、乏氧、血管异质等特性，我们开发了一系列基于 BODIPY 的近红外有机光敏剂，通过分子结构的设计与修饰，调控分子 HOMO-LUMO 能级差以及单重态到三重态能级差，提高半导体光敏剂的近红外吸收、单线态氧产率、光热转换效率，探索有机半导体光敏剂或其纳米粒子的肿瘤靶向性、光学成像（荧光成像、光声成像、光热成像等）性能、肿瘤内血管破坏及光动力治疗为主的肿瘤多模式治疗性能，实现了具有单一或多重刺激响应的、光声/荧光成像介导的肿瘤靶向多模态治疗，提高了有机半导体光敏剂的肿瘤治疗疗效。

复合光催化材料的微波合成和改性探索

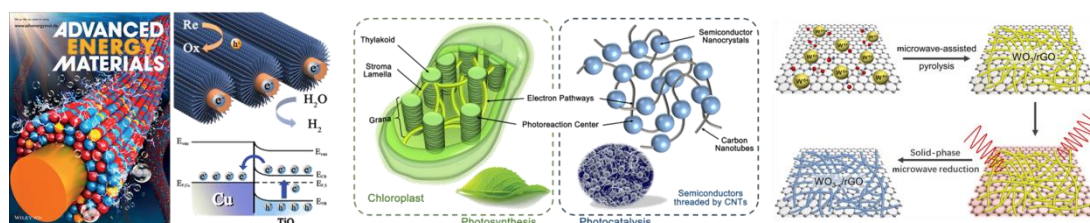
肖舒宁^{1,*}, 张宁宇¹, 张蝶青², 李和兴²

¹ 上海理工大学, 材料科学与工程学院, 上海, 200093

² 上海师范大学, 资源化学国际合作联合实验室, 上海, 200234

*Email: xiaosn@usst.edu.cn

环境恶化和能源危机是当前全球面临的重要挑战之一, 最近研究发现, 低维结构纳米材料, 因其合适的孔结构、大比表面积和定向传导电子的优越性能, 在环境和能源领域上均表现出不俗的实力。但是其需要通过 CVD 等高耗能的方法制备, 会带来诸多的副反应, 不利于材料均一性能的发挥。



我们在长期的实验中, 发现微波对于纳米金属、碳纳米管或是石墨烯等碳材料具有超热作用。我们利用该超热作用, 开发了光催化材料的液相和固相微波合成和改性技术。在液相反应体系中, 在一维铜纳米线、碳纳米管等材料上原位生长半导体材料, 构筑了低维材料与半导体耦合界面, 有利于电子的传导, 提高材料表面光生载流子迁移速率, 从而提高材料光催化性能。另外, 一维材料本身是一个很好的模板和载体, 有利于形成特殊的核壳异质结、串联结构双电子传输通道等, 有效实现氧化和还原反应的空间分离, 也造就材料的多样性及可调性。在固相反应中, 我们利用石墨烯的微波热效应和还原性, 对复合催化材料表面进行快速可控还原, 调节材料表面电子态, 增加了反应活性位点; 同时, 微波作用使得石墨烯与催化剂之间形成了强有效的化学键焊接, 也提高了光催化剂的电子传输性能。

参考文献

- [1] S. Xiao, D. Zhang*, H. Li*. *Nat. Comm.*, **2019**, 10, 1570
- [2] S. Xiao, D. Zhang*, H. Li*. *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 53, 7145-715
- [3] S. Xiao, C. Su*, D. Zhang*, W. Chen*, H. Li*. *Adv. Energy Mater.*, **2019**, 9, 1900775
- [4] S. Xiao*, H. Li*. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 32604-32614

金属单点@共价有机框架材料光催化 CO₂ 还原

李留义*

福州大学，材料科学与工程学院，福州，350108

*Email: lyli@fzu.edu.cn; Phone: 18050276080

利用太阳能将 CO₂ 转化为高附加值化学品，对全球可持续发展具有重要意义，寻找分子尺度上组成结构可设计与调控的光催化材料是实现光催化技术实际应用的关键。二维共价有机框架（COFs）材料的发展为开发光催化 CO₂ 还原材料提供了新的选择。COFs 材料是一类结构规整的晶态多孔有机材料，具有组成结构可调、孔道性质可定制的优点。我们以电子授受型 COFs 为载体，运用配位化学作用原理和方法，利用孔壁上氮、硫等原子对金属的配位作用，在 COFs 孔道内固载金属有机配合物，制备出了具有明确组成结构和性质可调的内载金属单位点的电子授受型 COFs 光催化材料。研究表明，通过调变 COFs 中电子授体-受体对能够有序调控 COFs 材料的光吸收、能带结构和光生电荷的分离和迁移。在光催化过程中，光生电子通过分子内和分子间转移机制转移到被金属单点配位活化的 CO₂ 分子上进行还原反应。本工作为高效光催化 CO₂ 还原材料的设计制备提供了有效策略 [1-3]。

参考文献

- [1] W. Zhong, R. Sa, L. Li et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2019, **141**, 7615-7621.
- [2] X. Chen, Q. Dang, R. Sa et al., *Chem. Sci.* 2020, **11**, 6915-6922.
- [3] Y. He, X. Chen, C. Huang et al., *Chinese J. Catal.* 2021, **42**, 123-130.

基于自掺杂生物模板与混合生物碳合成新型光催化剂的研究

赵懿^a, 张安龙^a, 冷俊杨^a, 柏晓丽^a, 陈晓鸿^b, 孙科源^b, 王家强^{a,b,*}

^a 云南大学化学科学与工程学院, 材料与能源学院,

^b 云南大学国际河流与生态安全研究院, 昆明, 650091

*Email: jqwang@ynu.edu.cn; Phone: 13187840582

本报告利用富砷蜈蚣草为模板, 制备一种自掺杂固化重金属太阳光催化剂, 解决高含砷量蜈蚣草无害化处理问题的同时, 可作为光催化剂可以用于吸附与降解水体中的 As(III)。其中 NiO/TiO₂/PV(X)系列材料在 X=1 时, 具备最大的固砷率为 96.8%以及最小的毒性浸出量; Zn₂TiO₄/TiO₂/PV(X)系列材料在 X=1 时具有最大的固砷率, 其在 pH=2, As(III) 初始浓度为 1ppm 时污染物砷的去除率可达 100%。

报告中还讨论了简单水热法和不同比例的混合生物碳复合光催化材料, 并尝试掺杂了过渡金属 Fe 和 Fe₃O₄ 来使其光催化活性大幅提升的同时使材料带有磁性, 具备回收的条件。其中以固体废弃物(柚子皮和污泥)制备的混合生物碳材料, 与 TiO₂ 所复合成介孔 TiO₂/SPSB 光催化材料表现出了较佳的光催化作用。其与纯二氧化钛相比, 具备更窄的带隙和更宽的光谱吸收范围, 因此 TiO₂/SPSB 复合光催化材料具有更高的光催化性能。当材料比例为 TiO₂/SPSB (1: 2) 时, 其降解以四环素(TC) (20ppm) 模拟水体有机污染物的总去除率达到 85.7%, 是 TiO₂ (33.6%) 的 2.8 倍。当使用过渡金属 Fe 进行掺杂复合材料, 所得到的 1.0Fe-TiO₂/SPSB 复合材料光催化材料降解 TC (30ppm) 的总去除率为 90.1% 是 TiO₂ (23.7%) 的 3.8 倍, 且初始 pH 与干扰离子对其效果基本无影响。当引入 Fe₃O₄ 所制备的磁性较好的材料 Fe-TiO₂/SPSB@Fe₃O₄(20) 的在 TC 浓度为 30ppm 时, 去除率为 77.2%, 是 TiO₂ (26.6%) 的 2.9 倍。在四个循环内, 这些材料都表现出了较好的循环稳定性, 证明其可以在一定的次数范围内可以重复利用, 为混合生物碳复合成型新型光催化材料提供了制备新思路, 推动材料在工业上运用的尝试。

*国家自然科学基金(22062206)、云岭学者(YNWR-YLXZ-2019-002)、云南省工程技术研究中心(2015DH027)、无废物城市之昆明市实验室危险废物分类收集与预处理示范(2110304)

太阳能驱动的浒苔碳基光热膜的制备及其在海水淡化中的应用

姚昱岑, 蒋梦, 王贝, 孙伟*

海南师范大学化学与化工学院, 海口, 571158

*Email: sunwei@hainnu.edu.cn

太阳能海水淡化主要利用了取之不尽的太阳能和丰富的海水来生产淡水, 是解决当前淡水资源短缺问题的有效方式之一。^[1] 海南省有着丰富的太阳能和海水资源。同时, 海岸沿线存在着大量的浒苔。浒苔作为一种大藻类绿潮生物, 浒苔爆发即绿潮, 会严重影响海洋生物的生长。如何将这种海洋废弃生物有效资源化利用, 发挥它的价值是非常重要的课题。^[2] 由于浒苔含碳丰富、分布广泛, 是一种制备生物质碳优良的前驱体。本文选用海洋生物废弃物浒苔作为碳源, 通过高温裂解和简单的真空抽滤法制备光热膜(如图 1 所示), 用于太阳能海水淡化。实验结果表明: 该材料对海水淡化的效率具有显著的提升。在 1 kW m^{-2} 的光强下, 能达到 $1.29\text{ kg m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ 的水蒸发速率和 81.26% 的光热转化效率。在模拟海水淡化实验中, 蒸发速率和光热转化效率分别为 $1.07\text{ kg m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ 的和 66.88%。

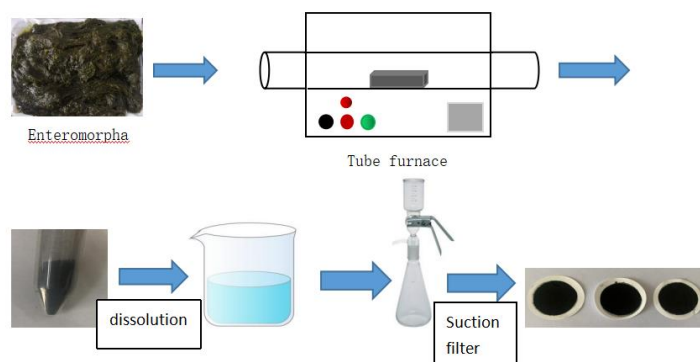


图 1. C/PVDF 膜制备流程图

本文充分利用了生物质碳材料的光热转换性, 在无需外加热能辅助的情况下实现了海水淡化。改变了传统的海水淡化的方法, 节约传统能源、减少污染排放。^[3] 这种合成策略也为高效海水淡化工程提供了一种新的途径。

参考文献

- [1] Zhang Q, Zhang Y, Shen Y, et al., *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105787.
- [2] Deng J, Xiao S, Wang B, et al., *ACS Applied Materials And Interfaces*, 2020, 12(46): 51537-51545
- [3] Zhang Q, Ye Q, Zhang Y, et al., *Solar Energy*, 2022, 5(238):305-314

高密度暴露的 Fe 超小原子簇和单原子 Fe/PCN 催化剂用于高效光芬顿反应

安素峰, 张光辉, 李克艳, 郭新闻*

大连理工大学精细化工国家重点实验室, 化工学院催化化学与工程系, 辽宁大连, 116023

*Email: guoxw@dlut.edu.cn; Phone: 0411-84986133

近年来, 原子簇和单原子催化剂因其高的原子利用率、优异的性能成为催化领域的研究热点, 然而其在类 Fenton 反应中的应用鲜有报道, 而且制备具有高密度暴露活性位点的原子簇和单原子催化剂仍然具有很大的挑战性。我们通过密度泛函理论计算预测了原子簇和单原子位点铁可以稳定在聚合物氮化碳 (PCN) 载体上, 采用简单的一步热解法以及改进的 S 辅助热解策略, 合成了高金属负载量 ($> 17 \text{ wt}\%$) 的 FeN_x/PCN 催化剂。催化剂呈现出堆积的多孔结构以及类蜂窝状多孔结构, 应用在 photo-Fenton 反应中可以高效地移除各种模型有机污染物 (亚甲基蓝、罗丹明 B、甲基橙和苯酚), 并且表现出很高的稳定性, 铁流失量仅为 0.69 mg/L 。采用球差电镜、同步辐射 X-射线吸收技术、 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱、X-射线光电子能谱等多种手段细致研究了催化剂的组成、结构及其与催化活性之间的关系。PCN 载体中高含量的氮原子可以提供足够的锚定位点稳定铁原子簇和单原子位点, 提出了 Fe-N_x 稳定结构的存在, 并详细评价了 Fe-N_x 在催化降解反应中的活性。该工作在合成和表征 Fe-N-C 类催化剂方面的结果对于设计制备高密度活性位点的原子簇和单原子催化剂具有指导和借鉴意义。

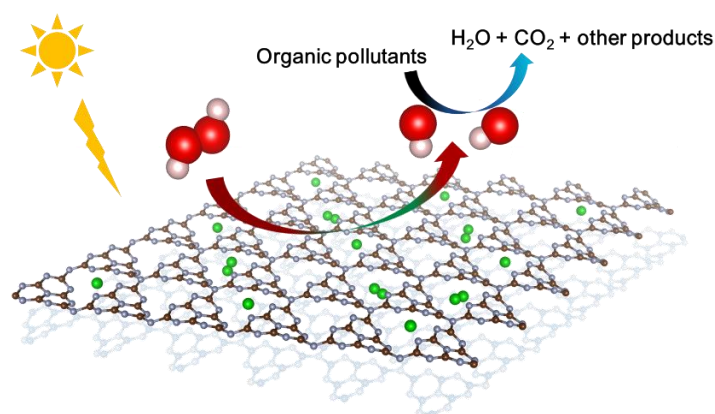


图 1. 高密度暴露的 Fe 超小原子簇和单原子 Fe/PCN 催化剂用于高效光芬顿反应

参考文献

- [1] B. Qiao, A. Wang, X. Yang, L. F. Allard, Z. Jiang, Y. Cui, J. Liu, J. Li, T. Zhang, *Nat. Chem.*, 2011, **3**, 634.
- [2] S. An, G. Zhang, T. Wang, W. Zhang, K. Li, C. Song, J. T. Miller, S. Miao, J. Wang, X. Guo, *ACS Nano*, 2018, **12**, 9441.
- [3] S. An, G. Zhang, J. Liu, K. Li, G. Wan, Y. Liang, D. Ji, J. T. Miller, C. Song, W. Liu, Z. Liu, X. Guo, *Chin. J. Catal.* 2020, **41**, 1198

生物醇诱导 TiO₂/WO₃ 复合材料自组装分级核壳结构用于光催化

常少帅, 郑承锦, 余文钊, 朱建*

上海师范大学, 上海市, 200234

*Email: jianzhu@shnu.edu.cn; Phone: 18101837270

在制造用于光催化的高效多组分半导体时, 定义明确的分层结构和高质量的异质结是非常必要的。在本研究中, 我们开发了一种通用的制备方法, 用于制备一系列具有定制内部空间的分层 TiO₂ 基异质结。在金属前体的水解过程中, 利用生物醇(乙二醇)作为连接剂和速率控制剂, 在溶剂热条件下构建桥连金属有机配合物, 两种金属氧化物前驱体可以同时连接、结晶和自组装, 从而增强 TiO₂ 与 WO₃ 纳米晶之间的相互作用。独特的分层蛋黄-壳结构和异质结界面使制得的样品(TW_y-550)具有较强的光吸收性能, 并实现光生载流子的有效分离, 这提高了其在各种条件下降解乙醛(g)的光催化活性。用这种方法可以实现从固体、核壳和卵黄壳到全空心结构的转变, 并应用于不同的异质结, 可以为精确有效地设计更好的分层异质结结构提供一条新途径。

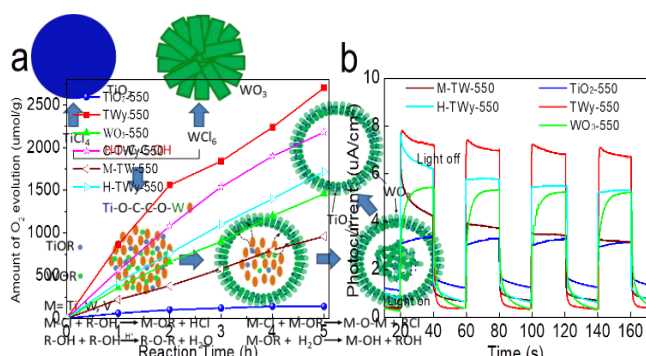


图 2 (a)光催化析氧活性和(b)煅烧后 TiO₂、WO₃、TW_y 和对比样品的光开关过程中的光电流响应, 对比样品包括钛/钨比为 0.5 的 TiO₂-550 和 WO₃-550 的机械混合物(M-TW-550)、粉碎的 TW_y-550 (C-TW_y-550)和用 H₂SO₄ 刻蚀的 TW_y-550(H-TW_y-550)

蛋黄-壳结构的结晶
复合材料的形成

参考文献

- [1] I. Khan, A. Abdalla and A. Qurashi, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**, 42, 3431-3439.
- [2] S. Selvarajan, A. Suganthi, M. Rajarajan and K. Arunprasath, *Powder Technol.*, **2017**, 307, 203-212.
- [3] K. Huang and Z. Cai, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2018**, 644, 1072-1077.
- [4] H. Khan, M. G. Rigamonti and D. C. Boffito, *Appl. Catal., B Environ*, **2019**, 252, 77-85.

新型聚合诱导发光材料

刘斌*, 王亚玲, 黄耿鸿

中北大学能源与动力工程学院, 太原, 030051

*Email: liubin@nuc.edu.cn; Phone: 19834539204

非共轭聚合物作为新兴的光功能材料, 因其结构中只含有酸酐、羰基、胺基、羟基等非芳香性官能团, 这赋予其优异的生物相容性、成膜性、高的相对分子量等优点。但由于缺乏明确的发光单元, 致使其发光机理尚不明晰。目前, 由唐本忠院士提出的“簇聚诱导发光”得到广泛认可。即杂原子基团通过空间相互作用产生簇, 进而实现簇发光, 但目前多数非共轭发光聚合物主要以短波的荧光发射为主, 难以实现长波长发射以及室温磷光。同时, 簇的形成和空间作用机制仍不明确, 这也是目前该领域的研究重点。

本团队近年来通过分子设计合成并制备得到一系列具有簇发光行为的非传统发光聚合物, 并对其发光机理和发光性能展开研究, 提出了“聚合诱导发光”的理念^[1], 即聚合可诱导产生荧光甚至磷光。通过一系列模型分子的合成, 成功证明了聚合诱导发光理论, 并提出“簇尺寸分布效应”以及“动态簇”等理论, 有效诠释了簇发光的激发依赖性行为^[2], 且通过调控结构实现了长寿命室温磷光的发射。

参考文献

- [1] B. Liu, H.K. Zhang, S.J. Liu et al., *Mater. Horiz.*, 2020, **7**, 987-998.
- [2] Y.-L. Wang, K. Chen, H.-R. Li et al., *Chin. Chem. Lett.*, 2023, **34**, 107684.

“吸附/催化”双功能材料创建及其应用研究

李华, 路建美*

苏州大学材料与化学化工学部, 苏州, 215123

*lujm@suda.edu.cn, 13812630373

现有的低浓度难降解有机物的去除单纯依靠吸附或者催化降解技术亟需解决如下三个问题: (1) 提升材料对目标污染物的精准吸附、大容量吸附性能以及可重复使用性; (2) 通过结构调控解决光催化材料吸收光谱范围窄、光生载流子迁移率低和分离性能不高的问题; (3) 解决低浓度污染物向催化剂表面高效传质和快速催化降解的问题。本报告针对上述三个问题, 提出构建以苝酰亚胺基础母体为亲油段的两亲性纳米胶束用于低浓度芳烃类污染物精准吸附并原位催化降解达零排放的新思路, 体现如下三点优势: (1) 利用胶束内部苝酰亚胺等大共轭平面基团特性提升其对低浓度废水中芳烃类物质的静电吸引、范德华力作用及氢键作用, 从而实现对芳烃类物质的精准吸附并增加吸附容量; (2) 胶束内部构建和苝酰亚胺基团具有“给-受电子效应”的链段, 提升胶束内部光催化基团的光响应性能以及载流子迁移和分离效率; (3) 构筑“精准吸附/催化降解”双重功能的纳米胶束, 该纳米胶束对低浓度芳烃类物质的精准吸附提升了污染物向催化剂表面的传质效率, 增加了胶束限域空间内污染物浓度, 强化了催化剂对污染物的催化降解反应效率。所构建的两亲性纳米胶束对低浓度双酚 A 的吸附催化研究表明, 胶束内苝酰亚胺基团和 BPA 之间存在 π - π 相互作用和氢键作用, 以及胶束特殊的亲水/疏水结构对具有一定疏水性的 BPA 分子的驱动力, 实现了胶束对水体中 BPA 的高效捕捉, 10 s 内就可实现吸附平衡, 最高吸附容量可达 448 mg g⁻¹, 比传统活性炭材料提升 50% 以上。自组装促进了胶束内部苝酰亚胺基团的长程有序堆积, 提升了胶束的光响应能力与光生电荷的转移能力, 实现了水体中 50 mg L⁻¹ BPA 在吸附协同光催化作用下 8 h 内被完全去除, 并且胶束在三次循环中保持了良好的吸附与光催化循环使用稳定性。

参考文献

- [1] G. Wang, H. Li, N. J. Li, J. M. Lu et al., *Angew. Chem.Int.Ed.*, 2022, **61(40)**: e202210619
- [2] L. J. Yang, J. W. Yuan, G. Wang, Q. Cao, H. Li, J. M. Lu et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2023, **33**: 2300954
- [3] L. J. Yang, Y. X. Wang, J. W. Yuan, G. Wang, H. Li, J. M. Lu et al., *Chem. Eng. J.*, 2022, **446**: 137095
- [4] J. X. Shao, H. Li, H. Fei, G. Wang, J. M. Lu et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2022, **61**: 13021
- [5] H. Fei, J. X. Shao, H. Li, N. J. Li, J. M. Lu et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2021, **299**: 120623
- [6] J. W. Yuan, H. Li, G. Wang, J. M. Lu et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2022, **303**: 120892

$\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4/\text{BiPO}_4$ 异质结光催化剂的构建及其增强的光催化性能

高美超*, 王建庭, 冯媛媛, 王百惠

曲阜师范大学化学与化工学院, 曲阜, 邮编, 273100

* Email: meichaogao@hotmail.com; Phone: 15624086908

本工作介绍了一种由 BiPO_4 和 P 掺杂的 BiVO_4 组成的新型异质结构光催化剂。通过水热法合成了 P 掺杂的 BiVO_4 , 当 P 元素的掺杂量大于其在 BiVO_4 中的固溶度时, 会生成第二相 BiPO_4 , 从而在 P 掺杂的 BiVO_4 和第二相 BiPO_4 之间形成异质结界面。在所制备的样品中, $\text{BiV}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_4$ (实际成分: $y\text{BiPO}_4/\text{BiV}_{0.4}\text{P}_{0.6-y}\text{O}_4$) 异质结构表现出对 RhB 最高的光催化降解效率, 这归功于掺 P 的 BiVO_4 和第二相 BiPO_4 之间的异质结界面对光生电子-空穴有效分离。我们正在进行后续相关工作, 主要关注催化剂对光催化 H_2O_2 生成效率及反应机理的探究, 希望有兴趣的同行能指导与交流合作!

In this work, a new type of highly efficient heterostructure photocatalyst comprised of BiPO_4 and P doped BiVO_4 was reported. P doped BiVO_4 were synthesized by a hydrothermal method and the second phase BiPO_4 was formed of when P^{5+} doping amount was greater than its solid solubility, resulting in the construction of heterogeneous interface between BiVO_4 and the second phase. Among all prepared samples, the $\text{BiV}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_4$ (The actual compositions: $y\text{BiPO}_4/\text{BiV}_{0.4}\text{P}_{0.6-y}\text{O}_4$) heterostructures exhibited an enhanced photocatalytic degradation of RhB, attributed to the interface between P doped BiVO_4 and the second phase BiPO_4 , which effectively separated the photo-induced electron-hole pairs and suppressed their recombination.

参考文献

- [1] Y. Gong, Z. Li, B. Wang, et al., *Mater. Lett.* 336 (2023) 133876.
- [2] P. Sehwat, S. Rana, et al., *Appl. Surf. Sci.* 604 (2022) 154482.
- [3] X. He, T. Kai, et al., *Environ. Chem. Lett.* 19 (2021) 4563-4601.
- [4] V. Hasija, V. Nguyen, et al., *J. Hazard. Mater.* 413 (2021) 125324.
- [5] J. Feng, D. Zhang, et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 6342-6349.

共轭聚合物改性 SnS₂ 光催化剂的研究

张芬, 张永才*

扬州大学化学化工学院, 江苏省扬州市四望亭路 180 号, 225002

*Email: zhangyc@yzu.edu.cn

光催化在材料、环境、能源、医疗和建筑等众多领域具有巨大的应用潜力。但是, 现有光催化剂的性能还不够理想, 特别是单一半导体光催化剂普遍存在光生载流子复合率大和转移速率慢、可见光催化效率低的问题。因此, 如何有效抑制半导体中光生电子和空穴的复合并加速它们的转移, 成为设计和制备高效可见光催化剂的关键科学问题。共轭聚合物不仅具有窄带隙半导体的性质, 能有效吸收可见光, 还具有良好的光生电荷传输性能 (共轭聚合物通常是良好的光生空穴传输材料), 能够促进光生电子和空穴的快速分离与传输。此外, 共轭聚合物易与半导体光催化剂形成化学键联结的牢固异质结界面, 从而有效地促进界面电荷转移。因此, 共轭聚合物复合是一种提高半导体光催化剂活性的有效方法。本课题组利用聚氯乙烯和聚乙烯醇热解产生的共轭衍生物 (如 CPVC 和 CPVA) 复合、聚苯胺与石墨烯共同复合改性 SnS₂, 得到了几种新型高效的复合可见光催化剂材料[1-3]。探讨了这些复合可见光催化剂材料的活性增强机理及光催化还原 Cr(VI)机理。将这些复合可见光催化剂材料用于光催化处理水中的 Cr(VI)污染, 取得了较好的效果。

关键词: 硫化锡, 共轭聚合物, 光催化

参考文献

- [1] F. Zhang, Y. Zhang, et al. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, 236: 53–63.
- [2] F. Zhang, Y. Zhang, et al. *Chemical Engineering Journal* **2017**, 324: 140–153.
- [3] Y. Zhang, F. Zhang, et al. *Journal of Catalysis* **2016**, 344: 692–700.

Regulating the band structure of BiOBr nanosheets through the synergistic effect of oxygen vacancies and vanadate ions replacement

Zhaohui Wu^{a, b, *}, Shiying Zhang^a

^aHunan Key Laboratory of Applied Environmental Photocatalysis, Changsha University, Changsha 410022, China

^bDepartment of Chemistry, Tsinghua University, Beijing, 100084, China

*Email: hubeiwzh1624@126.com (Z. H. Wu)

Normally, the band structure of photocatalyst is significantly vital to its photocatalytic performance, which could be tuned by the phase regulation, surface oxygen vacancies or elements doping [1-3]. While, employing the synergistic effects of oxygen vacancies and extra oxyacid groups to regulate the band structure of photocatalyst is challenging. Here, the band structure of BiOBr nanosheets was regulated by the surface oxygen vacancies and vanadate (VO_4^{3-}) ions replacement through a hydrothermal VO_3^- ions exchange route, in which VO_3^- ions transit to VO_4^{3-} for BiVO_4 and $\text{BiV}_{1.025}\text{O}_{4+x}$ [4]. The crystal phase evolution of products and the band structure variation of BiOBr were illustrated, when gradually increasing the concentration of VO_3^- (NH_4VO_3) from 0.05 mmol to 3.0 mmol. Particularly, the BiOBr nanosheets with surface oxygen vacancies and VO_3^- ions replacement (by adding 0.05 mmol of VO_3^-) possessing defective states and more negative conduction band potential could promote visible-light-driven photocatalytic performances of organic contaminants due to effective separation of charge carriers. This work provides new sight of refining the band structure of photocatalyst and evidential proof of phase transition through oxyacid ions exchange.

参考文献

- [1] X. L. Jin, C. D. Lv, X. Zhou, et al., *Nano Energy*. 2019, 64, 103955.
- [2] X. Chen, X. Zhang, Y. H. Li, et al., *Appl. Catal. B-Environ.* 2021, 281, 119516.
- [3] H. J. Yu, H. W. Huang, K. Xu, et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017, 5, 10499-10508.
- [4] Z. H. Wu, M. Wu, Z. F. Li, et al., *Crystengcomm.* 2020, 22, 5871-5881.

光催化富 H₂ 气体中 CO 优先氧化去除的研究

吴财杰, 陈旬, 戴文新*

福州大学光催化研究所, 能源与环境光催化国家重点实验室, 福州 350116

*Email: daiwenxin@fzu.edu.cn; Phone: 13950426062

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 的氢燃料在生产过程中往往会产生较高浓度的 CO (约含 1%), 而较高浓度的 CO 会造成 PEMFC 性能的降低^[1, 2]。据报道^[3], 一氧化碳优先氧化 (CO-PROX) 是将富氢气体中 CO 的含量减少到 10⁻⁶ 级的最有效方法, 该方法的原理是利用催化剂使 CO 优先于 H₂ 而被 O₂ 氧化, 从而不消耗或尽可能少的消耗氢气。

在本工作中, 采用沉积沉淀法在 ZnO 载体上负载了一系列不同负载量的贵金属 Au 并进行了 CO-PROX 活性评价, 图 1 显示: 在负载量较低时, 可见光的引入能有效提高 Au/ZnO 催化剂氧化 CO 的能力, 从而促进富氢气体中 CO 的优先氧化。但由于反应气体中 O₂ 过量, 当 Au 负载量增加时, CO 接近被完全氧化, 此时可见光的引入使催化剂表现出了 CO 氧化选择性的略有下降。研究表明, 可见光的引入会激发贵金属 Au 纳米粒子的局域表面等离子效应, 加强贵金属与载体间的相互作用, 从而促进富氢气体中 CO 的优先氧化。本工作为 CO-PROX 高效催化剂的设计提供了一种新的研究思路。

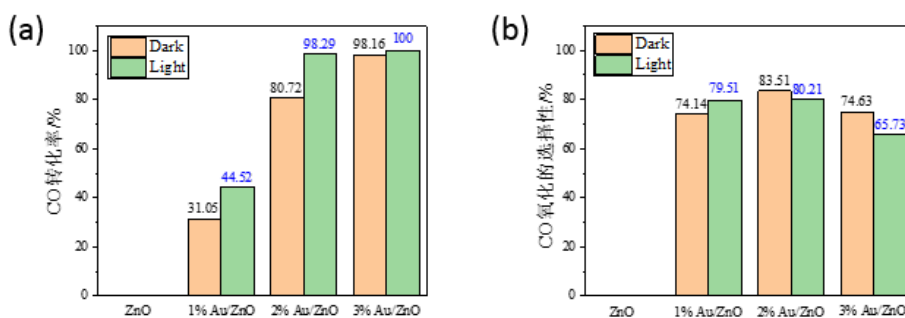


图 1. (a) 富氢气体中 CO 氧化的转化率, (b) 富氢气体中 CO 氧化的选择性

参考文献

- [1] Qwabe, L. Q.; Friedrich, H. B.; Singh, S. *J Environ Chem Eng* **2019**, 7 (1).
- [2] Martínez-Arias, A.; Gamarra, D.; Hungría, A. et al; *Catalysts* **2013**, 3 (2), 378-400.
- [3] 曾尚红; 秦斌; 郭强等; *化工进展* **2005**, (05), 475-479.

光催化-膜分离反应器应用于处理有机污水的研究

霍宇凝*, 张俊阳, 李和兴

资源化学教育部重点实验室, 上海师范大学化学系, 上海市, 200234

*Email: huoyuning@shnu.edu.cn; Phone: +86-21-6432-2272

光催化技术以其绿色节能、稳定性高的优点被认为是一种具有前途的污水处理方法, 将其与传统用于污水处理的膜分离技术相结合可以进一步协同提高污水处理效率。在自行设计的光催化-膜蒸馏反应器^[1]中, 光催化可以有效去除水中污染物并防止膜污染以保持稳定的水通量, 膜蒸馏则可浓缩污染物, 加快光催化反应速率。在自行设计的光催化-吸附-膜分离反应器^[2]中, 光催化可以有效降解吸附在膜表面的污染物, 以保持膜分离效率同时促进吸附作用, 膜分离通过浓缩污染物以保持光催化反应速率。同时, 反应器的旋转模式可以有效避免有色污染物的光屏蔽效应。所设计的光催化-膜分离反应器为实现同步高效污水治理与净水纯化提供了理论依据。

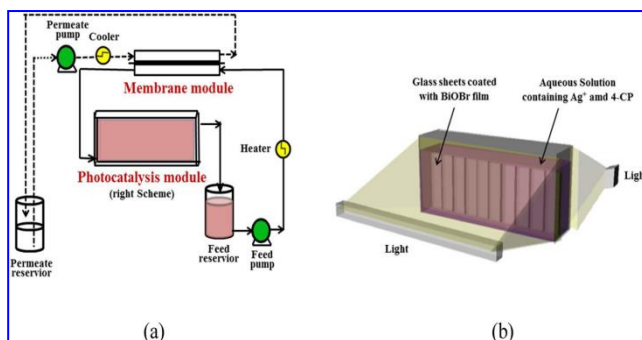


图 1. 光催化-膜蒸馏体系示意图(a)和内部光催化模块(b)

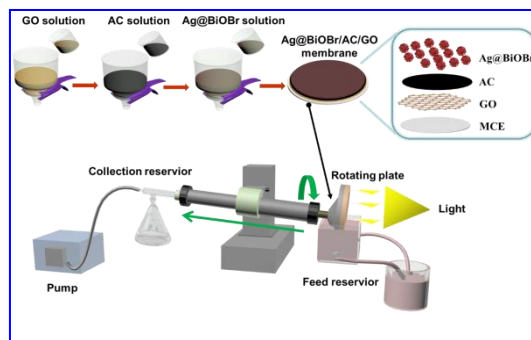


图 2. 光催化-膜分离-吸附反应器示意图

参考文献

- [1] Zou, Q., et al., Synergistic removal of organic pollutant and metal ions in photocatalysis-membrane distillation system. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2020**. 264: p. 118463.
- [2] Zhang, J., et al., Integrated photocatalysis-adsorption-membrane separation in rotating reactor for synergistic removal of RhB. *Chemosphere*, **2021**. 270: p. 129424.

基金资助: 科技部国家重点研发项目 (2020YFA0211004), 国家自然科学基金面上项 (21577092), 上海市科委项目 (20ZR1440700, 19160712900)。

Au@MoS₂ 的合成及其在急性胰腺炎光治疗中的应用研究

褚芮希, 叶盛*

安徽农业大学, 安徽省合肥市, 230036

* Email: sye503@ahau.edu.cn; Phone: 15840618602

急性胰腺炎是我国常见的急腹症之一, 其发病率呈逐渐上升趋势, 约有 30% 的重症胰腺炎会发生死亡, 严重危害人们的健康, 为患者及家庭带来严重的负担。本项目合成了适用于光治疗急性胰腺炎的 Au@MoS₂ 复合纳米材料, 并探讨其在细胞实验和动物模型水平的光治疗机制。研究发现, 空心 MoS₂ 同时兼备可控制备和相较于实心 MoS₂ 具有更高的比表面积的优点, 在近红外(NIR)窗口, MoS₂ 具有优异的光学吸收和突出的光热转换效率, 可以实现基于 NIR 的光治疗。此外, 由于 Au 纳米材料具有独特的 SPR 效应, 可作为高效的光热试剂。最后, 为了改善材料的生物相容性和血液循环时间, 根据文献, 我们制备了亲水性的 LA-PEG 高分子材料修饰上述 Au@MoS₂ 复合纳米材料用于急性重症胰腺炎的炎症改善研究。目前已通过体内实验证实该材料对于急性重症胰腺炎的炎症情况有着明显的改善。证实了纳米材料 808 nm 光照 15 min 的处理条件是最佳的用于改善急性重症胰腺炎的实验条件, 对急性重症胰腺炎的治疗效果最好。

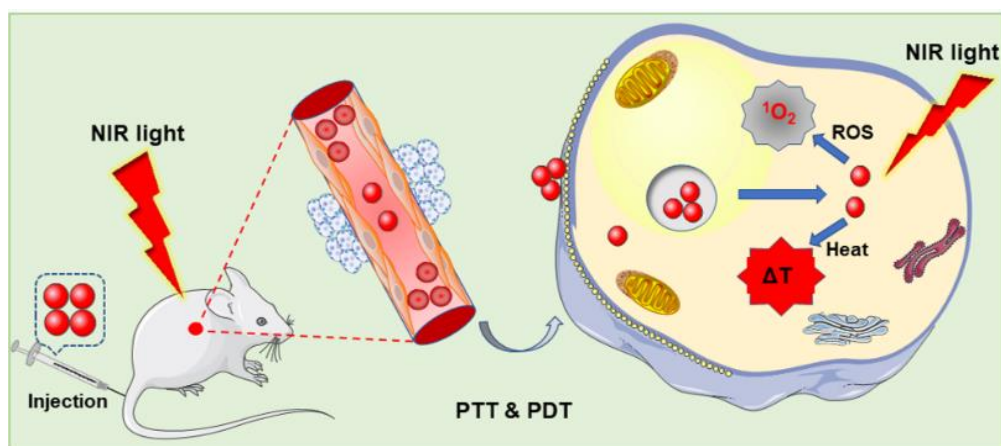


Figure 1. Mechanism diagram of photothermal treatment.

参考文献

- [1] Mengmeng Liu, Jing Zhu, Sheng Ye*, et al., Chem. Eng. J., **2022**, 446,137080.
- [2] Ruixi Chu, Jing Zhu, Sheng Ye*, et al., Mater. Today Sustain., **2023**, 21, 100323.
- [3] Jing Zhu, Ruixi Chu, Sheng Ye*, et al., Mater. Adv., **2022**, 3, 7687-7708.

碳化氮光催化剂对褐煤中腐殖酸的产率影响研究

陈虹, 乐树坤, 刘全生, 周华从*

内蒙古工业大学化工学院, 内蒙古自治区低阶碳质资源高值化利用重点实验室, 呼和浩特, 010051

*Email: hczhou@imut.edu.cn

我国褐煤资源丰富, 但褐煤具有挥发分高、热稳定性差和灰分高等特点^[1], 直接利用率低且污染环境, 褐煤的直接燃烧和其他常规利用过程排放大量的二氧化碳, 导致灾难性的全球变暖。因此从褐煤中提取腐殖酸是其非燃料利用的重要途径^[2]。传统从褐煤中提取腐殖酸的方法大多为加热加压, 能耗较高。从煤的化学结构来看, 煤本身含有的芳香片层结构以及发色基团, 能够加快煤中的大分子结构光催化氧化反应速度, 另外煤本身还含有光敏离子, 能够促进煤自身发生光催化氧化反应^[3], 并且由于光催化的条件温和^[4], 反应的过程中可以产生羟基自由基, 可以有效促进解聚褐煤生成腐殖酸, 因此本文探究光催化解聚褐煤对腐殖酸产率的影响研究。本项工作中制备了二次煅烧的碳化氮光催化剂, 使其与煤样混合均匀后, 分别加入 0.1 mol/L NaOH 溶液和 20 % H₂O₂ 溶液, 在紫外光下反应 4 h, 得到了如下结果:

- (1)未处理的褐煤腐殖酸提取率为 28 %, 而加了光照条件后, 腐殖酸的提取率增加到 44 %, 在此基础上通了 100 cc/min 的高纯氧, 腐殖酸的提取率增加到 50 %;
- (2)用 20 % H₂O₂ 溶液处理过的褐煤,未加光时腐殖酸提取率为 29%, 而加了光照条件后, 腐殖酸的提取率增加到 40%。

参考文献

- [1] 周剑林, 刘伟银, 冯涛. H₂O₂ 氧化胜利褐煤制备腐殖酸的影响研究[J]. *现代化工*, 2018, 38 (02):91-94.
- [2] Liu F.-J., Wei X.-Y., Fan M., Zong Z.-M. Separation and structural characterization of the value-added chemicals from mild degradation of lignites: A review[J]. *Applied Energy*, 2016, 170 415-436.
- [3] 刘红缨, 秦子敬, 蒋倩倩, 段毓达, 梅国梁. 光催化对褐煤腐殖酸产量和种类的影响研究[J]. *化学工程*, 2020, 48 (09):60-64.
- [4] Koe W.S., Lee J.W., Chong W.C., Pang Y.L., Sim L.C. An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2020, 27 (3):2522-2565.

TCPP-CDDP-RGDfK 光动力联合化疗药靶向治疗乳腺癌及机制研究

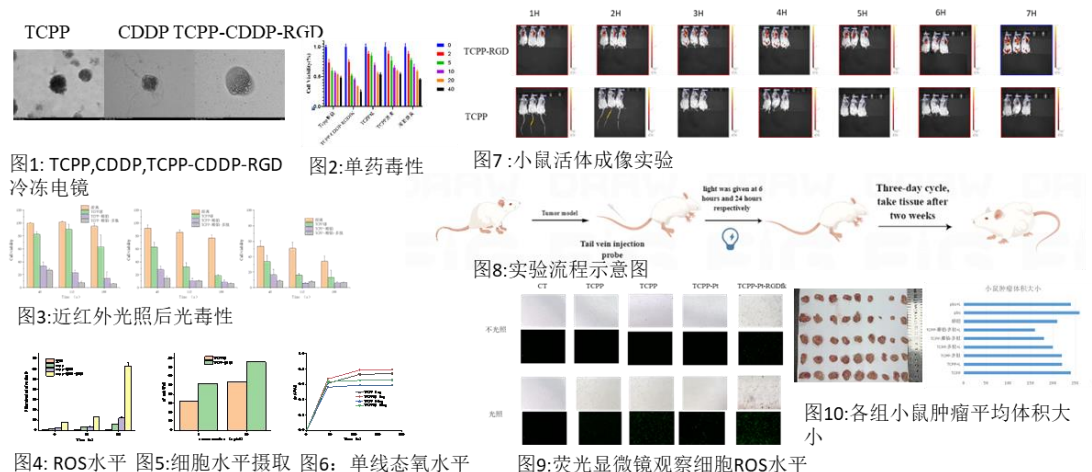
王晨, 王丽, 高晚霞, 雷磊, 王海萍, 商锦婷*

江汉大学, 湖北省武汉市, 430056

* Email: 549665141@qq.com; Phone: 17702711667

光动力治疗指的是通过各种方法将光敏剂注射到动物体内, 继而光敏剂能够有效的敏化组织内的氧气转化为活性氧 (ROS), 促进肿瘤组织细胞的凋亡。三 (1-氯-2-丙基) 磷酸酯 (TCPP) 是卟啉家族的一员, 无需额外修饰即可与金属离子配位形成金属-有机框架 (MOF) 结构。虽然其它卟啉衍生物也可以通过化学修饰来配位金属离子, 但 TCPP 因其简单高效的配位而得到更广泛的应用。顺铂 (CDDP), 是传统的抗肿瘤药物, 作为第一代铂类抗肿瘤药物, 对肿瘤有着强大的杀伤作用。同时, 也对人体具有较高的毒性, 从而造成较多的不良反应。多肽 (RGDfK) 是一种 RGD 肿瘤靶向肽。此研究先合成 TCPP-CDDP 纳米材料, 在其纳米材料上外接肿瘤靶向多肽 RGDfK, 组成 TCPP-CDDP-RGDfK 纳米载药系统, 通过联合光动力治疗, 探究其联合使用对乳腺癌细胞杀伤的效果。

方法: 在细胞水平上进行摄取、光毒性试验、流式细胞检测细胞凋亡等, 检测其联合使用对乳腺癌细胞的治疗效果。并在动物水平上进一步探究联合使用治疗乳腺癌的效果和对其他器官脏器的毒性。



结果: 材料表征表明, TCPP 自主装纳米球包覆化疗药 CDDP, 并在自组装纳米球表面接有肿瘤靶向肽 RGDfK 后合成出 TCPP -CDDP-RGDfK 纳米载药系统 (图 1)。在细胞水平上, 通过 MTT 检测 TCPP 球和顺铂的生物相容性, 在 0~10ug/ml 的浓度梯度中, 均有着较好的生物相容性(细胞存活率在 80%以上) (图 2)。通过流式来检测 TCPP-CDDP-RGDfK 组产生的 ROS 值远大于其他组 (图 4)。细胞内 ROS 水平的程度也可以由 DCF 的荧光水平得出来, 可以看出 TCPP-CDDP-RGDfK 组绿色荧光程度远大于其他组 (图 9), 然后用流式细

胞仪检测细胞吸收药物量,证明随着浓度的上升,细胞摄取的药物也逐渐增多(图 5)。接下来,小鼠活体成像显示 TCPP-RGD 能使 TCPP 靶向富集于小鼠的癌变胸部,并且能够使 TCPP 长时间作用在癌变的胸部部位,而未接 RGD 的 TCPP 组只有少量到达癌变胸部(图 7)。经过连续 14 天的测量小鼠肿瘤体积的大小,可以明显看出 TCPP-CDDP-RGD 光照组小鼠肿瘤的平均体积要小于其他组(图 10)。本次研究创建了全新的纳米载药系统,联合光动力治疗和化学治疗对乳腺癌有很好的治疗效果,为乳腺癌的治疗提供了新的思路。

氧空位对 BiOCl 光动力抗菌性能的影响探究

李其兵, 吴志杰, 张莹莹, 宋志国*

昆明理工大学, 昆明, 650093

*Email: songzg@kust.edu.cn

光催化在能源、环境及生物抗菌领域具有潜在的应用前景, 但受到光吸收范围或光生载流子复合速率等因素的限制, 光催化活性和效率不高。氧空位的引入除了能拓展光的响应范围, 还可以作为电子或空穴的捕获陷阱, 促进光生电子空穴对的分离。这些特性都有利于光催化效率的提高。本研究以宽带隙半导体 BiOCl 为基体, 从设计结构的角度出发, 通过简单的水热法, 利用茶多酚的还原性在 BiOCl 中引入氧空位, 使得其在全光谱照射对于大肠杆菌的光动力灭杀性能得以提高。实验和计算的结果表明: 空位的引入形成了缺陷能级增强了吸收, 同时, 增加了电子空穴的分离能力导致其光催化性能的提升。这项工作不仅为太阳能的有效利用提供了新方案, 还对 BiOCl 光动力抗菌活性低提供了一种有效的解决方法。

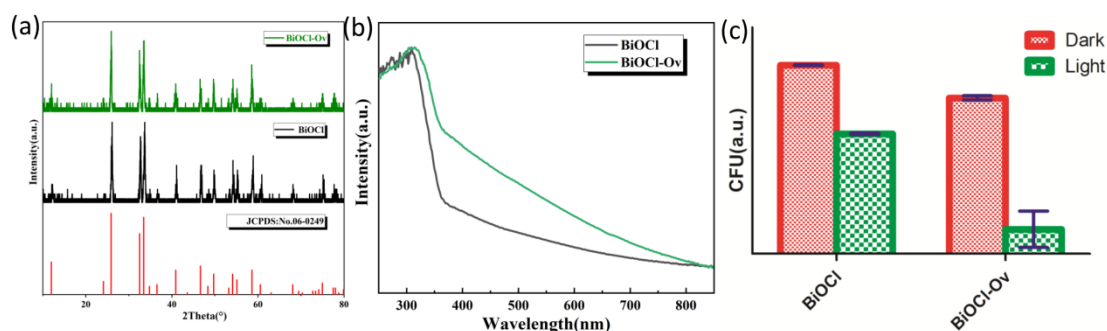


图 1. BiOCl 与 BiOCl-Ov, (a)XRD, (b)吸收光谱, (c)全光谱下大肠杆菌光灭杀活性

参考文献

- [1] Yongjin Li, Tong Liu, Zhiyuan Cheng, Chemical Engineering Journal **2021**, 421, 127868
- [2] Xue X, Chen R, Chen H, et al. Nano Letters, **2018**, 18(11): 7372-7377.
- [3] Tong X, Cao X, Han T, et al. Nano Research, **2019**, 12(7): 1625-1630.

$\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{TiO}_2$ 复合催化剂的构筑及光催化氧化苯甲醇制备苯甲 醛的研究

平贵臣, 史全全*, 丁洪晶, 李金梅, 许辉

内蒙古农业大学, 呼和浩特, 10018

*Email: qqshi@dicp.ac.cn; Phone: 15647112084

光催化剂在光照的条件下具有氧化还原能力, 从而可以达到净化污染物、物质合成和转化等目的, 因其应用广泛、污染小、绿色环保等特点而受到越来越多的关注。苯甲醛为重要的化工原料, 被广泛用于合成月桂醛、月桂酸、苯乙醛等工业产品。光催化氧化苯甲醇, 是探索绿色、高效生产苯甲醛有意义尝试。 TiO_2 具有高稳定性和无毒等优点, 受到了广泛的关注。然而, TiO_2 由于带隙过宽导致其对可见光利用率低且光生电子和电子空穴易于快速复合, 降低了其催化性能。我们采用一锅法水热合成了 $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{TiO}_2$ 异质结复合催化剂, 并用于光催化氧化苯甲醇制备苯甲醛反应的研究。实验结果表明在 60°C 反应 2 h 后苯甲醇的转化率与苯甲醛的选择性均可达 100%, 说明 $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{TiO}_2$ 异质结复合催化剂具有优良的光催化性能, 实现了光催化氧化苯甲醇制苯甲醛的高效转化。

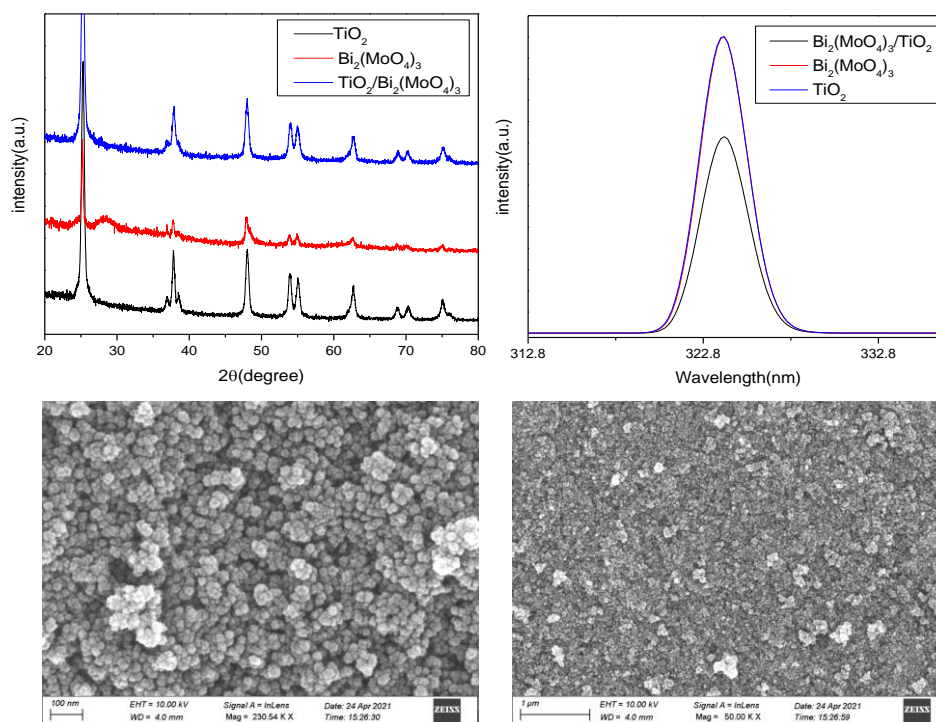


图 1. $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{TiO}_2$ 复合催化剂催化苯甲醇制备苯甲醛

简单的水处理方法增强纳米 CeO₂ 室温去除甲醛活性

徐志花*, 陈家奇, 丁英杰, 严朝雄

江汉大学环境与健康学院, 湖北武汉, 430056

*Email: xuzhihua78@sina.com; Phone: 13409925284

An efficient and noble-metal-free catalyst is a key factor in ambient temperature removal of indoor formaldehyde (HCHO) [1,2], which severely haunts human's physical and psychological health. In this work, a commonly used nano-CeO₂ material was modified via a simple water pretreatment followed by calcination and developed as an efficient catalyst for HCHO elimination at ambient temperature. Notably, CeO₂ pretreated with 20 mL of deionized water at 80 °C (CeO₂-20-80) shows a HCHO-removal efficiency of 77.3% and HCHO-conversion efficiency of 44.9% in 3 h, much higher than CeO₂ (p-CeO₂) without water pretreatment (30.7% and 13.7%, respectively). Furthermore, indoor fluorescent light visibly boosted the conversion of HCHO into CO₂ and H₂O with the conversion efficiency of 67.7% over the CeO₂-20-80 catalyst, which could be consolidated by the in-situ DRIFTS result that the formate and dioxymethylene (DOM) intermediates were less accumulated under illumination than those in dark. Various characterizations including XRD, Raman, N₂ sorption isotherm, XPS, EPR and theoretical calculation revealed that the high specific surface area, large amount of reactive oxygen species and easier adsorption of HCHO on the (111) crystal facet than (220) of CeO₂ are responsible for the enhanced HCHO removal performance of CeO₂-20-80.

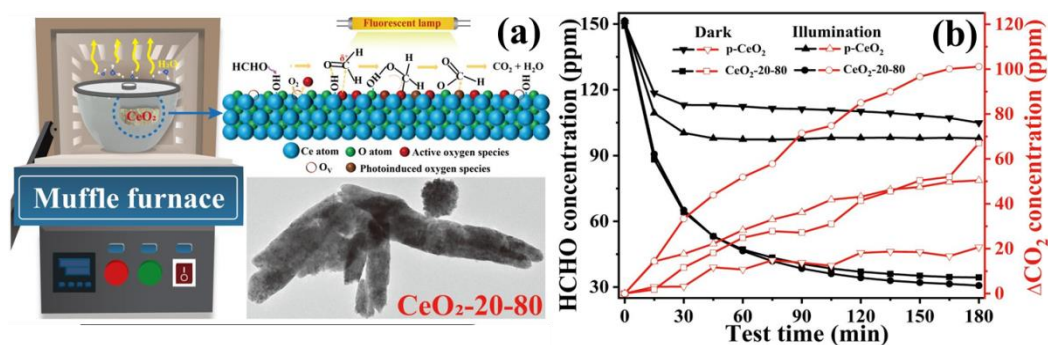


Fig. 1 (a) Schematic preparation of CeO₂-20-80 (left), schematic catalytic mechanism of HCHO removal over CeO₂-20-80 under indoor fluorescent light (up in the right panel) and the TEM of CeO₂-20-8 (down in the right panel), and (b) the HCHO removal performance of CeO₂-20-80 and pristine CeO₂ (p-CeO₂).

参考文献

- [1] J. Ye, Y. Yu, J. Fan, B. Cheng, J. Yu, W. Ho, *Environ. Sci.: Nano* **2020**, 7, 3655–3709.
- [2] Z. Yan, N. Wang, M. Zhang, M. Xiang, Z. Xu, *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, 9, 106174.

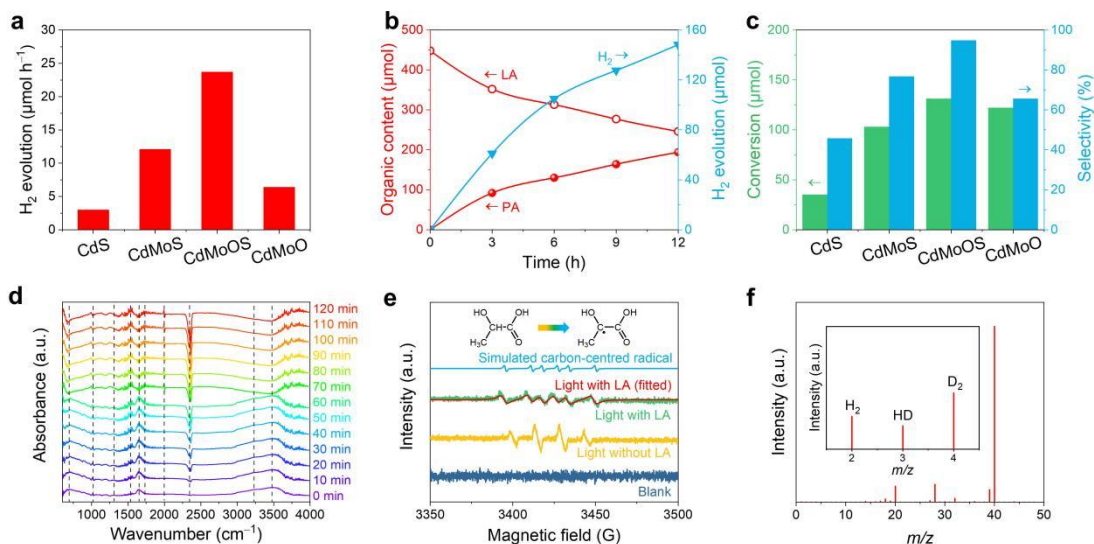
A Bifunctional CdS/MoO₂/MoS₂ Catalyst Enhances Photocatalytic H₂ Evolution and Pyruvic Acid Synthesis

别传彪, 余家国*

中国地质大学(武汉), 武汉, 430078

*Email: yujiagu093@cug.edu.cn; Phone: 15927228289

The best use of photogenerated electrons and holes is crucial to boosting photocatalytic activity. Herein, a bifunctional dual-cocatalyst-modified photocatalyst is constructed based on CdS/MoO₂/MoS₂ hollow spheres for hydrogen evolution coupled with selective pyruvic acid (PA) production from lactic acid (LA) oxidation. MoS₂ and MoO₂ are simultaneously obtained from the conversion of CdMoO₄ in one step. In the photocatalytic process, the MoS₂ and MoO₂ function as the reduction and oxidation centres on which photogenerated electrons and holes accumulate and are used for hydrogen evolution reaction (HER) and PA synthesis, respectively. By monitoring the intermediates, a two-step single-electron route for PA production is proposed, which is initiated by the cleavage of the α -C(sp³)-H bond in the LA. The conversion of LA and the selectivity of PA can reach ca. 29% and 95% after a five-hour reaction, respectively.



参考文献

- [1] C. Bie, B. Zhu, F. Xu et al., *Adv. Mater.*, 2019, **31**: 1902868
- [2] K. Maeda, A. Xiong, T. Yoshinaga et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**: 4096
- [3] N. Serpone, A. V. Emeline, V. K. Ryabchuk et al., *ACS Energy Lett.*, 2016, **1**: 931
- [4] C. Bie, L. Wang, J. Yu, *Chem*, 2022, **8**: 1567

钙钛矿量子点异质结表界面优化及其光催化 CO₂ 还原性能研究

李正全*, 王新

浙江师范大学, 金华, 321004

*Email: zqli@zjnu.edu.cn

卤化物钙钛矿量子点具有捕光能力强、载流子寿命长、载流子迁移率高、扩散距离长等优点, 在光催化领域展现了广阔的应用前景。但由于量子点尚存在表面缺陷多、缺乏反应位点、对底物吸附能力弱等缺点, 需要对钙钛矿量子点进行表面和界面优化, 从而直接提高其光催化 CO₂ 还原性能或让其更好地与其他材料构成异质结光催化复合材料。我们通过对钙钛矿量子点表面缺陷的进行移除或修补, 显著提高了量子点的质量^[1]; 通过将分子催化剂与量子点耦合, 使得其具有特定的反应活性位点^[2]; 同时, 通过将量子点与不同半导体进行复合, 形成多种 Z-型异质结, 有效地实现了空间电荷分离^[4-6]。我们以光催化 CO₂ 还原反应为模型, 实验证实以上策略可以明显提高钙钛矿量子点的光催化性能, 为将该类材料应用于光催化领域提供了有益参考^[7]。

参考文献

- [1] J. C. Wang, J. Wang, Z. Q. Li et al, *Solar PRL* 2021, 2100154.
- [2] Q. Zheng, J. Wang, Z. Q. Li, et al, *ACS Mater. Lett.* 2022, **4**, 1638-1645.
- [3] Z. J. Chen, J. Wang, Z. Q. Li et al, *Chem. Mater.* 2020, **32**, 1517-1525.
- [4] Q. Wang, J. Wang, Z. Q. Li et al, *ChemSusChem* 2021, **14**, 1131-1139.
- [5] Y. H. Wang, J. Wang, Z. Q. Li et al, *Small* 2023, 2300841.
- [6] N. Y. Li, J. Wang, Z. Q. Li et al, *ACS Nano* 2022, **16**, 3332-3340.
- [7] J. Wang, Z. Q. Li et al, *ACS Energ. Lett.* 2022, **7**, 2043-2059.

用于可见光催化 CO₂ 还原的花状钛基金属有机骨架的设计合成

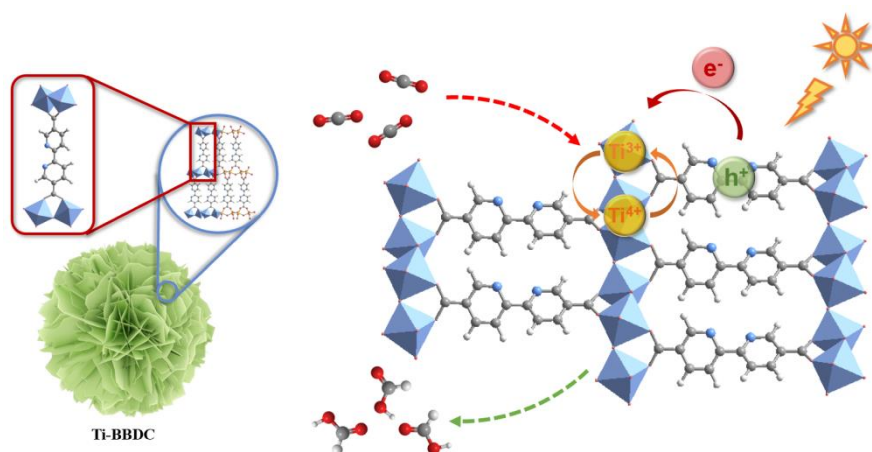
何潇宇¹, 侯军刚¹, 刘民¹, 张光辉¹, 宋春山^{1,2,*}, 郭新闻^{1,*}

¹大连理工大学精细化工国家重点实验室, 化工学院催化化学与工程系, 辽宁大连, 116023

²香港中文大学理学院, 香港, 999077

* Email: guoxw@dlut.edu.cn; Phone: 18641143913

化石燃料的大量消耗和 CO₂ 的排放, 给能源储备和环境保护带来了极大压力。通过可见光驱动的光催化 CO₂ 还原反应对清洁能源——光能的利用以及碳平衡和可持续发展都具有重要意义。但传统光催化剂通常需要在反应中额外添加光敏剂或助催化剂辅助反应, 增加体系复杂性, 阻碍光生电荷的转移利用, 影响对反应机理的研究。金属有机骨架 (MOFs) 是一类由无机金属节点和有机配位周期性排布组装成的多孔骨架材料, 具有极强的可设计性和可修饰性。我们利用其骨架特性, 基于 Ti 3d 轨道在光催化中独特的电子性质, 设计合成了由二维片层自组装形成的花状 Ti-MOF, Ti-BBDC, 实现光激发组分和催化活性中心的完美结合。通过低电子束束流的 iDPC 成像技术获得电子束敏感材料 Ti-BBDC 的精细原子排布成像, 在此基础上对骨架结构进行拟合优化, 并结合 XRD 精修确定 Ti-BBDC 的骨架结构。Ti-O 片层状的无机节点引发 MOF 沿二维平面生长的特性, 同时赋予了材料较高的骨架稳定性。Ti-BBDC 在可见光照射下能够实现光催化 CO₂ 还原向甲酸的转化。通过密度泛函理论 (DFT) 计算证明 Ti-BBDC 的价带和导带分别位于 2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸配体的联吡啶基团位置和 Ti-O 片层上, 独特的电子结构能够通过空间分隔效应有效抑制光生电荷-空穴的快速复合。通过实验和 DFT 计算证实了 MOFs 光催化剂设计的合理性, 该工作为设计合成光敏剂-催化剂集成的 MOFs 材料以实现可见光催化 CO₂ 还原提供了参考, 对 MOF 基光催化剂电子结构的设计和光生电荷转移的研究具有重要意义。



参考文献

- [1] H. Rao, L.C. Schmidt, B. Julien, M. Robert, *Nature*, 2017, **548**, 74-77.
- [2] E. X. Chen, Q. Mei, Y. F. Zhang, et al., *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1704388.

Ag₆Si₂O₇/TiO₂ 纳米纺锤体复合催化剂的构筑及其在光催化苯甲醇

制备苯甲醛反应中的应用

巩霞, 史全全, 许辉*

内蒙古农业大学, 呼和浩特, 10018

* Email: yqfxxuhui@163.com; Phone: 15904887959

苯甲醛是生产香水、制药、染料、农药等的一种重要前驱体。制备苯甲醛的传统方法是采用无机氧化剂氧化苯甲醇, 在生产过程中会产生有毒化合物对环境造成污染。因此, 基于半导体的光催化技术因其污染小、工艺简单、成本低廉而受到广泛关注。在各种半导体材料中, TiO₂ 具有无毒、催化氧化能力强、稳定性好等优点, 成为应用最为广泛的光催化剂。然而, TiO₂ 禁带宽度为 3.2 eV, 只能在紫外光的照射下发生电子跃迁, 对太阳能利用率低, 而且光生载流子的快速复合, 极大地限制了 TiO₂ 在光催化领域中的应用。近年来, 通过 2 种半导体复合来形成异质结光催化剂成为研究热点。申请人利用 TiO₂ 纳米管为前驱体, 采用水热法构筑了 Ag₆Si₂O₇/TiO₂ 纳米纺锤体异质结复合催化剂, 研究了其在光催化氧化苯甲醇制备苯甲醛反应中的催化性能。该催化剂表现出了优异的光催化性能, 在 60 °C 反应 7 h 后, 苯甲醇的转化率与苯甲醛的选择性均可达 100%。Ag₆Si₂O₇/TiO₂ 异质结的形成促进光生载流子的分离, 从而实现光催化氧化苯甲醇制备苯甲醛的高效转化。

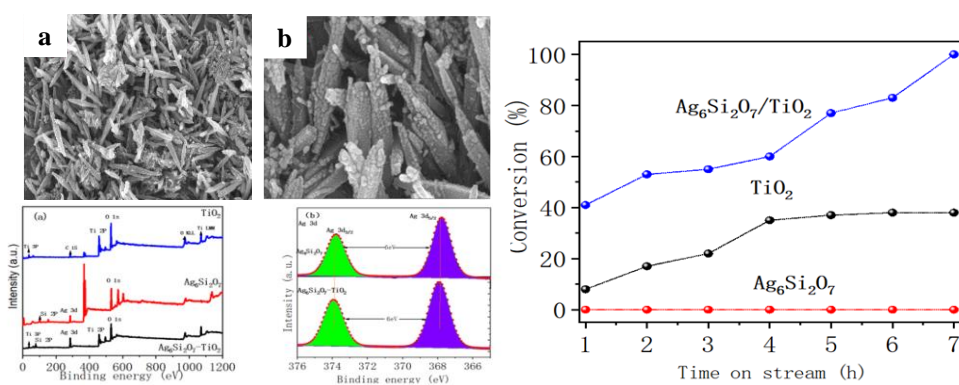


图 1. Ag₆Si₂O₇/TiO₂ 纳米纺锤体光催化苯甲醇制备苯甲醛

晶面异质结光热协同催化剂的制备及其降解 VOCs 性能研究

雒玉升, 池智力, 田宝柱*

华东理工大学, 化学与分子工程学院, 上海, 200237

*Email: baozhutian@ecust.edu.cn; Phone: 021-64252062

随着化学工业的迅猛发展以及化工产品的广泛应用, 化学品在生产和使用过程中所释放的醛类、烯烃及芳香烃等挥发性有机物 (VOCs) 已成为一种主要的环境污染物。光-热协同催化是最近发展起来的一种基于光催化和热催化的新型催化技术, 它可以利用太阳光驱动光催化和热催化反应, 从而克服了热催化能耗高以及光催化效率低的缺陷。近几年, 光-热协同催化在 VOCs 治理中的应用受到了研究者的关注^[1]。本文在我们前期研究晶面异质结催化剂的基础上^[2], 选择性地在 $\text{BiVO}_4\{010\}$ 暴露晶面上沉积 Au-CdS, 在 $\{110\}$ 暴露晶面上沉积 MnO_x , 构建了基于 BiVO_4 晶面异质结的光热协同催化剂 $\text{CdS-Au-BiVO}_4\text{-MnO}_x$, 实现了全太阳光谱下对苯系 VOCs 甲苯的高效降解和矿化。

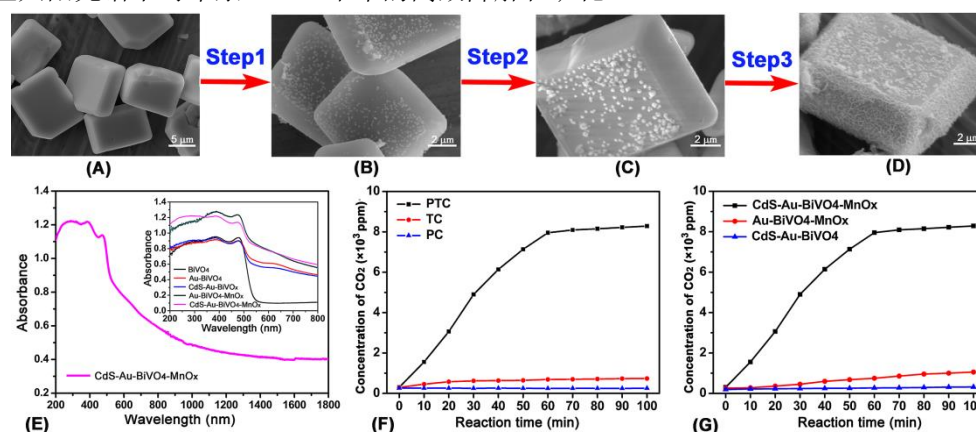


图 1. (A-D) SEM 照片: (A) 具有 $\{010\}$ 和 $\{110\}$ 暴露面的 BiVO_4 微晶; (B) $\{010\}$ 面负载 Au 的 Au-BiVO_4 ; (C) CdS-Au-BiVO_4 ; (D) $\text{CdS-Au-BiVO}_4\text{-MnO}_x$. (E) $\text{CdS-Au-BiVO}_4\text{-MnO}_x$ 的 DRS 曲线; (F) $\text{CdS-Au-BiVO}_4\text{-MnO}_x$ 光催化(PC)、热催化(TC)及光热协同催化(PTC)降解甲苯生成 CO_2 的浓度变化曲线; (G) CdS-Au-BiVO_4 , $\text{Au-BiVO}_4\text{-MnO}_x$, $\text{CdS-Au-BiVO}_4\text{-MnO}_x$ 降解甲苯生成 CO_2 的浓度变化曲线

图 1A-D 为 BiVO_4 、 Au-BiVO_4 、 CdS-Au-BiVO_4 和 $\text{CdS-Au-BiVO}_4\text{-MnO}_x$ 的 SEM 图片。从图中可见, 光催化剂 CdS-Au 沉积于 $\text{BiVO}_4\{010\}$ 晶面, 而热催化剂 MnO_x 沉积于 $\text{BiVO}_4\{110\}$ 晶面; 从 DRS 谱图可见, $\text{CdS-Au-BiVO}_4\text{-MnO}_x$ 可以吸收整个太阳光谱的紫外、可见和红外光(图 1E)。光催化、热催化及光热协同催化降解甲苯实验表明, $\text{CdS-Au-BiVO}_4\text{-MnO}_x$ 展现了很好的光热协同催化特性。由图 G 可见, $\text{CdS-Au-BiVO}_4\text{-MnO}_x$ 的光热协同催化活性也远高于 $\text{Au-BiVO}_4\text{-MnO}_x$ 和 CdS-Au-BiVO_4 。

参考文献

- [1] M. Zeng, Y.Z. Li, M.Y. Mao, et al. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3278–3286.
- [2] Q.Y. Li, Z.P. Guan, D. Wu, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 6958–6968.

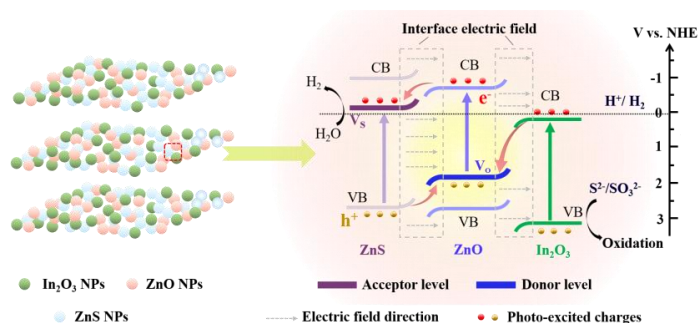
Directional transfer of photo-generated charges mediated by cascaded dual defects in ternary photocatalyst ZnS/ZnO-In₂O₃ with enhanced photocatalytic performance

Fan Gao, Ping Liu*

State Key Laboratory of Photocatalysis on Energy and Environment, Fuzhou University, Fuzhou
350116, China

* Email: liuping@fzu.edu.cn

The construction of heterojunction is an effective strategy to manipulate the dynamic behaviors of photo-induced charges. It is essential for wide band gap semiconductor to introduce defects reasonably to mediate electronic properties and charge behaviors. Herein, through an in situ etching growing method and thermal treatment, dual defective ternary photocatalyst ZnS/ZnO-In₂O₃ with porous layered structure and extensive heterojunction interfaces has been prepared for visible light photocatalysis of water splitting. The suitable position of intermediate energy level endows the ternary photocatalyst with the ability of electrons directed flow between the different components, and the transfer mode follows Z-scheme. The cascaded dual defects on ZnO and ZnS synergistically facilitate the efficient separation of photo-generated charges through the intimate interface, and further enhance visible light photocatalysis performance. This work is expected to enlighten the rational design of dual defects for wide bandgap semiconductor.



参考文献

- [1] T. Takata, C. Pan, M. Nakabayashi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**(30): 9627–9634.
- [2] X. Li, M. Antonietti, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**(16), 6593–6604.
- [3] H. Wang, D. Yong, S. Chen et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**(5): 1760–1766.
- [4] R. Shi, H.F. Ye, F. Liang et al., *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1705941.

离子液体辅助制备富氧缺陷型 CdWO₄ 及光催化性能研究

饶飞洋, 秦婵, 钟俊波*, 李建章*

四川轻化工大学, 四川自贡, 643000

*Email: lschmanuscript@163.com; Phone: lyl63@sina.com

近年来, 半导体光催化技术被认为是一种具有应用前景的环境修复技术。然而, 开发高性能光催化剂仍然是一个严峻的挑战。在本研究中, 作者采用 1-乙基-3-甲基咪唑磷酸二氢盐 ([Emim]H₂PO₄) 离子液体辅助合成了富氧缺陷 CdWO₄ 光催化剂。研究发现, 氧缺陷的引入将导致 CdWO₄ 的价带和导带之间产生一个缺陷能级^[1]。在可见光激发下, CdWO₄ 的价带电子能被激发到氧缺陷能级, 并与吸附的氧气反应产生超氧自由基^[2-4]。另外, 氧缺陷能级上的电子也会被激发迁移到 CdWO₄ 的导带能级, 产生更多的光生电子。在光生电荷复合过程中, 氧缺陷能级将成为光生电子的反冲带, 能有效抑制光生电子和空穴复合。因此, 在缺陷能级调控光生电荷的作用下, CdWO₄ 表现出更加优异的可见光催化性能。

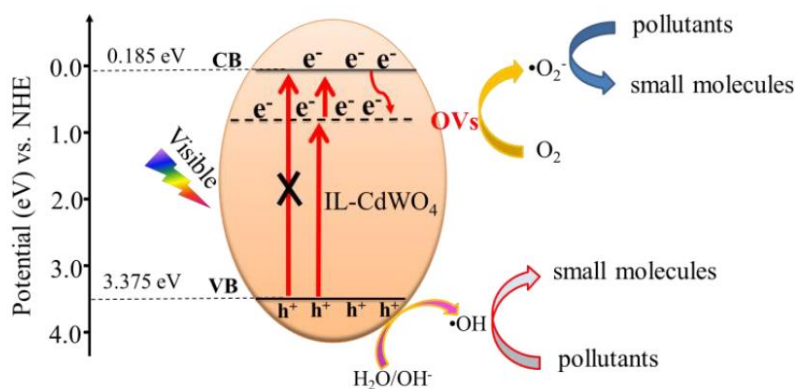


图 1. 富氧空位 CdWO₄ 光催化机理

参考文献

- [1] G. Zuo, Y. Zhang, S. Liu et al., *Nanomaterials*, 2020, **10** (10): 1969
- [2] H. Cui, B. Li, Z. Li et al., *Applied Surface Science* 2018, **455**: 831-840
- [3] Y. Feng, Z. Zhang, K. Zhao et al., *Journal of Colloid and Interface Science* 2021, **583**: 499-509
- [4] J. Cao, W. Nie, L. Huang., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **241**: 18-27

中国散裂中子源的中子反射仪及其在太阳能电池中的应用

王黎明^{1,2,*}, 李庆端³, 刘升健³, 詹晓芝^{1,2,*}, 朱涛⁴, 黄飞⁵

¹ Spallation Neutron Source Science Center, Dongguan 523803, China

² Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

³ School of Chemistry, Guangzhou Key Laboratory of Materials for Energy Conversion and Storage, South China Normal University (SCNU), Guangzhou 510006, China

⁴ Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics and Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

⁵ Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology (SCUT), Guangzhou 510640, P. R. China

*Email: wanglm@ihep.ac.cn

层状结构 (Layer by Layer, LBL) 的有机太阳能电池 (Organic Solar Cells, OSCs) 的低效率, 是由活性层内部的非最优化结构所导致的。目前的技术手段无法满足对材料内部结构研究是对活性层内部结构的认识不全面的最直接原因。中子散射技术相较于其他表征手段, 具有明显的优势。具体体现在以下几个方面: ①中子对轻元素的敏感性高 (例如氢、碳等元素)。不同于 X 射线与核外电子作用, 中子与原子核作用, 这使得中子在分辨核外电子较少的轻元素方面具有这得天独厚的优势, 弥补了 X 射线、同步辐射等技术无法探测轻元素的缺点; 利用中子的这一优势, 能够完美的表征有机太阳能电池薄膜表面及内部的有机成分的结构与分布。②中子对样品的辐照小、伤害小, 更好的保护样品。相较于同步辐射, 中子能量小, 强度低, 对样品无损伤; 相较于 XPS 等技术手段, 中子无需对样品做切面便可以完成测试。③高穿透性, 用于原位探测薄膜内部结构, 高穿透性使中子可以表征覆盖层以下的材料结构, 在原位测试中, 样品环境复杂繁多, 中子能穿透某些金属样品环境直达样品。④中子束斑较大, 能够覆盖整个样品, 给出样品的全局信息。相比较 XPS, TEM 等局部测试手段来说, 中子散射提供了样品的高统计相关性信息, 所测得的结果更真实的还原样品, 更具有可信度。

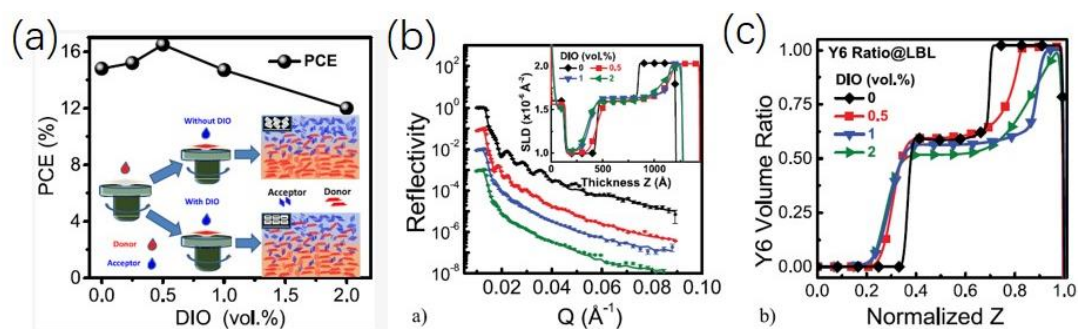


图 1. (a) 溶剂添加剂辅助 LBL 溶液工艺制备高效率 PM6/Y6 太阳能电池。(b) 不同含量添加剂薄膜的中子反射率曲线及其拟合的深度方向上的散射长度密度。(c) 受体 Y6 在薄膜深度方向上的体积百分比。

活性物质的垂直组成、分布和结晶度层被认为在光伏性能中具有关键作用。我们采用逐层 (LBL) 溶液工艺来制造高效聚合物有机太阳能电池。针对添加剂含量对样品活性层中给受体垂直分布的影响, 我们利用中子反射技术对样品进行了表征分析。结果表明, 垂直成分分布可以通过使用溶剂添加剂 1, 8-二碘辛烷 (DIO) 进行精细调节。有利的 DIO 诱导结晶度提高的垂直组分分布有助于有效的激子解离、电荷传输和提取, 以及有限的电荷复合损耗。因此, 优化的 LBL 器件产生效率为 16.5%, 高于对照体异质结太阳能电池的效率为 15.8%。重要的是, 基于 PM6 的三元太阳能电池/Y6:PC₇₁BM LBL 活性层显示出大于 17% 的效率, 这些发现表明: 溶剂添加剂辅助 LBL 溶液工艺对进一步优化太阳能电池。[1, 2]

中国散裂中子源自 2018 年建成对外开放以来受到了国内外用户的广泛关注, 中子反射仪作为第一批建成的三台中子谱仪中的一台, 在解析薄膜材料内部结构方面表现出了巨大的潜力。目前多功能中子反射谱仪以运行四年[3]。运行状态良好, 已完成近百项用户提案, 发表论文 20 余篇, 其中包括 *Advanced Materials*, *Nature Communications*, *ACS Energy Letters*, *Journal of Material and Chemistry A* 等期刊。虽然中子对于国内用户比较陌生, 但中子反射谱仪针对有机薄膜材料开发了从筛选, 测试到数据规约, 数据拟合等一整套的工作流程, 保障用户能顺利完成实验并得到易于理解的实验结论。中国散裂源二期谱仪项目已得到国家发改委批准, 预计将再建设 8 台谱仪, 其中包括一台液体中子反射谱仪, 将专门用于有机, 液体等材料的测试, 更具有针对性, 并开发掠入射小角中子散射模式, 可三维立体的对有机薄膜材料内部结构进行解析并建立三维模型, 使测试具有更强的针对性和数据具有更直观的可视性。

作者简介: 王黎明, 德国亚琛工业大学博士毕业, 长期从事中子反射率表征薄膜材料方面的研究, 发表数十篇中子反射表征 OSCs 的相关工作, 包括 *ACS Energy Letters*, *Journal of Material and Chemistry A* 等, 目前承担国家自然科学基金, 粤莞联合基金等项目。

参考文献

- [1] Li, Q., et al., Vertical composition distribution and crystallinity regulations enable high-performance polymer solar cells with > 17% efficiency. *ACS Energy Letters*, **2020**. 5(11): p. 3637-3646.
- [2] Xie, X., et al., Vertical Distribution in Inverted Nonfullerene Polymer Solar Cells by Layer-by-Layer Solution Fabrication Process. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, **2021**. 15(11): p. 2100386.
- [3] Zhu, T.; Zhan, X.; Xiao, S.; Sun, Y.; Wu, Y.; Zhou, A.; Han, Q. MR: The Multipurpose Reflectometer at CSNS. *Neutron News* **2018**, 29, 11–13.

等离基元光催化剂的表界面调控及机制

李鑫恒^{1,*}, 蒋登辉^{1,2}, 薛建斌¹

¹中科院兰州化学物理研究所, 羰基合成与选择氧化国家重点实验室和苏州研究院, 兰州,

730000

²长沙理工大学, 物理与电子科学学院, 长沙, 410114

*Email: xinhengli@licp.cas.cn

等离基元光催化剂因为具有宽光谱调控、电荷分离效率增强、光吸收增强等特点, 近年来得到了该领域科研人员的广泛关注。其调变光催化剂催化活性的方法主要有: 构建核壳结构, 通过控制壳层的厚度调节光催化剂的活性和稳定性。常用的制备方法有化学沉积法、原子层沉积法、溅射法等。但是, 上述方法获得的壳层厚度一般在几纳米以上至几十纳米, 而等离基元光催化活性的变化随着界面距离的变化十分敏感, 在亚纳米尺度。因此, 我们在本文提出采用在界面插入可调控分子链长度的有机分子或无机分子层, 在亚纳米尺度精准调控界面的距离和界面物化性能, 实现对光催化剂催化活性的精准界面调控。

我们选用巯基烷酸代替传统的 SiO₂ 层或其他界面分子, 一方面, 通过改变巯基烷酸碳原子的数量, 精确地控制界面层的厚度, 从而精准地改变光催化活性; 另一方面巯基烷酸中的 C-C 键阻止了电子的界面传输, 因此可能的肖特基效应和直接电子注入(DET)效应被阻止, 只有金属纳米粒子产生的等离子体共振效应来影响半导体表面产生的电子和空穴。同时, 我们在界面制备了超薄的无机碳膜, 通过碳膜的厚度和结晶度对等离基元光催化性能进行调控。

通过改变自组装有机层的厚度, 从 C16 (1.96nm)、C11 (1.35nm)、C3 (0.37nm), 有机界面层的厚度分别减小 0.61nm, 0.98nm。光催化活性分别从 5.1%增加至 33.8%和 80%, 因此界面距离在亚纳米尺度调控造成催化活性显著增强。通过理论模拟计算, 得到与实验一致的结论, 证明了等离基元光催化剂通过界面电场调控的可行性。无机界面碳膜的引入, 由于表面刻蚀作用, 得到柔性折叠的碳片, 光催化活性提高了近 2 倍, 我们将其归因于界面碳膜的引入增强电荷分离和光散射吸收。另外, 我们发现等离基元对 Cu₂O 立方体电场变化的表面调控新策略。上述光催化剂充分利用了表面等离基元电场的变化规律, 通过界面分子层, 精准地调控了电场的大小从而精确的调控光催化活性, 这为设计和定制光催化剂提高提供了思路。

参考文献

- D. Jiang, W. Zhou, X. Zhong, Y. Zhang, X. Li, *ACS. Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6:10958.
D. Jiang, Y. Zhang, X. Li, *Nanoscale* **2017**, 9:12348.
D. Jiang, J. Xue, L. Wu, W. Zhou, Y. Zhang, X. Li, *Appl. Catal. B* **2017**, 211:199.
J. Xue, D. Jiang, X. Hao, W. Ni, X. Li, *Catal. Lett.* **2018**, 148:3363.5, 8369-8375.
D. Li, X. Wang*, C. Li*, et al. *Chem. Sci.* **2023**, 14, 1861-1870.
W. Kang, X. Wang*, C. Li*, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 3470-3477.

光热催化及光催化耦合效应的研究

欧阳述昕^{1,*}, 佟宇鑫², 宋立柱², 齐宇航², 宁尚波², 李睿哲¹, 李媛¹

¹ 华中师范大学化学学院, 武汉, 430079

² 天津大学材料科学与工程学院, 天津, 300072

*Email: oysx@mail.ccnu.edu.cn; Phone: 18522281516

光热催化为光能转化为化学能提供了一条新途径, 即由催化剂实现光热转化进而驱动热催化反应¹。我们已经成功将光热催化应用于一系列经典的热催化反应, 如 CO₂ 加氢制甲烷 (即 Sabatier 反应)²、水煤气变换 (Water-Gas Shift, WGS) 反应³、逆水煤气变换 (Reverse Water-Gas Shift, RWGS) 反应⁴ 等。然而, 光热催化最受关注的问题是: 光热催化仅仅是简单的光致热催化, 光催化是否与光热催化共存并促进光热催化? 2019 年, 我们报道: CuO_x/Al₂O₃ 在光驱动的 WGS 反应中可原位形成 Cu-Cu₂O, Cu 与 Cu₂O 分别实现光热催化与光催化过程并耦合, 大幅提升 WGS 反应活性, 实现 122 μmol g_{cat}⁻¹ s⁻¹ 的产氢速率和 >95% 的 CO 转化率⁴。最近, 以 CeO₂ 负载于 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 为模型催化剂, 我们发现光热催化相比热催化 WGS 反应的活化能可降低 61%, 驱动反应的能耗可大幅削减; 机理探究表明, 该催化剂在光照下驱动 WGS 反应为由光生载流子活化反应物分子而通过热能提升反应速率的机制⁵。该研究为光热催化与光催化的耦合效应提供了更为明晰的解释。

参考文献

- [3] X. Meng, L. Liu, S. Ouyang, et al., *Adv. Mater.*, 2016, **28(32)**: 6781-6803.
- [4] X. Meng, T. Wang, L. Liu, S. Ouyang*, et al., *Angew. Chem.-Int. Ed.*, 2014, **53(43)**: 11478-11482; J. Ren, S. Ouyang*, H. Xu et al., *Adv. Energy. Mater.*, 2017, **7(5)**: 1601657.
- [5] L. Zhao, Y. Qi, S. Ouyang*, et al., *Angew. Chem.-Int. Ed.*, 2019, **58(23)**: 7708-7712.
- [6] Y. Qi, L. Song, Ouyang S*, et al., *Adv. Mater.*, 2020, **32(6)**: 1903915; S. Ning, H. Xu*, S. Ouyang*, et al., *ACS Catal.*, 2020, 10(8): 4726-4736; Y. Qi, J. Jiang, S. Ouyang*, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31(22)**: 2100908.
- [7] Y. Tong, L. Song, S. Ouyang*, *Appl. Catal. B-Environ.*, 2021. (已接收)

环境与能源光催化表界面反应研究进展

董帆*

电子科技大学基础与前沿研究院环境与能源催化研究中心，成都，611731

*Email: dongfan@uestc.edu.cn

课题组发展了原位 XRD，原位红外光谱、原位电子自旋共振、原位拉曼光谱等手段，用于研究光/电催化表界面过程。通过对 NO_x /催化剂界面作用进行调控，可以调变 NO_x 矿化反应历程，避开高反应活化能路径，实现 NO_x 深度净化。在催化剂表面负载了 SrO 团簇，其独特的表界面作用可以使 NO 与之结合为 $\text{Sr-NO}^{\delta(+)}$ ，使 NO 得到部分氧化，NO 净化路径沿 $\text{NO-NO}^+-\text{NO}_3^-$ 进行，避开了 NO_2 氧化这一高反应活化能路径（图 1a）。通过表界面分子作用优化，调控了 NO_x 矿化的速率控制步骤，最终实现了 NO_x 的深度净化。在甲苯降解反应中引入甲醛分子，通过甲醛分子对苯环加成的分子作用，将“甲苯+ $\bullet\text{OH}$ 开环”这一高活化能路径调变为“甲苯+甲醛开环”的低活化能路径（图 1b），使甲苯的降解效率和矿化率分别提升至 80% 和 61%，并实现了 30 天的长周期稳定性。

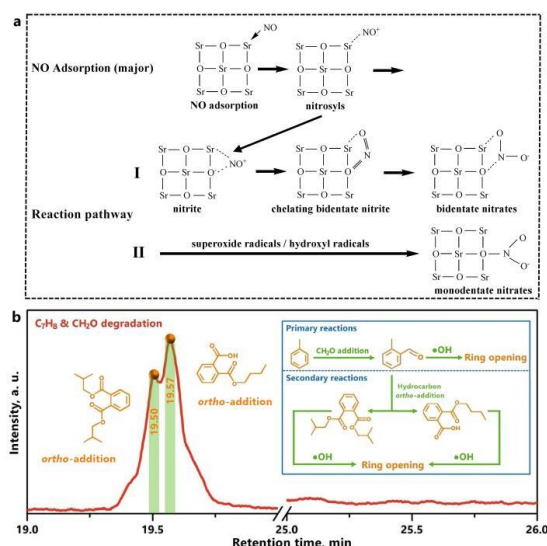


图 1. 表界面分子作用对速率控制步骤的调控：(a) $\text{NO-NO}^+-\text{NO}_3^-$ 氧化反应历程，(b) 甲醛加成甲苯的开环反应新机制

实现了 Bi 基钙钛矿量子点表面卤素相关活性位点的微结构与电子结构的优化，有效改变表面卤素活性位点与表面键合中间体的配位方式，使 CO_2 生成 COOH^- 中间体的限速步骤反应能垒降低 0.16 eV，优化了 CO_2 分子的吸附活化模式与反应路径。AM 1.5G 模拟太阳光照射下， CO_2 -CO 转化产率达到 $134.76 \mu\text{mol g}^{-1}$ ，选择性 98.7%，催化性能远高于目前已报道的钙钛矿量子点光催化剂。

关键词：光电催化；氮氧化物；VOCs； CO_2 ；原位表征

水分子的吸附模式对光催化性能影响的研究

陈春城*, 赵玉坤, 赵进才

中国科学院化学研究所, 北京, 100190

*Email: ccchen@iccas.ac.cn; Phone: 13021170240

多相光催化被视为未来解决能源和环境问题的重要手段之一, 然而其催化反应机理的探索仍面临着巨大的挑战。为了深入理解光催化剂的表面结构、界面相互作用和光催化性能之间的关系, 我们通过研究催化剂表面水分子吸附模式的差异, 去探索催化性能的变化, 进而推测反应机理。原位红外光谱表明: 当水分子直接吸附在 $\text{TiO}_2\{101\}$ 面上的 Ti-点位时, 空穴无法直接氧化水分子; 当水分子吸附在 $\{001\}$ 晶面时, 第一层水分子发生解离吸附, 第二层水分子通过氢键作用吸附在第一层水分子上, 进而被空穴氧化产生氧气 (图 1a)。实验和 DFT 结果表明氢键为 TiO_2 表面和水分子之间提供了一个直接的空穴转移通道, 促进光催化水氧化反应。同样, 我们将 TiO_2 表面被氢键受体 F 覆盖, 来调控水分子的吸附模式, 由 Ti-点位的 Ti-O 配位转换为表面上相邻 F 点位的双氢键配位。这种双氢键的水分子吸附模式, 不仅能够直接使得空穴由 TiO_2 表面转移到水分子上, 也在动力学上促进水氧化过程中 O-H 键的断裂 (图 1b)。此外, 我们研究还发现, TiO_2 表面的 Brønsted 酸/碱点位 (表面的羟基) 可以有效地促进水的氧化, 从而形成更多游离的 $\cdot\text{OH}$ 自由基。这种水分子吸附模式的研究, 为理解催化剂表面结构与光催化反应活性之间的构效关系, 提供了一种新的研究思路。

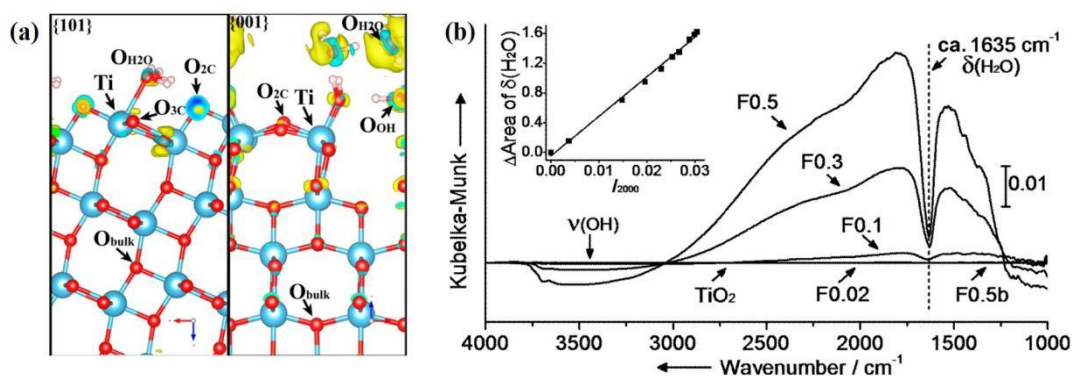


图 1. (a) 水分子在 TiO_2 的 $\{101\}$ 和 $\{001\}$ 晶面的吸附模式; (b) 不同 F 处理的 TiO_2 样品在光照 20min 后的红外光谱变化。

参考文献

- [1] H. Sheng, H. Zhang, C. Chen et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 5905-5909
- [2] H. Zhang, C. Chen, J. Zhao et al., *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 2251-2257
- [3] L. Ding, C. Chen et al., *Appl. Catal. B*, 2021, **226**, 118634

半导体光催化材料表面原子尺度结构的研究

吴素娟*, 文然, 杨龙

重庆大学材料科学与工程学院, 重庆, 400044

*Email: sujuan.wu@cqu.edu.cn

光催化反应主要发生在表面, 其表面结构决定着光催化反应活性和选择性, 因此实现半导体表面原子尺度结构的精确认知和调控, 发掘其在光催化反应中的作用机理成为目前的研究热点。我们首先以二维的氯化铋半导体光催化材料为例, 通过对其表面原子尺度结构, 特别是对缺陷结构的精确表征和生成机制的深入理解, 提出表面羟基诱导反应实现表面原子尺度缺陷的调控, 指出羟基诱导的表面原子缺陷生成和结构重构是氯化铋表现出可见光催化活性的直接原因^{1,2}。进一步在二维材料钨酸铋中发现表面铋氧双层和钨氧层因层厚度的变化引起能带结构从金属向半导体特性的改变, 相对于没有产氢性能的块体材料, 拓展了其可见光条件下分解水产氢性能, 通过离子置换反应实现了氯和溴替代, 光电转换效率和产氢效率提升³。最后利用二维材料中本征的缺陷态, 引入亚纳米尺度的活性位点, 实现了对光催化氧化反应和还原反应的选择性调控⁴。通过对半导体表面原子尺度结构从一维到三维的精确认知和调控, 为高效光催化材料和光电转换材料的设计和反应机理的研究提供了明确的指导依据。

参考文献

- [1] Sujuan Wu, Jiawei Xiong, Jianguo Sun, Zachary D. Hood, Wen Zeng, Zhenzhong Yang, Lin Gu, Xixiang Zhang, Shize Yang, ACS Appl. Mater. Interfaces, **2017**, 9 (19), 16620–16626.
- [2] Sujuan Wu, Jianguo Sun, Shize Yang, Qiongyao He, Ling Zhang, Lidong Sun, Inorg. Chem., **2018**, 57 (15), 8988–8993.
- [3] Sujuan Wu, Jianguo Sun, Qi Li, Zachary D. Hood, Shize Yang, Tongming Su, Rui Peng, Zili Wu, Weiwei Sun, Paul R. C. Kent, Bin Jiang, and Matthew F. Chisholm, ACS Appl. Mater. Interfaces **2020**, 12(17), 20067–20074.
- [4] Lulu Zhu, Yifan Wu, Sujuan Wu, Fan Dong, Jiexiang Xia, Bin Jiang, Tuning the Active Sites of Atomically Thin Defective Bi₁₂O₁₇Cl₂ via Incorporation of Subnanometer Clusters, ACS Appl. Mater. Interfaces, **2021**, 13, 9216-9223.

氧化物材料光电化学材料电子态原位研究论文题目

郝维昌*

北京航空航天大学物理学院, 北京, 102206

*Email: whao@buaa.edu.cn

在纳米尺度范围下, 材料的比表面大, 表面失配和低配位原子必然存在。纳米材料表面缺陷类型十分丰富, 包括表面原子失配、表面极化、表面非晶化、表面掺杂与杂质吸附、表面空位及复合空位等, 这些缺陷对半导体材料的电子结构、光谱吸收及光生电子空穴的激发、迁移和复合的过程均有重要的影响。这些缺陷由于具有微区化, 电子态密度极低特点, 对于这些表面缺陷缺乏有效的研究手段, 更谈不上有效控制。因此, 目前纳米能源材料的研究与开发面临一个最大挑战便是如何有效的监测和控制材料的缺陷类型、缺陷浓度及分布。本次报告将介绍 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiOI}$ 垂直异质结, BiOX 中的应力及空位、 TiO_2 中氧空位的形成及其对电子结构和性能的影响及规律。

参考文献

- [1] Liang Wang, et al. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29, 1808084
- [2] Yajun Zhang, et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58: 14229 (VIP Paper)
- [3] Fei Guo, et al., *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7: 8915
- [4] Haifeng Feng, et al, *ACS Catal.* **2018**, 8: 4288.
- [5] Dandan Cui, et al., *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6: 2193 (High Cited Paper)
- [6] Haifeng Feng, et al, *2D Mater.* **2017**, 4: 025102.
- [7] Haifeng Feng, et al., *ACS Appl. Mater. Interface* **2015**, 7: 27592.

光催化反应的介质环境效应研究

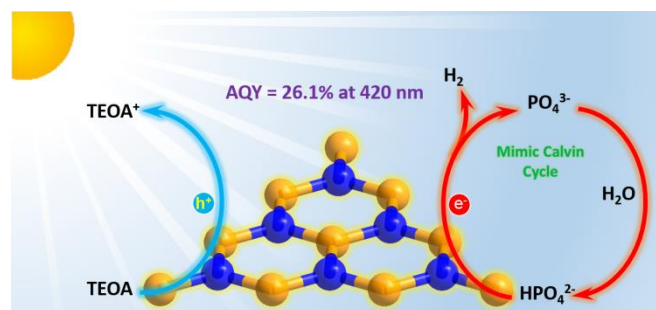
(The Right Environment towards Efficient Photocatalysis)

刘贵高*

化学与化工学院, 南京理工大学, 南京, 210094

*Email: guigao.liu@njust.edu.cn

光催化技术为实现太阳能的利用转化提供了一条有效途径, 但一直面临反应效率不足的关键问题。目前大多数研究者专注于光催化剂设计以及微纳结构与表界面调控方面的研究工作, 以期从增强光催化剂太阳光吸收能力、提升光生电荷分离传输效率等方面提高光催化反应效率, 并已取得重大进展。本报告主要研究光催化反应过程中的介质环境效应, 探讨了在光催化制氢反应过程中磷酸氢根在加速质子传输, 降低质子还原势垒, 促进氧化端牺牲剂反应等方面的重要作用, 阐释了一种“类开尔文循环”光催化制氢新机制, 并证实该机制在提升不同类型光催化剂(包括聚合物半导体氮化碳、氧化物 TiO_2 、硫化物 CdS 等)制氢反应效率方面的普适性。另外, 该报告还将探讨在全无机反应体系中, 碳酸氢钾/亚硫酸钾缓冲反应介质对于光催化二氧化碳还原反应的影响。该研究为高效光催化体系的设计构筑提供了新的思路。



参考文献

- [1] Liu, G.; Wang, T.; Zhang, H.; Meng, X.; Hao, D.; Chang, K.; Li, P.; Kako, T.; Ye, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54(46), 13561-13565.
- [2] Meng, X.; Yu, Q.; Liu, G.; Shi, L.; Zhao, G.; Liu, H.; Li, P.; Chang, K.; Kako, T.; Ye, J. *Nano Energy* **2017**, 34(524-532).

近红外光增强 Au@CeO₂ 类过氧化物酶活性和抗菌活性：等离子

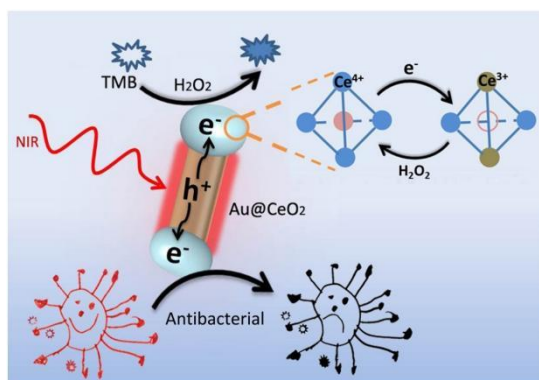
体诱导热电子行为与光热效应

刘闯, 王雅, 耿宏起, 郑直, 何伟伟*

化工与材料学院, 许昌学院, 许昌, 河南, 461000

*Email: heweiweixcu@gmail.com

抗生素滥用导致的细菌耐药问题一直都是一个世界难题, 也是威胁全球公众健康的重要隐患。开发高效杀菌、环境友好并避免耐药性产生的新型抗菌剂迫在眉睫。纳米酶的出现, 特别是具有类过氧化物酶活性的纳米酶表现出的优越抗菌活性, 为解决耐药细菌的危害提供了新策略。本文设计了一种哑铃状 Au@CeO₂ 杂化纳米酶材料, 在近红外光的激发下利用 Au 的等离激元共振效应实现了对 Au@CeO₂ 类过氧化物酶活性的优化。得益于 Au@CeO₂ 杂化纳米酶的特定结构和近红外光响应的等离激元效应, 在近红外光激发后该材料表现出显著增强的类过氧化物酶活性。重要的是, 在不需要使用任何抗生素的情况下, 对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌表现出显著增强的广谱抗菌活性, 避免了抗生素的使用和耐药菌的产生。他们利用时间分辨瞬态吸收光谱和原位 XPS 技术对等离激元激发载流子行为进行监测, 最终确定了由等离激元效应产生的热电子从 Au 纳米棒转移到 CeO₂ 中, 导致 Ce⁴⁺ 还原为 Ce³⁺, 使 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 价态组成发生变化, 这被认为是类酶和抗菌活性增强的主要原因。该研究不仅为近红外光增强纳米酶活性提供了新的设计方案, 而且还构建了能使等离激元效率最大化的杂化纳米结构, 在催化和抗菌领域具有重要应用。



参考文献

- [1] H. Wei, E.K. Wang, Nanomaterials with enzyme-like characteristics (nanozymes): next-generation artificial enzymes, *Chem. Soc. Rev.*, 14 (2013), pp. 6060-6093.
- [2] Y. Zhang, E. Villarreal, G.G. Li, W. Wang, H. Wang, Plasmonic nanozymes: engineered gold nanoparticles exhibit tunable plasmon-enhanced peroxidase-mimicking activity, *J. Phys. Chem. Lett.*, 11 (2020), pp. 9321-9328.
- [3] C. Liu, M. Zhang, H.Q. Geng, P. Zhang, Z. Zheng, Y.L. Zhou, W.W. He, NIR enhanced peroxidase-like activity of Au@CeO₂ hybrid nanozyme by plasmon-induced hot electrons and photothermal effect for bacteria killing, *Applied Catalysis B: Environmental*, 295 (2021), Article 120317.

生物质碳膜对一维光催化剂表面性质的调控和光催化性能改进机制的研究

张鹏*, 刘长华, 迟铭铭, 张蕾, 韩悦

环境科学与工程学院, 天津工业大学, 天津, 300387

*Email: pengzhang@tiangong.edu.cn; Phone: 15222475139

在光照激发下, 光催化剂的催化效率 (η) 受光吸收效率 (η_a)、光生载流子分离效率 (η_s) 和催化效率 (η_c) 三个因素共同制约。到目前为止, 绝大多数的光催化研究工作都旨在通过提升催化剂的光生载流子分离效率来提高材料的整体光催化效率, 而对于催化效率的针对性研究还相对缺乏。同时需要指出的是, 光催化效率的三个制约因素并非单独作用在催化剂上, 而是相互关联、相互影响, 因此通过改进光催化材料的催化效率, 并带动提升其光生载流子分离效率, 最终大幅提升催化剂的光催化效率则成为本课题组的关注点和研究重心。

基于以上分析, 本课题组通过将水热碳 (HTC) 薄层包覆在一维光催化剂表面, 构筑具有核/壳结构的碳包覆型复合光催化材料。在光降解有机污染物的反应中, HTC 薄层大大增加了光催化剂对有机污染物的表面吸附能力, 从而提高了其催化效率 (η_c)。同时, 作为电子受体 HTC 薄层还可以快速转移光催化剂表面的光生电子, 加快光生电子/空穴的分离速率, 从而提高了光催化剂的光生载流子分离效率 (η_s)。所以, HTC 薄层在以上两方面的作用共同提升了一维复合材料在光催化脱除有机物反应中的处理量和光催化活性。在此研究发现的指导下, 一系列具有碳包覆类型的复合光催化剂被开发出来, 在不同的催化反应中表现出优异的光催化活性。

参考文献

- [1] P. Zhang, L. Yin, X. Yang, et al., *Carbon*, **2023**, 201, 110-119.
- [2] P. Zhang, X. Yang, Z. Jin, et al., *Appl. Catal. A Gen.*, **2019**, 583, 117145.
- [3] P. Zhang, X. Yang, Z. Zhao, et al., *Carbon*, **2017**, 116: 59-67.
- [4] P. Zhang, Y. Chen, X. Yang, et al., *Langmuir*, **2017**, 33: 4452-4460.
- [5] P. Zhang, B. Li, Z. Zhao, et al., *ACS Appl. Mater. Interface*, **2014**, 6: 8560-8566.

高效共聚氮化碳光催化产过氧化氢中的结构调控与机制

赵玉宝

广州大学, 大湾区环境研究院, 510006, 广州

光催化分子氧选择性还原过程是制备过氧化氢的一种绿色可持续的方法。共聚氮化碳具有良好的可见光吸收性能和优良的化学物理稳定性;更重要的是其模块化的结构给分子级精准设计提供了无限的可能。共聚氮化碳表面光驱动分子氧选择性还原涉及一系列光物理化学过程,包括光子吸收,激发,激子分离,载流子扩散与捕获,分子氧吸附,界面电子转移过程等。系统分析光催化界面过氧化氢生成机制具有重要的意义。我们提出了在共聚氮化碳框架中构建极性的离子中心结构,从而提升激子分离过程这一策略,并展开了一系列的工作。研究发现,在共聚氮化碳框架结构中构建氰胺钠离子极性中心,能够极大的提升其光催化产过氧化氢的反应速率,系统的机理研究发现,构建离子极性中心提升氮化碳光子吸收性能,降低辐射跃迁,提高载流子寿命,增强分子氧吸附和两电子还原路径选择性。同时在飞秒吸收光谱分析中发现表面吸附氧分子能够作用于共聚氮化碳的共轭电子结构能量分布,进而提升其中载流子的寿命。

进一步研究在共聚氮化碳界面构建氮鎓离子极性中心,以驱动激子分离,这极大地提升了光生电子寿命。该催化体系显示出优异的光催化活性,通过流动光反应器测试,光催化产生过氧化氢浓度可达到 100 mM 以上,表观量子产率可达到 50% 以上。飞秒瞬态光谱测试表明了表面氮鎓离子中心不会提升激子产生数量,但是能够极大地抑制激子复合,提升光生电子寿命,推进了表面电荷转移过程。

当前的一系列研究表明共聚氮化碳框架结构中构建离子极性中心对于促进其激子分离效率,并提升光催化产过氧化氢反应的效率具有显著的作用。¹⁻⁴

参考文献

- [1] Zhao, Y.; Zhang, P.; Yang, Z.; Li, L.; Gao, J.; Chen, S.; Xie, T.; Diao, C.; Xi, S.; Xiao, B.; Hu, C.; Choi, W., Mechanistic analysis of multiple processes controlling solar-driven H₂O₂ synthesis using engineered polymeric carbon nitride. *Nat. Commun.* **2021**, 12, 3701.
- [2] Yang, Z.; Li, L.; Cui, J.; Shao, S.; Zeng, S.; Wang, K.; Ma, D.; Hu, C.; Zhao, Y., Nanoarchitectonics in the ionothermal synthesis for nucleation of crystalline potassium poly(heptazine imide) towards an enhanced solar-driven H₂O₂ production. *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202202122.
- [3] Yang, Z.; Li, L.; Gao, J.; Zeng, S.; Cui, J.; Shao, S.; Wang, K.; Ma, D.; Hu, C.; Zhao, Y., Optimizing the band structure of crystalline potassium poly(heptazine imide) for enhanced photocatalytic H₂O₂ production and pollutant degradation. *ACS EST Engg.* **2022**, 2, 2142-2149.
- [4] Zhao, Y.; Gao, J.; Yang, Z.; Li, L.; Cui, J.; Zhang, P.; Hu, C.; Diao, C.; Choi, W., Efficient exciton dissociation in ionically interacted methyl viologen and polymeric carbon nitride for superior H₂O₂ photoproduction. *ACS Catal.* **2023**, 13, 2790-2801.

一花一世界，制得绿氢来

石建稳*, 马丹丹

西安交通大学, 电气工程学院, 电力设备电气绝缘国家重点实验室, 新型储能与能量转换
纳米材料研究中心, 陕西西安, 710049

*Email: jianwen.shi@xjtu.edu.cn; Phone: 029-83395372

神奇的大自然给予我们很多启示, 阳光、空气、水、土壤孕育了各种各样的花, 每一朵花都蕴含了一个世界, 揭示着客观世界的自然规律, 隐藏着大的道理和智慧。

全球能源消耗目前主要依赖于煤和石油等不可再生的化石能源, 化石能源过度开发和利用将使全球面临能源枯竭和环境恶化双重危机。氢能是未来能源供应的重点发展方向, 按照生产来源分为“灰氢”、“蓝氢”和“绿氢”三类, 绿氢是利用可再生能源(如风电、水电、太阳能等)制氢, 制氢过程零碳排放。“灰氢”不可取, “蓝氢”可以用, “绿氢”是方向。光催化分解水制氢技术可以利用太阳能将水分解为氢气和氧气, 是一种制取“绿氢”的有效方法之一, 该技术的实际应用的关键是高效光催化剂的研究开发。

向神奇的大自然学习, 我们研制了一系列“花”状的光催化剂, 通过对“花瓣”的表界面调控实现光生载流子的快速分离和迁移, 有效提高了光催化制氢效率。



参考文献

- [1] J.-W. Shi*, et al., *ACS Nano*, **2021**, 15, 6551-6561.
- [2] J.-W. Shi*, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2021**, 282: 119550.
- [3] J.-W. Shi*, et al., *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9: 9735–9744
- [4] J.-W. Shi*, et al., *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8: 11031
- [5] J.-W. Shi*, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**, 244: 748.
- [6] J.-W. Shi*, et al., *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7: 15278
- [7] J.-W. Shi*, et al., *Nano Energy*, **2017**, 39: 183.

内建电场作用下 BiOBr 光催化剂中的电荷转移动力学研究

罗志珊^{1,2}, 叶晓圆¹, 张诗佳¹, 薛嗣康¹, 阳灿¹, 侯乙东¹, 邢万东¹, 于荣³, 孙捷⁴, 喻志阳^{1,*}, 王心晨^{1,*}

¹福州大学化学学院能源与环境光催化国家重点实验室, 福州, 350108

²福建省新型污染物生态毒理效应与控制重点实验室, 生态环境及其信息图谱福建省高等学校重点实验室(莆田学院), 莆田学院环境与生物工程学院, 莆田, 351100

³北京国家电子显微镜中心, 材料科学与工程学院, 教育部先进材料重点实验室, 清华大学新型陶瓷与精细加工国家重点实验室, 北京, 100084

⁴福建省光电子信息科技创新实验室, 福州大学物理与信息工程学院, 福州 350100

*Emails: yuzyemlab@fzu.edu.cn; xcwang@fzu.edu.cn

内建电场(IEFs)的构建对于实现由载流子驱动的氧化还原反应中的电荷分离至关重要。然而,目前对由IEFs调节的电荷转移动力学的定量理解仍然是难以捉摸的,这主要是由于非平衡载流子中的两个参量,即电子的漂移距离和扩散长度还难以确定,特别是在半导体/溶液或半导体/助催化剂界面引导的光激发的非平衡载流子的集体迁移过程的全面理解仍有待进一步探索^[1]。卤氧化铋(BiOX, X=Cl, Br, I)光催化剂因其独特的层状结构而受到广泛关注,该结构由两个卤素原子夹着类萤石的[Bi₂O₂]单元组成。其面内结构由强的共价键组成,而层间则是由弱的范德华力相互作用形成的。这赋予了它们各向异性的载流子转移性质^[2]。据报道,在BiOBr光催化剂中形成了{001}/{110}的二元晶面结,可产生内建电场,并能够驱动光生电子和空穴分别迁移到{001}还原面和{110}的氧化面^[3]。在这里,我们通过片状BiOBr中由晶面结形成的内建电场,并以金属和氧化物纳米颗粒作为还原和氧化探针,跟踪由IEFs控制的各向异性载流子传输动力学,发现光沉积金属纳米颗粒的空间分布呈现出高斯分布的特征。通过海恩斯-肖克利(Haynes-Shockley)分析模型证实了这种高斯曲线^[4],并使我们能够测量电子的扩散长度和漂移距离。

最后,我们以研究结果设计合成了具有不同尺寸的BiOBr光催化剂,证实了当BiOBr横向尺寸为两倍的漂移距离时,光催化的电荷分离效率和光催化效率得到最大。为两倍这项工作为理解颗粒光催化剂中内置IEF调制的电荷转移动力学奠定了坚实的理论基础,并提供了基本的见解。基于这些发现,通过将颗粒尺寸与电子漂移距离相匹配,揭示了光催化剂的内在结构-功能关系,显著提高了BiOBr片晶的光催化性能。

参考文献

- [1] J Li, L Cai, J Shang et al., *Adv. Mater.*, 2016, **28**: 4059–4064.
- [2] M Li, S Yu, H Huang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**: 9517–9521
- [3] M Shi, G Li, J Li et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**: 6590–6595
- [4] Parrott, J. E. *Solid-State Electron.* 1985, **28**: 1065-1075

石墨相碳化氮表面官能团对光催化性能的影响

黄江南, 彭峰, 余济美*

化学化工学院, 仲恺农业工程学院, 广州, 510550

*Email: jimyu@cuhk.edu.hk; Phone: (852) 3943 6268

在能源紧缺的局势下, 利用太阳能解决能源和环境问题有助于缓解能源压力和温室效应¹。因此, 开发高效、易得的催化剂用于光催化产氢和污染物降解一直是科学界研究的重点和热点。非金属催化剂—石墨相碳化氮 (g-C₃N₄) 是一种资源丰富且易得的材料, 其优异的吸光性能和合适的能带结构赋予了 g-C₃N₄ 的光催化特性²。对于原始的 g-C₃N₄, 其光生电子和空穴对极易复合, 且电子传递能力较弱, 使得 g-C₃N₄ 光催化性能较弱。为了提高 g-C₃N₄ 的光催化效率, 学者们对其形貌、结构、分子框架进行修饰来提高光吸收、电子空穴对的分离和电子传递能力²⁻³。研究表明, g-C₃N₄ 表面的含氧官能团有助于提高其对可见光的吸收和电子空穴对的分离, 但不一定都对光催化性能起到促进作用³。因此, 深入研究 g-C₃N₄ 表面官能团对其光催化性能的影响, 可帮助我们了解其催化机理, 对进一步提升 g-C₃N₄ 的光催化具有很大的帮助。

结果表明, g-C₃N₄ 表面的含氧官能团种类主要有 N-C-O、C-O-C、吸附的 H₂O/CO₂ 等基团。其中, 吸附的 H₂O/CO₂ 对光催化性能的影响不大, 而 N-C-O 和 C-O-C 基团可大幅提高 g-C₃N₄ 对可见光的吸收边界, 对金属助剂的锚定、以及电子空穴对的分离。但只有 N-C-O 可促进 g-C₃N₄ 的光催化性能, C-O-C 不利于光催化反应的进行⁴⁻⁵。原因是 N-C-O 除了具备以上优点, 还可作为三嗪结构电子转移的桥梁, 而 C-O-C 的吸电子能力过强, 易形成电子捕获位点, 不利于电子的转移, 因此 C-O-C 的存在削弱了 g-C₃N₄ 的光催化性能⁵。

参考文献

- [1] M. Gao, L. Zhu, C. K. Peh, G. W. Ho, *Energy Environ. Sci.*, **2019**, 12, 841-864.
- [2] L. Wang, G. Zhou, Y. Tian, L. Yan, M. Deng, B. Yang, Z. Kang, H. Sun, *Appl. Catal. B: Env.* **2019**, 244, 262-271..
- [3] J. Huang, Y. Cao, H. Wang, H. Yu, F. Peng, H. Zou, Z. Liu, *Chem. Eng. J.* **2019**, 373, 687-699.
- [4] J. Huang, H. Wang, H. Yu, Q. Zhang, Y. Cao, F. Peng, *ChemSusChem* **2020**, 13, 5041-5049.
- [5] J. Huang, Y. Cao, Y. Wei, H. Yu, H. Wang, Q. Zhou, Z. Hu, F. Peng, J. C. Yu, *ACS Applied Nano Materials* **2022**, 5, 15399-15408.

Aligning internal electric field in carbon nitride based photocatalysis for enhanced performances

Jinqiang Zhang¹, Hongqi Sun^{1,*}, Mingbo Wu^{2,*}

¹School of Engineering, Edith Cowan University, 270 Joondalup Drive, Joondalup, WA 6027,
Australia

²State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, Institute of New Energy, College of Chemical
Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China

*Email: h.sun@ecu.edu.au (H Sun), wumb@upc.edu.cn (M Wu)

Carbon nitride with versatile advantages is deemed as a promising photocatalyst for energy storage and conversion.[1,2] However, low driving force on charge carriers within the 2D plane of carbon nitride makes them constrained by the strong Coulombic binding energy, thus leading to a unsatisfied quantum efficiency and impeding its practical applications for utilization of solar energy.[3,4] Herein, we first focused on two main potential differences (PDs) (Fig. 1a) in carbon nitride based photocatalysis and unveil their influences on the dynamics of charge carriers and photocatalytic throughput. Then the internal electric field of carbon nitrides were enlarged via either co-polymerization (Fig. 1b) method or epitaxial growth of graphene within the carbon nitride in plane (Fig. 1c), resulting in enhanced quantum efficiency. This study reveals and ameliorates one of key components in photocatalysis for improved photocatalytic activities.

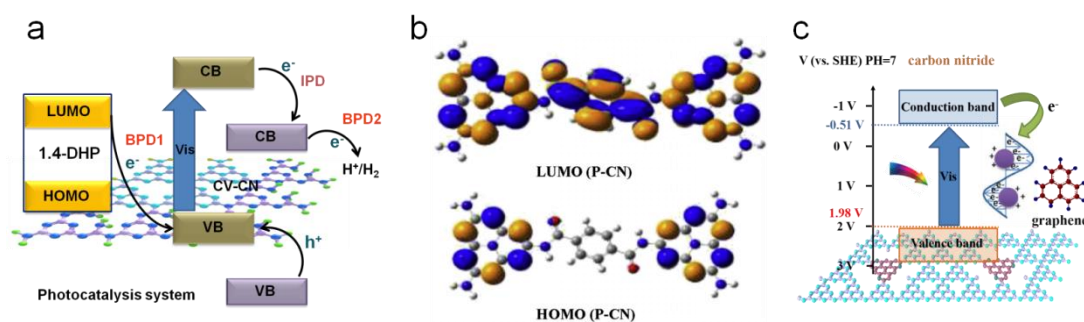


Fig.1 (a) PDs in photocatalytic systems and (b-c) strategies for enlarging internal electric field in carbon nitrides.

参考文献

- [1] J. Zhang, H. Sun, Multifunctional Photocatalytic Materials for Energy, *Elsevier*, **2018**, 103-126
- [2] J. Zhang, X. An, N. Lin, W. Wu, M. Wu et al., *Carbon*, **2016**, 100: 450-455
- [3] J. Zhang, M. Wu, S. Wang, H. Sun et al., *ACS Nano*, **2020**, 14, 12, 17505-17514
- [4] J. Zhang, M. Wu, S. Wang, H. Sun et al., *Nano Energy*, Accepted

基于“快速扫描”红外光谱的光催化 CO₂ 还原反应机理研究

盛桦*

中国科学院化学研究所, 北京 100190, 中国科学院大学, 北京, 100049

*Email: hsheng@iccas.ac.cn; Phone: 18518623897

模拟自然界中的光合作用, 通过光/电催化的方法将 CO₂ 转变为碳氢化合物燃料, 是资源化利用 CO₂, 加速碳循环的重要的探索。无论是将 CO₂ 还原为初级的两电子产物 CO 和甲酸, 或者进一步还原为更高能量密度的碳氢化合物, 其光/电催化反应过程都会涉及多个电子和质子的转移过程, 中间体种类繁多, 而反应过程生成的不同的活性中间体会直接决定了反应的效率和选择性。目前对于这样一个复杂反应过程的具体机制, 仍有待于深入的探索。由于大部分的 CO₂ 还原反应中间体, 特别是包含 C-O 结构的, 其分子振动都具有很强的红外活性, 因而红外光谱是研究和监测这些中间体的极为重要的手段。通过建立“快速扫描”模式的原位红外光谱分析方法(如图 1 所示), 在 ms 的时间尺度上同步光/电催化反应和光谱实时采集的过程, 我们追踪了不同的 CO₂ 还原体系(如铜体系、卟啉体系等)中的活性中间体的生成和衰减的反应动力学, 结合 ¹³C/¹²C 和 D/H 的同位素标记, 实现了对关键反应中间体的结构识别以及在此基础上的反应机制的推测^[1-4]。

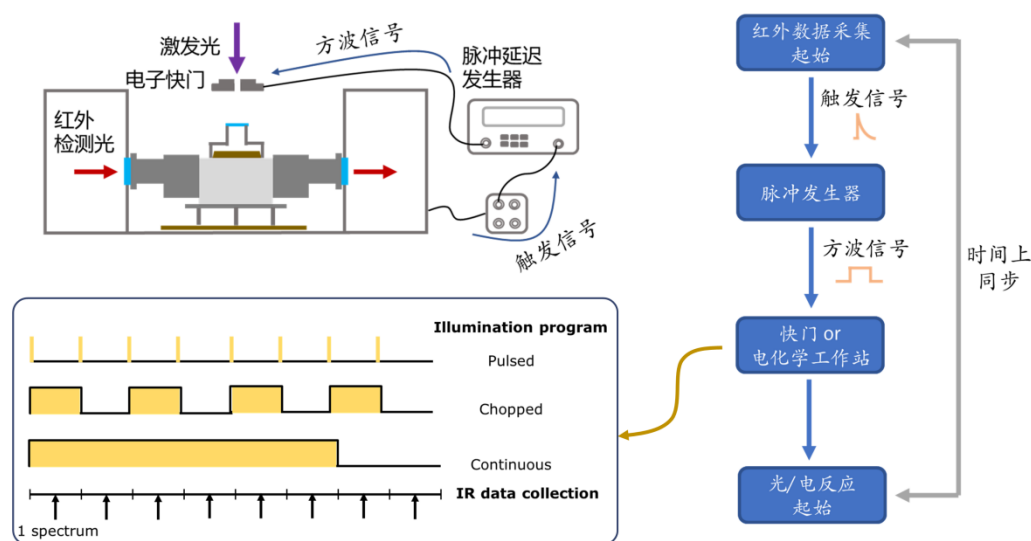


图 1. “快速扫描”红外光谱设置示意图

参考文献

- [1] Wang, W.; Sheng, H.* et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**(7): 2984-2993.
- [2] Zhang, H.; Sheng, H.*; Chen, C.* et al. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2021, **284**: 119692.
- [3] Sheng, H.; Frei, H.* et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**(12):4363-4371.
- [4] Sheng, H.; Frei, H.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**(31): 9959-9967.

基于 Ag-AgCl 对等离子共振传输机理的探究

王石林, 韩雨青, 田宝柱*, 张金龙

华东理工大学化学与分子工程学院, 上海, 200237

*Email: baozhutian@ecust.edu.cn; Phone: 021-64252062

近年来, 通过 Ag 纳米粒子表面等离子共振(SPR)效应提高半导体材料可见光催化活性的研究受到了人们的广泛关注^[1]。然而, 在贵金属与半导体之间的能量传输机制上目前存在电荷直接传输(DET 机制)和电磁场增强机制传输(LEMF 机制)两种不同观点, 能量传输机理的争议严重制约了等离子共振光催化材料的结构设计和应用发展。本文基于 SiO₂ 绝缘层可以阻挡电子传输而不隔离电磁场的原理, 通过在 Ag 和 AgCl 之间构建 SiO₂ 隔离层, 探讨了 SPR 效应实现能量从 Ag 到 AgCl 传输的方式。

我们制备了 AgCl、Ag-AgCl 和 Ag@SiO₂-AgCl 薄膜电极, 并通过一系列光电性能分析来探究可见光下 Ag-AgCl 中的能量传输机制。瞬态光电流结果表明, SiO₂ 层不能显著降低 Ag@SiO₂-AgCl 的载流子产生速率(图 1A), 并在 450 nm 单色光照射下有最强的瞬态光电流响应, 与吸收光谱结果相一致(图 1B)。时域有限差分法(FDTD)电磁场模拟结果表明, 在 450 nm 的单色光照射下, AgCl 表面的电磁场增强顺序为 Ag-AgCl > Ag@SiO₂-AgCl > AgCl, 上述电磁场变化与其瞬态光电流和光催化降解污染物活性的趋势一致(图 1C,D,E)。结合飞秒瞬态吸收光谱中漂白带的偏移情况, 可以知道 Ag@SiO₂-AgCl 中没有电子的迁移, 而 Ag-AgCl 中的电子由 AgCl 迁移到 Ag(图 1F,G)。综合分析以上实验结果可知, Ag-AgCl 等离子共振光催化材料是通过 LEMF 机制实现能量传输的。

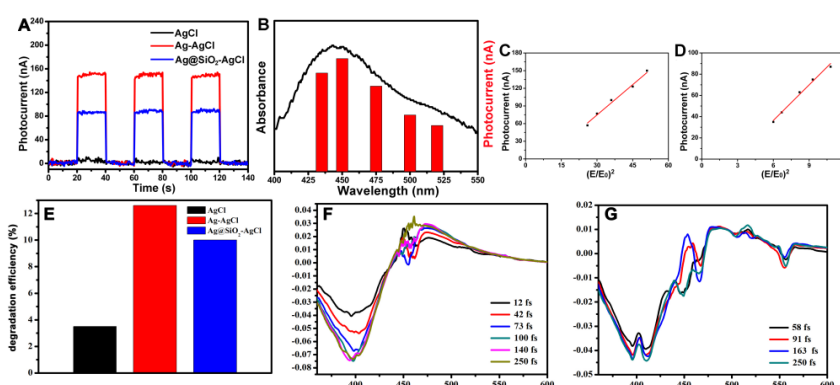


图 1. (A) 450 nm 单色光照射下 AgCl、Ag-AgCl 和 Ag@SiO₂-AgCl 的瞬态光电流图; (B) Ag@SiO₂-AgCl 的吸收光谱及其在不同波长光照射下的瞬态光电流图, (C)Ag-AgCl 和(D)Ag@SiO₂-AgCl 的瞬态光电流与电磁场强度的关系; (E)AgCl、Ag-AgCl 和 Ag@SiO₂-AgCl 在 450 nm 单色光照射下降解碱性品红活性比较; (F)AgCl-AgCl 和(G)Ag@SiO₂-AgCl 的飞秒瞬态吸收光谱图 (光源: 100W 氙灯)。

参考文献

- [1] K.K. Paul, P.K. Giri, *J. Phys. Chem. C.*, 2017, 121:20016–20030.
- [2] W. B. Hou, S. B. Cronin, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23: 1612–1619.

本研究得到了国家自然科学基金 (U1862112) 的资助。

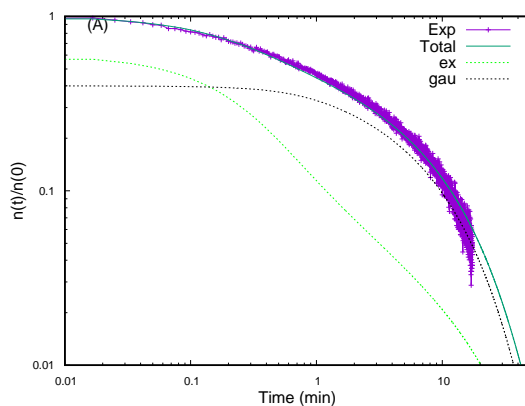
光生电子慢动力学弛豫的原位光学、电学表征、理论分析及同光催化机制的关联

刘保顺*, 李刘阳, 武志洲, 吴豪, 王江炎

硅酸盐建筑材料国家重点实验室 (武汉理工大学), 湖北省武汉市, 430070

*Email: bshuliu@whut.edu.cn

半导体材料的价电子在光激发下跃迁至导带。位于导带的光生电子会通过不同动力学路径弛豫到热力学平衡态, 最终回落到价带。界面迁移是光生电子弛豫主要方式, 会诱发光催化反应, 其快慢取决于界面迁移路径。纳米材料中广泛存在的缺陷使电子弛豫较慢, 并可能会影响光催化发生机制。近年来, 我们发展了多变量耦合的光学、电学测试装置, 能够在原位情形下准确测量光生电子的慢动力学过程。以纳米 TiO_2 材料为研究对象, 研究了不同反应条件下的原位光吸收, 发展了拉普拉斯转变方法求取光生电子界面迁移到 O_2 的表观能垒分布、建立了准平衡弛豫动力学物理模型和 Monte-carlo 模型对原位光吸收衰减过程完全拟合, 由此获得影响光生电子界面迁移到 O_2 的关键物理参数, 并发现了纳米 TiO_2 材料中的单能级态。利用原位漫反射光吸收研究了羟基氧化 Cu 团簇对光生电子界面迁移的调控及其对光催化性能的影响机制; 采用原位漫反射光吸收结合真空电导详细阐述了纳米 TiO_2 材料亚带隙光催化的发生机制; 利用真空电导法研究 Au 修饰和 Cu 掺杂对纳米 TiO_2 光生电子慢动力学弛豫的影响, 由此提出光生子循环及同光催化机制间的关联。



纳米 TiO_2 在800 nm处光学吸收衰减的数学物理模拟结果

参考文献

- [1] Baoshun Liu et al, *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 51, 30958–30971
- [2] Baoshun liu et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, 23, 8300–8308
- [3] Baoshun Liu et al. *J. Appl. Phys.* **2021**, 129, 165106
- [4] Baoshun Liu, *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 36, 22261–22272

调控甲酸吸附电子转移行为增强常温下光催化产氢性能

王洪, 付贤智, 戴文新*

福州大学能源与环境光催化国家重点实验室, 福建省福州市, 350002

*Email: daiwenxin@fzu.edu.cn; Phone: 0591-22865893

通过在 n 型半导体 TiO₂ 上负载 p 型 PdO 并与单纯载体对比常温下光催化 HCOOH 产氢性能, 应用光助气敏测试系统表征 HCOOH 分子在催化剂表面吸附时的电子转移行为, 从吸附电子转移的角度对光催化 HCOOH 产氢的反应机理进行深入的研究和分析。利用带隙差异使用不同波长的光对单组分进行激发, 结果表明, 可见光激发 p 型 PdO 产生有效空穴 (h⁺) 使 HCOOH 吸附后产生失电子行为被氧化, 紫外光激发 n 型 TiO₂ 产生有效电子 (e⁻) 使 HCOOH 吸附后产生得电子被还原, 且与 TiO₂ 相比, 负载 PdO 后的光催化 HCOOH 产氢性能提高了 1232 倍 (图 1), 说明催化剂 PdO/TiO₂ 中 PdO 作为氧化组分, TiO₂ 作为还原组分, 两者相互促进 HCOOH 氧化还原反应的发生, 从而提高了其光催化产氢性能。此外, 通过原位红外表征体现出 HCOOH 吸附在 TiO₂ 和 PdO/TiO₂ 上的吸附方式的差异^[1], 半原位电子顺磁共振确认了 HCOOH 的吸附位点^[2], 结合各种表征分析, 对光催化 HCOOH 在 PdO/TiO₂ 上产氢的反应机理给出了合理的推断 (图 2), 该研究可能为光催化剂的选择提供了一条可能的新途径。

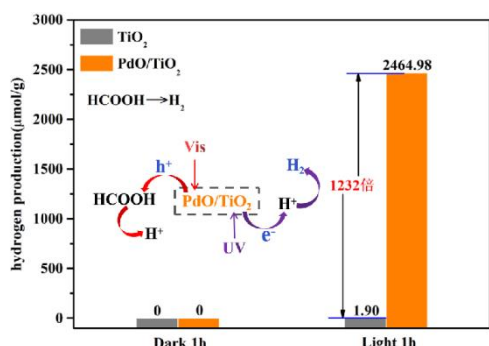


图 1. PdO/TiO₂ 和 TiO₂ 的产氢活性

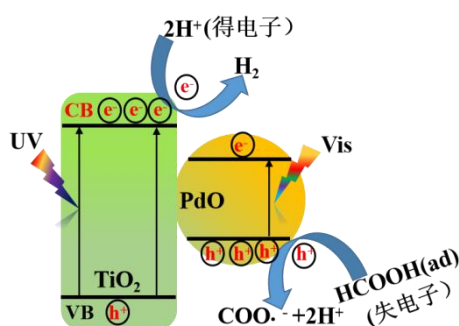


图 2. HCOOH 吸附在催化剂 PdO/TiO₂ 上的

电子转移与产氢示意图

关键词: 光催化; 甲酸; 产氢; 电子转移; 吸附行为

参考文献

- [1] C. E. Nanayakkara, J. K. Dillon, V. H. Grassian, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 25487–25495.
- [2] A. A. Vedyagin, A. M. Volodin, V. O. Stoyanovskii, I. V. Mishakov, D. A. Medvedev, A. S. Noskov, *Appl. Catal. B* 103 (2011) 397–403.

*国家自然科学基金 (no. 21872030), 国家重点研发项目 (no. 2018YFE0208500), 清源创新实验室重大项目 (no.00121001)。

扩散控制的 Z 型异质结电荷分离机制

贵海婕, 张礼知*

华中师范大学化学学院, 武汉, 430079

与高效的自然光合作用体系相比, 作为驱动光催化反应的载体一半导体由于其光生载流子寿命较短, 很难与较慢的化学反应时间尺度相匹配^[1]。构建异质结可显著延长半导体的光生载流子寿命, 但目前异质结界面间载流子迁移机制仍不明确。通常人们认为, 异质结界面间内建电场是光生载流子迁移的主导驱动力 (Drifted-漂移电荷分离机制)^[2], 但对另一种驱动力——扩散电场 (Diffused-扩散电荷分离机制) 的作用鲜见报道。这是因为扩散电场是在光照下形成的瞬态电场^[3], 通过传统方法较难监测。针对这一问题, 申请者构建有机-无机杂化的 PDI/BiOI 异质结, 利用原位的原子力显微镜-表面光电压成像和 X 射线光电子能谱分析技术, 阐明相比于传统的内建电场控制的电荷分离, 由界面间光生载流子浓度差及迁移率差引起的瞬态扩散电场对电荷分离贡献更大 (图 1)。在扩散电场的驱动下, 光生电子能够克服固有的内建电场形成 Z 型迁移分离机制, 从而使异质结光催化性能提高了约 10 倍。该研究不仅揭示了光催化异质结中新的电荷传输机制, 并且为日后构建高效光催化剂提供理论依据和技术支撑。

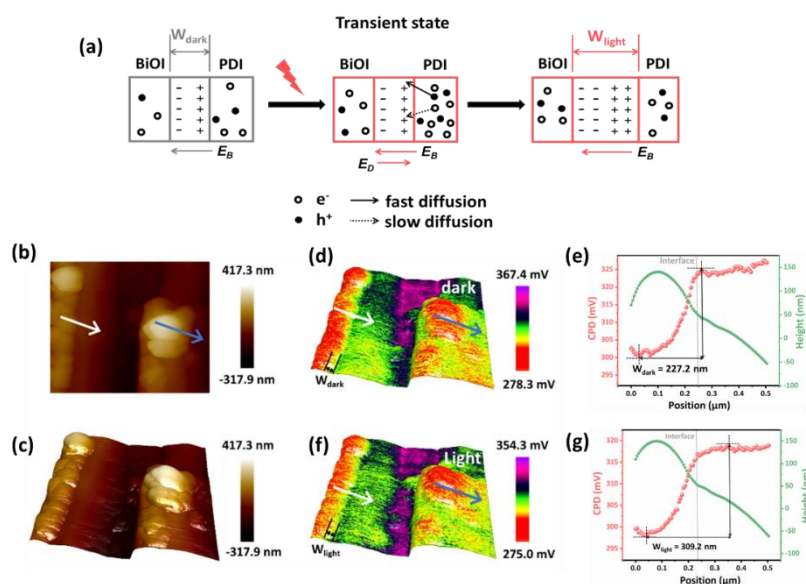


图 1. 原子力显微镜-表面光电压成像技术揭示扩散控制的 Z 型异质结分离机制

参考文献

- [1] C. Gao, T. Wei, Y. Zhang, X. Song, Y. Huan, H. Liu, M. Zhao, J. Yu, X. Chen, *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1806596.
- [2] J. Low, B. Dai, T. Tong, C. Jiang, J. Yu, *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1802981.
- [3] K. Takanabe, *Top. Curr. Chem.* **2016**, 371, 73.

Defect-related polarons in CdS single crystal

Xu Yanjun^{1,2}, Wang Zhuan¹, Weng Yuxiang^{1,2,*}

¹Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, CAS Laboratory of Soft Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

²School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Email: yxweng@iphy.ac.cn

Excited polaron states play a crucial role in various fields such as high electrical conductivity, chemical selectivity and reaction efficiency in photocatalysis by semiconductors¹. However, understanding their properties on sub-picosecond timescales remains significant challenges.

In this work, two types of polarons have been observed, large electron polaron and small hole polaron, by the visible, near-IR and mid-IR transient absorption spectroscopy, where the formation of large electron polarons is due to the coupling of electrons trapped by S vacancy and acoustics phonons, and small hole polarons are located to Cd vacancy due to the trapped holes and optical phonons coupling. Our approach presents a promising avenue for future investigations concerning the properties of excited polaron states in semiconductors.

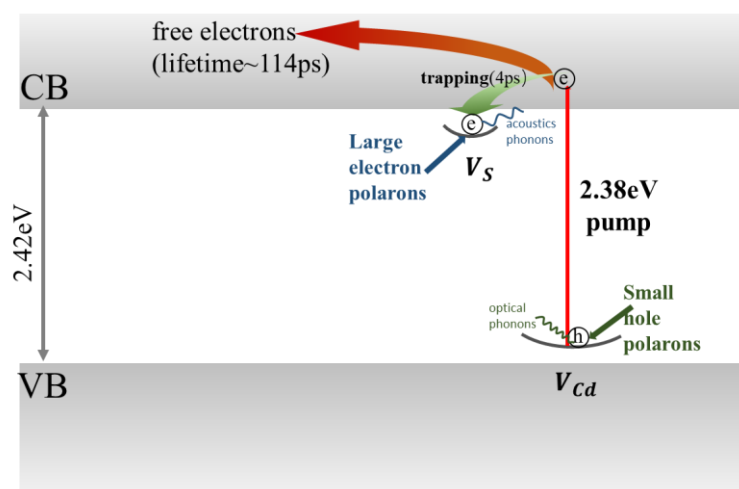


Figure. Schematic illustration of the electron and hole polaron states generation processes in CdS single crystal.

参考文献

- [1] Liu, Q.; Chen, H.; Wang, Z.; Weng, Y., Observation of the Polaron Excited State in a Single-Crystal ZnO. *The Journal of Physical Chemistry C* **2021**, 125, 10274-10283.

光催化复合助催化剂体系的构建及析氢性能研究

田金凤, 马保军*

宁夏大学省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏省银川市, 750021

*Email: bjma@nxu.edu.cn; Phone: +86-18795112365

能源危机和环境污染给人类社会的可持续发展带来了重要阻碍, 光催化制氢技术是利用太阳能制备燃料的最理想途径之一, 成为了当今世界能源领域的研究热点。然而, 现阶段光催化材料光生电子-电荷的复合问题严重制约了光催化制氢技术的商业化应用。因此, 如何构筑高效稳定的光催化体系, 并探究光生载流子在不同组分的迁移与分离是设计构建高效光催化体系需要解决的关键科学问题。围绕以上关键核心问题, 我们课题组设计制备了系列复合光催化产氢助催化剂体系, (1) 通过构建贵金属/非贵金属基复合助催化剂, 发现非贵金属大的电容有助于存储电子, 而贵金属助催化剂主要起质子还原催化产氢的作用, 从而促进不同组分间电子电荷的有效分离, 提高了光催化产氢效率^[1,2]; (2) 进一步调控非贵金属助催化剂的种类和形貌, 证实了电子转移路径不同导致光催化剂的产氢性能的变化^[3,4]; (3) 最近我们通过优化贵金属/非贵金属基复合助催化剂界面组成结构, 为光催化反应提供更多的活性位点, 实现光生电荷的有效利用, 并且提高了催化剂的稳定性。通过以上研究发现贵金属/非贵金属基复合助催化剂体系显著增强了电荷分离传输效率, 提高了其光催化产氢活性, 为设计制备高性能复合光催化体系提供了科学依据。

关键词: 光催化, 助催化剂, 分解水制氢, 电荷传输与分离

参考文献

- [1] Ma B J, Li D K, Wang X Y, and Lin K Y. Molybdenum-based co-catalysts in photocatalytic hydrogen production: categories, structures and roles [J]. *ChemSusChem*, **2018**, 11, 3871-38812.
- [2] Ma B J, Li X, Li D K, Lin K Y. A difunctional photocatalytic H₂ evolution composite co-catalyst tailored by integration with earth-abundant material and ultralow amount of noble metal [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2019**, 256, 117865.
- [3] Ma B J, Zhang J W, Lin K Y, Li D K, Liu Y H, and Yang X. Improved Photocatalytic Hydrogen Evolution of CdS Using Earth Abundant Cocatalyst Mo₂N with Rod Shape and Large Capacitance [J]. *ACS sustainable chemistry & engineering*. **2019**, 7 (15), 13569-13575.
- [4] Ma B J, Zhang S P, Wei Wang, Feng L, Zhang R S, Lin K Y, Li D K, Zhan H J, and Yang X. A novel earth-abundant W-WC heterojunction as efficient co-catalyst for enhanced photocatalytic H₂ evolution [J]. *ChemCatChem* **2020**, 12, 1148-1155.

Bi₂WO₆ 与 TCNQ 之间的电子转移机制

魏云霞, 马明广, 魏慧娟, 蒋梁双欣

兰州城市学院化学化工学院, 甘肃省兰州市, 730070

Bi₂WO₆ 具有活性高、性能稳定等优点, 归因于其夹在(Bi₂O₂)层之间的 WO₆ 八面体共角结构促进了其光生电荷的快速分离。虽然 Bi₂WO₆ 光催化剂在短波长可见光下表现出了较高的光催化活性, 然而在全光谱范围内, 其可见光利用率依然低下。因此, Bi₂WO₆ 的修饰受到了相当多的关注, 通过异质结构组装、离子掺杂、半导体复合等多种途径来提高纯 Bi₂WO₆ 的光催化性能。

7,7,8,8-四氰醌二甲烷(TCNQ)是一种中性有机分子, 其原子都在同一个平面, C 和 N 的所有 P 电子都参与了 P 共轭的形成。TCNQ 可以与其他半导体结合形成电荷转移化合物^[1]。这种电荷转移化合物几乎可以在整个光谱范围内吸收太阳光, 这对于扩大半导体的吸收边缘是很有希望的。

Bi₂WO₆ 表面被 TCNQ 杂化后形成了电子相互作用。这种电子相互作用促进了 Bi₂WO₆ 表面光生电子的分离, 提高了材料的光催化效率。在可见光下, 复合材料 Bi₂WO₆/TCNQ 光催化降解苯酚的催化活性随着 TCNQ 占比的增加而增强。当 TCNQ 的质量百分比达到 0.5% 时, 其可见光催化活性最强。杂化催化剂的表观速率常数几乎是纯 Bi₂WO₆ 的 2.2 倍。

分子的配位活化协同光催化转化

王志文, 吴棱*

能源与环境光催化国家重点实验室, 福州大学, 福建, 福州, 350116

Email: wuling@fzu.edu.cn; Phone: 13655006063

多相光催化技术是以太阳能为驱动力, 在催化剂的作用下通过化学反应将低密度的太阳能转化为高密度的化学能, 具有巨大的潜力和应用前景。经过几十年的发展, 光催化技术得到了广泛的研究, 取得了许多重要成果, 极大地促进了光催化学科的发展^[1]。然而, 目前光催化技术面临的一个关键的科学问题是光催化材料活性位点不明确, 表界面作用机制不完善以及构-效关系不明晰。配位活化是反应物分子与催化剂表面活性位点通过配位键选择性的结合进而有效激活反应物分子的作用。利用该特性可以合理设计具有特定活性位点的光催化剂激活反应物分子、有效建立光生电子或空穴到反应物分子的传递途径(配位键), 深入揭示催化过程的表界面作用, 在分子水平上认识光催化过程。

超薄二维(2D)纳米材料具有大比表面积、较快的电子-空穴对分离和迁移速率和丰富的活性位点, 例如不饱和金属/非金属原子位点, 丰富的表面酸碱位点, 缺陷和表面悬挂键等。其在反应物分子配位活化和光催化转化方面具有独特的优势, 是研究配位活化和光催化协同作用的理想材料^[2]。因此, 我们构建了单层 HNb_3O_8 纳米片在可见光下高效催化苯甲醇氧化, 其得益于苯甲醇在催化剂表面的 $-\text{C}-\text{O}-\text{Nb}$ 配位活化协同作用^[3]。基于 CO_2 配位活化理论指导, 我们设计了具有丰富的 Ti^{3+} 位点的超薄 TiO_2 纳米片对 CO_2 通过桥接 $\text{Ti}\cdots\text{CO}_2\cdots\text{Ti}$ 模型选择性配位活化实现了高效率, 高选择性的将 CO_2 光催化转化为 CH_4 ($147.2\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$, 96.8%)^[4]。此外, 为了更好的探索配位活化-光催化协同作用, 我们模拟固氮酶设计金属有机骨架(MOF)材料对 N_2 分子的配位活化和光催化转化进行了深入研究。同时, 我们将基于配位理论设计高效光催化材料用于抗生素降解。

因此, 阐明配位活化和光催化的协同作用机制, 从配位活化角度指导设计高效光催化材料, 揭示催化剂表界面作用, 从分子水平上认识光催化, 对提高光催化效率和促进太阳能直接转化为化学能具有重要的实际应用价值和科学研究意义。

参考文献

- [1] M. Shi, G. Li, C. Li, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, **59**: 6590–6595.
- [2] C. Tan, X. Cao, H. Zhang, et al., *Chem. Rev.* 2017, **117**: 6225–6331.
- [3] S. Liang, L. Wen, L. Wu, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, **53**: 2951–2955.
- [4] Z. Wang, Q. Wan, L. Wu, et al., *Appl. Catal. B Environ.* 2021, **288**: 120000.

感谢国家自然科学基金(21872032)的支持

三氧化二铁光电氧化乙醇生成乙醛的时间分辨光谱研究

麻祎蒙^{1,2,*}, 袁建赫¹, 袁玉玲¹

¹ 东华大学化学化工与生物工程学院, 上海市

² 国家先进印染技术创新中心, 泰安市, 山东省

Email: yimeng.ma@dhu.edu.cn

金属氧化物光电氧化 (PEC) 有机醇合成高附加值的醛类分子具有非常广泛的应用前景^[1]。此种技术通过使用太阳能作为反应能量来源具有绿色环保零排放的优点。此反应体系无需高温高压, 在常温常压条件下即可实现强氧化还原反应, 可取代现行工业界在 600 摄氏度下的银法甲醛制备技术, 实现节能减排。然而, 现阶段对有机小分子醇类分子的 PEC 研究仅限于将其作为三氧化二铁, 二氧化钛和钒酸铋^[2]光电催化分解水反应机理中的空穴牺牲试剂来使用^[3], 对其氧化的产物和过程并没有广泛和细致的表征。

本报告将介绍使用时间分辨光谱表征三氧化二铁光电氧化乙醇生成乙醛的反应动力学。三氧化二铁的空穴具有非常强的氧化性, 因此在对醇类分子的光电氧化过程中, 其氧化过程的终点需要进行细致的判断。使用时间分辨光谱对空穴光电氧化乙醇的动力学进行表征, 使用速率方程对反应过程中的反应级数和速率常数进行提取, 并且在梯度升温条件下通过阿伦尼乌斯公式进行对活化能的计算。以此为基础, 本报告着重讨论如何将使用时间分辨光谱测得的反应热力学与动力学相结合, 对提高三氧化二铁光电氧化乙醇生成乙醛的反应效率以及提升反应选择性避免过度氧化进行阐述, 并提出材料优化的指导方向。

参考文献

- [1] A. Mesa, A. Kafizas, L. Francas, S. R. Pendlebury, E. Pastor, Y. Ma, F. Le Formal, M. T. Mayer, M. Gratzel, J. R. Durrant, *J Am Chem Soc*, 2017, **139**, 11537-11543
- [2] Y. Ma, C. A. Mesa, E. Pastor, A. Kafizas, L. Francas, F. Le Formal, S. R. Pendlebury, J. R. Durrant, *ACS Energy Letters*, 2016, **1**, 618-623
- [3] A. Mesa, L. Francas, K. R. Yang, P. Garrido-Barros, E. Pastor, Y. Ma, A. Kafizas, T. E. Rosser, M. T. Mayer, E. Reisner, M. Gratzel, V. S. Batista, J. R. Durrant, *Nat Chem*, 2020, **12**, 82-89

Rational design photocatalysts based on effective charge kinetics steering

万俊*

延安大学, 延安, 716000

*Email: wjun1217@163.com; Phone: 17782583707

In the past decades, photocatalytic strategy has been developed as a green and promising technology to realize the environmental remediation and sustainable solar-to-chemical energy conversion. It is widely known that rapid recombination of photogenerated electrons and holes is the biggest obstacle for the high photocatalytic efficiency, hence developing photocatalysts with efficient charge kinetics properties have been a research hotspot for improving photocatalytic performance. Herein, we rational designed a series of photocatalysts based on internal electric field and heterojunction construction strategy. (1) A novel phosphorus-doped Bi_2WO_6 monolayer with oxygen vacancies was obtained for superior photocatalytic performance, which can improve the visible light absorption, modulates the band structure, and effectively promotes the charge separation efficiency. (2) A series of $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_x\text{Br}_{10-x}$ solid solutions were synthesized by crystal structure regulation, an enhanced internal electric field (IEF) intensity between $[\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}]$ and $[\text{X}]$ layers was obtained to greatly facilitate bulk-charge separation and transfer efficiency, thereby promoting the degradation of phenolic organic pollutants. (3) A surface plasmons coupled two-dimensional chemical $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-MoS}_2$ heterojunction was conducted with additional visible light response and intimate 2D-2D nanojunction for directional interface charge transfer. (4) A direct Z-scheme $\text{O-ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_{2-x}$ heterojunction was designed based on oxygen defect coupled doping engineering, resulting in a more efficient photogenerated charge carrier utilization and 56 times higher photocatalytic H_2 evolution activity compared to pristine TiO_2 . These works provide a new perspective for the construction of high-activity photocatalysts through steering charge kinetics.

参考文献

- [1] J. Wan¹, W.J. Yang¹, J.Q. Liu, K.L. Sun, L. Liu*, F. Fu*, *Chinese J. Catal.*, 2021, accept.
- [2] L. Liu¹, J. Liu¹, K. Sun, J. Wan*, F. Fu, J. Fan*, *Chem. Eng. J.*, 2021, 411: 128629.
- [3] J. Wan, Y. Zhang, R. Wang, L. Liu*, E. Liu, J. Fan*, F. Fu, *J. Hazard. Mater.*, 2020, 384: 121484.
- [4] J. Wan, P. Xue, R. Wang, L. Liu*, E. Liu, X. Bai, J. Fan*, X. Hu, *Appl. Sur. Sci.*, 2019, 483: 677-687.
- [5] J. Wan, X. Du, E.Z. Liu, Y. Hu, J. Fan*, X.Y. Hu, *J. Catal.*, 2017, 345: 281-294.

作者简介: 万俊, 延安大学副教授, 陕西省青年科技新星, 《Crystals》期刊客座编辑。发表SCI期刊论文20余篇(他引1000余次), 其中5篇入选ESI高被引论文, 申请国家发明专利3项。主持多项国家自然科学基金项目、陕西省科技厅项目等。

光催化相对 p-n 结理论

孟苏刚, 张素娟, 陈士夫*

淮北师范大学, 淮北, 235000

*E-mail: chshifu@chnu.edu.cn; Phone: 18156139968.

目前大多基于半导体的能带理论和热催化的基本知识来构建各类复合光催化剂和解释光催化的反应机理等, 然而复合光催化剂中光生电荷载流子迁移的内生动力究竟是什么? 异质结光催化剂中光生电荷载流子为什么有的采取带-带转移 (band-band transfer) 和有的采用 Z 型转移 (Z-scheme transfer)? 目前基于半导体的能带理论或物理学的库仑定律均不能准确和全面的解释上述光催化的实验现象。我们提出了相对 p-n 结 (relative p-n junction) 的概念, 通过理论和实验验证了相对 p-n 结内建电场对光生电荷载流子迁移方向的影响, 继而影响了异质结光催化材料的性能 (图 1)。此方面的研究首次提出了相对 p-n 结的概念, 不仅揭示了异质结光催化剂中光生电荷载流子迁移的内生动力, 准确判断异质结中光生载流子的转移机制, 而且对光催化基础理论的发展和构建高效光催化剂都有着重大的理论和实际意义。半导体的能带理论揭示了光催化剂中电子-空穴的激发和跃迁问题, 库仑定律揭示了电荷载流子的吸引和排斥问题, 而相对 p-n 结理论则解决了异质结光催化剂中光生电荷载流子的迁移动力和方向问题。

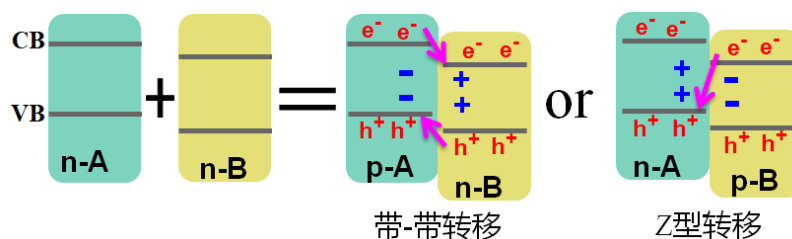


图 1. 光生电荷载流子转移与相对 p-n 结

参考文献

- [1] Sun, W.; Meng, S.; Zhang, S.; Zheng, X.; Ye, X.; Fu, X.; Chen, S. *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122: 15409-15420.
- [2] Meng, S.; Sun, W.; Zhang, S.; Zheng, X.; Fu, X.; Chen, S. *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122: 26326-26336.
- [3] Meng, S.; Zhang, J.; Chen, S.; Zhang, S.; Huang, W. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 476: 982-992.
- [4] Yuan, N.; Zhang, J.; Zhang, S.; Chen, G.; Meng, S.; Fan, Y.; Zheng, X.; Chen, S. *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124: 8561-8575.
- [5] He, L.; Zhang, S.; Zhang, J.; Chen, G.; Meng, S.; Fan, Y.; Zheng, X.; Chen, S.; *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124: 27916-27929.

光促进锌-空气电池性能

尤佳, 张丙青*, 林仕伟*

海南大学材料科学与工程学院, 海口, 570228

*Emails: bqzhang@hainanu.edu.cn; linsw@hainanu.edu.cn

传统锌-空气电池 (ZABs) 的空气电极的析氧 (OER) 和氧还原反应 (ORR) 动力学缓慢, 充电电压较大, 但放电电压较小。将太阳能引入金属-空气电池, 通过光激发产生的电子和空穴可极大促进 OER 或 ORR 反应, 进而显著降低电池充放电过电位, 为电化学装置提供了一种有前景的、环境友好的能量储存和转换方式。本文采用光阳极和光阴极两个光电极嵌入锌电极, 制备了一种新型光充电锌-空气电池 (PRZAB), 如图 1。该电池在充电时, 由于光阳极具有较好的光催化 OER 活性, 产生的光电压可补偿充电过程所需要的大部分外加电压, 太阳能以化学能的形式储存起来。在放电过程中, 储存的化学能将释放为电能, 同时光驱动光阴极 ORR 也会产生额外的电能。结果表明, 光激发下, 光阳极和光阴极显著的促进了 OER 和 ORR 反应动力学, 大大降低了电池充放电过电位。在 0.1 mA cm^{-2} 时, PRZAB 实现了 0.63 V 的超低充电电压和 1.64 V 的高放电电压, 在 ZABs 中实现了放电超充电 1.01 V 的巨大电压差。PRZAB 表现出优异稳定性, 充放电循环 100 次后, 放充电压差基本保持在 1.01 V 。与商用 Pt/C 的 ZAB 相比 (充电电压为 1.79 V , 放电电压为 1.39 V), 充电电能节约 184%, 输出功率提高 18%。此外, 我们估算了在 PRZAB 中, 太阳能到电池输出的整体能量转换效率为 1.38%。该工作综合多种能量转换技术实现了太阳能的储存及太阳能和化学能到电能的协同转化, 易于操作且能源利用率高, 为开发低廉、高效锌空气电池开辟了一条简便的途径。

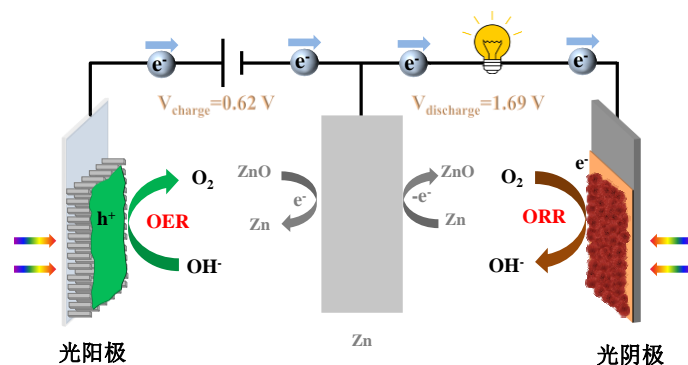


图 1 PRZAB 光辅助充放电的能量转换过程

参考文献

- [1] B Q Zhang, L H He, T T Yao, et al, ChemSusChem, 2019, 12(5): 1026-32.
- [2] R Ren, G C Liu, J Y Kim, et al, Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 306: 121096.
- [3] N F Yan, X P Gao, Energy & Environmental Materials, 2021, 5(2): 439-51.
- [4] D F Du, S Zhao, Z Zhu, et al, Angew Chem Int Ed Engl, 2020, 59(41): 18140-4.

Boosting photoelectrochemical water splitting of BiVO₄ photoanode via cooperative triple strategies

Dan Wang¹, Hanlin Wang², Xintong Zhang^{2*}

1. College of information technology, Jilin Agricultural University, Changchun 130118

2. Key Laboratory of UV-Emitting Materials and Technology of Chinese Ministry of Education,
Northeast Normal University, Changchun 130024

* *xtzhang@nenu.edu.cn* 13604441281

A single approach is often adopted to improve the PEC performance of BiVO₄ via increasing the optical absorption, water oxidation reaction or suppressing charge recombination, while, the performance improvement is limited. Thus, it is necessary to combine cooperative triple strategies simultaneously to obtain photoanodes with high efficiency. Herein, we propose the nanocone structure modified, Mo-doping and MOFs cocatalyst loaded BiVO₄ photoanode prepared by the feasible methods. The as-prepared FTO-NC/BiVO₄-Mo/MOFs photoanode has the photocurrent density of 3.55 mAcm⁻² at 1.23 V vs. RHE, approximate 6.12 times that of FTO-BiVO₄. The synchronized effect of interface, bulk and surface tripling modification improved the PEC performance significantly through increasing the light utilization, donor density and the conductivity of the film, as well as charge transfer at the surface of BiVO₄/electrolyte. This strategy of combing the interface, bulk, and surface modification is effective to obtaining the photoanode with high PEC performance.

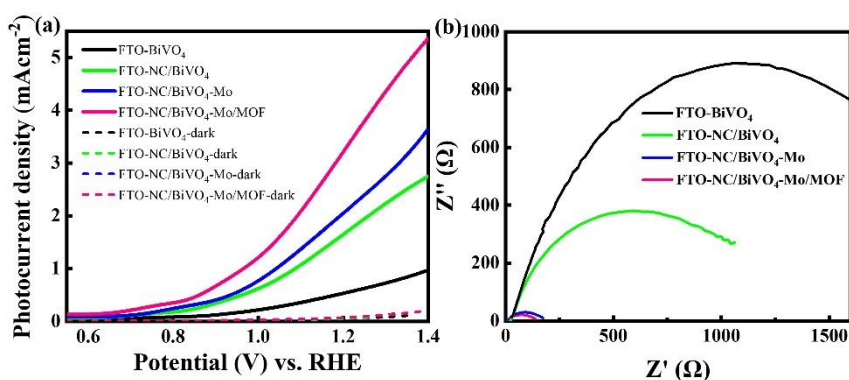


Figure 1. (a) The I-V curves of BiVO₄-based photoanodes under the illumination of AM 1.5G and in the dark with the scan rate of 10 mVs⁻¹; (b) EIS spectra of BiVO₄-based photoanodes.

参考文献

- [1] T.W. Kim, K.S. Choi, Science, 2014, 343: 990–994.
- [2] F.F. Abdi, L.H. Han, A.H.M. Smets et al., Nat. Commun. 2013, 4: 2195.

优化钒酸铋基光阳极表面提高光电催化分解水性能研究

张传启, 田洋*

首都师范大学化学系, 北京, 100048

*Email: tianyang@cnu.edu.cn; Phone: 13366321876

通过太阳能驱动分解水产氢是高效获取氢能的途径, 目前可以通过光电催化分解水技术来实现这一构想^[1]。钒酸铋 (BiVO_4) 由于具有较窄的带隙 (2.4-2.5 eV)、良好的化学稳定性、成本低廉, 故被广泛用于光电催化分解水, 但 BiVO_4 存在着光生载流子复合严重、电子迁移率低、反应动力学缓慢和光腐蚀严重等问题, 导致其作为光阳极的光电转化效率比理论值还相差较远^[2]。

为了解决上述问题, 我们首先通过电沉积法制备了 BiVO_4 光阳极, 接着利用化学浴及浸渍法对 BiVO_4 进行钴卟啉 (CoTcpp) 掺杂和硼化处理, 得到的 B:CoTcpp/ BiVO_4 光阳极, 在 AM 1.5G 模拟太阳光, 1.23V_{RHE} 外加偏压下光电流密度可达 4.19ma/cm², 是裸 BiVO_4 的 2.89 倍, 同时调控后的光阳极在光电测试 3 小时后仍可以保持约 70% 的光电流密度, 而裸 BiVO_4 由于严重的光腐蚀, 仅保留了 17% 的光电流密度。实验结果表明此调控方法明显改善 BiVO_4 的界面转移动力学, 增强了钒酸铋基光阳极的稳定性, 这将为钒酸铋基光阳极的表面改性提供新策略。

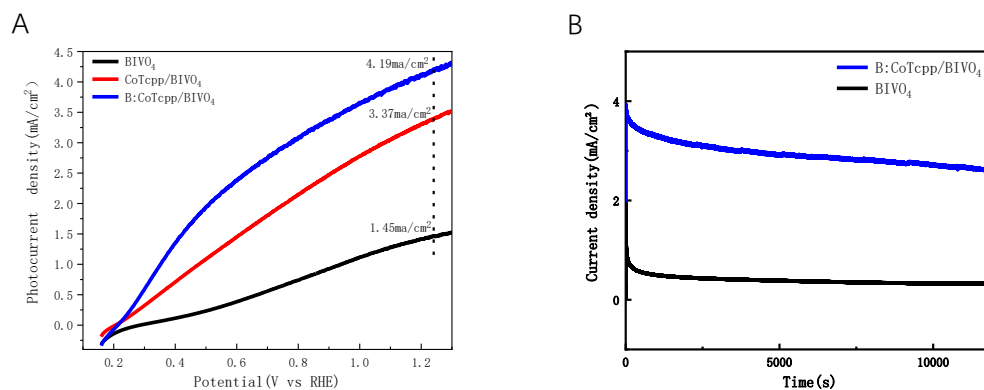


图 1. A. BiVO_4 和 B:Tcpp/ BiVO_4 的 LSV 曲线。B. BiVO_4 和 B:Tcpp/ BiVO_4 的 IT 曲线。

参考文献

- [1] B.A.Pinaud, J.D.Benck,L.C.Seitz et al. Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry.Energy Environ.Sci.6,1983-2002(2013).
- [2] T. W. Kim, K.-S. Choi, Nanoporous BiVO_4 photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting, Science 343 (2014) 990–994.

钙钛矿氧化物及其衍生物光电催化材料的构筑

翁百成*, 许风华, 李珍珍

中南大学化学化工学院, 湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, 410083

*Email: baichengweng@hotmail.com

光电催化的阳极过程中构建高效稳定的可见光半导体材料和表面电催化材料依然是制约光电催化全分解水系统能量转换效率的瓶颈。设计窄带隙氧化物半导体材料是解决此瓶颈问题开发高效光能转换体系的合理路径之一。为了解决这些问题, 传统研究通过掺杂等方法去调节光催化半导体禁带顶或者导带底从而降低宽带隙光催化半导体的禁带宽度提高光吸收能力。然而掺杂的方法通常是引入缺陷, 而较深的缺陷必然会形成光生电子和空穴复合中心, 导致低量子产率和低光催化活性。申请人以 ABO_3 的钙钛矿氧化物为基础。通过“B”位引入双过渡金属, 形成双钙钛矿结构, 由于其化学价态分别为 3+和 5+价, 则其 s 轨道可参与或直接构成导带底和价带顶。理论计算结果显示, 当“B”位中两个原子的组成变化时, ns 轨道会构成材料的导带底和价带顶。相比于传统由过渡金属元素 d 轨道和 O 2p 轨道构成的能带结构, 这种新的双钙钛矿结构具备更低的带隙。进一步实验合成了 1.64 eV 能隙的 n 型半导体新材料。获得了该材料在 1.23 V_{RHE} 的电势下, 光电流密度超 6.0 mA cm^{-2} , 高于现已知最高效率的 BiVO_4 材料。此外, 机器学习当前已经广泛地应用于材料领域, 用于构效关系的发现, 加速材料设计, 缩短材料研发周期。针对于钙钛矿表面共催化剂性能不可预测的科学难题, 我们通过机器学习中的符号回归确定了一个简易的描述氧化物产氧催化剂活性的物理量(μ/t)。该描述子只是离子半径的函数, 简易明了, 不需要密度泛函理论计算, 却可以定量描述 OER 催化活性。该工作提供了符号回归在材料领域的一个应用实例。我们预计根据这一描述子更多新的氧化物钙钛矿催化剂可以被合成。研究结果为探索发现新型、高活性功能材料提供了一个新的方向。

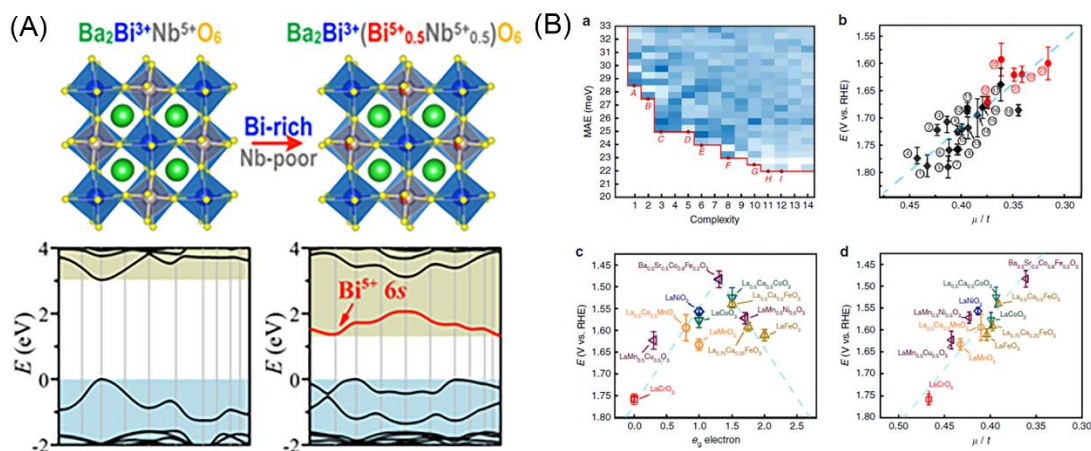


Fig.1 (A) 设计和合成双钙钛矿氧化物带隙的方法; (B) a: 符号回归得到的 4320 万个数学表达式, b: μ/t 与 5 mA/cm^2 电流密度下的 V_{RHE} , c、d: 利用 e_g 轨道占有描述子的工作的数据验证 μ/t 。

关键词：钙钛矿；光催化；氧化物；带隙；水分解

参考文献

- [1] B. Weng, Z. Xiao, W. Meng, C. R. Grice, T. Paudel, X. Deng, Y. Yan. *Adv. Energy Mater.*, **2017**, 1602260.
- [2] B. Weng, C.R. Grice, J. Ge, T. Poudel, X. Deng, Y. Yan. *Adv. Energy Mater.*, **2017**, 1701655.
- [3] B. Weng, Z. Song, R. Zhu, Q. Yan, Q. Sun, C.G. Grice, Y. Yan, W.J. Yin, Simple descriptor derived from symbolic regression accelerating the discovery of new perovskite catalysts, *Nat. Commun.* 2020, DOI: 10.1038/s41467-020-17263-9
- [4] B. Weng, F. Xu, C. Wang, W. Meng, C. R. Grice, Y. Yan, A layered Na_{1-x}NiyFe_{1-y}O₂ double oxide oxygen evolution reaction electrocatalyst for highly efficient water-splitting. *Energy Environ. Sci.*, 2017, 10, 121-128.
- [5] W. Yin, B. Weng, J. Ge, Q. Sun, Z. Li, Y. Yan, Oxide Perovskites, Double Perovskites and Derivatives for Electrocatalysis, Photocatalysis, and Photovoltaics. *Energy Environ. Sci.*, 2019, 12, 442-462.

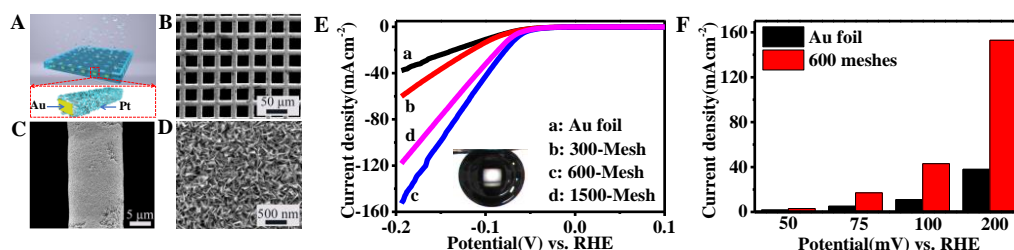
超疏气 Pt 电极的制备及其电催化性质的研究

金娇, 刘兆阅*

北京航空航天大学化学学院, 北京, 100191

*Email: liuzy@buaa.edu.cn; Tel: 18511761892

氢气因其清洁和可再生性被认为是理想的能量载体^[1]。电解水是生产氢燃料的一种可持续途径, 制备高效的氢还原电极是实现高效电解水产氢的关键^[2]。Pt 是一种有效的贵金属氢还原催化剂。本文采用电化学沉积技术在金网表面制备 Pt 纳米片析氢电极。通过设计析氢电极的微/纳米结构协同优化电解液的浸润性和气体释放来提高电催化活性(图 A)。当沉积电位为-0.3 V (vs. Ag/AgCl)时, Pt 纳米片均匀覆盖在金网表面上(图 B-D), 具有微孔结构的金网表面形成了不连续的固液两相接触线, 水接触角为 0°, 促进了含质子电解质的浸润, 从而增加了催化活性面积。同时, 析氢电极的超疏气性(151°)促进了产物气体快速离开电极表面, 减少了 Pt 催化剂在电极表面活性位点的占据。电解液的润湿和气体释放的协同作用显著增强了析氢反应中 Pt 电极在高过电位下(-0.2 V vs. RHE)的电催化活性。600 目金网上沉积的 Pt 纳米片产生了较大的电流密度(153 mA · cm⁻²) (图 E)。与金箔上 Pt 纳米片相比, 电流密度提高了约 300% (图 F)^[3]。



(A) 金网表面沉积 Pt 纳米片形成析氢电极的示意图; (B-D) Pt 电极不同放大倍数下的 SEM 图; (E) 不同目数金网表面的 Pt 电极在 0.5 M H₂SO₄ 中的极化曲线。插图是金网表面 Pt 纳米片的水下气泡接触角; (F) 不同过电位下在金箔和金网表面的 Pt 纳米片的电流密度;

参考文献

- [1] S. K. Riyajuddin, K. Azmi, M. Pahuja, S. Kumar, T. Maruyama, C. Bera, and K. Ghosh. *ACS Nano*. 2021, **15**, 5586-5599.
- [2] G. B. Darband, M. Aliofkhaezrai, S. Hyun, and S. Shanmugam. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020, **12**, 53719-53730.
- [3] J. Jin, T. L. Xiao, R. F. Luo, X. Y. Nie, Y. Wang, and Z. Y. Liu. *ChemCatChem*. 2020, **12**, 5062-5066.

仿生 Mn_4XO_4 -cluster ($\text{X} = \text{Ca}^{2+}/\text{Y}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$)

姚若青[#]、李彦洗[#]、陈长辉[#]、徐博冉、陈阳、张纯喜^{*}

中国科学院化学研究所, 北京, 100190

*Email: chunxizhang@iccas.ac.cn; Phone: 010-82617053

光合作用水裂解催化中心 Mn_4CaO_5 -cluster 是自然界唯一能利用太阳能高效、安全将水裂解, 释放出电子、质子和氧气的生物催化剂^[1]。借鉴该催化中心的结构和催化原理, 研制仿生水裂解催化剂, 实现太阳能驱动人工水裂解, 对于解决人类社会面临的能源危机、环境污染和温室效应等问题具有重要意义。2015 年我们首次报道了与生物催化中心空间结构和理化性能类似的仿生 Mn_4CaO_4 -cluster^[2,3]。近期我们成功制备出新型 Mn_4YO_4 -cluster 和 Mn_4GdO_4 -cluster, 它们的核心骨架和外周配体与前期报道 Mn_4CaO_4 -cluster 极为相似, 同时具有完全相同的锰离子价态和氧化-还原特性 (见图 1)。这一工作显示仿生 Mn_4CaO_4 -cluster 中的钙离子能够被稀土离子 (如: Y^{3+} 、 Gd^{3+} 等) 有效替换。该工作对前人提出的自然和仿生催化剂中非氧化-还原活性金属离子的功能提出了质疑^[4]。这类新型仿生 Mn_4XO_4 -cluster 的获得为研究光合作用水裂解催化中心提供了理想的化学模型, 同时也为发展高效、廉价的人工光合作用水裂解催化剂提供了新思路。

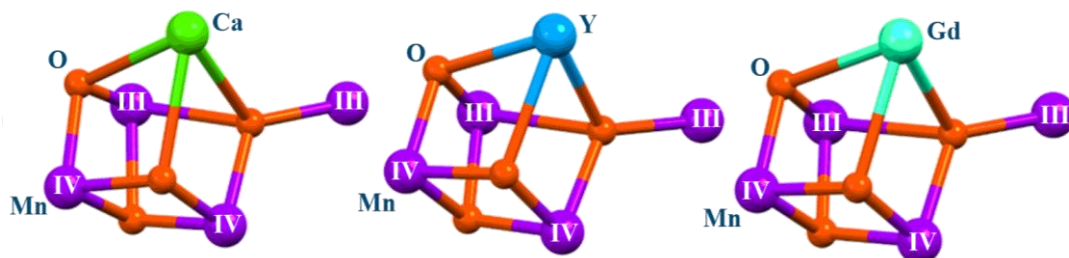


图 1. 三种仿生 Mn_4XO_4 -cluster ($\text{X} = \text{Ca}/\text{Y}/\text{Gd}$) 的核心结构比较

参考文献

- [1] Y. Umena, K. Kawakami, J. R. Shen, N. Kamiya, *Nature* 2011, **473**, 55-60
- [2] C. Zhang, C. Chen, H. Dong, J. R. Shen, H. Dau, J. Zhao, *Science* 2015, **348**, 690-693
- [3] C. Chen, Y. Chen, R. Yao, Y. Li, C. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, **58**, 3939-3942
- [4] E.Y. Tsui, T. Agapie, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2013, **110**, 10084-10088

发泡剂辅助构筑新颖三氧化钨基自支撑光阳极材料其光电催化产氢

特性

侯慧林*

宁波工程学院, 宁波, 315211

*Email: houhuilin86@163.com; Phone: 13566047091

半导体光电催化分解水制氢, 被认为是解决能源短缺问题的理想手段之一。本文以新颖自支撑 WO_3 基高效光电催化阳极研发为目标, 将水热与发泡剂辅助工艺有机结合, 首先在钨片基底上实现具有纳米层片状 WO_3 纳米材料的原位可控生长, 然后采用电化学沉积典型窄带系半导体纳米颗粒, 实现异质结的设计与构筑, 以期集强化活性物质与集流体界面结合、增大电化学活性比表面积和活性位点、增强电荷传输能力、拓展光吸收范围、抑制光生载流子复合等多种手段于一体, 达到其光电催化特性的协同强化效果。相关工作将系统探究层片状 WO_3 基材料的光电催化特性, 阐明其构效关系并进行优化, 揭示其光电催化机理, 有望获得兼具高效率高稳定的 WO_3 基光电催化阳极材料, 为新颖高效光阳极新材料研发探索一定的普适性新思路和途径, 具有显著的科学意义和潜在的应用前景。

参考文献

- [1] Huilin Hou, Gang Shao, Weiyong Yang and Wai-Yeung Wong, *Prog. Mater. Sci.*, 2020, **113**: 100671
- [2] Huilin Hou, Lin Wang, Fengmei Gao, Guodong Wei, Bin Tang, Weiyong Yang, and Tom Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136(48)**:16716-16719.
- [3] Huilin Hou, Xiangkang Zeng and Xiwang Zhang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2020, **59**, 17356-17376.
- [4] Huilin Hou and Xiwang Zhang, *Chem. Eng. J.*, 2020, **395**: 125030.
- [5] Huilin Hou, Gang Shao, and Weiyong Yang, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 13722.
- [6] Shang Xu, Dingfa Fu, Kai Song, Lin Wang, Zuobao Yang, Weiyong Yang and Huilin Hou, *Chem. Eng. J.*, 2018, **349**, 368-375.
- [7] Zizai Ma#, Huilin Hou#, Kai Song, Zhi Fang, Lin Wang, Fengmei Gao, Weiyong Yang, Bin Tang, and Yongbo Kuang, *Chem. Eng. J.*, 2020, **379**, 122266.
- [8] Liang Zhao, Huilin Hou, Kai Song, Kan Zhang, Zhi Fang, Fengmei Gao, Lin Wang, Ding Chen, Weiyong Yang and Haibo Zeng, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 17530-17539.
- [9] Huilin Hou, Xiangkang Zeng and Xiwang Zhang, *Sci. China Mater.*, 2020, **63(11)**, 2119-2152.

碳中和目标下光电催化还原 CO₂ 高效光阴极材料的构筑及其性能研究

魏龙福*, 李荣星, 孔文轩, 黎慧玲, 李嘉茵, 龙舒婷, 余长林

广东石油化工学院环境科学与工程学院, 广东茂名, 525000

*Email: weilongfugd@163.com, Phone: 15218289226

全球对能源的需求不断增加, 导致煤、石油和天然气等化石能源的大量消耗, 从而引发能源危机以及排放出大量的 CO₂ 等气体。众所周知, CO₂ 是主要的温室气体之一, 这将加剧温室效应, 从而导致全球气候变暖、海平面上升等环境问题, 而这些问题将严重威胁着人类的生存和发展。CO₂ 高效还原制备化学品燃料是实现其资源化利用的有效方法, 是解决能源和环境问题的有效途径。由于 CO₂ 的高度稳定性, 其在温和条件下的高效活化和转化是化学领域最具挑战性的科学难题之一[1-4]。光电催化 CO₂ 还原是以太阳能和水为能量与电子的来源, 是制备可再生燃料的有效手段, 即人工光合作用, 是实现 CO₂ 资源化利用的理想途径之一。与光电催化水分解制氢研究相比, CO₂ 还原的过电位更高, CO₂ 在水溶液中的溶解度很低, 以及高效的光电催化剂选择范围较窄, 从而极大地限制了光电催化 CO₂ 还原的应用如较低的光电流密度和 CO₂ 还原产物较单一等。目前, CO₂ 还原主要产物是 CO、HCOOH 等两电子产物, 其它四电子和八电子产物很少。研发一种高效的光电催化剂, 实现高电流密度、高产物选择性和高稳定性的“三高”性能, 是推进光电催化 CO₂ 还原走向实际应用的关键性问题。

本论文将详细介绍高效硅纳米线基光阴极材料的构筑及其光电催化 CO₂ 还原性能的影响。

参考文献

- [1] L. F. Wei, J. C. Lin, S. J. Xie, et al. *Nanoscale*, 2019, 12530-12536.
- [2] S. J. Xie, W. C. Ma, W. J. Wu, et al. *Energy Environ. Sci.*, 2021, 14, 37-89.
- [3] W. C. Ma; S. J. Xie; X. G. Zhang, et al, *Nat. Commun.*, 2019, 10, 892.
- [4] W C Ma, M C Xie, S J Xie, et al. *J. Energy Chem.*, 2021, 54: 422-428.

Ti-WO₃ 改性的 SrWO₄ 光电催化合成氨

陈凯怡¹, 王其召^{1,2,*}

¹ 长安大学水利与环境学院, 西安, 710054

² 西北师范大学化学化工学院, 兰州, 710030

*Email: wangqizhao@163.com (王其召)

氨是一种重要的化工原料, 在过去的一个世纪里以氨为原料制造的化学氮肥提高了全球农作物的产量, 解决了数十亿人的粮食供应问题[1]。目前, 工业合成氨工艺主要为 Haber-Bosch 法, 但是该方法是资金和能源密集型工艺, 同时会排放大量温室气体, 不符合绿色可持续发展的要求[2]。通过电光催化的方法将自然界廉价的小分子 N 转化为有高附加值的化学品 NH₃, 实现能量的高效转化, 是发展新能源技术的可行路径之一。

基于此, 我们采用 SrTiO₃ 和 WO₃ 合成了 Ti-WO₃/SrWO₄。研究表明, 通过复合 Ti-WO₃ 能明显缩小 SrWO₄ 的带隙(图 1a), 从而降低了光生电子跃迁的势能, 提高了 Ti-WO₃/SrWO₄ 对可见光的利用率, 另外, I-t 测试表明 Ti 的掺杂抑制了光生电子的衰退。与 SrWO₄ 相比, Ti-WO₃/SrWO₄ 表现出低电阻值、低荧光强度, 这证明 Ti-WO₃ 可以有效抑制 SrTiO₃ 表面光生电子和空穴的复合, 增大载流子传输动力。值得注意的是, Ti-WO₃/SrWO₄ 在氮气气氛下的光电流强度明显高于在氨气气氛下的光电流强度, 说明此材料适合做合成氨, 氮气还原测试表明, 当加 -0.5 V vs. RHE 的偏电压时, 合成氨效率最大, 达到 98.8 μmol·g⁻¹·h⁻¹(图 1b)。上述研究为其他光电催化合成氨提供了有效策略。

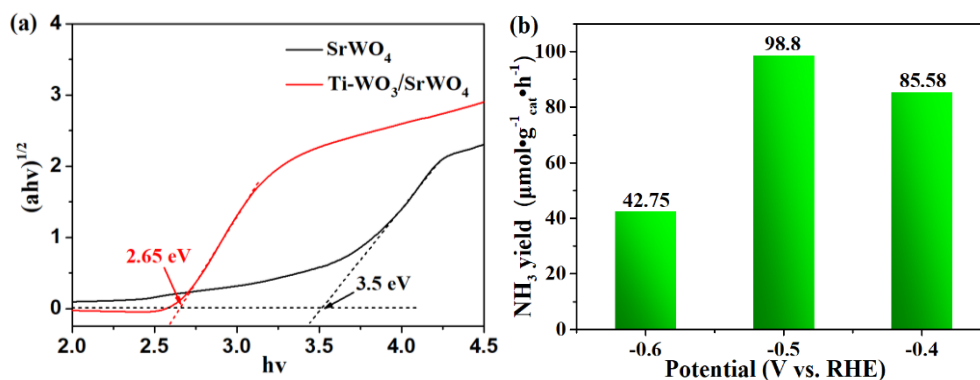


图 1 (a) SrWO₄ 和 Ti-WO₃/SrWO₄ 的带隙图; (b) Ti-WO₃/SrWO₄ 合成氨效率图。

参考文献

- [1] V. M. Hiep, N. C. Chien, and D. T. On, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020, 8, 32, 12321–12330
- [2] Cai Yan, Lifan Liu, *Journal of Hazardous Materials.* 2020, 388, 121793

NiCo₂O₄/钝化层/BiVO₄ 复合光阳极材料光电分解水

王李娜¹, 王其召^{1,2,*}

¹ 长安大学水利与环境学院, 西安, 710054

² 西北师范大学化学化工学院, 兰州, 710030

*Email: wangqizhao@163.com (王其召)

太阳能光电化学分解水制氢技术是解决当前环境危机和能源短缺问题最有前景的方法之一。该技术目前最大的挑战是光电阳极材料表面的电子-空穴复合严重和缓慢的水氧化速率。研究表明: 通过引入钝化层以及析氧助催化剂可有效解决上述问题^[1]。

单斜相 BiVO₄ 具有带隙小、初始电位低和化学稳定性优异等特点, 是目前被广泛研究的光电阳极材料之一。然而, 水氧化动力学差以及载流子流动性缓慢导致 BiVO₄ 的实际水分解性能远小于理论值^[2]。针对上述问题, 我们在 BiVO₄ 光阳极上引入了 MgO 钝化层和 NiCo₂O₄ 助催化剂以提高其光电化学分解水性能。结果表明: NiCo₂O₄/BiVO₄ 光阳极在 1.23V vs. RHE 下的光电流为 3.0 mA/cm², 其光电流为纯 BiVO₄ 的 1.9 倍; 进一步在 NiCo₂O₄/BiVO₄ 光阳极中引入 MgO 钝化层, 其在 1.23 V vs. RHE 下的光电流得到显著提高, 达到 4.6 mA/cm², 约为 NiCo₂O₄/BiVO₄ 光阳极 1.5 倍(图 1)。此外, NiCo₂O₄/MgO/BiVO₄ 复合光阳极材料的光电转化效率为 80%, 电荷分离效率达到 90%。上述研究为获得优异光电化学分解水性能的 BiVO₄ 基复合光阳极材料提供一种策略。

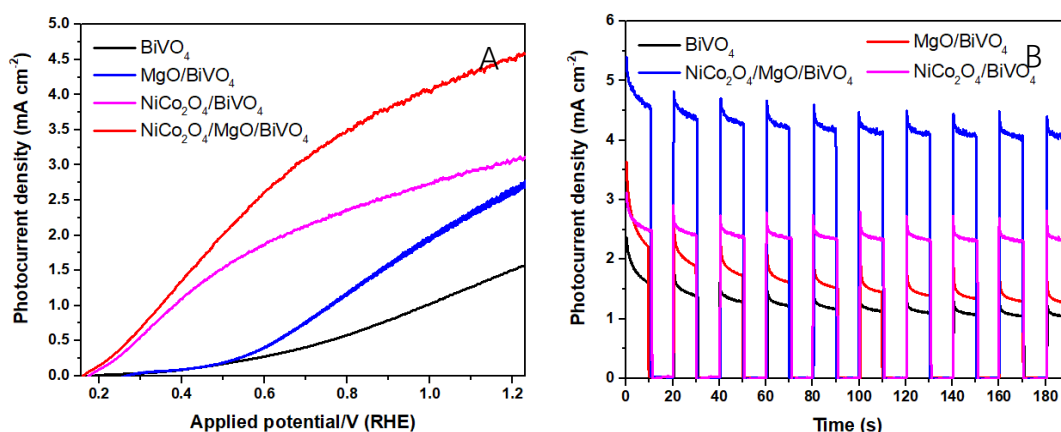


图 1 NiCo₂O₄/MgO/BiVO₄ 光阳极的线性扫描伏安曲线(A)和瞬态光电流曲线(B)。

参考文献

- [1] P. Yue, H. She, L. Zhang et al., Appl Catal B-Environ, 2021, 286: 119875.
- [2] S. Zhou, K. Chen, J. Huang et al., Appl Catal B-Environ, 2020, 266: 118513.

双功能 $\text{WO}_3/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 异质结的制备及载流子分离效率调控研究

郭振刚, 郝智超, 刘志锋*

天津城建大学, 天津, 300384

*Email: tjulzf@163.com; Phone: 022-23085236

光电催化分解水制氢已成为人类应对能源危机和环境污染的重要手段。 WO_3 由于具有更深的价带位置、适中的空穴扩散距离、储量丰富等优点, 已成了极具发展潜力的光电极之一。然而, 由于较低的可见光响应能力、缓慢的表面反应动力学以及快速的光生载流子复合等缺点的限制, WO_3 光电极太阳能-氢能转换效率仍有待提升。本文采用水热法制备双功能 $\text{WO}_3/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 异质结, 研究其对载流子分离效率调控的具体机制。高度分散的 NiCo_2O_4 纳米针具有助催化剂的作用, 其特殊的形貌将 Ni/Co 双金属反应活性位点充分地暴露在电解液中, 可显著提升光生空穴的转移动力学。 $\text{WO}_3/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 异质结的水氧化反应势垒因其自身的助催化剂功能而降低, LSV 的起始电位负移约 240 mV。同时, $\text{WO}_3/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 异质结通过表面 Ni/Co 离子对的化学价态周期性变换进一步促进光生空穴的转移, 光生载流子的注入效率达到 44.76%。异质结中内建电场的存在使得 $\text{WO}_3/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 光电极的光生载流子复合被进一步抑制。在助催化剂与异质结功能的协同作用下, $\text{WO}_3/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 的载流子分离效率被提升至 21.09%, 法拉第效率达到 60.02%。该研究有效提高了材料的光电催化产氢效率, 为光电催化功能器件的设计和开发提供了科学依据。

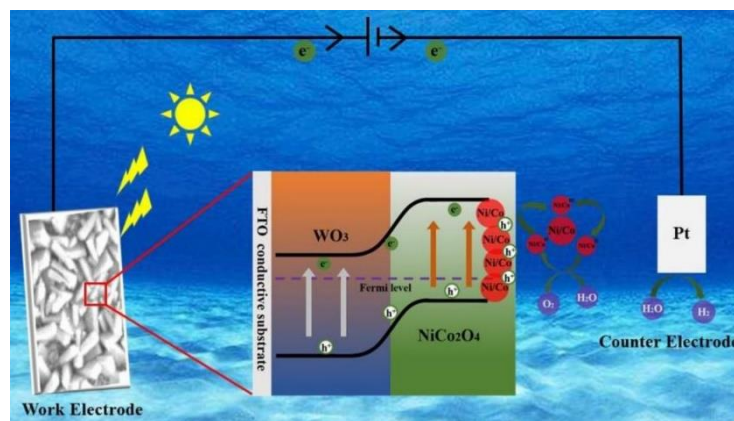


图 1 $\text{WO}_3/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 异质结光电性能提升的原理图

参考文献

- [1] Z. C. Hao, Z. G. Guo, M. N. Ruan, J. Ya, Y. Yang, X. F. Wu, Z. F. Liu, *ChemCatChem*, 2021, 13: 271-280
- [2] Z. G. Guo, Z. F. Liu, *Dalton Transactions*, 2021, 50: 1983-1989
- [3] Z. C. Hao, Z. F. Liu, Y. T. Li, M. N. Ruan, Z. G. Guo, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45: 16550-16559
- [4] Z. C. Hao, M. N. Ruan, Z. G. Guo, W. G. Yan, X. F. Wu, Z. F. Liu, *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, DOI: 10.1039/D1SE00109D

α -Fe₂O₃ 光电催化氧原子转移反应的研究及机理探索

赵玉坤, 陈春城*, 赵进才

中国科学院化学研究所, 北京, 100190

*Email: ccchen@iccas.ac.cn; Phone: 13021170240

近些年来, 光电催化技术已被广泛地应用于太阳能的转化和环境污染的治理。其中, 赤铁矿 (α -Fe₂O₃) 由于具有廉价无毒可见光吸收等优点, 被应用于光电催化水氧化的研究。尽管水氧化是限制水全分解的瓶颈, 但是其产生的氧气经济价值不高。基于此, 我们课题组巧妙地利用 α -Fe₂O₃ 在水氧化过程中产生的高价铁氧物种 ($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$), 进行一系列底物的高效氧原子转移 (OAT) 反应, 实现底物的高附加值生产。一系列的有机底物 (硫醚、烯烃、有机磷) 和无机离子 (亚硝酸根和亚砷酸根) 被氧化为相应的加氧产物, 大部分底物的选择性和法拉第效率都在 85 % 以上。基于同位素质谱分析, 发现体系中的水是唯一的氧源。基于赤铁矿表面空穴捕获态的研究以及 DFT 计算分析发现, α -Fe₂O₃ 表面受光生空穴激发, 产生高价铁氧物种 ($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$), 随后伴随着两空穴转移的过程, 实现氧原子由 $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ 物种到底物上的转移 (图 1)。当前的研究表明 α -Fe₂O₃ 可以作为一种全无机多相催化剂去驱动 OAT 反应, 该研究策略对于高附加值精细化工产品的精准合成具有十分重大的发展潜力。

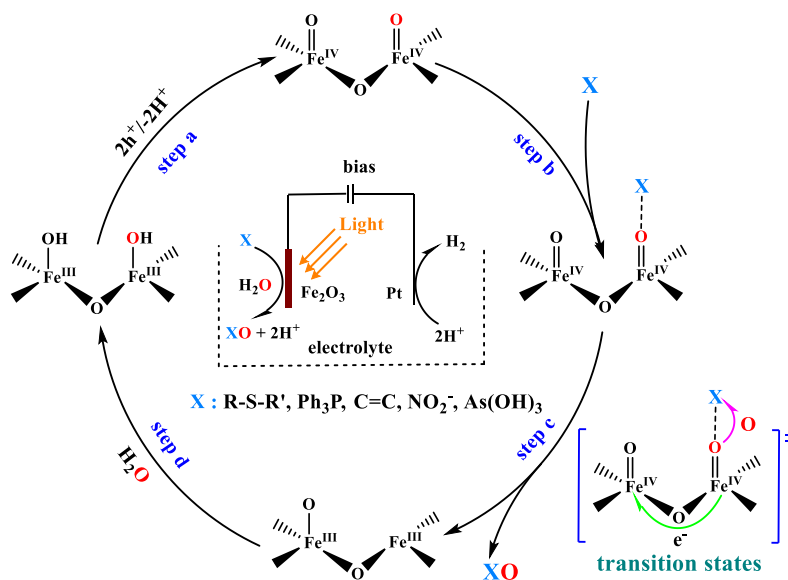


图 1. 光电催化 OAT 反应机理示意图。

参考文献

- [1] M. Grätzel, *Nature*, 2001, **414**, 338-344
- [2] M. Walter, E. Warren, J. McKone et al., *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6446-6473
- [3] Y. Zhao, C. Chen, J. Zhao et al., *Nat. Catal.*, 2021, 10.1038/s41929-021-00659-1

碳基钙钛矿太阳能电池与 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{BiVO}_4$ 光电阳极串联用于太阳能驱动全解水

孙峥, 康自虎, 臧永路, 万书彤, 陶霞*

北京化工大学化学有机无机复合材料国家重点实验室, 北京, 100029

*Email: taoxia@mail.buct.edu.cn; Phone: 18801121445

目前用于太阳能驱动全解水的自供电光电化学电池 (PEC) 已经被广泛研究, 其将太阳能转换成电能, 然后转化为化学能以产生氢气和氧气。该器件有两个重要的要求: 包括制造高效和低成本太阳能电池和高性能的光电阳极。在此, 我们构建了一个高性能碳基钙钛矿太阳能电池 (PSC) 驱动的 PEC 串联器件, 然后与具有高光电流密度的 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{BiVO}_4$ 光电阳极串联组装。其中 C_{60} 和 MAPbI_3 用于改变钙钛矿和碳电极之间的界面修饰, 以改善 PSC 的光电性能。而 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 助催化剂用于改性 BiVO_4 光电阳极以加速电子空穴对的分离和传输, 从而改 PEC 水氧化性能。特别地, C_{60} 用于改性诱导 MAPbI_3 钙钛矿薄膜的表面愈合, 并且 C_{60} 充当电荷传输通道进而促进碳电极收集光生空穴。所以用 C_{60} 和 MAPbI_3 改性后, $\text{PSC-Co}(\text{OH})_2/\text{BiVO}_4$ 集成光电化学池的 STH 效率为 4.6%, 氢气和氧气的产生速率分别为 $68 \text{ mmol}/\text{cm}^2/\text{h}$ 和 $34 \text{ mmol}/\text{cm}^2/\text{h}$, 法拉第效率为 98%, 并且连续光照 10 h 后光电流密度仍维持在原始的 95%, 表明 $\text{PSC-Co}(\text{OH})_2/\text{BiVO}_4$ 集成光电化学池具有良好的稳定性。

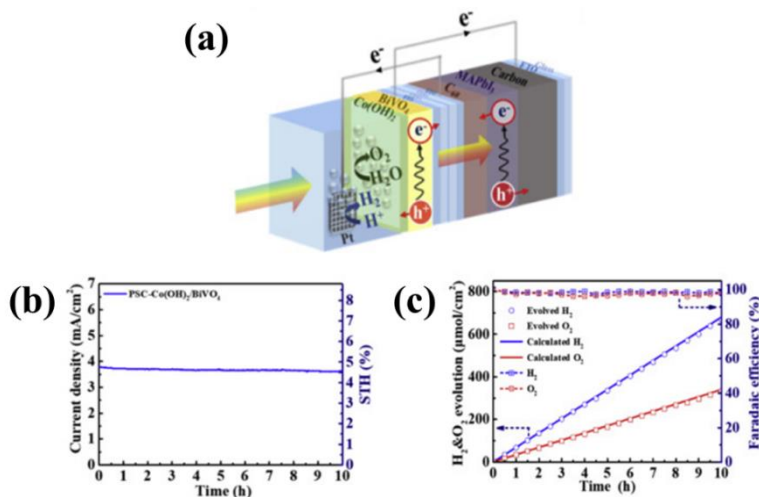


图 1 (a) $\text{PSC-Co}(\text{OH})_2/\text{BiVO}_4$ 集成光电化学池的结构示意图, (b) $\text{PSC-Co}(\text{OH})_2/\text{BiVO}_4$ 集成光电化学池的 J-t 曲线以及 STH 效率, (c) $\text{PSC-Co}(\text{OH})_2/\text{BiVO}_4$ 集成光电化学池分解水产氢产氧量及法拉第效率。

参考文献

- [1] X. Li, M. Jia, Y. Lu et al., *Electrochim. Acta*, 2020, 330, 135183

光电催化氧化亚铜电极的催化性能调控

刘志锋*

天津城建大学, 天津, 300384

*Email: tjulzf@163.com; Phone: 02223085236

环境污染和能源危机已成为亟待解决的全球性问题, 寻找清洁、可持续的绿色能源迫在眉睫。光电催化分解水制氢技术被认为是一种极具潜力的能源解决方案。氧化亚铜(Cu_2O), 禁带宽度约为 2.1-2.3 eV, 理论光电流可达 $14.7\text{mA}/\text{cm}^2$, 是一种极具前景的光电催化分解水半导体材料。该工作将 Au 和 Pt 纳米颗粒分别沉积在 Cu_2O 薄膜的底部和表面, 构筑了 Au/ Cu_2O /Pt “三明治”式结构的复合光电极, 利用 Au 的 SPR (表面等离子体共振) 效应和 Pt 快速捕获电子的能力提升了 Cu_2O 的光捕获效率以及载流子分离和利用效率 (图 1), 该复合薄膜电极在 0 V vs. RHE 时光电流密度达到 $-3.55\text{mA}/\text{cm}^2$, 较单一的 Cu_2O 增长了 4.63 倍。之后, 选用较 Au 和 Pt 更为廉价的 Al 和 NiS 助催化剂对 Cu_2O 进行改性, 结果表明廉价的 Al 和 NiS 助催化剂同样能够增加 Cu_2O 可见光捕获效率, 促进光生电子-空穴对的分离和转移。此外, 重点揭示了 Cu_2O 光电催化中的光腐蚀机制及改善策略。最后, 通过将 Pt 修饰的 p 型 Cu_2O 光阴极与 Co-Pi 修饰的 n 型 Cu_2O 光阳极相结合得到了串联结构光电化学电池, 该电池在无偏压的条件下, 光照 5000 s 后电流达到 $0.09\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

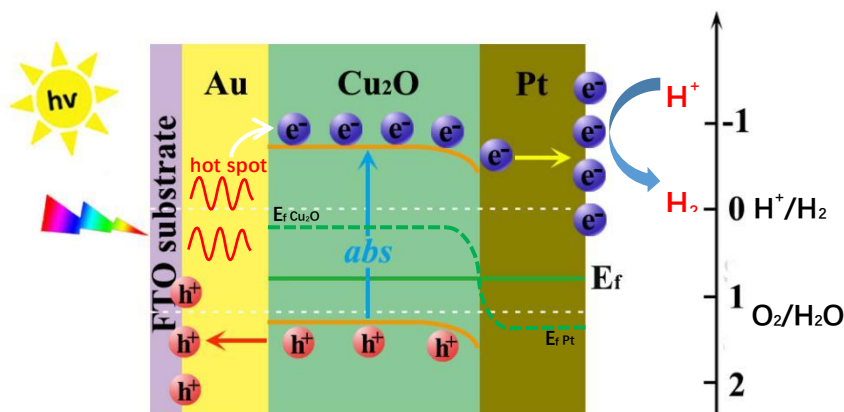


图 1 Au/ Cu_2O /Pt 结构中载流子分离和转移的原理图

参考文献

- [1] D. Chen, Z. F. Liu et al., *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**: 20393-20401.
- [2] D. Chen, Z. F. Liu et al., *Chemical Engineering Journal*, 2020, **381**: 122655.
- [3] M. Zhou, Z. G. Guo, Z. F. Liu, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **206**: 118213.

蓝色 TiO₂ 纳米棒阵列光电活化氯离子降解对氯苯酚

吴家宝, 陶英, 朱琼, 刘赟妮, 李贵生*

上海师范大学环境与地理科学学院, 上海, 200234

上海理工大学材料科学与工程学院, 上海, 200093

*Email: liguisheng@shnu.edu.cn; Phone: 18800308826

次氯酸和氯自由基等活性氯 (RCS) 是一种强氧化剂, 被广泛用于污水处理。本工作设计合成了蓝色二氧化钛纳米棒阵列 (Blue-TNR) 光电极, 并在模拟太阳光条件下测试了其光电催化 (PEC) 活化氯离子降解对氯苯酚的性能 (图 1)。相对于白色二氧化钛纳米棒阵列 (White-TNR) 电极, Blue-TNR 具有较优异的光电催化降解对氯苯酚的性能。在 4-CP (20 ppm) 体系中, Blue-TNR 在 1 小时内的降解率为 33.1%。而在氯离子和 4-CP (20 ppm) 共存体系中, Blue-TNR 能在 1 小时内完全降解 4-CP (降解率 100%); 同时, 该电极能快速产氢, 其产氢速率高达 165.3 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 。ESR 等表征分析结果表明蓝色二氧化钛表面的不饱和钛能加速氯离子活化形成氯氧自由基, 进而增强 4-CP 的降解。该研究制备合成了新型蓝色 TiO₂ 纳米棒阵列电极, 为 PEC 活化氯离子增强对氯苯酚降解提供了新策略。

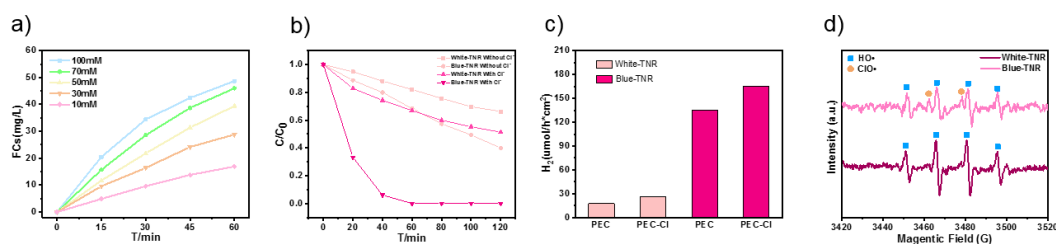


图 1. (a) 不同氯离子浓度下 Blue-TNR 活性氯产量图, (b) PEC-Cl 体系 20 ppm 4-CP 降解活性图, (c) PEC-Cl 体系析氢速率图, (d) ESR 自由基捕获测试。

参考文献

- [1] W. Dai, Y. Tao, H. Zou, S. Xiao, G. Li, D. Zhang and H. Li, Environmental science & technology 2020, **54**, 5902-5912.
- [2] D. Pan, S. Xiao, X. Chen, R. Li, Y. Cao, D. Zhang, S. Pu, Z. Li, G. Li and H. Li, Environmental science & technology 2019, **53**, 3697-3706.
- [3] M. S. Koo, X. Chen, K. Cho, T. An and W. Choi, Environmental science & technology 2019, **53**, 9926-9936.

极化电场增强 p-n 异质结高效光电催化降解污染物及协同产氢

刘贇妮, 陶英, 廉孜超, 李贵生*

教育部资源化学重点实验室, 上海师范大学, 上海, 中国, 200234

环境与地理科学学院, 上海师范大学, 上海, 中国, 200234

上海理工大学材料科学与工程学院, 上海, 200093

*Email: Liguisheng@shnu.edu.cn; Phone:18964655786

光电化学技术能有效利用太阳能降解污染物和实现能源转化, 在环境治理和能源可持续利用领域有可观的应用前景。本工作构建了 $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ (TSA) 三元复合光阳极, 并利用其光电催化降解典型污染物和协同产氢 (图 1)。通过分析 TSA 三元复合光阳极材料结构可知, 垂直生长的 TiO_2 纳米管阵列作为连续开放的孔道能加速电子传输。 SrTiO_3 纳米层插入 p 型半导体 Ag_2O 和 n 型半导体 TiO_2 界面可诱导形成新的极化电场, 加速 TiO_2 表面光生空穴和 Ag_2O 表面光生电子的流动, 进而实现异质结中光生载流子的高效分离。同时, Ag_2O 是窄禁带半导体, 复合后能将 TiO_2 的光吸收范围从紫外区域至可见光区域, 拓宽了异质结的太阳光响应范围。测试发现, 相对于传统 p-n 异质结, TSA 三元复合光阳极表现出更强的太阳光吸收能力、更高的光电流密度和极佳的电荷分离效率, 实现了高效的光电催化降解污染物和协同产氢。该研究作为污水处理和能源转化提供了新思路。

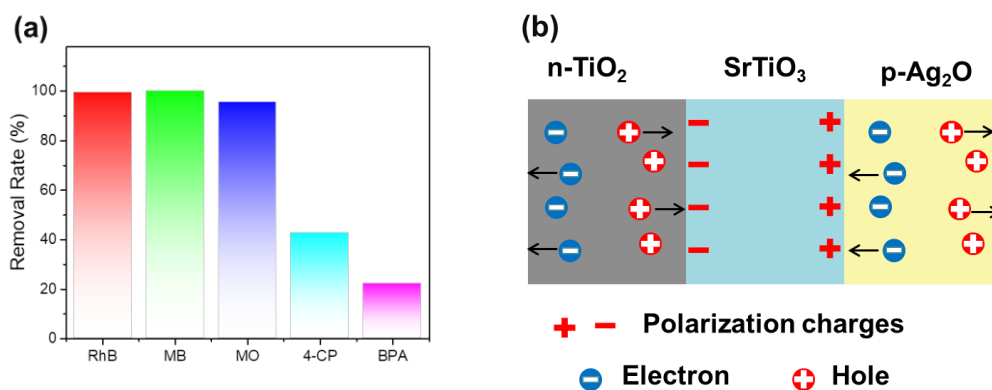


图 1 (a) 在模拟太阳光条件下, TSA 复合光阳极在 PEC 体系下降解不同污染物的效率; (b) TSA 复合光阳极在 PEC 体系下的工作机制。

参考文献

- [1] Y. Feng, H.H.M. Rijnaarts, D. Yntema, Z. Gong, D.D. Dionysiou, Z. Cao, S. Miao, Y. Chen, Y. Ye, Y. Wang, *Water Res.* 186 (2020) 116327.
- [2] J. Ni, S. Fu, C. Wu, J. Maier, Y. Yu, L. Li, *Adv. Mater.* 28 (2016) 2259-2265.
- [3] Y. Wei, J. Wang, R. Yu, J. Wan, D. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58 (2019) 1422-1426.
- [4] J. Lim, Y. Yang, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019), 6972-6980.
- [5] X. Cheng, Y. Zhang, Y. Bi, *Nano Energy* 57 (2019) 542-548.

Cu₂O-SnO_x 混合纳米线高效高选择性光电化学还原 CO₂ 制备合成气

张杨, 潘东来, 陶英, 李婷, 李贵生*

教育部资源化学重点实验室, 化学与材料科学学院, 上海师范大学, 上海, 200234

上海理工大学材料科学与工程学院, 上海, 200093

*Email: liguisheng@shnu.edu.cn; Phone: 18964655786

光电化学 (PEC) 还原 CO₂ 制备合成气燃料是解决碳排放和能源危机的有效途径。合成气主要由 CO 和 H₂ 组成, 是一种通用的工业原料, 常用于费托工艺生产各种碳氢化合物。然而, 由于 CO₂ 的化学惰性和复杂的转化路径, 光电催化 CO₂ 制备合成气面临巨大挑战, 尤其是产物 CO 和 H₂ 的比例难以调控。由此, 本研究通过电化学沉积方法制备了 Cu₂O-SnO_x 混合纳米线电极, 其能稳定还原 CO₂ 产生比例可调的合成气 (9 h 内), CO/H₂ 比在 0.78: 1 至 2.85: 1 之间可调节。相关测试结果表明在 Cu₂ONWs 电极表面电化学沉积 SnO_x 不仅有效地促进了电荷的迁移和分离, 还增强了 CO₂ 的吸附, 进而促进 CO₂ 还原形成 CO 的关键中间体 COOH*, 实现高效、高选择性还原 CO₂。而且, Cu₂O-SnO_x 混合纳米线电极在光电还原 CO₂ 和 H₂O 过程中显著提高了 CO 和 H₂ 的生成速率, 同时抑制了电极析氢反应。该研究报道了一种新型 Cu₂O-SnO_x 混合纳米线电极, 其表现出高效光电还原 CO₂ 制备合成气的性能, 为合理开发高性能 PEC 还原 CO₂ 系统提供了新策略。

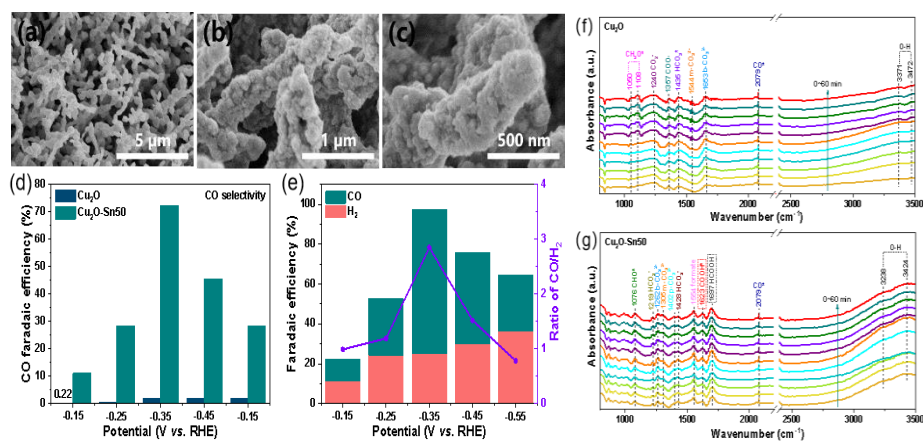


图 1 (a-c) Cu₂O-Sn50 的 SEM 图像; (d) Cu₂ONWs 和 Cu₂O-Sn50 混合纳米线在不同电势下 CO 的法拉第效率对比; (e) 在 -0.23 V vs. RHE 条件下, Cu₂O-Sn50 混合纳米线光电还原 CO₂ 的法拉第效率及相应的合成气比例 (CO/H₂); (f-g) 在 CO₂ 和 H₂O 气氛中, Cu₂O NWs 和 Cu₂O-Sn50 混合纳米线的原位 FTIR 光谱。

参考文献

- [1] Brethomé, F. M.; Williams, N. J.; Seipp, C. A.; Kidder, M. K.; Custelcean, R., Direct air capture of CO₂ via aqueous-phase absorption and crystalline-phase release using concentrated solar power. *Nature Energy* 2018, 3, (7), 553-559.
- [2] Li, C.; Wang, T.; Liu, B.; Chen, M.; Li, A.; Zhang, G.; Du, M.; Wang, H.; Liu, S. F.; Gong, J., Photoelectrochemical CO₂ reduction to adjustable syngas on grain-boundary-mediated a-Si/TiO₂/Au photocathodes with low onset potentials. *Energy & Environmental Science* 2019, 12, (3), 923-928.

类红毛丹结构的碳纳米管串联碳氮聚合物高选择性光电催化合成

H₂O₂

朱琼, 叶兴语, 陶英, 赵志书, 李贵生*

教育部资源化学重点实验室, 上海师范大学, 上海, 中国, 200234

环境与地理科学学院, 上海师范大学, 上海, 中国, 200234

上海理工大学材料科学与工程学院, 上海, 中国, 200093

*Email: Liguisheng@shnu.edu.cn; Phone: 18964655786

H₂O₂ 是医药和工业中广泛使用的氧化剂, 其常规的制备工艺往往耗能多、成本高, 因此, 发展绿色高效的 H₂O₂ 制备方法十分必要。研究表明光电催化 ORR 合成 H₂O₂ 是一种节能、环保的制备策略。但是, p 型半导体电极在还原反应过程中易分解失活, 大大限制了光电合成 H₂O₂ 的实际应用。因此, 我们开发了一种廉价的碳纳米管串联碳氮聚合物电极 (图 1.a), 该电极有类红毛丹结构, 能够在低偏置电压下实现 H₂O₂ 的高效合成 (图 1.b)。OCN-200/CNTs-18h 光电合成 H₂O₂ 的产量是 g-C₃N₄ 的 14 倍, OCN-NPs 的 9 倍。经过测试, 我们发现该电极不仅能适应较宽的 pH 范围 (pH=2~13), 还能持续高效地合成 H₂O₂ (~33 h), H₂O₂ 的选择性高达 (~95%) (图 1.d)。该工作设计合成了新型高效的光电合成 H₂O₂ 电极, 为发展廉价 H₂O₂ 光电制备工艺提供了新思路 (图 1.c)。

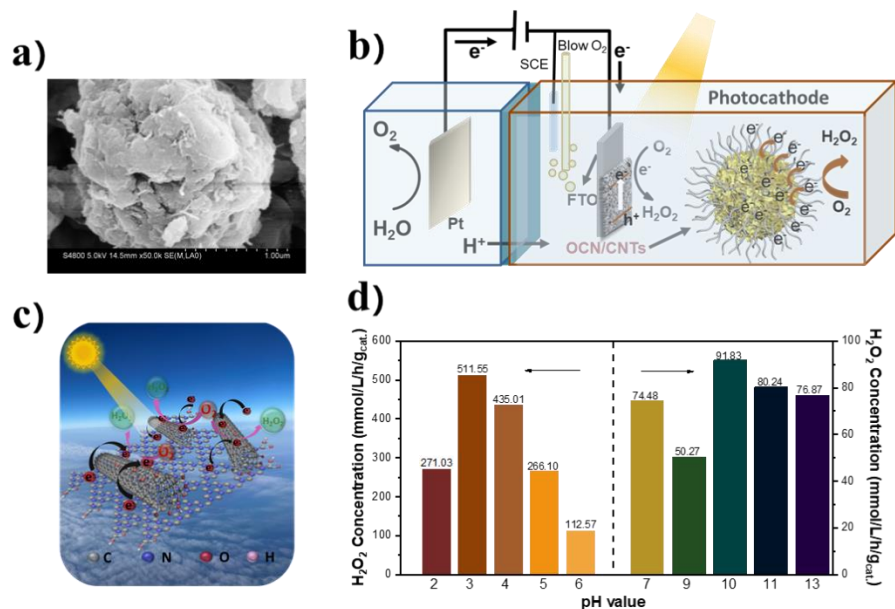


图 1. (a) OCN/CNTs 扫描电镜图, (b) 光电催化反应装置以催化剂样品 3D 示意图, (c) 催化剂表面电子转移及氧还原过程示意图, (d) 在不同 pH 值 (酸性, 中性和碱性) 条件下 H₂O₂ 的产量测试。

参考文献

- [1] G. Li, Z. Lian, W. Wang, D. Zhang, H. L et al., Nano Energy, 2016, **19**, 446–454.
- [2] G. Li, W. Wang, Y. Tao, L. Du, Z. Wei et al., Appl. Catal. B: Environ., 2021, **282**, 119568.
- [3] H. Hou, X. Zeng, X. Zhang et al., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2020, **59**, 17356–17376.

ZIFs 材料在光催燃油脱氮的研究

卢沂¹, 黄仁昆², 梁若雯^{2,*}

1 福州大学, 福州, 350116

2 宁德师范学院, 宁德, 352106

*Email: T1629@ndnu.edu.cn, 0593-2965018

随着全球经济日益增长, 人类对石油化工产品的需求量日益增加。但是燃油中的含氮化合物通过燃烧的方式将释放出大气的主要污染物, 氮氧化物 (NO_x)。光催化作为一种无二次污染的新技术成为了治理环境的热点技术。通过以 ZIFs 作为前驱体所合成的半导体材料 (Co₃O₄, CoP@NC) 具有高比表面, 丰富的活性位点, 容易进行后修饰等优点^[1]。在燃油脱氮方面的应用, 丰富的孔洞可以提高对含氮化合物的吸附能力, 与降解活性。通过复合(TiO₂@ZIF-67)或者负载等后修饰的方法, 可以改善材料的禁带宽度, 抑制载流子的复合, 提高太阳光的利用率, 有效的提高材料对燃油脱氮的能力, 并且不破坏燃油的有效成分。一些含有磁性的 ZIFs 材料, 利用其易回收的特点, 便于工业化推广^[2]。

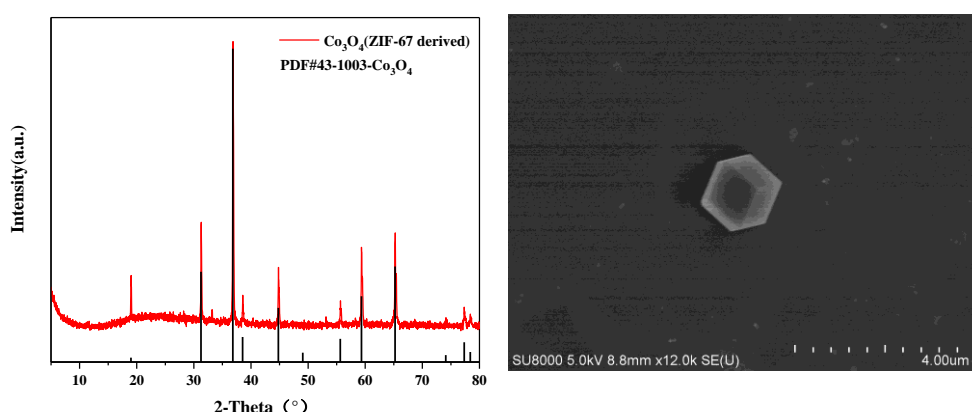


图 1 以 ZIF-67 为前驱体合成的 Co₃O₄与标准卡片的 XRD 对比图; 图 2 ZIF-67 的 SEM 图像

参考文献

- [1] Huang, R., et al. Scientific Reports 7.1(2017):7858.
- [2] Liang, R., et al. Chinese Journal of Catalysis, 2020. 41(1): p. 188-199.

NH₂-UIO-66/Ni foam 充当光电阳极用于可见光催化

去除气相污染物 NO_x

李双军, 李倩, 陈玲珑, 张少, 曹海燕, 杨清羽, 贾俊粉, 张蝶青*, 李和兴

上海师范大学化学与材料科学学院, 上海, 中国, 200234

*Email: dqzhang@shnu.edu.cn; Phone: 021-64322272

大部分的光电催化(PEC)反应在液相中进行, 可以有效地提高光催化性能。近年来, PEC 反应已被应用于气固相去除 NO_x, 并取得了良好的进展。目前, 光电催化去除 NO_x 的研究主要集中在紫外光, 而在可见光下降解 NO_x 的研究尚未见报道, 这限制了 PEC 的应用。为了拓展 PEC 在可见光范围去除 NO_x 的性能, 本工作采用微波快速加热技术在镍泡沫表面生长 Zr 基金属有机骨架 NH₂-UIO-66 来制备光电阳极。NH₂-UiO-66 是一种大比面积的可见光催化剂, 镍泡沫是一种多孔、导电性优异的电极材料。以镍泡沫和 NH₂-UiO-66 制备的光电阳极具有较大的电化学活性面积、反应活性位点以及极强的 NO_x 吸附能力。而且, 镍泡沫在酸性溶液中通过微波加热可以解离出镍离子(Ni²⁺), 镍泡沫表面解离的镍离子掺杂在 NH₂-UIO-66 中, 可以增强 NH₂-UIO-66 和镍泡沫之间的化学作用, 提高光生电子从 NH₂-UIO-66 到镍泡沫的传导, 在外加偏压的帮助下可以更有效地实现电子与空穴的解耦。实验结果表明, 在可见光($\lambda \geq 420\text{nm}$) 和外加偏压(0.3V)下, NO_x 的去除率可达 80%, 比光催化去除 NO_x 的活性提高了 25%。通过自由基捕获实验证实, 氧化 NO_x 的主要活性物种为空穴, 这与传统光催化氧化 NO_x 中的主要活性物种为 $\cdot\text{O}_2^-$ 不一致。同时, 对 NO₃ 的生成具有优异的选择性, 且没有毒副产物 NO₂ 的积累。本研究为气固相可见光电催化去除氮氧化物提供了新思路。

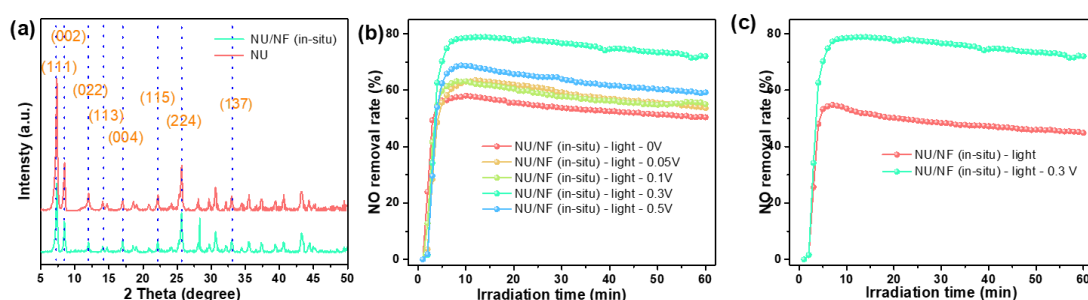


图 a. NH₂-UIO-66 和 NH₂-UIO-66/Ni foam 的 XRD 图谱; 图 b. NH₂-UIO-66/Ni foam 分别在外加偏压为 0、0.05、0.1、0.3 和 0.5 V 下对 NO_x 的去除效率 ($\lambda \geq 420\text{nm}$); 图 c. NH₂-UIO-66/Ni foam 在光催化和光电催化下对 NO_x 的去除效率 ($\lambda \geq 420\text{nm}$)。

参考文献

- [1] S. Xiao, Z. Wan, J. Zhou, H. Li, H. Zhang, C. Su, W. Chen, G. Li, D. Zhang, H. Li, Environ. Sci. Technol. 2019, 53, 7145–7154.
- [2] X. Chen, Y. Cai, R. Liang, Y. Tao, W. Wang, J. Zhao, X. Chen, H. Li, D. Zhang, Appl. Catal. B, 267 (2020) 118687.
- [3] W. Dai, Y. Tao, H. Zou, S. Xiao, G. Li, D. Zhang, H. Li, Environ. Sci. Technol. 2020, 54, 5902.

基于 ZIF-67/ZnO 的锚定-光电催化协同抗菌性能研究

石奉艳, 丁梦娜, 霍宇凝*, 李和兴

上海师范大学, 上海, 200234

*Email: huoyuning@shnu.edu.cn

由细菌引起的一系列传染病一直是人类健康的巨大挑战。细胞内 K^+ 的稳态受到细胞质和细胞膜上特定的 K^+ 通道蛋白(hERG)调节, hERG 的破坏会诱导生物功能障碍而导致细菌死亡。PEC 抗菌催化剂中的 ZnO 半导体由于其多样性的形貌, 突出的光学和电学特性而具有广阔的应用前景, 这些特定的形态对锚定和捕获细菌是有益的。金属有机骨架(MOF)中的 ZIF-67 因为其大的孔容和高的比表面积被认为是光催化抗菌应用中有前途的材料。因此, 为了同时破坏细胞膜的完整性和 K^+ 的泄漏, 在 Co 电极表面构建了 ZIF-67/ZnO 复合体系并应用于抗菌。结果表明, 大肠杆菌可被 ZnO 的尖端刺穿并锚定, ZIF-67 可从细菌中吸附 K^+ 离子并进一步提高锚定, 有效提高了光电催化抗菌性能, 导致细菌的完全破坏。

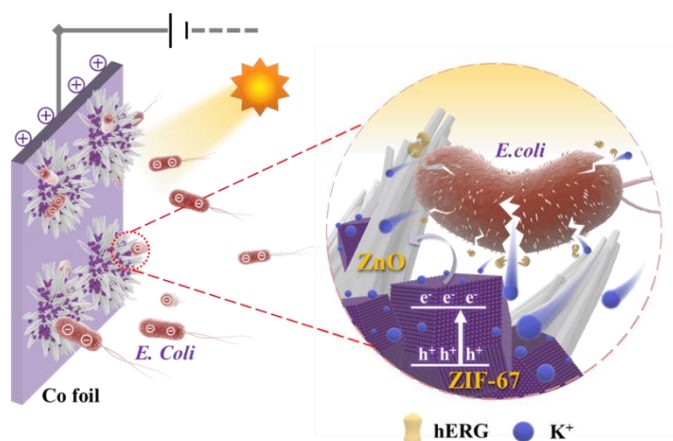


图 1 ZnO/ZIF-67@Co foil 的光电抗菌机制示意图

参考文献

- [1] Alp E, İmamoğlu R, Savacı U, Turan S, Kazmanlı M K, Genç A. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 852: 157021. F. Cabana, G. Cenci, P. Marion, Photocatalysis, Wiley-VCH, Weinham, 2012
- [2] Fathalipour S, Pourbeyram S, Sharafian A, Tanomand A, Azam P. Materials Science and Engineering: C, 2017, 75: 742-751.

* 科技部国家重点研发项目(2020YFA0211004), 上海市自然科学基金项目(20ZR1440700)。

基于非晶态 NiFeMo 氧化物表面重构的 BiVO₄ 复合光电极设计

高昶*, 田志杰, 祝红缨, 戈磊

中国石油大学(北京)新能源与材料学院, 北京市昌平区府学路 18 号, 北京, 102249

* Email: easeheart@126.com; Phone: 010-89733200

BiVO₄ 因其适宜的能带结构 (2.4 eV), 稳定的光电性能及低廉的制备成本而被认为是一种具有大规模应用潜力的光电极材料。然而受到水氧化反应动力学过程缓慢的限制, 未经修饰的 BiVO₄ 光电极往往表现出极低的界面电荷注入效率, 严重限制了其光电催化产氢性能。负载高性能的助催化剂有助于加速 BiVO₄ 光电极的水氧化动力学过程, 从而为构建高效的 BiVO₄ 复合光电极提供了一种有效策略。相较于晶态助催化剂, 非晶态助催化剂具有丰富的表面缺陷、大量的不饱和键以及原子尺度的组分调控能力, 这些内在优势给予了非晶态助催化剂优异的催化活性, 同时也有利于表面重构的发生和活性物质的转化生成, 而且非晶态在结构上的无序性也避免了在合成过程中应用严苛的晶化条件和耗时的晶化过程, 使得超快速、大批量、高活性非晶态助催化剂的制备成为可能, 可为推动 BiVO₄ 的大规模应用形成助力。

本文利用滴涂法将合成的非晶态 NiFeMo 氧化物负载于 BiVO₄ 光电极表面, 制备出 BiVO₄/NiFeMo 复合光电极。相较于纯 BiVO₄ 光电极, BiVO₄/NiFeMo 复合光电极在 1.23 V (vs. RHE) 外加偏压下的光电流提升了 2.4 倍, 达到了 3.9 mA/cm²。光电化学表征结果表明在负载非晶态 NiFeMo 氧化物后, BiVO₄ 光电极在 1.23 V (vs. RHE) 外加偏压下的界面电荷注入效率由原来的~23.9% 提高到了~64.3%。此外, 我们还发现在经历一次循环伏安扫描处理后, BiVO₄/NiFeMo 复合光电极的光电催化性能可获得进一步提升, 在 1.23 V (vs. RHE) 外加偏压下的光电流达到 5 mA/cm², 界面电荷注入效率提升到~82.3%。通过结合 CV 处理前后 BiVO₄/NiFeMo 复合光电极的 XPS、ESR、ECSA、EIS 表征结果, 我们发现 CV 处理后样品表面的 Mo 元素大量流失, 同时伴随着氧空位浓度和电化学活性表面积的增加, 表明 BiVO₄ 表面负载的非晶态 NiFeMo 氧化物在 CV 处理过程中经历了快速的表面重构并被原位激活, 使得界面转移电阻大幅减小, 最终获得 BiVO₄/NiFeMo 复合光电极光电催化性能的进一步提升。

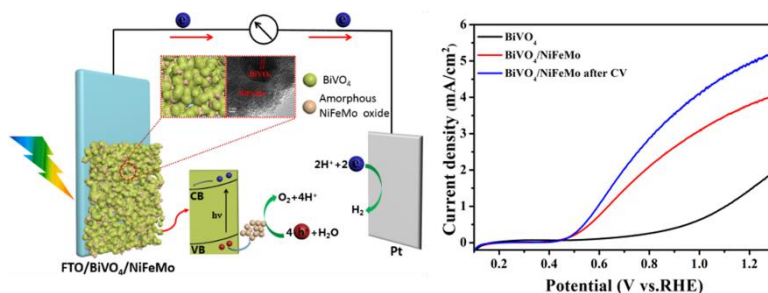


图 1. BiVO₄/NiFeMo 复合光电极示意图及 LSV 曲线。

构筑 g-C₃N₄/ZnTe 异质结模拟光合作用光电催化还原二氧化碳合成

乙醇

王擎龙^{1,2}, 王鸣魁^{1,*}, 申燕¹

¹华中科技大学武汉光电国家研究中心, 武汉, 430074

²河南大学纳米材料工程研究中心, 开封, 475004

*Email: mingkui.wang@mail.hust.edu.cn

构建异质结用于模拟自然光合作用是将二氧化碳转化成高附加值燃料的有效途径。与单组分催化剂相比, 具有不同功能的两组分复合物可以通过组分间的协同作用选择性地合成 C₂ 化合物。以催化二氧化碳合成乙醇为例, 其限制因素在于碳-碳耦合作用和加氢过程。受自然光合作用机理的启发, 我们选择两种催化剂单体, 通过二者的相互合作分步组装成乙醇。在已有报道中, 碲化锌具有诸多优点, 比如带隙较窄, 光吸收能力强, 是目前为止发现的导带位置最负的半导体之一, 因此, 碲化锌是一种很好的光阴极材料用于还原二氧化碳[1, 2]。针对其光生电荷复合严重、还原 CO₂ 产物选择性差、产物多为 C₁ 化合物等问题, 我们拟选择另外一种半导体与碲化锌复合, 以改善上述问题。DFT 计算表明吡啶 N 可作为 CO 吸附位点, 较大的吸附能有利于碳碳耦合 (CO=CO), 进而有利于 C₂ 化合物的生成[3, 4]。所以我们选择石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 为 CO 吸附位点, 以期对乙醇的选择性合成。

因此, 我们利用水热法首次在 g-C₃N₄ 片层上原位生长 ZnTe 颗粒, 设计合成了一种 II 型 g-C₃N₄/ZnTe 异质结复合物用于光电催化还原 CO₂。实验结果表明, g-C₃N₄/ZnTe 中的异质结促进了光生电子-空穴的分离, 加速了催化剂/电解质的界面电荷转移动力学过程。其结果是, 该 g-C₃N₄/ZnTe 光阴极有利于乙醇的产生, 过电位为 170 mV, 乙醇的生成速率为 17.1 μmol·cm⁻²·h⁻¹, 而在纯 g-C₃N₄ 和纯 ZnTe 电极上未检测到乙醇的产生。通过 DFT 计算证明了乙醇的生成途径为: ZnTe 为 CO 产生位点, g-C₃N₄ 中的吡啶 N 吸附 CO 并完成 C-C 耦合过程, 最终组装得到乙醇。这种各组分分步催化、合作完成 C₂ 产物的合成方法为人工光合作用还原 CO₂ 提供新思路。

参考文献

- [1] Y.J. Jang, M.D. Bhatt, J. Lee et al. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8: 1702636
- [2] P. Wang, S. Wang, H. Wang et al. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2018, 35: 1700371
- [3] Y. Song, W. Chen, C. Zhao et al. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2017, 56: 10840-10844
- [4] K. Lv, Y. Fan, Y. Zhu et al. *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6: 5025-5031

Se/SnS 共硒化制备高性能铜锌锡硫硒太阳能电池

王金琳, 李冬梅*, 孟庆波*

中国科学院物理研究所清洁能源实验室, 北京, 100190

*Email: qbmeng@iphy.ac.cn; Email: dmli@iphy.ac.cn

高温硒化过程中, 铜锌锡硫硒 (CZTSSe) 吸收层易出现相分解, 造成严重的 Sn 组分偏移。而 Sn 相关深能级缺陷是造成 CZTSSe 电池较大开压损耗的主因, 所以合理调控 Sn 组分十分必要。本研究通过在前驱膜的高温硒化过程中引入适量 SnS, 在一定程度上抑制了 Sn 的流失, 实现了对 Sn 组分的调控; 同时, 我们发现 SnS/Se 共硒化能够实现 CZTSSe 吸收层硫硒比的调节, 从而调节带隙。此外, 硫的引入能有效抑制 MoSe₂ 的生成。最终我们获得了全面积效率为 13.9% 的 CZTSSe 太阳能电池, 开路电压得到显著提升。

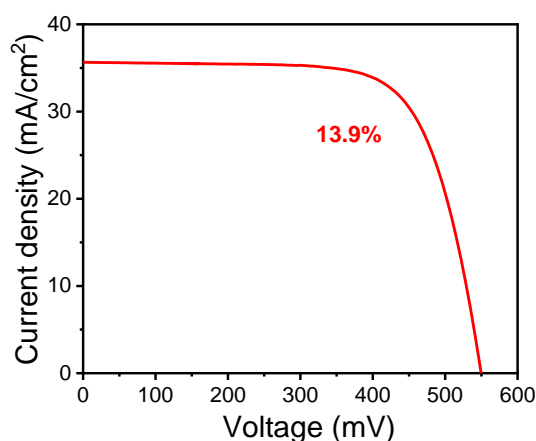


图 1. SnS/Se 共硒化最高效率器件的 J-V 曲线图

参考文献

- [1] F. Y. Liu, Y. Chan, *Adv. Energy Mater.*, 2016, 6, 1600706.
- [2] B. Xu, C. Ma, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2020, 210, 110522.

前驱液组分优化实现高性能铜锌锡硫硒太阳能电池

张博闻, 尹康, 楼立诚, 王金琳, 焦梦翰, 石将建*, 吴会觉, 李冬梅,

罗艳红*, 孟庆波*

中国科学院物理研究所清洁能源实验室, 北京, 100190

*Emails: qbmeng@iphy.ac.cn, yhluo@iphy.ac.cn

铜锌锡硫硒 (CZTSSe) 薄膜太阳能电池因其较高的理论转换效率、良好的光电性能, 以及原料储量丰富和环境友好等优点, 具有广泛的应用前景。然而, 目前 CZTSSe 电池的光电转换效率相比 CIGS 电池及理论转换效率极限仍然有较大差距, 关键的问题在于如何获得高质量 CZTSSe 晶体, 改善结晶质量, 减少或消除深能级缺陷、二次相等一系列问题。溶液法制备铜锌锡硫硒 (CZTSSe) 薄膜是目前高效 CZTSSe 太阳电池的主要技术路线之一。本研究通过调控前驱液中不同金属盐的组分, 实现对于 CZTSSe 吸收层的调控。结果表明, 经过优化的 CZTSSe 吸收层孔洞减少, 晶粒尺寸增大, 结晶质量提高。所制备 CZTSSe 太阳电池器件实现了 13.5% 的光电转换效率。

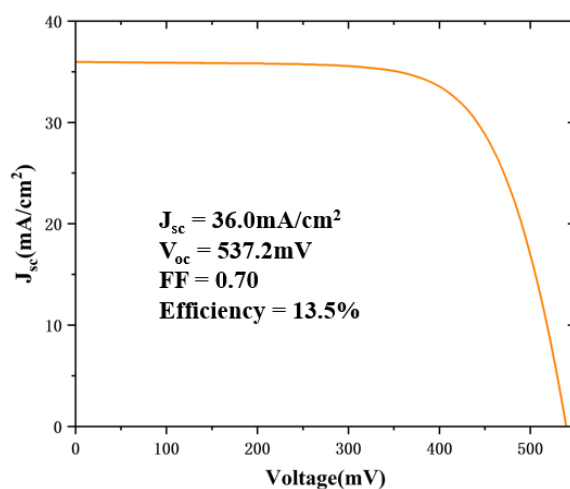


图 1. CZTSSe 太阳能电池的 I-V 曲线

参考文献

- [1] Stefan G. Haass, Diethelm Matthias. Chemistry of Materials, 2016. 28(21): p. 7703-7714.

镧掺杂实现高效铜锌锡硫硒太阳能电池

尹康, 楼立诚, 王金琳, 徐啸, 石将建, 李冬梅, 吴会觉, 罗艳红*, 孟庆波*

中国科学院物理研究所清洁能源实验室, 北京市海淀区中关村南三街 8 号, 100190

*Email: yhluo@iphy.ac.cn, qbmeng@iphy.ac.cn

新型薄膜太阳能电池铜锌锡硫硒 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe) 的光电转换效率已经达到 13.0%。限制 CZTSSe 电池性能提升的主要原因是开路电压损失过大, 除了深缺陷引起的非辐射电荷损失外, CZTSSe 吸收层空穴浓度过低以及 CdS/CZTSSe 异质结内建电场不足也是造成开压损失的重要原因。在本工作中, 我们通过在 CdS 表面沉积一层超薄的 $\text{La}(\text{OH})_3$ 层以及后退火处理, 实现了 La^{3+} 对异质结 CdS/CZTSSe 的协同载流子掺杂。 La^{3+} 扩散进入异质结区形成浅的 La_{Cd} 和 La_{Sn} 替位缺陷, 明显提高了 CdS 和 CZTSSe 的电子和空穴浓度, 有效提升了异质结的内建电场, 增强了界面电荷转移, 减少了少数载流子的损失, 所制备 CZTSSe 器件的开路电压提升了 $>50\text{mV}$, 最终实现了 13.9% 的光电转换效率。此外, La^{3+} 掺杂的器件在更宽的温度范围内展现出优异的光电性能, 在 130K 时光电转化效率可达 22%。

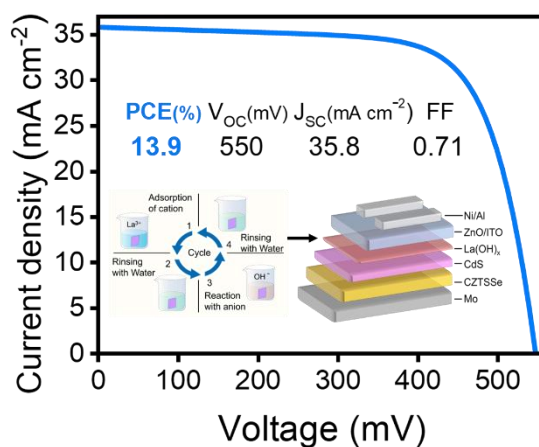


图 1. CZTSSe 太阳能电池的 I-V 曲线

参考文献

- [1] Kang Yin, QingBo Meng. *Journal of Materials Chemistry A*. 2023,11, 9646-9653.

低温氧化镍纳米晶制备倒置有机无机杂化钙钛矿太阳能电池

秦歆如, 谭承宇, 石将建, 吴会觉, 罗艳红, 李冬梅*, 孟庆波*

中国科学院物理研究所清洁能源实验室, 北京市海淀区, 100190

*Email: dmli@iphy.ac.cn, qbmeng@iphy.ac.cn

有机无机杂化钙钛矿由于其优异的光电性能和可调节的光学带隙而显示出巨大的光伏应用潜力, 而通过调节合适带隙可实现高效率的叠层电池 (如全钙钛矿叠层或钙钛矿/Si 叠层电池), 目前钙钛矿-硅叠层电池的最高效率已超过 33%。因此, 实现适合于顶电池的高效率、高稳定性的倒置钙钛矿太阳能电池, 也是提升叠层电池的关键。为此, 研究人员尝试了多种方法提高薄膜的结晶质量、优化钙钛矿/电荷传输界面的接触。对平面倒置结构钙钛矿太阳能电池器件而言, 空穴传输层及其与钙钛矿之间界面对于器件性能和长期稳定性都有显著的影响。针对以上考虑, 我们开展了有机无机杂化倒置器件的研究, 利用实验室合成优化的低温 NiO_x 纳米晶体为空穴传输层, 并对 NiO_x 纳米晶体表面修饰, 获得了 23% 的光电转化效率以及优异的放置稳定性。

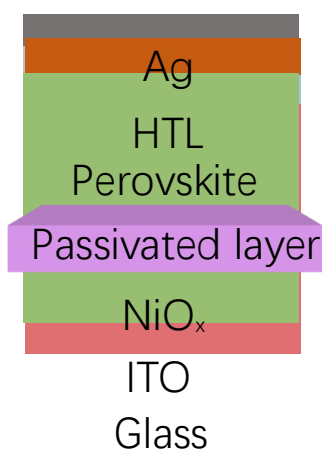


图 1. 反结器件结构

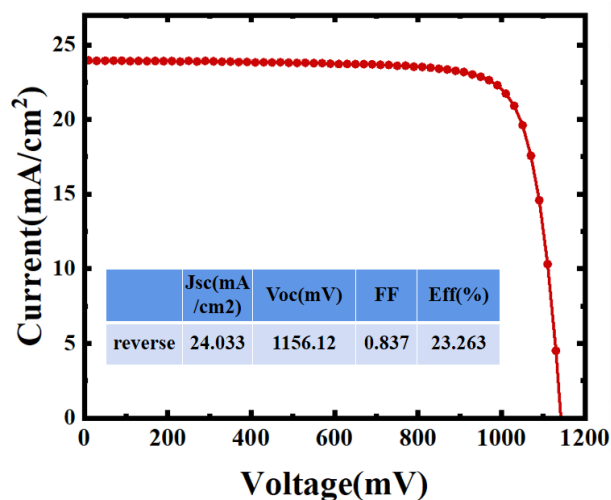


图 2. J-V 曲线

参考文献

- [1] S. Fu, J. Le, X. Guo, N. Sun, W. Zhang, W. Song, J. Fang, Adv. Mater. 2022, 34, 2205066.

配位调控促进薄膜结晶实现高效稳定两步法钙钛矿太阳能电池

杜香瑾, 刘政昊, 李一明, 石将建, 吴会觉, 罗艳红, 李冬梅*, 孟庆波*

中国科学院物理研究所清洁能源实验室, 北京市海淀区, 100190

*Email: dml@iphy.ac.cn, qbmeng@iphy.ac.cn

近年来, 钙钛矿太阳能电池取得了稳定的研究进展, 光电转换效率达到 26%, 具有广阔的发展前景。钙钛矿材料具有带隙合适、高吸收系数、低激子结合能等优异的光电性能, 其中钙钛矿薄膜的质量是影响器件效率的关键因素。而基于两步法实现高质量钙钛矿薄膜在一定程度上取决于 PbI₂ 薄膜的性质。本研究中, 我们在 PbI₂ 前驱膜中引入了一种含羰基的添加剂, 该添加剂可以与 Pb(II) 相互作用, 进而影响 PbI₂ 向钙钛矿的转化, 提高钙钛矿薄膜结晶质量, 形成晶粒尺寸较大的钙钛矿薄膜, 同时有钝化晶界的作用。通过这种添加剂策略, 我们获得了 24.8% 的光电转换效率。

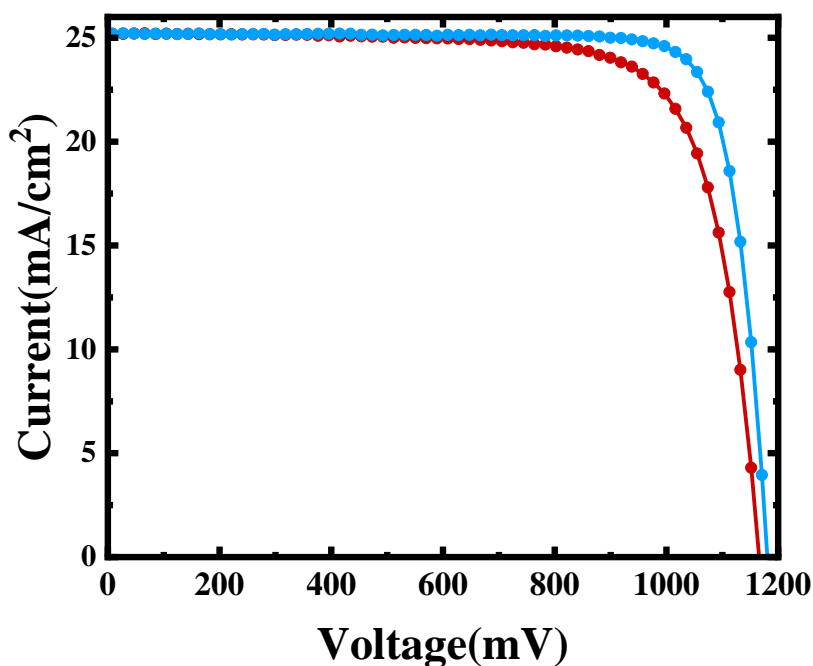


图 1. 添加剂优化的器件 J-V 曲线

参考文献

- [1] Best Research-Cell Efficiency Chart; <https://www.nrel.gov/pv/cellefficiency.html> (accessed: April 2023).

CoO_x/BiVO₄ p-n 异质结阳极用于光电催化水氧化的研究

黄静伟*, 李凯

西北师范大学化学化工学院, 兰州, 730070

*Email: huangjingwei2009@163.com; Phone: 15002556612

水氧化催化剂通常被用来提高 BiVO₄ 光阳极的光电催化水氧化性能^{1,2}。这里我们采用不同方式将具有优异水氧化性能的 p 型半导体 CoO_x 纳米颗粒负载到 BiVO₄ 光阳极的表面来构建 CoO_x/BiVO₄ p-n 异质结阳极。如图 1 所示, 负载了 CoO_x 纳米颗粒后的 CoO_x/BiVO₄ 电极在整个测试的电压范围内的电流都大于 BiVO₄ 电极的电流。在水氧化的标准电位 1.23 V vs RHE 处, CoO_x/BiVO₄ 电极的光电流达到了 3 mA/cm² 以上, 这个值是 BiVO₄ 半导体作为阳极材料在 100 mW/cm² 的 AM 1.5G 光照下能产生的理论光电流值的 40%³, 几乎是原始 BiVO₄ 电极光电流 (1 mA/cm²) 的三倍。同时, 与 BiVO₄ 电极相比, CoO_x/BiVO₄ 电极的水氧化起始电位由 0.8 V 负移到了 0.5 V, 这表明 CoO_x 是很好的水氧化助催化剂。通过输入电压-输出电流测试 (图 2) 发现在 BiVO₄ 电极上的电压与电流呈线性关系, 符合欧姆定律。而 CoO_x/BiVO₄ 电极上的电压与电流呈非线性关系, 说明 CoO_x 与 BiVO₄ 之间形成 p-n 异质结, 这有助于复合电极光电催化水氧化性能的提高。

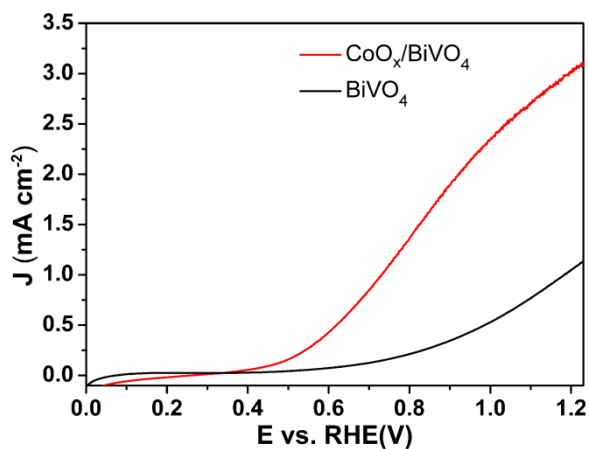


图 1 BiVO₄ 和 CoO_x/BiVO₄ 电极的 LSV 曲线

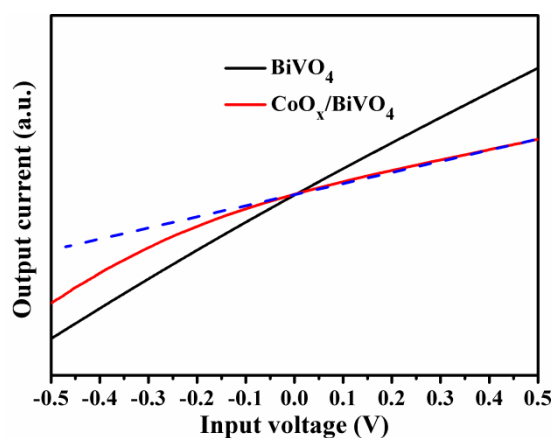


图 2 BiVO₄ 和 CoO_x/BiVO₄ 电极的输入电压-输出电流曲线

参考文献

- [1] J. Huang, Y. Zhang, Y. Ding, ACS Catal., 2017, 7: 1841-1845.
- [2] J. Huang, Tingting Liu, Qizhao Wang, J. Colloid Interf. Sci., 570 (2020) 89-98
- [3] J. Li, N. Wu, Catal. Sci. Technol., 2015, 5, 1360-1384.

光电催化水氧化过程中的电荷反应动力学机制

杨晓刚

苏州科技大学，材料科学与工程学院，苏州，邮编：215011

半导体光电催化反应是模仿自然光合作用过程的重要尝试，对于能源转换和高值化学品的制备具有重要的研究价值。这一过程包括半导体受光激发产生光生电荷和表面氧化还原反应这两个重要步骤，而表面反应往往是速度受限因素。因此，了解电荷如何在半导体中产生、分离以及参与复合和表面反应的规律，对于提升光电催化效率非常必要。通过对氧化铁、钒酸铋等材料的表面修饰、掺杂等调控半导体的能带结构，利用瞬态表面光电压、扫描探针技术结合光电化学表征方法，我们初步探索了光生载流子的动力学反应过程。通过建立表面反应的竞争模型，揭示表面电荷参与反应的速率受限步骤对光电催化动力学的机制。

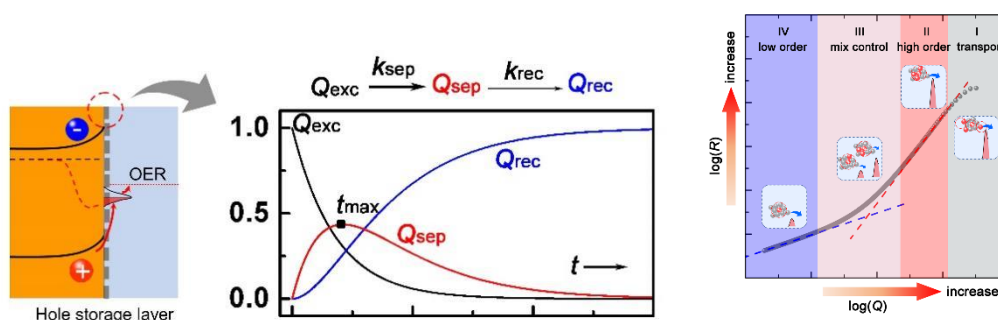


图 1. 钒酸铋表面光电压衰减曲线

图 2. 表面竞争反应动力学曲线

关键词：光电化学，电荷反应动力学，能带结构，反应级数

参考文献

1. W. Mei, X. Yang, L. Li, Y. Tong, Y. Lei, P. Li, Z. Zheng, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, 8 3606-3616.
2. L. Li, X. G. Yang, Y. Lei, H. L. Yu, Z. Z. Yang, Z. Zheng, D. W. Wang, *Chem. Sci.*, 2018, 9, 8860-8870
3. X. G. Yang, Z. Zheng, J. S. Li, J. D. Hu, D. K. Ma, C. X. Guo, C. M. Li, unpublished result.

硼酸盐和羟基氧化铁共修饰 BiVO₄ 光阳极用于高效光电化学水氧化

臧永路, 孙峥, 陶霞*

北京化工大学, 北京, 100029

*Email: taoxia@mail.buct.edu.cn; Phone: 17865560770

光电化学 (PEC) 分解水制氢由于清洁、环保、可持续的特点在科学领域受到广泛关注, BiVO₄ 作为一种有前途的 PEC 分解水光阳极材料引起了极大的关注, 但严重的表面电荷复合和缓慢的水氧化动力学限制了其发展。为了解决这个问题, 我们通过一种简单的两步溶液浸渍方法, 将具有丰富活性位点的超薄 β -FeOOH 纳米层锚定在硼酸盐后处理的纳米多孔 BiVO₄ 上来制造高性能光阳极, 并通过调整电解液组成来抑制 BiVO₄ 的光腐蚀, 增强 BiVO₄ 的稳定性。其中, 自锚定的 [B(OH)₄]⁻ 配体作为钝化剂抑制电子-空穴复合, 并加速空穴到达 β -FeOOH 纳米层界面, 以促进水氧化反应; 超薄 β -FeOOH 纳米层中大量氧空位作为催化活性位点以提高 PEC 性能; 在电解液中加入 VO₃⁻ 离子, 可以抑制 BiVO₄ 光阳极中 VO₄³⁻ 离子的溶解, 提高光稳定性。最终, β -FeOOH-B-BiVO₄ 光阳极在 1.23 V vs. RHE 时电流密度达到 4.96 mA cm⁻², 反应 180 min 后, H₂ 和 O₂ 的产生量分别为 298 μ mol cm⁻² 和 147 μ mol cm⁻², 法拉第效率约为 95%, 光稳定性可达 20 h。

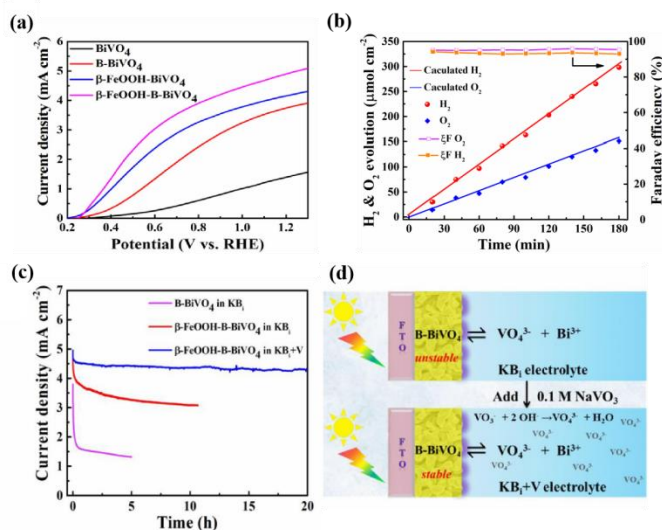


图 1. (a) BiVO₄, B-BiVO₄, β -FeOOH-BiVO₄, β -FeOOH-B-BiVO₄ 光阳极的 LSV 曲线, (b) β -FeOOH-B-BiVO₄ 光阳极在 1.23 V vs. RHE 下分解水产氢产氧量及法拉第效率, (c) B-BiVO₄ 和 β -FeOOH-B-BiVO₄ 光阳极在 1.23 V vs. RHE 下、KBi (硼酸盐缓冲液) 和 KBi-V (硼酸盐缓冲液+NaVO₃) 溶液中测量的光稳定性, (d) KBi-V 溶液中抑制光腐蚀的示意图。

参考文献

- [1] Z. Kang, X. Lv, Z. Sun et al., Chem. Eng. J., 2021, 421, 129819

银单原子修饰的 g-C₃N₄ 复合材料电催化还原 CO₂

赵梓博, 魏亚娟, 张敬波*

天津师范大学化学学院天津市功能分子结构与性能重点实验室, 天津 300387

*Email: hxxyzjb@tjnu.edu.cn; Phone: 13920784599

随着科技的进步, 通过人类活动产生的 CO₂ 与日俱增, 进而引起了一系列影响生态环境的问题。2021 年两会政府工作报告提出了碳中和、碳达峰的要求, 鼓励开发新型高效碳中和技术, 从而解决 CO₂ 含量过高对全球气候变化的负面影响。目前以电化学方式将 CO₂ 还原为各种含碳赋能产物 (CO₂RR) 为代表的一类技术具有反应条件温和以及较高的能源转换效率等优点^[1]。但是较低的产物选择性、电流密度以及法拉第效率一直以来都是 CO₂RR 面临的主要挑战, 因此制备一种高选择性、高活性、低成本的电催化剂至关重要。单原子催化剂能够使金属原子的利用率达到最大, 同时单原子催化剂中单一的催化活性中心对于明确微观动态反应机制来说是一种良好的模型, 可以准确地反应材料构效关系^[2]。基于此本文拟研究了一种低成本的稳定单原子银基催化剂, 旨在提升 CO₂RR 转化性能, 探究微观尺度下的小分子依托单原子活性中心转化的物理化学过程, 深入揭示反应机理, 为开发更为高效的 CO₂RR 催化剂提供理论基础和策略方向。

1. Ag SACs/g-C₃N₄ 复合材料的制备

将 AgNO₃ 溶液和 g-C₃N₄ 溶液混合搅拌离心后放管式炉中煅烧制备 Ag SACs/g-C₃N₄ 复合材料。

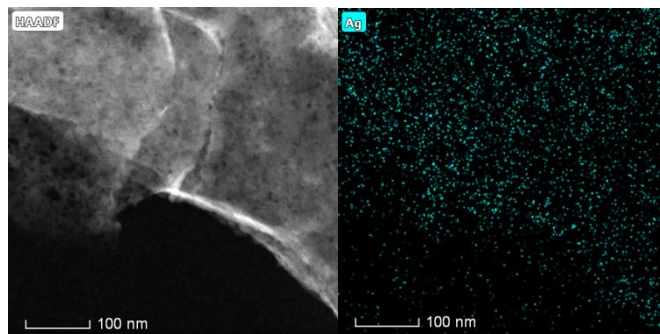


图 1 Ag SACs/g-C₃N₄ 的 HAADF-STEM 以及 EDS

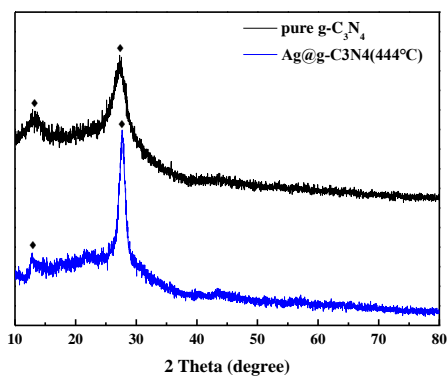


图 2 Ag SACs/g-C₃N₄ 的 XRD

由图 1 可以看出 Ag 元素在 g-C₃N₄ 基底上面是均匀分布的, 然后根据 Ag SACs/g-C₃N₄ 的 XRD 图可知所合成出来材料的峰形与纯净 g-C₃N₄ 的峰形能够很好地吻合, 并没有出现 Ag 纳米颗粒的特征峰, 可以初步判断出基底上面 Ag 单原子的形成。之后将继续对该材料进行表征以及性能测试。

参考文献

- [1] S. Zhang, Q. Fan, R. Xia, T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* 2020, **53**, 255-264.
- [2] B. Qiao, A. Wang, X. Yang, L. F. Allard, Z. Jiang, Y. Cui, J. Liu, J. Li, T. Zhang, *Nat. Chem.* 2011, **3**, 634-641.

一维 BiVO₄ 光阳极光电分解水研究

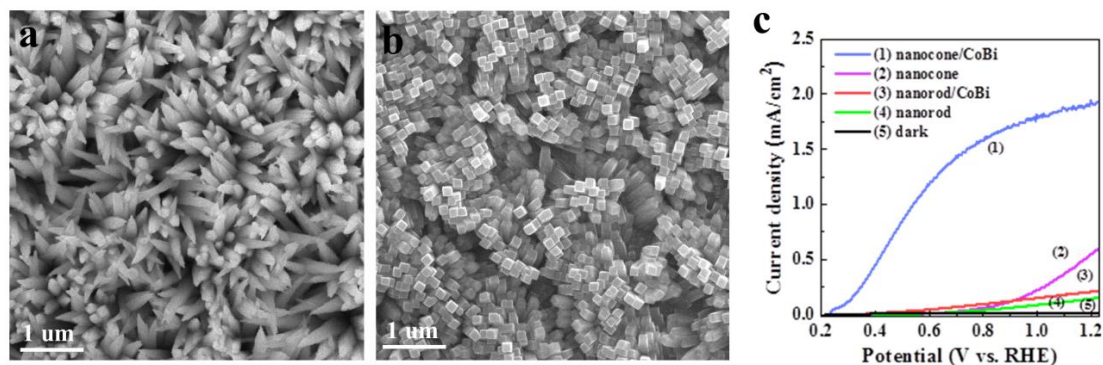
杨能聪, 章福祥*

中国科学院大连化学物理研究所, 大连, 116023

Email: fxzhang@dicp.ac.cn; Phone: 0411-82463370

光电催化(PEC)分解水是当前富有前景的太阳能转化策略之一, 其原理为光电极在光的激发下产生的光生空穴和电子, 在内建电场或外加偏压的辅助下分别迁移到电极表面, 参与水的氧化和还原反应。这一反应包含以下过程: 1、光吸收, 2、光生电荷的分离和传输, 3、表面催化。其中载流子的分离和传输是制约当前光电催化分解水效率低的核心因素。作为光电催化明星材料的钒酸铋, 当前已经对其开展了大量的研究工作^{[2][3][4]}。

众所周知, 形貌对其性能有显著的影响, 一维纳米阵列由于其较大的比表面, 高度一致的生长取向等特性, 具有增加吸光, 减小载流子的迁移长度的优势。而当前针对钒酸铋电极的工作主要集中于三维形貌结构的控制以及助催化剂和界面的优化上, 对一维纳米结构 BiVO₄ 电极的研究相当有限。苏等人通过溶液化学法在 FTO 上合成了 BiVO₄ 纳米锥阵列, 并通过光沉积助催化剂提高了注入效率^[5]。如下图所示, 本工作在上述基础上, 通过进一步理解生长机理, 精确控制合成条件, 获得不同形貌的一维 BiVO₄ 阵列, 并深入研究了形貌与性能的构效关系。



BiVO₄ 光阳极的 SEM 图: (a) 纳米锥 (nanocone), (b) 纳米棒 (nanorod); (c) 两种 BiVO₄ 光阳极修饰助催化剂前后的光电流曲线。

参考文献

- [1] C. S. Li, W. J. Luo, et al, *Energy & Environment Science*, 2013, 6: 347-370
- [2] T. W. Kim, K.-S. Choi, *Science*, 2014, 343: 990-994
- [3] S. Ye, C. Ding, et al, *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140: 3250-3256
- [4] H. S. Han, S. Shin, et al, *Energy & Environmental Science*, 2018, 11: 1299-1306
- [5] L. Wang, J. Z. Su, et al, *Nano Research*, 2019, 12: 575-580

BiVO₄/NH₂-MIL-125 光阳极的制备及光电催化性能研究

谭盟, 傅炆杰, 李宁毅, 王齐*

浙江工商大学, 环境科学与工程学院, 杭州, 310018

*Email: wangqi8327@zjgsu.edu.cn; Phone: 13958162963

光电催化技术是一种将光催化与电催化结合起来的高级氧化技术, 被广泛用于降解污染物, 其中, 光电极的选择至关重要, BiVO₄ 光阳极由于其合适的带隙和高稳定性, 是目前公认的最有前途的候选之一^[1-3]。然而, 未改性的 BiVO₄ 光阳极的差的电荷传输能力限制了它的量子效率。为解决此问题, 本工作引入金属有机框架结构(Metal-Organic Frameworks, MOFs), 通过一步水热反应制备了负载在 BiVO₄ 上的 NH₂-MIL-125, 并研究了异质结光阳极在光电催化过程中的性能。该复合材料具有良好的光电流密度, 在可见光($\lambda \geq 420\text{nm}$)下, 以苯酚为目标污染物, 外加 2V 偏压, 电解质溶液为 pH=3 的 0.1 M Na₂SO₄ 溶液, 在 150min 内降解效率可达 96.7%, 分别是 BiVO₄ 和 NH₂-MIL-125 的 1.98 倍和 3.89 倍。经检测在降解过程中, 该光电催化体系中有 H₂O₂ 产生, 有助于苯酚的降解。最后, 通过自由基清除剂实验证明 $\cdot\text{O}_2$ 在降解过程中有重要作用。因此, 本研究报道了一种构建 BiVO₄/NH₂-MIL-125 的方法, 并为含酚废水的处理提供了一个稳定的光电催化体系。

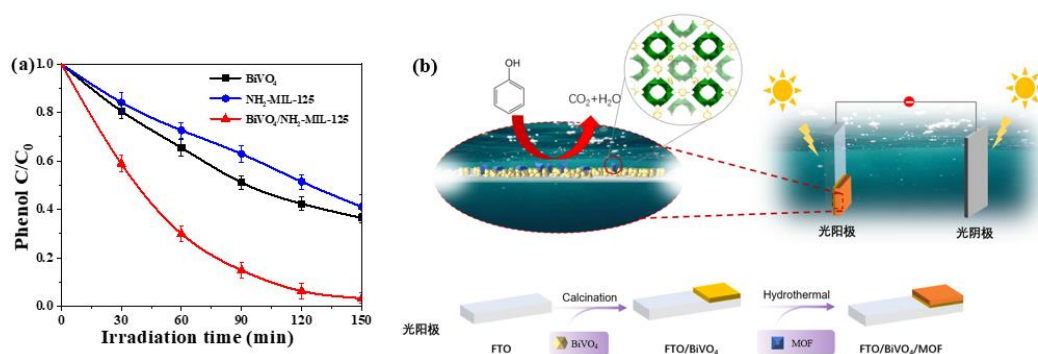


图 1: Graphical Abstract

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 21876154)、浙江省自然科学基金杰出青年项目 (LR18B070001)

参考文献

- [1] Q. Wang, N. X. Zhu, E. Q. Liu, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2017, **205**: 347-356.
- [2] Q. Wang, Q. Gao, H. Wu, et al., *Sep. Purif. Technol.*, 2019, **226**: 232-240.
- [3] Y. Fu, K. Zhang, Y. Zhang, Y. Cong, Q. Wang, *Chem. Eng. J.*, 2021, **412**: 128722.

高适配性二氧化锡电子传输层刮涂工艺用于钙钛矿光伏电池

黄纯杰, 余炳成, 谭善, 石将建, 吴会觉, 罗艳红, 李冬梅*, 孟庆波*

中国科学院物理研究所清洁能源实验室, 北京市, 100190

*Emails: dmli@iphy.ac.cn; qbmeng@iphy.ac.cn

钙钛矿因其优异的光电性能及低制备成本成为了最具应用潜力的光伏材料。目前, 有机无机杂化钙钛矿太阳能电池的小面积认证效率已经达到 26.0%^[1]。实现钙钛矿电池商业化是相关企业和广大科研人员的共同梦想, 也是现阶段急需解决的问题。实现钙钛矿光伏器件商业化的必要条件就是大面积、高通量的钙钛矿模块制备工艺。当前, 高效率的钙钛矿模块一般通过化学水浴沉积法来制备电子传输层^[2], 无法满足大规模的商业化生产。为此, 我们开发了一种基于 SnO₂-NPs 刮涂工艺, 可以快速制备大面积高质量电子传输层。进一步通过对 SnO₂/钙钛矿界面进行界面修饰, 钝化界面缺陷, 提高了器件开压。最后, 通过系统优化, 我们获得了小面积效率 23.7% 的全刮涂钙钛矿太阳能电池 (对照组效率 21.5%), 并实现了效率高于 18% 的电池模块。

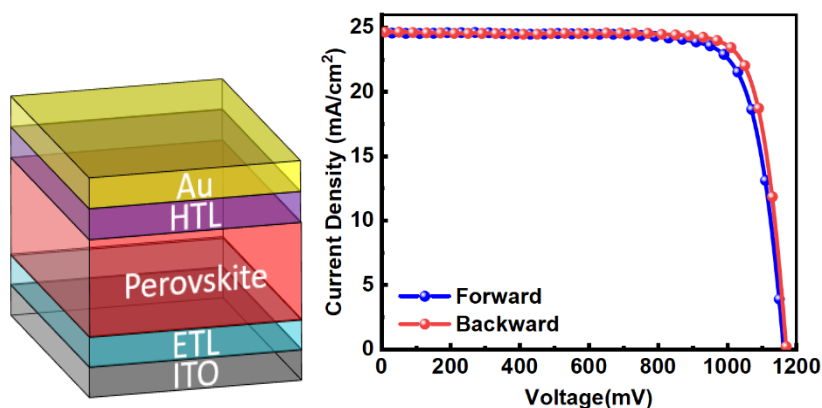


图 1. (a) 器件结构示意图; (b) 冠军器件的 J-V 曲线

致谢: 感谢基金委对本工作的支持 (52072402, 52102332)

参考文献

- [1] Best Research-Cell Efficiency Chart; <https://www.nrel.gov/pv/cellefficiency.html> (accessed: April 2023).
- [2] Tongle Bu, et al., Lead halide-templated crystallization of methylamine-free perovskite for efficient photovoltaic modules. *Science* 372, 1327-1332 (2021). DOI:10.1126/science.abh1035

硒化平衡调控实现高效率 CZTSSe 太阳能电池

徐啸, 周家正, 尹康, 王金琳, 楼立诚, 焦孟翰, 张博闻, 李冬梅, 石将建,

吴会觉, 罗艳红, 孟庆波*

中国科学院物理研究所, 北京, 100190

*Email: qbmeng@iphy.ac.cn

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe) 半导体材料具有组成元素无毒、环保、地壳储量丰富且稳定性高等优势, 是理想的光伏材料。^[1] CZTSSe 太阳能电池的转换效率 (PCE) 取决于光吸收层的质量, 而光吸收层的质量主要受到前驱体与硒单质之间高温硒化反应的影响。目前主要采用单温区硒化技术路线, 但协同调节反应温度、前驱体组成和反应气氛等硒化因素难度较大, 具有很大的挑战性。^[2, 3] 本工作提出了一种双温区硒化方案, 利用固-液/固-气 (固态前驱体和液态/气态硒单质) 的协同反应策略来精确控制硒化过程。在前驱体薄膜上预先沉积过量的液态硒, 为初期硒化反应提供超高浓度的硒分子, 这有助于直接形成锌黄锡矿相的 CZTSSe, 显著减少相演变过程中的二元和三元化合物。我们进一步优化硒的冷凝和挥发过程, 促进前驱体内有机残留的消除, 进而改善光吸收层的电荷传输性质。最终, 我们实现了高效率的 CZTSSe 太阳能电池, 其小面积 (0.26 cm^2) PCE 达到了 13.6% (经过认证为 13.44%)。相应的大面积器件 (1.09 cm^2) PCE 也达到了 12.0%。本研究提出的双温区硒化技术路线为调控 CZTSSe 相演变以及其薄膜生长提供了新思路。

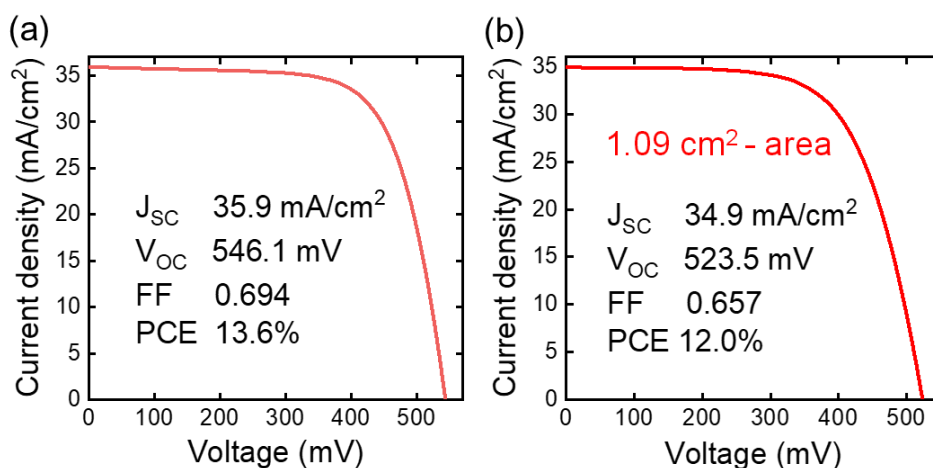


图 1 (a) 小面积 CZTSSe 太阳能电池的 J - V 曲线。(b) 其大面积器件的 J - V 曲线。

参考文献

- [1] Wang A, He M, Green M A, et al., *Advanced Energy Materials*, 2022, 13(2): 2203046.
- [2] Han J H, Rehan S, Moon D G, et al., *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(17): 6319-6331.
- [3] Yin X, Tang C, Sun L, et al., *Chemistry of Materials*, 2014, 26(6): 2005-2014.

反式钙钛矿太阳能电池产业化应用基础研究

陈炜*

华中科技大学, 武汉, 430074

Email: wnlochenwei@hust.edu.cn

随着研究的推进, 钙钛矿太阳能电池当下已经初步具备产业应用的基础, 尤其是大量产业资本已经实质性投入的情况下, 思考我们科研院所还能在本领域的哪些方面有所作为非常重要。客观来讲, 钙钛矿太阳能电池依然存在以下难题需要攻克: (1) 小面积器件和大面积器件高效率的不统一。这里面薄膜放大工艺的一致性、可重现性、经济性仍值得深入探索; (2) 高效率和高稳定性的不统一。目前最高效率的器件是正式结构基于 Spiro-OMeTAD 的器件, 这个器件的稳定性被广泛质疑; (3) 稳定性各单项指标之间的不统一。部分器件通过双 85、高低温循环测试, 但光照稳定性不佳, 有的器件室温光照稳定性很好, 但光+热协同老化稳定性又不够理想; (4) 器件的高性能与经济性不统一。很多高性能的器件依然采用 Au 作为电极, 其中采用的一些有机界面材料的成本太高, 大规模产业化在成本方面无法接受。我们将结合本课题组在反式结构、大面积钙钛矿太阳能电池方面的研究进展^[1-3], 针对上述几个突出矛盾, 试图给出部分回答, 并对我们目前研究的局限性做出总结和展望。

参考文献

- [1] W. Chen, Y. Wu, Y. Yue, J. Liu, W. Zhang, X. Yang, H. Chen, E. Bi, I. Ashraful, M. Grätzel, L. Han, *Science*, 2015, 350: 944-948.
- [2] S. Wu, R. Chen, S. Zhang, B. H. Babu, Y. Yue, H. Zhu, Z. Yang, C. Chen, W. Chen, Y. Huang, S. Fang, T. Liu, L. Han, W. Chen, *Nature Communications*, 2019, 10: 1161.
- [3] Z. Yang, W. Zhang, S. Wu, H. Zhu, Z. Liu, Z. Liu, Z. Jiang, R. Chen, J. Zhou, Q. Lu, Z. Xiao, L. Shi, H. Chen, L. K. Ono, S. Zhang, Y. Zhang, Y. Qi, L. Han, W. Chen, *Science Advances*, 2021, 7, eabg3749.
- [4] R. Chen, J. Wang, Z. Liu, F. Ren, S. Liu, J. Zhou, H. Wang, X. Meng, Z. Zhang, X. Guan, W. Liang, P. Troshin, Y. Qi, L. Han, W. Chen, *Nature Energy*, 2023, accepted.
- [5] S. Zhang, F. Ye, X. Wang, R. Chen, H. Zhang, L. Zhan, X. Jiang, Y. Li, X. Ji, S. Liu, M. Yu, F. Yu, Y. Zhang, R. Wu, Z. Liu, Z. Ning, D. Neher, L. Han, Y. Lin, H. Tian, W. Chen, M. Stolterfoht, L. Zhang, W. Zhu, Y. Wu, *Science*, 2023, 380, 6643.

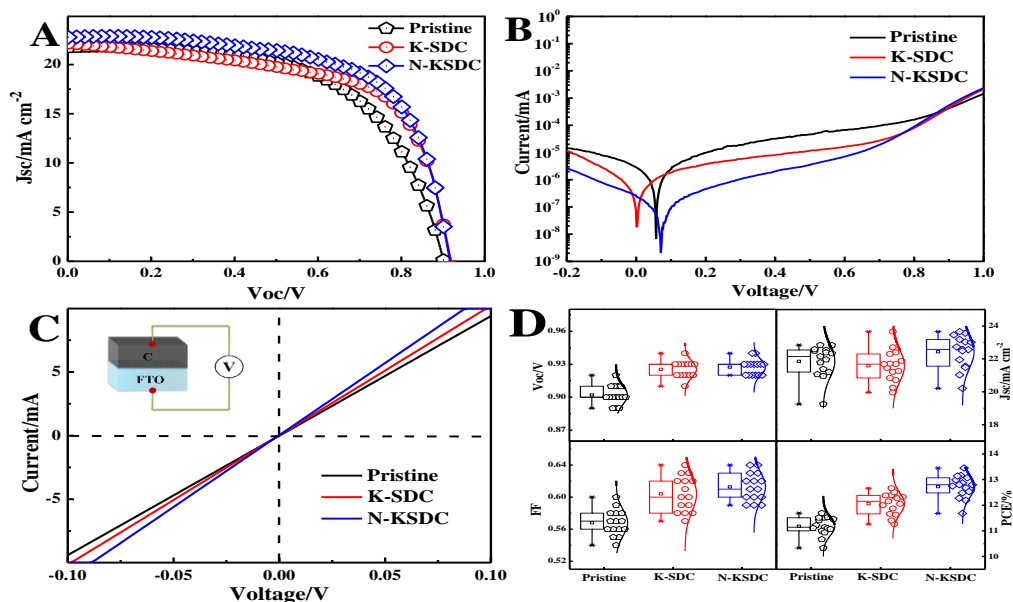
低成本生物质基碳材料用于钙钛矿太阳能电池及其性能优化

谢亚红*, 刘海潮, 郑申申, 王昊斌

新疆大学化工学院, 乌鲁木齐, 830046

*Email: xyh0707@163.com; Phone: 13199857207

生物质基多孔炭因其种类丰富、制备简单、成本低廉、可以实现废弃物“资源化”，且孔道丰富、比表面积大、易于改性等优点可以用于无空穴传输材料的碳基钙钛矿太阳能电池（C-PSCs），从而降低其成本。本文通过优化工艺，利用原料丰富的棉花杆、豆渣和软木制备了三种不同的多孔碳材料，将之与市售导电碳浆按比例混合后应用于钙钛矿太阳能电池，研究了碳材料密度、形貌、结构等对器件光电性能的影响。结果表明，基于生物基碳材料的 C-PSCs 的光电性能取决于碳电极的界面接触性能，结晶度和形态。基于豆渣生物质碳电极的 C-PSCs 由于良好的界面性能得到最高 12.05% 的光电转换效率，室温下保存 1440 小时后，仍保留了初始 PCE 的 96%。进一步用 N、O 与豆渣基生物质多孔碳共掺杂，提高了生物质炭材料的导电性，喷涂法使得碳颗粒与钙钛矿层紧密接触，形成无缝界面，在器件的有效面积为 0.08 cm² 时的 PCE 为 13.45%，有效面积为 1cm² 时的 PCE 为 11.08%，并且未封装的 C-PSCs 器件在大气条件下（相对湿度为 20-35%）62 天后保留了其初始 PCE 的 92%。



关键词：钙钛矿太阳能电池；生物质基多孔碳；性能优化；界面工程；低成本

参考文献

- [1] J. J. Yoo, G. Seo, M. R. Chua, et al. *Nature*, 2021, **590(7847)**: 587-593
- [2] L. Gao, Y. Zhou, F. Meng, et al. *Carbon*, 2020, **162**: 267-272
- [3] Z. Li, Z. Bai, H. Mi, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7(15)**: 13127-13135

苝桥联有机胺类钙钛矿电池空穴传输及界面材料

邵将洋, 钟羽武*

中国科学院化学研究所, 光化学重点实验室, 100190, 北京

*Email: zhongyuwu@iccas.ac.cn

有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池由于其诸多优点引起广泛关注, 其能量转换效率已经超过 25%, 同时大面积电池器件也取得重要进展, 产业化前景光明。钙钛矿电池器件中的空穴传输层的主要作用是收集并传输由钙钛矿吸收层注入的空穴, 实现电子-空穴有效分离, 对器件的效率和稳定性有至关重要的影响。目前应用于钙钛矿太阳能电池的空穴传输材料包括无机空穴传输材料 (CuSCN、CuI 和 NiO 等)、聚合物空穴传输材料 (PTAA 和 PEDOT:PSS 等) 以及有机小分子空穴传输材料 (spiro-OMeTAD 和 FDT 等) 三大类。其中, Spiro-OMeTAD 和 PTAA 等空穴传输材料在钙钛矿太阳能电池中应用广泛。但是它的合成步骤复杂、提纯不易且价格昂贵。此外, 由于使用了双(三氟甲基磺酰基胺锂盐 Li-TFSI) 等吸湿性添加剂, 大大影响了器件的长期稳定性。近年来, 我们设计合成了苝桥联的有机胺类有机小分子和聚合物, 作为空穴传输材料或界面材料, 在钙钛矿太阳能电池取得大于 22% 能量转换效率, 比相同条件下使用 Spiro-OMeTAD 具有更好的效率和器件稳定性 (图 1) [1]。

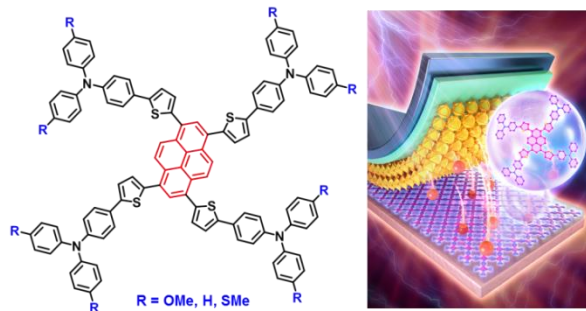


图 1. 苝桥联的有机胺类空穴传输材料

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 有机空穴传输材料; 苝; 三芳胺; 有机功能分子

参考文献

- [1] Li, D.; Shao, J.-Y.; Li, Y.; Li, Y.; Deng, L.-Y.; Zhong, Y.-W.; Meng, Q. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1651.
- [2] Q.-Q. Ge, J.-Y. Shao, J. Ding, L.-Y. Deng, W.-K. Zhou, Y.-X. Chen, J.-Y. Ma, L.-J. Wan, J. Yao, J.-S. Hu, Y.-W. Zhong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10959.
- [3] J.-Y. Shao, N. Yang, W. Guo, B.-B. Cui, Q. Chen, Y.-W. Zhong, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13406.
- [4] J.-Y. Shao, B. Yu, Y.-D. Wang, Z.-R. Lan, D. Li, Q. Meng, Y.-W. Zhong, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 5058.
- [5] M.-H. Li, T.-G. Sun, J.-Y. Shao, Y.-D. Wang, J.-S. Hu, Y.-W. Zhong, *Nano Energy*, **2021**, *79*, 105462.
- [6] J.-Y. Shao, Y.-W. Zhong, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 632.
- [7] Y.-D. Wang, Y. Wang, J.-Y. Shao, Y. Lan, Z.-R. Lan, Y.-W. Zhong, Y. Song, *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 2030.
- [8] R. Zhang, J.-Y. Shao, B. Yu, H. Li, Y.-W. Zhong, J. Shi, Y. Luo, H. Wu, D. Li, Q. Meng, *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 4291.
- [9] M.-H. Li, J.-Y. Shao, Y. Jiang, F.-Z. Qiu, S. Wang, J. Zhang, G. Han, J. Tang, F. Wang, Z. Wei, Y. Yi, Y.-W. Zhong, J.-S. Hu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 16388.
- [10] J.-Y. Shao, Y.-W. Zhong, *Chem. Phys. Rev.* **2021**, *2*, 021302.

光电驱动的纳米通道及能量转换

刘兆阅*

北京航空航天大学化学学院, 北京, 100191

*Email: liuzy@buaa.edu.cn

太阳能利用的一条重要途径是将太阳能转换为电能。目前大部分的光电转换器件是基于光致电荷分离与转移的原理。发展基于新原理和新概念的光电转换器件是光电转换领域重要研究方向之一。在绿色植物光合作用过程中, 质子泵和离子通道通过智能调控纳米限域空间的离子输运实现了对光能的高效转换与存储。我们受光合作用中这种以质子泵和离子通道机理为核心的能量转化方式启发, 提出了利用“限域空间内光、电诱导的表界面电荷分离”来对人工纳米通道的离子输运性质的进行智能调控, 发展了基于离子通道原理的光电转换原型器件, 具体工作如下: (1) 通过学习生物离子通道的结构与化学组分的非对称性, 利用纳米通道表面的“光生电荷”, 远程地对其离子输运性质进行光调控^[1]。(2) 设计合成了基于导电高分子的无机/有机复合纳米通道。利用导电高分子在不同电位下发生氧化还原反应所产生的“电生电荷”对纳米通道离子输运性质进行原位和无损调控^[2, 3]。(3) 基于光合作用中质子泵和离子通道原理, 利用表面功函非对称纳米通道的光诱导表面电荷分离对离子传输进行调控, 发展了基于离子通道原理的光电转换器件^[4-7]。

本研究为国家自然科学基金 (No. 21571011, 21975011) 资助项目。

参考文献

- [1] Q. Zhang, Z. Hu, **Z. Liu***, J. Zhai*, L. Jiang. *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, 24, 424-431.
- [2] Q. Zhang, **Z. Liu***, K. Wang, J. Zhai*. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, 25, 2091-2098.
- [3] Q. Zhang, J. Kang, Z. Xie, X. Diao, **Z. Liu***, J. Zhai*. *Adv. Mater.*, **2018**, 30, 1703323.
- [4] Q. Zhang, T. Xiao, N. Yan, **Z. Liu***, J. Zhai*, X. Diao. *Nano Energy*, **2016**, 28, 188-194.
- [5] H. Ren, T. Xiao, Q. Zhang, **Z. Liu***, *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 12310-12313.
- [6] X. Nie, T. Xiao, **Z. Liu***, *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 10023-10026.
- [7] T. Xiao, J. Ma, **Z. Liu***, B. Lu, J. Jiang, X. Nie, R. Luo, J. Jin, Q. Liu, W. Li*, J. Zhai*, *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8, 11275-11281.

溶液法 ZnO 助力高效铜锌锡硫硒太阳能电池

楼立诚, 王金琳, 尹康, 李冬梅, 孟庆波*

中国科学院物理研究所, 北京, 100049

*Email: qbmeng@iphy.ac.cn

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_x\text{Se}_{4-x}$ (CZTSSe) 太阳能电池各功能层之间的界面性质是影响电池性能的关键问题, 将对载流子复合和电荷传输产生显著影响¹。有序的晶格界面已被证实能够促进器件效率提升²。然而我们发现, 在传统工艺中 ZnO/ITO 层磁控溅射过程会连续轰击 CZTSSe/CdS 异质结区, 动能超过 100 eV 的高能粒子可深入 CdS 表面以下超过 20 nm, 严重影响界面有序晶格, 降低 CdS 层结晶度。在本工作中, 我们采用溶胶-凝胶溶液法制备的 ZnO 层无损地覆盖于 CZTSSe/CdS 异质结之上, 最大程度保持耗尽区界面晶格完整性, 从源头避免缺陷形成。随后深入研究发现, 改用溶液法 ZnO 后, 耗尽区界面缺陷显著减少, 载流子的衰减寿命增长, 复合速率降低, 抽取效率显著提高, 这使得器件的开压提升到 550 mV。最后通过进一步优化, 基于溶液法无损制备工艺获得的 ZnO 层, 我们实现了全面积 13.3% 的效率。这项作为有效解决 CZTSSe 太阳能电池中的界面缺陷问题开辟了一种自上而下的新策略。

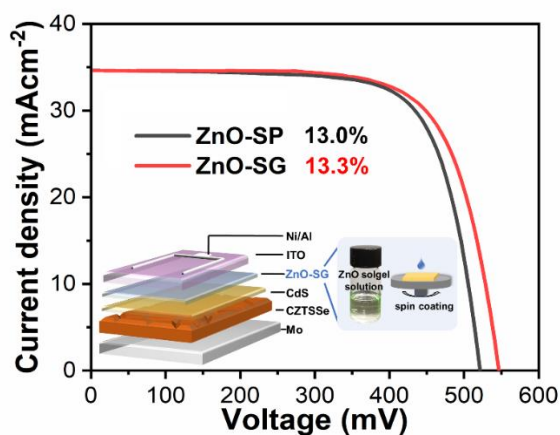


图 1. 基于溶液法 ZnO 的器件示意图及 $J-V$ 曲线图

关键词: ZnO 窗口层 溶胶凝胶法 界面损伤 铜锌锡硫硒电池

致谢: 感谢国家自然科学基金项目资助 (Nos. U2002216, 51972332, 52172261, 52227803, 52222212).

参考文献

- [1] Li, Y., Wei, H., Cui, C. et al., *J. Mater. Chem. A*, 2023, **11**, 4836-4849.
- [2] Gong, Y., Zhu, Q., Li, B. et al., *Nat. Energy*, 2022, **7**, 966-977.

异质结低温退火提升铜锌锡硫硒太阳能电池性能

段碧雯, 楼立诚, 周家正, 王金琳, 石将建, 吴会觉, 李冬梅*, 罗艳红*, 孟庆波*

中国科学院物理研究所清洁能源实验室, 北京, 100190

*Email: qbmeng@iphy.ac.cn; Phone: +86-10-8264-9242

锌黄锡矿的 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) 具有无毒、低成本、组分丰度大等特点, 成为新一代光伏器件的候选材料。目前, 世界纪录的最高效率为基于肼溶液体系的 12.6%, 制约其效率发展的主要因素为较大的开压损失, 这源于 CZTSSe 材料及器件界面的缺陷态带来的电荷复合。对于 CZTSSe/CdS 异质结, 基于 $>200^\circ\text{C}$ 的后退火处理提升器件效率被广泛报道, 但这样的高温处理同时也会带来一些负面影响。本次工作中, 我们对异质结进行了低温退火处理 ($<100^\circ\text{C}$), 改善了 CdS 的结晶性, 减少了界面缺陷密度。此外, 退火在空气中进行, 少量氧进入吸收层后替位晶界的 Se 原子, 可以钝化晶界、减少载流子复合。同时低温退火不会引起元素的过量扩散。异质结低温空气退火可同时改善界面接触和吸收层体相性质, 基于此方法, 我们获得了光电转化效率为 12.28% 的 CZTSSe 太阳能电池。

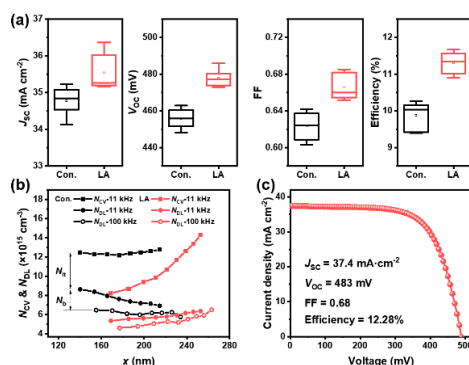


图 1. (a) 经过退火处理(LA)和未处理(Con.)的太阳能电池性能参数对比; (b) C-V 和 DLCP 测试的 CZTSSe 载流子浓度分布曲线; (c) 异质结低温空气退火后获得的最佳器件 J-V 曲线。

关键词: 铜锌锡硫硒 缓冲层 退火处理

致谢: 感谢国家自然科学基金项目资助 (Nos. 51961165108, 51627803, 51972332, U2002216)。

参考文献

- [1] M. He, K. Sun, X. Hao et al., *J. Energy Chem.*, 2021, **60**: 1-8
- [2] S. Wang, Z. Shen, Y. Zhang et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**: 12211-12220

添加剂工程助力高效稳定无机 CsPbI₃ 钙钛矿太阳能电池

谭善, 石将建, 余炳成, 崔羽琪, 赵文燕, 吴会觉, 罗艳红, 李冬梅*,
孟庆波*

中国科学院物理研究所, 北京, 100190

*Emails: qbmeng@iphy.ac.; cndmli@iphy.ac.cn; Phones: 13381076662; 13501279375

全无机钙钛矿铯铅碘 (CsPbI₃) 的热稳定性优异并且带隙合适, 在叠层电池的应用中具有天然优势。然而, CsPbI₃ 钙钛矿电池性能在很大程度上还是受制于不太平整的钙钛矿薄膜表面形貌和严重的非辐射复合, 同时 CsPbI₃ 钙钛矿的相稳定性也是一个亟待改善的问题。针对以上问题, 我们通过在钙钛矿前驱液中引入卤化铵, 能够有效调控了钙钛矿成核和结晶过程。研究表明, 当碘化铵引入前驱液后, 由于 NH₄⁺ 和 Pb-I 八面体相互作用, 前驱体的溶解度提高, 从而抑制了成核过程, 进一步 CsPbI₃ 薄膜表面形貌得到改善, 薄膜的非辐射复合被有效抑制。最终, 制备的器件效率达到 18.7%, 并且获得了 0.84 的超高填充因子, 电池在连续光照测试 2000 小时后依然维持了初始效率的 96%。进一步地, 我们通过有机添加剂工程有效抑制了钙钛矿非辐射复合并稳定了 CsPbI₃ 无机钙钛矿黑相, 最终实现超过 21% 器件效率, 在 36% 湿度下, 器件认证效率达到 20.1%。

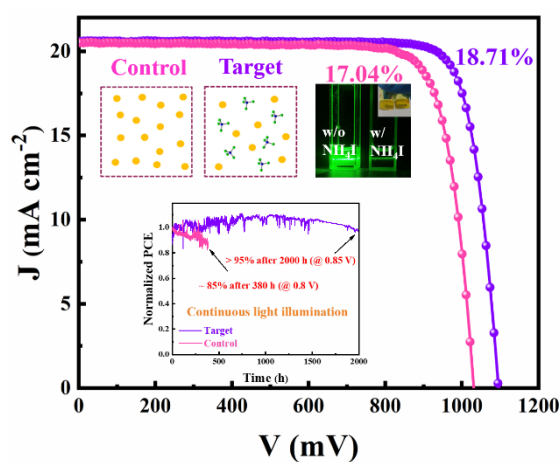


图 1. 器件性能

关键词: CsPbI₃ 添加剂 成核 二维钙钛矿 钙钛矿太阳能电池

致谢: 感谢国家自然科学基金项目资助 (No. 11874402, 52072402, 2018YFB1500101-1, 51627803)。

参考文献

- [1] S. Tan, J. Shi, B. Yu, W. Zhao, Y. Li, Y. Li, H. Wu, Y. Luo, D. Li, Q. Meng, *Adv. Funct. Mater.* 2021, 2010813.

基于刮涂法 CsPbI₃ 体相调控与高效率钙钛矿太阳能电池

崔羽琪, 谭善, 谭承宇, 余炳成, 石将建, 罗艳红*, 李冬梅*, 孟庆波*

中国科学院物理研究所, 北京, 100080

*Emails: yhluo@iphy.ac.cn, dmli@iphy.ac.cn, qbmeng@iphy.ac.cn

CsPbI₃ 钙钛矿材料具有优异的光照稳定性和热稳定性, 以及与硅基太阳能电池叠层合适的带隙, 拥有良好的商业化前景。刮涂法是制备大面积钙钛矿薄膜最简单和普遍的方法之一。不同于旋涂法, 刮涂法制备 CsPbI₃ 薄膜的影响因素较多。由于 CsPbI₃ 拥有与有机无机杂化钙钛矿不同的结晶动力学及晶体生长过程, 例如富铯体系相比其他钙钛矿更快的成核速度, 以及 DMAPbI₃ (DMAI) 添加剂的引入容易导致 DMAPbI₃ 和 Cs₄PbI₆ 两种中间相。因此, 发展基于刮涂法制备 CsPbI₃ 薄膜的调控方法是非常必要的。为此, 我们深入研究了刮涂法制备 CsPbI₃ 薄膜结晶过程。针对薄膜不均匀及出现孔洞的问题, 通过调节刮涂过程中钙钛矿的成核与结晶, 改善液膜成膜, 从而抑制成膜时的水汽侵蚀, 并获得了均匀、稳定的 CsPbI₃ 钙钛矿薄膜。最终, 通过在空气中刮涂制备的方法, 我们获得了最高效率超过 20% 的 CsPbI₃ 太阳能电池。

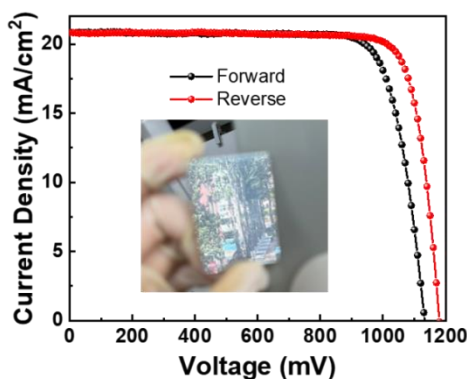


图 1. 刮涂 CsPbI₃ 太阳能电池 JV 曲线及刮涂 CsPbI₃ 薄膜实物图。

致谢: 感谢科技部对本工作的支持 (52203368)

参考文献

- [1] Y. Cui, Q. Meng, et al., *Adv. Mater.*, 2022, **34**: 2205028.
- [2] S. Tan, Q. Meng, et al., *Adv. Mater.*, 2023, 2301879, Doi: 10.1002/adma.202301879.

银掺杂提升 CZTSSe 太阳电池器件性能

周家正, 楼立诚, 王金琳, 石将建, 吴会觉, 罗艳红, 李冬梅*, 孟庆波*

中国科学院物理研究所清洁能源实验室 北京市海淀区中关村南三街 8 号, 100190

*Emails: dmli@iphy.ac.cn; qbmeng@iphy.ac.cn

铜锌锡硫硒 ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$, CZTSSe) 作为新型光伏材料近年来得到了广泛研究, 其中溶液法制备工艺颇具优势, 基于胼与多种非胼溶液体系都已实现超过 12.0% 的电池效率。目前, 阳离子无序造成的缺陷与缺陷对是制约其效率进一步提升的关键之一。为突破此瓶颈, 阳离子替位和掺杂是解决上述问题的有效方法, 其中, Ag 部分替位 Cu 是诸多替位元素中最具发展潜力的。本研究中, 基于溶液法, 我们在 DMSO (二甲亚砜) 前驱溶液中引入了 Ag 元素。研究表明, Ag 元素的引入能够在硒化过程中促进结晶生长, 获得大晶粒、无孔洞、致密的高质量硒化膜。并且, Ag 的引入可以减少带尾态, 降低开压损耗, 最终, 我们获得了效率为 13.5% (有效面积) 的 CZTSSe 电池。

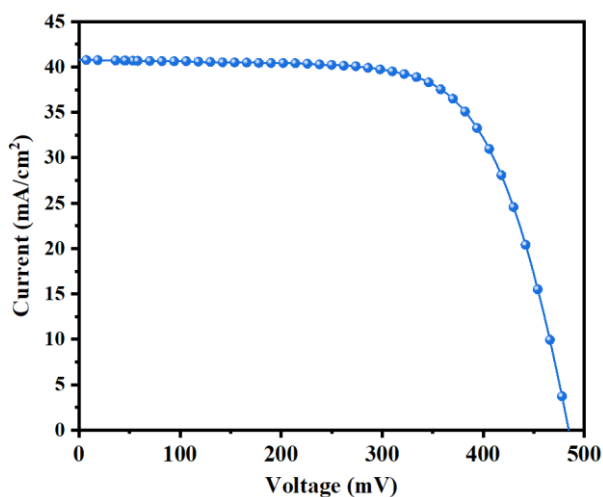


图 1. CZTSSe 电池 I-V 曲线图

关键词: 铜锌锡硫硒 晶体生长 掺杂

致谢: 感谢国家自然科学基金项目资助 (Nos. 51961165108, 51627803, 51972332, U2002216)。

参考文献

- [1] Yuancai Gong, Ruichan Qiu, *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 2101927.

全无机钙钛矿太阳能电池进展

余炳成[†], 石将建[†], 谭善, 李冬梅*, 孟庆波*

中国科学院物理研究所清洁能源实验室, 北京, 100190

*Email: qbmeng@iphy.ac.cn; Phone: +86-10-8264-9242

近年来, 以 CsPbI_3 为代表的全无机钙钛矿光吸收材料拥有出色的热稳定性和光电稳定性, 且其 1.7 eV 带隙是高效率钙钛矿/硅叠层太阳能电池的理想选择。因此, 全无机 CsPbI_3 钙钛矿太阳能电池已成为新型薄膜太阳能电池新的研究热点, 受到广泛关注。目前, 全无机 CsPbI_3 钙钛矿吸收层缺陷密度相对较高、非辐射电荷复合使得电池开路电压损失较大, 导致电池效率偏低。改善薄膜结晶质量以降低其缺陷密度, 对于进一步提升该类器件的性能具有重要意义。针对全无机 CsPbI_3 钙钛矿太阳能电池, 我们发展了一种脲-硫氰酸铵 (UAT) 熔盐调控策略。通过充分释放和利用 SCN^- 根的配位活性, 制备高结晶质量的 CsPbI_3 薄膜, 进而获得了高效且稳定的全无机钙钛矿太阳能电池。其中, UAT 是通过 NH_4SCN 中的 NH_4^+ 与脲之间的氢键相互作用而合成得到的。研究发现, UAT 的引入可以显著改善 CsPbI_3 薄膜结晶质量, 薄膜缺陷和非辐射电荷复合均得到显著抑制。基于上述优点, 全无机钙钛矿太阳能电池效率提升至 20% 以上。更重要的是, 基于此方法制备的器件具备出色的工作稳定性, 在稳定光照和恒定偏压下连续工作 1000 小时未见任何性能衰减。

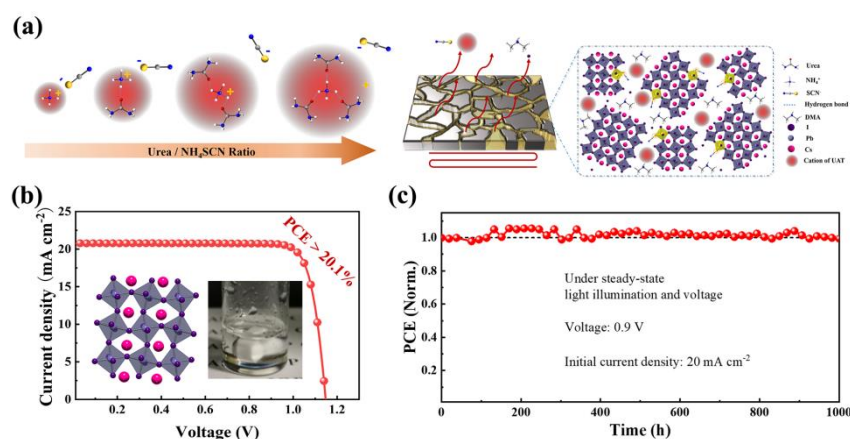


图 1. (a) UAT 调控 CsPbI_3 薄膜结晶机理解释图; (b) 最佳电池器件的电流-电压特性曲线; (c) 最佳电
池器件持续工作 1000 小时稳定性测试。

关键词: 全无机钙钛矿 稳定性 晶体生长

致谢: 感谢国家自然科学基金项目资助 (No. 51872321, 11874402, 52072402, 51627803)。

参考文献

[1] B. Yu, J. Shi, D. Li, Q. Meng et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, **60(24)**: 13436-13443.

复合金属氧化物电子传输层用于高效稳定钙钛矿太阳电池

赵彩香, 舒浚峰, 张一帆, 凌雨轩, 刘雪慧, 殷雄*, 汪乐余

北京化工大学 化学学院, 北京市, 100010

*Email: yinxiong@mail.buct.edu.cn

近年来, 钙钛矿太阳电池因其具有高的光电转化效率和较低的制造成本引起了广泛关注^[1]。在器件中, 电子传输层 (ETL) 主要起传输电子和阻挡空穴的作用^[2]。因而, 电子传输层性能的好坏也直接影响着钙钛矿太阳电池的最终光电转换效率。目前, 被广泛研究的 TiO₂ 基 ETL 材料仍存在着电子迁移率低等问题^[3]。因此, 开发高电子迁移率的复合金属氧化物电子传输层材料对钙钛矿太阳电池发展有促进作用^[4,5]。

基于此, 我们开展了如下工作: (1) 制备了 ZnO/SnO₂ 复合金属氧化物, 并通过 TEM 和 XRD 等表征探究了不同 Sn:Zn 比对复合金属氧化物的形貌及结晶度的影响; (2) 将所合成的 ZnO/SnO₂ 复合金属氧化物作为电子传输层应用于钙钛矿太阳电池。研究表明: 基于 Sn:Zn 比为 1:4 的复合金属氧化物可获得最高光电转换效率; 高的光电转换效率归因于该复合金属氧化物与钙钛矿层有更合适的能级匹配度和高的电子迁移率。本研究作为开发高性能电子传输材料及改善器件性能提供了实验参考依据。

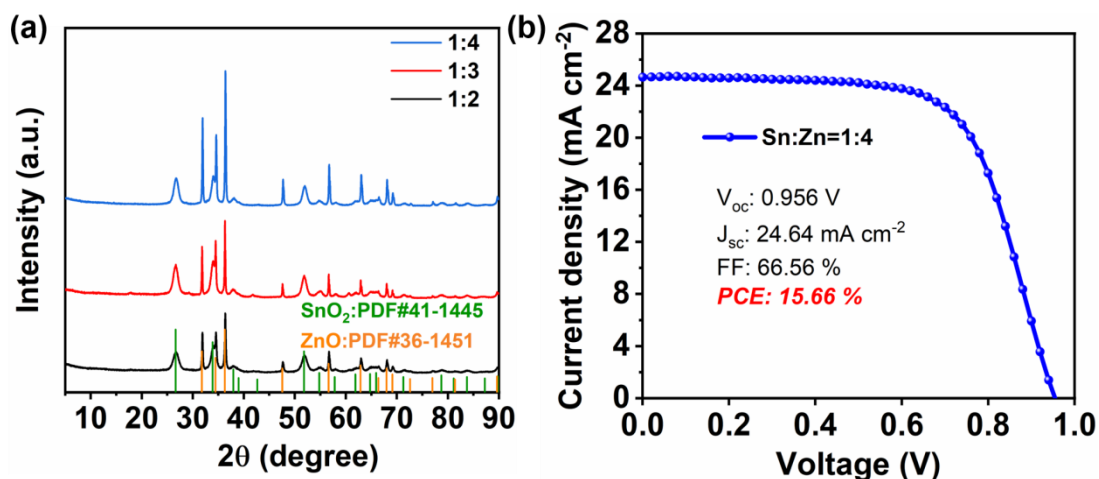


图 1 (a) 不同 Sn:Zn 比例复合金属氧化物 XRD 图 (b) 最优钙钛矿太阳电池 J-V 曲线图

超低成本全空气处理碳基钙钛矿太阳能电池

李瑶, 闫立秋, 陶霞*

北京化工大学, 北京, 100029

*Email: taoxia@mail.buct.edu.cn; Phone: 18811555077

在过去的十年中, 钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 的功率转换效率 (PCE) 从大约 9% 猛增到 25% 以上, 虽然常规结构的 PSCs 性能已经达到商业化水平, 但由于空穴传输材料 (HTM)、Au 对电极和透明导电氧化物 (TCO) 电极加工复杂、成本高, 限制了其商业应用。我们通过使用一维-二维混合的银纳米线-石墨烯 (AgNWs-G) 透明电极代替传统的 ITO 电极, 制造了具有 AgNWs-G/SnO₂/钙钛矿/碳电极结构的超低成本无 HTM C-PSC。优化的 AgNWs-G 薄膜 (AgNWs-G-2) 具有相对较高的透射率 (~86%), 可实现 11.0 Ω sq⁻¹ 的薄层电阻 (Rs), 低于 ITO (13.5 Ω sq⁻¹)。与 AgNWs 薄膜相比, AgNWs-G-2 薄膜在空气暴露的整个持续时间内表现出极好的 Rs 稳定性, 即使在高温或连续光照下也是如此。这种低成本的基于 AgNWs-G 的 C-PSC 在空气条件下实现了 15.31% 的出色效率 (PCE) 和 87.5% 的长期稳定性。值得注意的是, 整个 PSC 器件中从底部电极到对电极的所有制备过程都是在实际环境空气条件下进行的, 每个功能层的退火温度不超过 150 °C, 集成了超低成本 PSC。

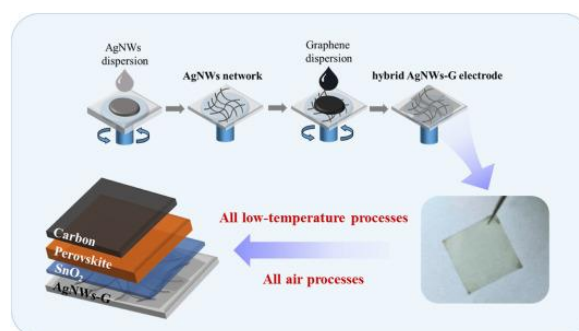


Fig. 1 Schematic diagram of preparation of AgNWs-G electrode and the C-PSCs with the structure of AgNWs-G/SnO₂/perovskite/carbon.

参考文献

- [1] ZHOU, J.; LI, S.; LV, X.; LI, X.; LI, Y.; ZHENG, Y.; TAO, X. *J. Power Sources* 2020, **3**: 228764.

通过界面工程方法低温处理全无机碳基钙钛矿太阳能电池

王丹, 闫立秋, 陶霞*

北京化工大学化学有机无机复合材料国家重点实验室, 北京, 100029

*Emails: taoxia@mail.buct.edu.cn; Phone: 13642037086

近年来新兴的钙钛矿太阳能电池由于吸光能力强、工艺重复性好与功率转换效率高等优势, 被认为是最有前景的第三代新型薄膜太阳能电池之一, 目前认证效率已达到 25.2%。但传统的 PSC 包括昂贵的空穴传输材料与金属电极, 而且需要高温工艺, 导致原料与操作成本大幅增加。基于上述问题, 本文采用碳电极取代空穴传输层与金属电极的方式制备平面碳基 PSC (C-PSC), 以此器件结构为基础, 通过碱金属氢氧化物界面工程, 探究其对电子传输层 (SnO_2)、无机钙钛矿层 (CsPbI_2Br) 及整体器件性能的影响。

以碱金属氢氧化物 (KOH、NaOH) 作为界面修饰剂, 在 ITO 导电基底上依次旋涂 SnO_2 、碱金属氢氧化物、 CsPbI_2Br , 基于此涂覆碳层集成碳基器件。表征发现, 碱金属氢氧化物层可以降低 SnO_2 层的功函数与表面张力, 提高 CsPbI_2Br 的薄膜质量, 促进电子在 CsPbI_2Br 与 SnO_2 之间的转移。更重要的是, K^+ 可通过形成类似 KBr 的离子对来有效抑制卤素离子迁移和空位缺陷态形成, 所制备碳基 CsPbI_2Br 电池的功率转换效率分别达到 11.78% (0.09 cm^2) 与 9.34% (1.00 cm^2), 电池稳定性得到改善, 减小了迟滞效应。

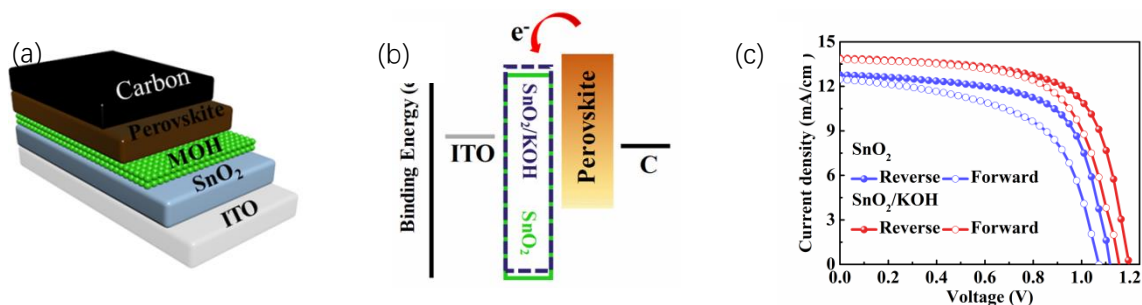


图 (a) 碳基钙钛矿太阳能电池结构, (b) P 电池器件中的能级关系图, (c) 正反扫 J-V 曲线。

参考文献

- [1] Fei Deng, Xitao Li, Xinding Lv, et al., ACS Appl. Energy Mater., 2020, 3, 401-410.

高效、无迟滞效应的平面钙钛矿太阳能电池的工艺及性能研究

李岩, 王子龙, 陈英初, 李思齐, 陶霞*

北京化工大学化学有机无机复合材料国家重点实验室, 北京, 100029

*Emails: taoxia@mail.buct.edu.cn; Phone: 13642037086

目前, 经过第三方机构认证的有机无机杂化钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 的光伏性能连续突破新高。凭借自身带隙可调节、载流子扩散距离长、可低成本大面积制备等诸多优势, 钙钛矿被认为是光伏领域最具潜力的材料之一。然而, 在平面 PSCs 光伏性能测试过程中 $J-V$ 曲线在正向电压与反向电压扫描下通常不重合, 这种迟滞效应的存在干扰了 $J-V$ 测试的重复性与准确性。最近研究表明, 界面处的电荷捕获释放过程与钙钛矿晶界处的离子迁移是产生迟滞效应的主要原因。基于以上问题, 本文基于 $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_3$ 钙钛矿, 首先利用界面工程 (PMMA: C_{60}) 钝化界面处缺陷态, 并配合晶界工程 (PTABr) 对钙钛矿薄膜进行后处理操作, 制备平面 PSCs, 并探讨优化策略对其他组成成分的钙钛矿的普适性。具体研究内容如下: 开发了一种结合界面工程 (PMMA: C_{60}) 和晶界工程 (PTABr) 的通用策略, 用于制备高效率且无迟滞效应的平面 PSCs。通过理论计算、光电化学等一系列测试表明, PMMA 中的羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 可钝化界面处未配位的 Pb 离子, 减少由电子传输层和钙钛矿界面处缺陷态导致的载流子非辐射复合, PTABr 后处理诱导的奥斯特瓦尔德反应 (Ostwald ripening) 可增大钙钛矿薄膜晶粒尺寸并减少晶界密度。基于此方法制备的三种不同组分 (MAPbI_3 、 $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_3$ 、 $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.1}\text{PbI}_3$) PSCs 的光电转换效率 (PCE) 分别为 18.99%、19.82%、21.41%, 同时具有极低的迟滞因子 (0.011、0.007、0.005)。

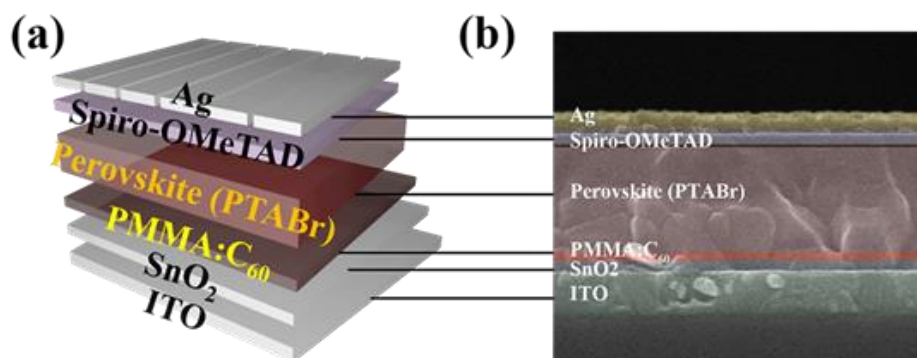


图 1 (a) PSCs 结构示意图, (b) 横截面 SEM 图像

参考文献

- [1] Chen, Y.; Shi, J.; Li, X et al., J. Mater. Chem. A, 2020, 8(13): 6349-6359.

一种简便且通用的溴化镉钝化策略抑制钙钛矿薄膜中的卤化物迁移 以制备高效稳定的钙钛矿太阳能电池

孙向楠, 王丹, 闫立秋, 陶霞*

北京化工大学, 北京市, 100029

*Email: taoxia@yahoo.com

由热退火过程中 Pb-I 键断裂引起的钙钛矿薄膜中的卤化物空位和未配位 Pb 离子等缺陷是导致钙钛矿太阳能电池(PSC)光伏性能和长期稳定性下降的原因。卤化物空位和未配位铅缺陷的钝化以及高质量钙钛矿薄膜的构建对于提高载流子寿命和减少非辐射复合损失至关重要。在此, 我们为各种成分的钙钛矿薄膜开发了一种简便且广泛适用的表面钝化策略, 其中选择并采用溴化镉(CdBr₂)来钝化钙钛矿薄膜的卤化物空位和未配位的 Pb 缺陷, 因为 Pb-Br 与 Pb-I 相比, Cd-I 具有更强的键能。发现 CdBr₂ 改性能够延长载流子寿命、减少缺陷量并改善典型成分钙钛矿(即 MAPbI₃、Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI₃ 和 CsPbI₂Br)的薄膜质量, 光谱和光电化学测量证明了这一点。结果, 钙钛矿器件的光伏性能以及环境、光和热稳定性得到极大提升, 具有 ITO/SnO₂/MAPbI₃/carbon 结构的 CdBr₂ 修饰的 PSC 实现了 16.05% 的高效率, 超过了之前碳基 MAPbI₃ 钙钛矿太阳能电池器件的最高 PCE 记录。

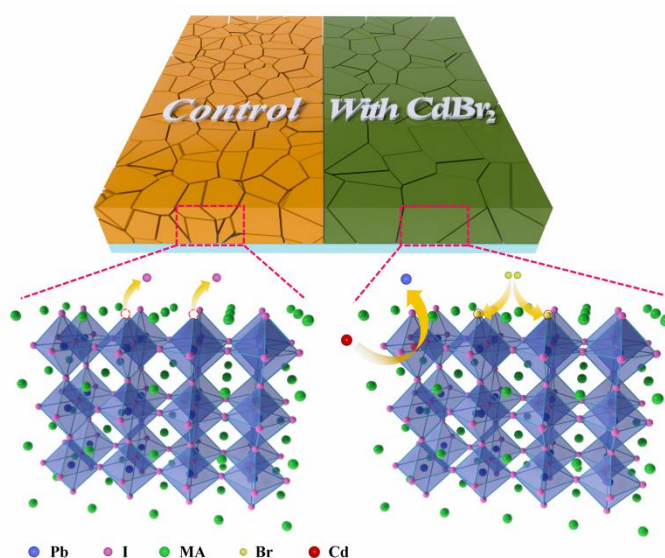


图 溴化镉钝化钙钛矿薄膜表面缺陷的机理示意图

参考文献

- [1] X. Sun, X. Li, H. Li, Y. Li, S. Li, Y.-Z. Zheng, X. Tao, J. Mater. Chem. A, 2021, 10.1039/d1ta03223b.

Hybrid Rinse Solvent Processing Superflat Perovskite Film in Planar Solar Cells

Li Qiu Yan, Dan Wang, Xia Tao*

State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

*E-mail: taoxia@mail.buct.edu.cn; Phone:15510526088

Planar perovskite solar cells show a great promise for practical application. The present study aims at preparing a superflat perovskite film via spin-coating of a DMF/DMSO solution of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ followed by dripping the designed hybrid rinse solvent (n-hexane and chlorobenzene) for planar perovskite solar cells. The hybrid rinse solvent induces to form a well-defined DMSO- PbI_2 -MAI intermediate phase, and hence improves the flatness of perovskite film with a roughness of 7.3 nm. Microstructure, TR-PL, EIS, and IMPS characterizations show that the superflat perovskite film allows tight contact and facile interfacial charge transfer at $\text{ZnO}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{spiro-OMeTAD}$ interfaces. Such a hybrid rinse solvent processing perovskite film achieves a highly reproducible photovoltaic performance of PHJ-PSCs with an average power conversion efficiency of 16.36% and a champion of 16.93%.

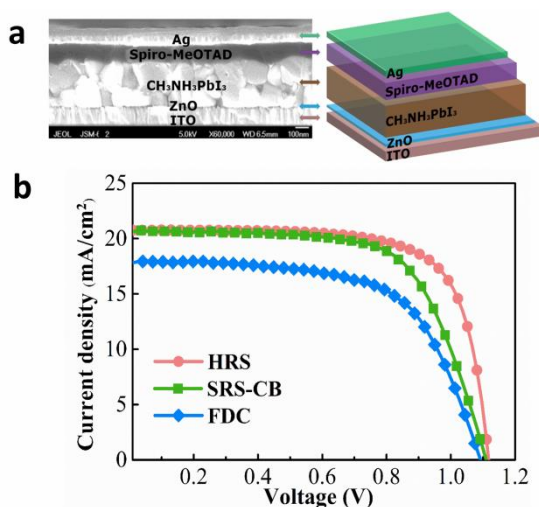


Figure 1. (a) Cross-sectional SEM image and schematic structure of the PHJ-PSC device. (b) J-V curves of PHJ-PSC devices fabricated via HRS, SRS-CB, and FDC processes.

Keyword: perovskite solar cells; planar heterojunction; hybrid rinse solvent; superflat perovskite film; interfacial charge transfer

参考文献

[1] Fanli Meng, XinDing Lv, et al. Hybrid rinse solvent processing highly flat perovskite films on planar substrate [J]. *Electrochemistry Communications*. 2018, 91, 71-74.

Broadband dye-sensitized upconverting nanocrystals enabled near-infrared planar perovskite solar cells

Siqi Li, Liqiu Yan, Dan Wang., Xia Tao*

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

*Email: taoxia@mail.buct.edu.cn; Phone: 18810464178

Extending the spectral absorption of perovskite solar cells (PSCs) from visible into near-infrared (NIR) range is a promising strategy to minimize non-absorption loss of solar photons and enhance the cell photovoltaic performance. Herein, we report on for the first time a viable strategy of incorporating IR806 dye-sensitized upconversion nanocrystals (IR806-UCNCs) into planar PSC for broadband upconversion of NIR light (800–1000 nm) into perovskite absorber-responsive visible emissions. A smart trick is firstly adopted to prepare hydrophilic IR806-UCNCs via a NOBF₄ assisted two-step ligand-exchange that allows incorporating with perovskite precursor for in-situ growth of upconverting planar perovskite film. Unlike typically reported upconverting nanoparticles with narrow NIR absorption, the as-prepared IR806-UCNCs are able to harvest NIR light broadly and then transfer the captured energy to the UCNCs for an efficient visible upconversion. The IR806-UCNCs-incorporated cell exhibits a power conversion efficiency of 17.49%, corresponding to 29% increment from that of the pristine cell (13.52%). This strategy provides a feasible way to enable the most efficient harvesting of NIR sunlight for solar cells and other optoelectric devices.^[1]

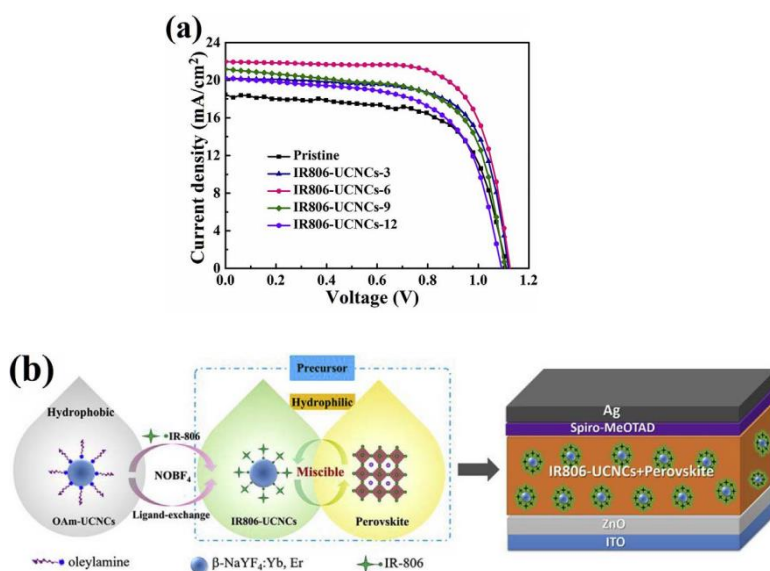


Figure 1 (a) J–V curves of planar PSCs with different IR806-UCNCs additive amount measured under AM 1.5. (b) Proposed scheme for forming a well miscible IR806-sensitized-UCNCs incorporated perovskite precursor.

参考文献

- [1] X-S Lai, X-T Li, et al. *Journal of Power Sources*, 2017, **372**, 125-133.

异质结光阳极的构筑及光电化学性能研究

尹格, 梁倩, 刘长海*

常州大学材料科学与工程学院, 常州, 213164

*Email: liuch@cczu.edu.cn; Phone: 18861137090

尽管钨酸铋作为光阳极的理论光电流密度高达 7.5 mA cm^{-2} (1.23 V vs RHE), 但由于光生载流子迁移距离短、较低的析氧反应动力学及表面缺陷处电荷复合严重等缺点, 其实际光电流密度比理论数值要低。提升钨酸铋光电转化活性的一种有效策略是构筑多孔结构以提供较大的比表面积并抑制光生载流子复合。因此, 本文通过电化学沉积 BiOI 层及化学转化的方法构筑多孔钨酸铋结构, 通过电化学沉积的方法, 在其表面沉积 p-型 CuFeO_2 材料和 NiFe 双层氢氧化物析氧助催化剂, 所制备的三元异质结光阳极可以实现 4.34 mA cm^{-2} 的电流密度和 2.48% 的光电转化效率。并且具有较高的稳定性。我们认为这种性能的提升是由于异质结光阳极通过能级调控和结构设计可以有效促进光生载流子的分离, 并且 NiFe 双层氢氧化物可以有效地提升光阳极表面水氧化反应动力学。

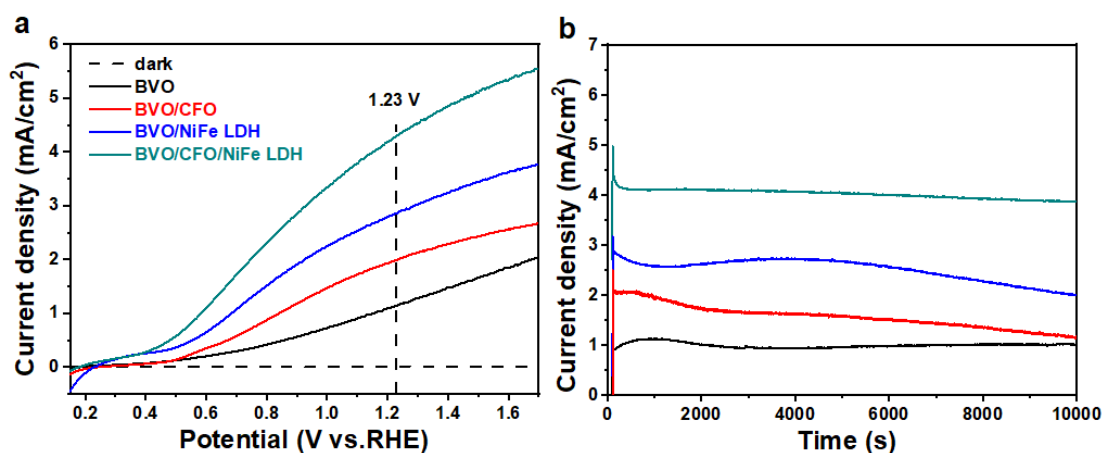


图 1 复合光阳极材料在光照条件小的 (a) 线性扫描曲线和 (b) 稳定性结果

参考文献

- [1] Y. Tachibana, L. Vayssieres, J.R. Durrant, Nat. Photonics. 2012, 6, 511-516.
- [2] D. Gust, D. A.M. Thomas, A.L. Moore, Acc. Chem. Res. 2009, 42, 1890-1898.
- [3] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 7520-7535.
- [4] I. Roger, M.A. Shipman, M.D. Szymes, M.D. Nat. Rev. Chem. 2017, 1, 1-13.
- [5] J. Zhang, Q. Zhang, X. Feng, Adv. Mater. 2019, 31, 1808167.

溴诱导室温制备高效钙钛矿太阳能电池及影响机理研究

万书彤, 吕心顶, 孙峥, 陶霞*

北京化工大学, 北京, 100029

*Email: taoxia@mail.buct.edu.cn; Phone:15124770573

当今社会能源紧张, 利用太阳能电池将光能转化为电能是非常有意义的研究, 在众多太阳能电池中, 钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 因其简单的制作工艺, 成本低廉, 环境污染相对较小吸引了众多研究者。然而电池中钙钛矿层仍需要高温退火来增加其结晶性, 制约其产业化。

因此, 通过对室温条件下合成的多组分钙钛矿薄膜的光电性能研究, 发现精细调控 Br 的量可实现夏季和冬季室温下生成高结晶性的钙钛矿薄膜 (图 1)。在夏季室温为 35-40 °C 时, Br 的加入能抑制黄色相的生成, 促进黑色相钙钛矿的结晶, 当 Br/I=0.2/2.8 时, 能生成纯光活性相的钙钛矿晶体, 光电效率高达 19.59%。在冬季室温为 20-25 °C 时, Br/I=0.2/2.8 依然有黄色相的存在, 需要更高的 Br 含量来促进纯光活性相的钙钛矿晶体的生成, 当 Br/I=0.5/2.5 时, 黄色相完全消失, 只有纯的黑色相钙钛矿, PSCs 的光电转换效率达到 17.53%。此外, 发现 Br 的增加可以增强钙钛矿各键之间的相互作用 (N-H 键、C=N 键和 C-H 键), 从而促进黑色相的生成。结果表明, Br 能诱导室温下制备高效混合阳离子钙钛矿, 且室温越低, 形成黑色相所需 Br 的量也越多。此发现可以避免钙钛矿的退火工艺, 降低 PSCs 的制作成本, 有利于柔性 PSCs 的研究。

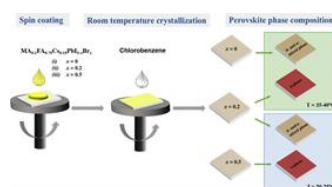


Fig. 1 Process of Br induced room temperature crystallization of α -phase FA-based perovskite at a varying ambient temperature from 35-40 to 20-25 °C.

参考文献

- [1] Lv, X.; Dong, X.; Ye, Z.; Zhou, J.; Deng, F.; Zheng, Y.; Tao, X. *Sol. RRL* 2019, **3**: 1800313.

连续离子层吸附与反应法制备 CZTS 量子点敏化太阳能电池

杨蒙, 张敬波*

天津师范大学化学学院天津市功能分子结构与性能重点实验室, 天津 300387

*Email: hxxyzb@tjnu.edu.cn; Phone: 13920784599

量子点敏化太阳能电池 (QDSSC) 作为新兴第三代太阳能电池因其制作简单、光电性能优异、低成本、绿色环保、转换效率高而为光伏发电提供了新的选择^[1]。因此, 作为新一代的光电化学太阳能电池, 量子点敏化太阳能电池具有非常广阔的应用前景。四元硫化物半导体, 即硫化铜锌锡 (CZTS), 是最有前途的光伏材料之一, 广泛应用于 QDSSC 中。CZTS 量子点具有以下特点^{错误!未找到引用源。}: CZTS 是由地壳中丰富的自然元素组成的, 毒性非常低, 并且均不属于贵金属, 可大大降低原材料的成本。CZTS 与铜铟镓硒 (CIGS) 光电性质相似, 可作为其替代材料。CZTS 带隙值约为 1.3-1.6 eV, 光吸收系数达到 10^4 cm^{-1} , 是太阳能电池应用的潜在吸收材料。综上所述, CZTS 量子点敏化太阳能电池具有低成本和高效率等潜在优势, 符合如今太阳能电池、的发展趋势。在制备 CZTS 量子点的方法中, 连续离子层吸附与反应法 (SILAR) 由于其操作简单、成本低、时间短、量子点负载高、量子点的粒径和数量可调、有利于大规模生产等优点, 近年来受到了广泛的关注。本文通过连续离子层吸附与反应法, 通过将 TiO_2 膜交替浸入含有不同浓度量子点阳离子和阴离子的前驱液中原位成核和生长量子点, 在 S 气氛中退火, 实现量子点的沉积。并以 CoS_2 为对电极, 与多硫电解液组成“三明治”电池, 测试 CZTS 量子点敏化太阳能电池的电流-电压曲线。

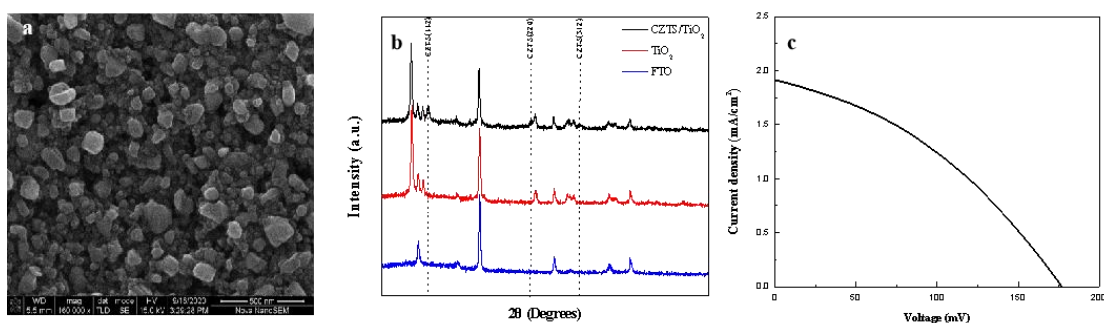


图 1 循环次数为 5 次的 CZTS 量子点敏化 TiO_2 纳晶薄膜的 SEM 图 (a) XRD 图 (b) 和 J-V 曲线 (c)

参考文献:

- [1] M.A. Green, S.P. Bremner, Nat. Mater. 2016, 16(1): 23-34.
- [2] W.C. Hsu, B. Bob, W.B. Yang et al, Energ. Environ. Sci, 5(9): 8564-8571.
- [3] V. Najafi, M. Aghelifar, S. Kimiagar, Superlattice. Microst, 2017, 109: 702-707.

利用真空紫外光技术制备金属氧化物致密薄膜

王金凤, 张敬波*

天津师范大学化学学院, 天津, 300387

*Email: hxyzb@tjnu.edu.cn

致密层是太阳能电池重要的组成部分, 可以有效抑制太阳能电池中光生电子的复合^[1], 从而改善太阳能电池的开路电压, 改善电池的短路光电流密度和光电转换效率。文献中已报导的合成致密层的方法主要是热退火法, 但该方法的制备过程一般需要高温, 并且薄层的致密性和均匀性等方面还有待进一步改善。真空紫外光技术的发展, 为金属氧化物薄膜的制备提供了巨大的潜力。

本文采用真空紫外光技术合成太阳能电池中的致密层。真空紫外光(VUV)是指波长在 100 nm 到 200 nm 之间且能量高于 6.2 eV^[2]。高能量真空紫外光可以活化金属和氧原子组成的 M-O-M 网络框架、光分解溶胶-凝胶膜中的有机基团, 进一步去除氧和碳, 形成致密的金属氧化膜。利用真空紫外光制备的薄膜具有表面均匀、结构致密且无定型等特点。均匀、致密、无针孔和无定型这些薄膜特征是太阳能电池致密层所要求的。采用真空紫外光技术可以在较低的温度和较短的时间内制备太阳能电池中的致密层, 大大的减少了时间和成本。

将醋酸锌溶解在无水乙醇中, 制备 0.4 mol/L 的醋酸锌溶液, 将醋酸锌溶液旋转涂覆在清洗后的 FTO 衬底上。之后, 对 Zn(OAc)₂ 涂覆的底物进行 VUV 处理, 分别照射 0 min 和 30 min, 进行扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射测试(XRD)。如图 a 和 b 所示, SEM 表明随着照射时间的增加, ZnO 薄膜的厚度在不断的减少, 同时 ZnO 薄膜表面变的越来越致密, 图 c 中 XRD 表明我们得到的氧化锌的结构是非晶态结构。

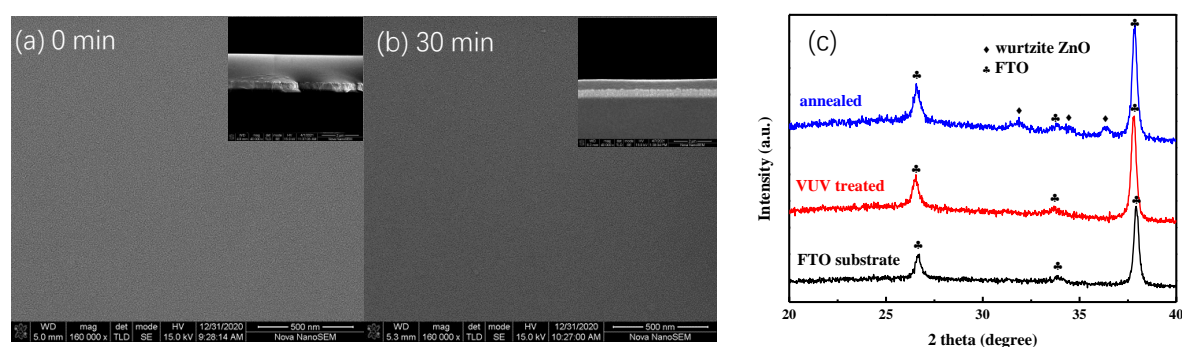


图 1 氧化锌薄膜的扫描电镜形貌 (a)、(b)和 X 射线衍射图 (c)

本文利用 172 nm 紫外光源照射溶胶-凝胶薄膜在较低温度下成功制备致密层氧化锌。与传统制膜法相比这种方法不仅可以减少高温设备的使用, 还能节约成本, 简化过程, 具有较大的实用性。

参考文献

- [1] Potocnik J. *Science*, 2007, **315**: 810~811.
- [2] L. Sun, Y. Kurosawa, H. Ito, et al, *Organic Electronics*, 2019, **64**, 176-180.

利用真空紫外光技术制备 TiO₂ 薄膜提高钙钛矿太阳能电池性能

王家铎, 张敬波*

天津师范大学, 天津, 300387

*Email: hxyzbj@tjnu.edu.cn

随着全球现代化的快速发展, 社会对能源需求的不断扩张, 可再生、绿色、清洁能源的发现和利用变得尤为重要。随着纳米技术的蓬勃发展, 第三代太阳能电池的研究取得了重大进展, 成为太阳能电池的主要课题之一。钙钛矿太阳能电池作为第三代太阳能电池具有广阔的应用前景。在钙钛矿太阳能电池中, 光生电子复合是影响电池性能的重要因素之一。对于 FTO/ETL 界面, 致密层的引入可以有效地抑制电子复合。

TiO₂ 是最常用的致密层和界面修饰层材料, 在太阳能电池中能有效阻止光生电子复合过程, 增加电子收集效率^[1]。TiO₂ 致密层可以通过电子束蒸发、溶胶凝胶法等方法制备。但是这些方法存在高温且薄膜的致密性不够的缺点。波长在 100 nm 到 200 nm, 能量高于 6.2 eV 的紫外光称为真空紫外光 (Vacuum ultraviolet)。真空紫外光处理可以在低温下将沉积的干凝胶状氧化物材料快速转化为高质量的薄膜金属氧化物, 同时有效地去除金属配体、缩合副产物和其他化学杂质^[2]。

通过 VUV 合成的 TiO₂ 致密层不仅可以有效起到改善多孔 ETL 与 FTO 的接触和抑制多孔薄膜与导电基底接触界面的电子复合的作用, 还具有低温下合成、致密稳定等优点。

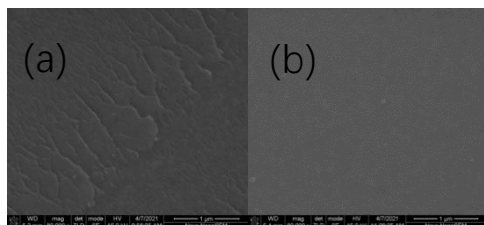


图 1 VUV 照射之前 (a) 与照射之后 (b) SEM 图

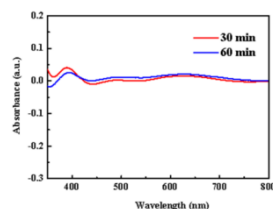


图 2 VUV 照射后紫外吸收光谱

本文以钛酸四丁酯、乙酰丙酮等物质为原料, 通过真空紫外灯的照射合成了 TiO₂ 致密层。从图 1 可以看到经过 VUV 照射后的膜比未经处理的膜更加致密光滑, 通过图 2 的紫外吸收光谱可以分析出, 在波长 430 nm 左右出现了 TiO₂ 的带边, 证明生成了 TiO₂ 致密层。

参考文献

- [1] J. Shi, J. Liang, S. Peng, W. Xu, J. Pei, J. Chen, Synthesis, characterization and electrochemical properties of a compact titanium dioxide layer, *Solid State Sciences*, 2009, **11**(2):433-438.
- [2] C.T. Wu, A.I.A. Soliman, Y.D. Tu, T. Utsunomiya, T. Ichii, H. Sugimura, Fabrication of TiO₂ micropatterns on flexible substrates by vacuum-ultraviolet photochemical treatments, *Adv. Mater.Interfaces* 2020 **7**(7).

离子液体钙钛矿光伏电池

陈永华*, 黄维

南京工业大学, 南京, 210009

*Email: iamyhchen@njtech.edu.cn; Phone: 17714316281

钙钛矿光伏区别传统光伏最大的特色之一即可溶液加工性, 溶剂的重要性不言而喻, 其要求绿色、无污染、空气中制备以及易于操作等。我们开发了一些列新颖的离子液体溶剂 (醋酸甲胺 MAAC、醋酸丁胺 BAAC、甲酸甲胺 MAFa) 空气中制备钙钛矿薄膜并获得了高效稳定的钙钛矿太阳能电池的方法, 打破了传统使用的高毒性、强配位的质子型 DMF、DMSO、NMP 等溶剂的限制。^[1-5]基于离子液体溶剂体系, 我们获得了高效的层状钙钛矿太阳能电池, 器件在最大功率输出下连续工作 1000 小时, 器件效率衰减不到 15%, 表现出极好的稳定性; 构筑了一系列不同量子阱宽度的纯相二维 Ruddlesden-Popper 钙钛矿薄膜及其高效的钙钛矿太阳能电池应用为探索二维 Ruddlesden-Popper 层状钙钛矿本征光物理性质提供了实验基础; 实现了室温下、高湿度空气中甲脒基钙钛矿的制备, 获得了高效且稳定的钙钛矿光伏电池, 达到了国际该领域的先进水平。

参考文献

- [1] W. Hui, L. Chao, H. Lu, Y. Chen,* W. Huang,* et al Science, 371 (2021) 1359-1364.
- [2] C. Liang, H. Gu, Y. Xia, Y. Chen,* G. Xing,* W. Huang,* et al Nat. Energy 6 (2021) 38-45.
- [3] H. Ren, S. Yu, L. Chao, L. Zhang,* Y. Chen,* W. Huang,* et al “Efficient and stable Ruddlesden-Popper perovskite solar cell with tailored interlayer molecular interaction” Nat. Photonics 14 (2020) 154-163.
- [4] L. Chao, Y. Xia, B. Li, G. Xing, Y. Chen,* Wei Huang,* “Room Temperature Molten Salt for Facile Fabrication of Efficient and Stable Perovskite Solar Cells in Ambient Air” Chem 5 (2019) 995-1006.
- [5] X. Wang, X. Ran, X. Liu, H. Gu, Y. Xia*, Y. Chen,* and W. Huang,* et al “Tailoring Component Interaction for Air-Processed Efficient and Stable All-Inorganic Perovskite Photovoltaic” Angew. Chem. Int. Ed. 59 (2020) 13354-13361.

钙钛矿光生电荷动力学

龙闰*

北京师范大学, 北京, 15712907817

*Email: runlong@bnu.edu.cn

非辐射电子-空穴复合是电荷和能量损失的重要途径, 是影响钙钛矿材料光电性能的重要因素。我们采用组合非绝热动力学和含时密度泛函理论, 在原子尺度模拟了众多时间分辨的光谱实验, 重点考察了缺陷、掺杂、晶界、湿度、化学键等多种实际因素对无机-有机杂化钙钛矿材料光生电荷动力学的影响^[1-10], 预测的电荷和能量转移、弛豫过程变化起源于电荷局域复杂相互作用、捕获、弹性与非弹性电声相互作用以及晶格热紊乱。获得的动力学的详细信息可以为设计高性能的钙钛矿太阳能电池提供理论指导。

参考文献

- [1] J. L. He, R. Long et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, **141**: 5798.
- [2] J. L. He, R. Long et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, **142**: 14464.
- [3] J. L. He, R. Long et al. *Chem. Sci.* **2019**, **10**: 10079.
- [4] J. L. He, R. Long et al. *ACS Energy Lett.* **2018**, **3**: 2070.
- [5] Z. S. Zhang, R. Long et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, **141**: 15557.
- [6] Z. S. Zhang, R. Long et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, **139**: 17327.
- [7] L. Qiao, R. Long et al. *Angew. Chem. Int. Chem.* **2020**, **59**: 4884.
- [8] L. Qiao, R. Long et al. *Angew. Chem. Int. Chem.* **2020**, **59**: 13347.
- [9] L. Qiao, R. Long et al. *ACS Energy Lett.* **2020**, **5**: 3813.
- [10] L. Qiao, R. Long et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, **143**: xxxxx.

基于光电催化理论与金属空气电池体系构建新型光储能电池

张宇*

辽宁大学, 化学院, 沈阳, 110036

*Email: zhangy@lnu.edu.cn; Phone: 18704074686

寻求和发展清洁能源技术不仅是能源利用和材料科学研究中的热点, 也是国家实现碳中和目标的重大战略需求。金属-空气电池由于其理论能量密度高、环境友好、低成本等特点, 被认为是极具发展潜力的新能源技术^[1]。金属-空气电池的整体性能取决于空气电极材料的结构, 以及负载在空气电极上的 ORR/OER 催化剂的内在催化活性。然而, 由于 ORR/OER 反应属于气液共存反应, 往往存在较大的过电势, 这使得金属-空气电池的实际放电(充电)电压要远小于(大于)理论电动势。此外, 金属电池很大程度上必须依赖贵金属催化剂, 这大幅提高了使用成本, 限制了其商业化前景。

近年来, 以半导体光电理论和电催化理论为基础的光电催化科学得到了广泛研究^[2]。在光电催化过程中, 半导体材料在光照下产生的光生空穴与电子可以在电极表面参与氧化还原反应, 结合半导体能带位置和外加电压即可有效地调控光生电荷的能级水平, 进而控制电极表面的氧化还原电位。因此, 基于光电催化策略, 将光电极引入至金属-空气电池体系, 可以利用光生空穴氧化水或光生电子还原氧气, 从而大幅度降低充放电过电势, 并且可以实现太阳能在能源电池中的直接储存, 提升电池的整体性能。

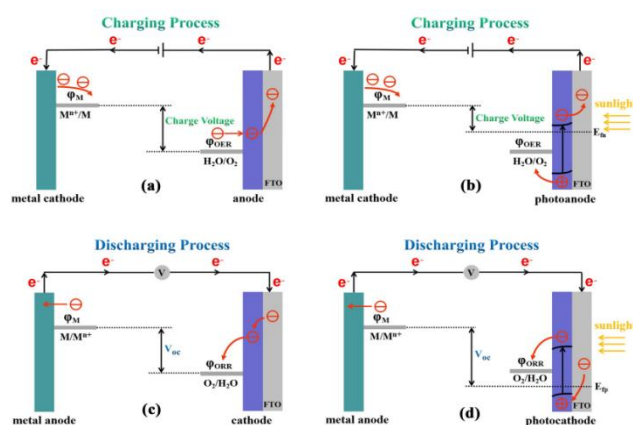


图 1 金属-空气电池充 (a) 放 (c) 电与光辅助金属-空气电池充 (b) 放 (d) 电机理。

参考文献

- [1] Y. Sun, X. Liu, Y. Jiang et al., Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(31): 18183-18208.
- [2] B. Qian, Q. Xu, Y. Wu et al., Journal of Power Sources, 2020, 478: 228756.

揭示高价双金属阳离子增强金属硫化物电催化全水解机理

苏慧, 戈磊*

中国石油大学(北京), 北京, 102249

*Email: gelei08@sina.com

受环境污染和能源危机的影响, 电化学水裂解制氢能引起了广泛的关注。但由于电子转移过程的延迟以及多个中间组分(H^* 、 OH^* 、 OOH^*)参与析氢反应(HER)和析氧反应(OER), 导致了较高的过电位。尽管 Pt 基催化剂和 IrO_2 材料仍然被认为是最有效的 HER 和 OER 催化剂, 但高生产成本和资源稀缺是其长期工业应用的障碍。此外, 大多数催化材料不能同时表现出 HER 和 OER 的高性能。因此, 合理设计低成本、高效的析氢和析氧电催化剂是实现可再生能源转化的必要条件。我们课题组首次提出了一种在泡沫镍上合成非贵双金属硫化物 Ni_3S_2/Co_3S_4 纳米立方体的简便方法。通过电子耦合效应和 XPS 技术可以验证高价态 Ni/Co 的形成。所制备的双功能 Ni_3S_2/Co_3S_4 电极在 1m KOH 电解液中对 HER 和 OER 具有良好的电催化活性。同时作为阴极和阳极时, 在 10 mA cm^{-2} 的电流密度下, 电池电压仅为 1.49 V, 远远超过大多数报道的双功能金属硫化物。更重要的是, 密度泛函理论(DFT)计算表明, 双金属硫化物异质结构促进了含 H 和含 O 中间体(H^* 、 OH^* 、 OOH^*)的低势垒吉布斯自由能的形成, 调节了 Co 位的 d 带中心, 提高了 Ni 和 Co 的电荷输运性能, 增加了 Co 活性中心的价态, 从而加速其本征催化活性。根据 XPS、Bader 电荷和电子耦合效应的结果显示, 发现在反应过程中, 部分电子倾向于通过 S^{2-} 桥接作用下从 Ni^{2+} 转移至 Co^{3+} , 进而促进真正反应活性物质的生成。本设计说明合理设计和开发双功能金属硫化物对提高双金属硫化物的电催化活性具有重要意义。[1]

参考文献

- [1] H. Su, S. Song, S. Li, Y. Gao, L. Ge, W. Song, T. Ma, J. Liu, High-valent bimetal Ni_3S_2/Co_3S_4 induced by Cu doping for bifunctional electrocatalytic water splitting, Applied Catalysis B: Environmental, 293 (2021) 120225.

利用氧化还原反应在聚吡咯膜两侧形成膜电位

聂小燕, 刘兆阅*

北京航空航天大学, 北京, 100191

*Email: liuzy@buaa.edu.cn; Phone: 18511761892

生物体内存在于细胞膜上的膜电位在细胞间的物质运输、信号传递和能量转换中起着重要作用^[1]。膜电位的产生来自于细胞膜两侧电荷的不对称分布^[2,3]。受细胞膜电位形成机制的启发, 开发用于能量转换的人工膜电位取得了很好的进展, 然而目前所研究的膜电位大多是基于浓度梯度扩散, 因此开发产生人工膜电位的替代途径具有重要意义。

我们设计了利用聚吡咯膜的不对称氧化还原反应来调控聚吡咯膜两侧的离子浓度分布, 进而产生膜电位的方法^[4]。通过吡咯聚合到金网基板上制备聚吡咯膜, 经过聚吡咯膜的不对称氧化还原反应导致膜两侧的不对称阴离子聚集, 产生膜电位。图 1(a)是聚吡咯薄膜合成示意图, 以金微型网格为基底, 采用电化学聚合的方法合成聚吡咯薄膜。如图 1(b), 金微型网格的孔径为 6.5 μm , 聚合聚吡咯后孔径变小, 当聚合时间为 10 min 时, 聚吡咯将金网孔径完全覆盖住, 得到厚度~28 μm 的聚吡咯薄膜。跨膜离子电流结果图 1(c)表明, 在聚吡咯膜上施加氧化还原电位, 面向铂电极的一侧将优先被氧化还原, 导致膜两侧离子的不对称分布, 产生膜电位。通过改变施加到聚吡咯膜上的电位可以调节膜电位的极性。图 1(d)是膜电位的形成机理及氧化还原三个循环后的膜电位值。

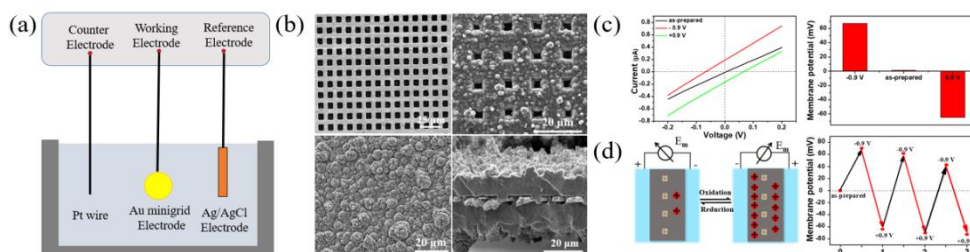


图 1. (a)电化学聚合聚吡咯膜的实验装置图; (b) SEM 图; (c)施加-0.9 V 和+0.9 V 电位后的跨膜离子电流图及相应的膜电位; (d)在氧化还原状态下, 聚吡咯膜两侧氧化还原状态阴离子不对称聚集及氧化还原三个循环后的膜电位。

参考文献

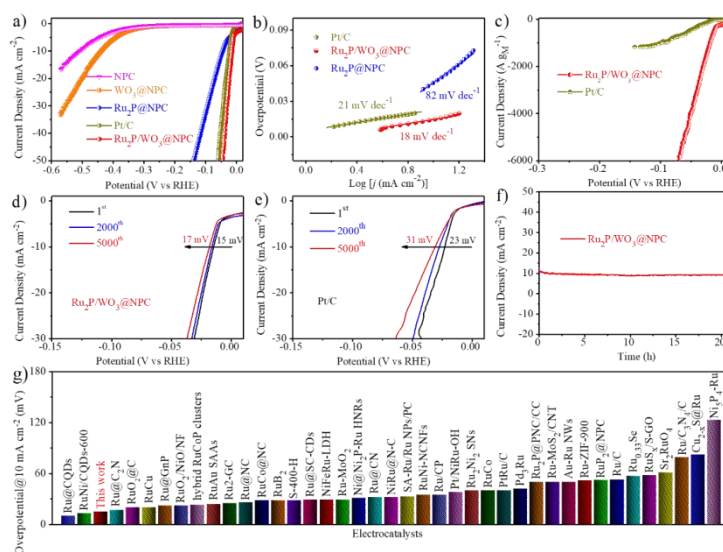
- [1] S. H. Wright, *Adv. Physiol Educ*, 2004, **28**(4): 139-142
- [2] T. D. Pollard, W. C. Earnshaw, J. Lippincott-Schwartz et al., Elsevier Inc., Amsterdam, NL, 2017
- [3] J. H. Byrne, R. Heidelberger, M. N. Waxham, Academic Press, London, UK, 2014.
- [4] X. Y. Nie, T. L. Xiao, Z. Y. Liu, *Chem Comm.*, 2019, **55**(67): 10023-10026.

水分解电催化剂构-效关系研究

刘希恩*, 秦清, 刘尚果, 张立杰, 王一盟, 江小丽
青岛科技大学化学与分子工程学院, 青岛市郑州路 53 号, 266042

* Email: liuxien@qust.edu.cn

电解水制氢气是非常有前景清洁能源技术, 目前碱性电解水技术比较成熟, 但仍需要开发高效催化剂以降低能耗和节约成本, 事实上, 许多非金属材料电催化氧气析出性能优于贵金属催化剂, 但氢气析出性能很少材料可以优于铂碳。而酸性电解水催化剂还是以贵金属铱, 钌等材料为主, 这是由于非金属材料在酸性介质中稳定性差的缘故, 本文介绍了几种低含量贵金属催化剂结构调控与性能研究, 包括单原子钌催化剂, 萤石型钨钨氧催化剂, 改性氧化钌, 以及钌磷/氧化钨等复合催化剂的进展。在实验室条件下, 上述催化剂酸碱介质中性能甚至优于商业 IrO_2 和 Pt/C 。本文着重讨论上述催化剂结构与性能的关系。



参考文献

- [1] Qing Qin, Haeseong Jang, Lulu Chen, Gyutae Nam, **Xien Liu***, Jaephil Cho*. Adv. Energy Mater. 2018, 1801478
- [2] Qing Qin, Haeseong Jang, Ping Li, Bing Yuan, **Xien Liu***, Jaephil Cho*. Adv. Energy Mater. 2018, 1803312

CoPc 修饰的 Lindqvist 型 $K_7HfNb_6O_{19}$ 复合催化剂的制备及光电还原

CO₂ 性能

刘晨, 王文宾, 王丽笑, 李海燕*, 党东宾*

河南省多酸化学重点实验室, 河南大学化学与分子科学学院, 开封, 475004

*Emails: lihaiyan@henu.edu.cn, dangdb@henu.edu.cn; Phones: 13937863557, 13403781602

光耦合的电催化还原 CO₂ 结合了光催化和电催化的优点, 是一种将 CO₂ 转化为有价值的燃料, 从而缓解能源危机和温室效应的潜在途径^[1]。本文采用低温煅烧法制备了酞菁钴修饰的 Lindqvist 型多酸 $K_7HfNb_6O_{19}$ 复合光电催化剂(CoN-X), 并考察了该催化剂的光电还原 CO₂ 性能。金属酞菁是常见的 CO₂ 还原的分子基电催化剂, Lindqvist 型 $K_7HfNb_6O_{19}$ 具有优异的电子存储和转移能力, 且丰富的氧空位为 CO₂ 的吸附和活化提供了有利的途径^[2,3], $K_7HfNb_6O_{19}$ 的引入可抑制金属酞菁间的分子聚合, 极大提高催化剂的稳定性, 同时能有效降低催化剂的电子-空穴复合率。制备的复合催化剂表现出了优异的光电还原 CO₂ 活性, 可在较宽的偏压范围内(-0.65 ~ -1V vs. RHE)表现出高于 90% 的 CO 法拉第效率 (FE_{CO}), 在 -0.85V vs. RHE 偏压下 CO 的法拉第效率最高, 可达到 98.2%, 其产率是暗态条件下的 1.26 倍。优异的光电 CO₂ 催化活性来源于 CoN-X 异质结的构建, 形成了较强的内建电场, 促进了电子-空穴对的高效分离。

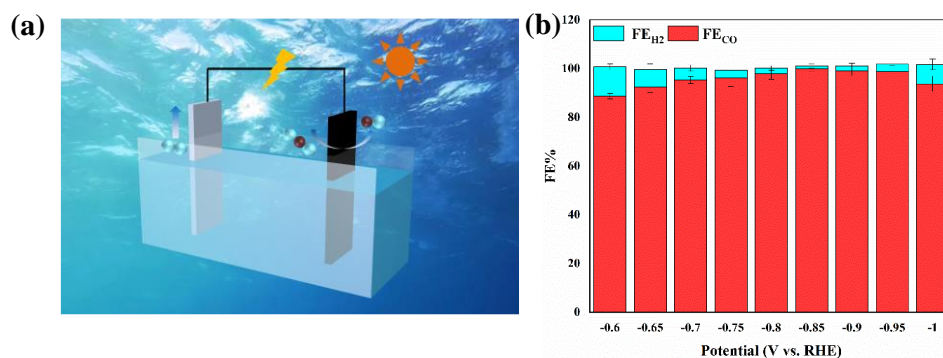


图 1. (a) 电解装置图; (b) 光电催化法拉第效率图

参考文献

- [1] O. S. Bushuyev, P. De Luna, C. T. Dinh et al., What Should We Make with CO₂ and How Can We Make It? *Joule*, **5**(2): 825-832
- [2] C. T. Campbell, C. H. Peden, Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces. *Science*, 2005, **309**(5735): 713-714
- [3] H. J. Freund, M. W. Roberts, Surface chemistry of carbon dioxide. *Surf. Sci. Rep.* 1996, **25**(8): 225-273

低温真空紫外法制备钙钛矿太阳能电池 TiO₂ 电子传输层

董卓, 张敬波*

天津师范大学化学学院, 天津市功能分子结构与性能重点实验室, 天津, 300387

*Email: hxxyzjb@mail.tjnu.edu.cn

钙钛矿太阳能电池中的电子传输层对太阳能电池的转换效率和稳定性起着重要的决定作用。近年来低温光化学法制备金属氧化物薄膜被应用到各种领域^[1]。本文采用 172 nm 真空紫外光(VUV)低温下照射二异丙氧基二乙酰丙酮钛前驱体膜制备 TiO₂ 薄膜。

波长为 172 nm 的 VUV 产生 7.2 eV 的光子能量, 其可以破坏有机钛前驱体膜中的有机化学键^[2]。同时, 其所提供的能量也加速了 Ti-O-Ti 键的快速凝聚, 最终可以快速形成致密均匀的 TiO₂ 薄膜。如图 1a) 为 VUV 与 450°C 烧结制备的 TiO₂ 薄膜的电子迁移率的比较。基于 VUV 法制备的 TiO₂ 薄膜相比于 450°C 烧结制备的 TiO₂ 薄膜电子迁移率从 $1.95 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 提高到 $2.79 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 更高的电子迁移率可以促进电子的转移和提取, 减少非辐射复合。图 1b) 显示了两种方式制备的 TiO₂ 电子传输层和钙钛矿之间的能带排列。VUV 法制备的 TiO₂ 的导带更接近钙钛矿的导带, 这有利于电子由钙钛矿到电子传输层的传输, 从而降低能量损失。图 1c) 显示了基于 VUV 辐照制备的 TiO₂ 电子传输层在空气中制备的钙钛矿太阳能电池的功率转换效率为 18.18%, 高于基于烧结制备的 TiO₂ 薄膜的器件效率(16.99%)。与高温烧结法制备的 TiO₂ 薄膜相比, VUV 法制备的 TiO₂ 薄膜具有更好的能带排列和更少的表面缺陷。由于采用了平面 MAPbI₃ 太阳能电池的电子传输层, 钙钛矿与电子传输层之间有更好的界面接触, 使得钙钛矿晶体更加均匀。

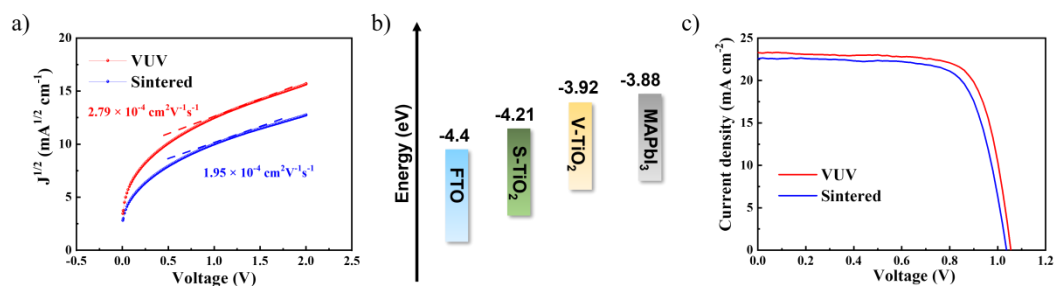


图 1 a)两种方式制备的 TiO₂ 薄膜的电子迁移率, b)器件能级图, c)两种方式制备的 TiO₂ 薄膜所制备器件的 $J-V$ 曲线。

参考文献

- [1] Kim Y. H., Heo J. S., Kim T. H., et al., *nature* 2012, **189**(6): 128-133
- [2] Jeong I., Jung H., Park M., et al., *Nano Energy* 2016, **28**: 380-389

ZCISse 量子点敏化太阳能电池电子传输层的调控

周广妍, 张敬波*

天津师范大学化学学院, 天津市功能分子结构与性能重点实验室, 天津 300387

*Email: hxxyzjb@tjnu.edu.cn

量子点敏化太阳能电池 (QDSCs) 具有理论光电转换效率高、稳定性优异等优点, 其作为下一代光伏电池的候选材料具有巨大的发展潜力^[1]。但是其实际光电转换效率与 44% 的理论效率相比还存在较大的差距。制约光电转换效率的一个重要原因是光生载流子在传输过程中的复合损失严重, 导致电荷收集效率低, 进而影响电池的光电转换效率^[2]。本文主要以绿色高效不含重金属元素的锌铜铟硫硒 (ZCISse) 量子点作为敏化剂, 通过调控电子传输层的厚度, 增加致密层方式优化光阳极的结构和性能, 从而增加量子点的负载量并减少电荷复合, 使太阳能电池的电子传输效率得以提高。

通过高温热注入法制备合金化 ZCISse 量子点, 所制备的量子点大小均一, 平均粒径约为 4 nm, 通过覆盖配体引导自组装法将量子点负载到半导体纳晶薄膜光阳极上。通过刮涂次数控制 TiO₂ 电子传输层的层数, 优化其厚度。实验结果表明刮涂两层时候的量子点负载量增加, 电流明显提升, 刮涂三层时的电流密度略低于两层 (图 1), 其原因可能是电荷传输距离变长导致电荷复合增加。进一步在导电玻璃和 TiO₂ 介孔传输层之间使用真空紫外灯技术加入致密层, 其明显提升了太阳能电池的短路光电流和光电压, 以及填充因子, 提高了量子点太阳能电池的光电转换性能 (图 2)。

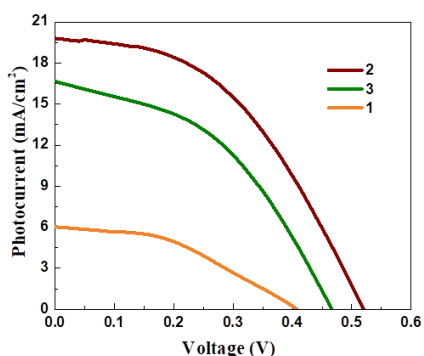


图 1 无致密层的电池的 J-V 曲线
1, 2, 3 代表二氧化钛的刮涂次数

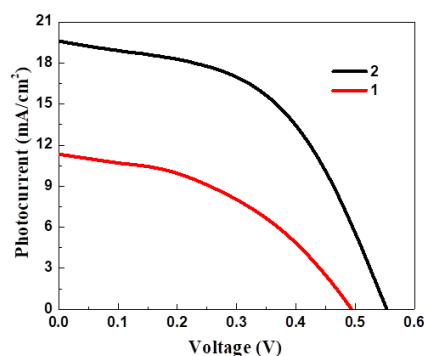


图 2 具有致密层的电池的 J-V 曲线
1, 2 代表二氧化钛的刮涂次数

参考文献

- [1] Song, H., Lin, Y., Zhou, M., et al., *Angew Chem Int Ed Engl.* 2021, **60(11)**: 6137-6144.
- [2] Zhang, H., Fang, W., Wang, W., et al., *ACS Appl Mater Interfaces.* 2019, **11(7)**: 6927-6936.

光催化表面原位动态变化机制研究

毕迎普*

中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州, 730000

*Email: yingpubi@licp.cas.cn; Phone: 0931-4968651

太阳能光催化分解水制氢是有效解决全球能源与环境问题的理想途径之一, 一旦突破将对世界能源格局产生巨大影响。然而, 目前光催化转化效率仍然普遍较低, 其发展瓶颈在于光催化分解水反应过程非常复杂, 激发态下光生电荷的多尺度分离迁移与表面催化反应机制认识有限, 缺乏原子及电子微观层面的原位动态表征技术用于研究光生电荷激发、分离、界面转移及表面催化反应机制。我们研究工作主要围绕制约太阳能光催化效率的核心科学问题—光生电荷, 设计开发原位光照-X 射线光电子能谱(ISI-XPS/UPS)、原位光催化-X 射线衍射(ISP-XRD)等多种原位动态表征技术, 对光催化反应过程中的光催化剂光生电荷分离迁移、化学价键、活性中心、表面结构等微观动态变化过程进行直接观测研究, 同时研究水分子吸附、助催化剂等对光生电荷分离迁移的影响作用机制, 从光催化本质上认识制约光催化效率的关键科学问题, 为设计构建高效太阳能光催化分解水反应体系提供新思路与新策略^[1-5]。

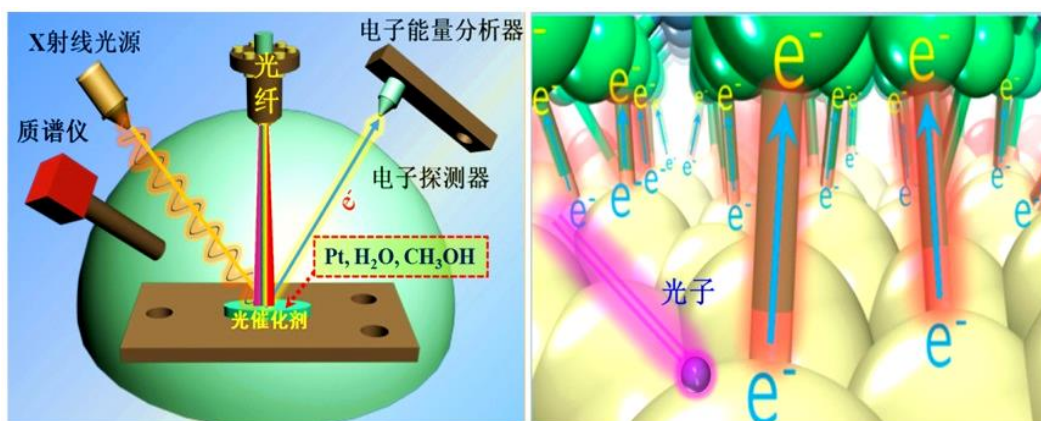


Fig 1. The diagram and mechanism of ISI-XPS technique.

参考文献

- [1] B. Zhao, X. Huang, Y. Bi. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, 61, e202204271.
- [2] Z. Zhang, X. Huang, B. Zhang, Y. Bi, *Energy Environ. Sci.*, 2022, 15, 2867.
- [3] G. Dong, X. Huang, Y. Bi*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61, e202204271. Article
- [4] B. Zhang, X. Huang, Y. Zhang, G. Lu, L. Chou, Y. Bi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 18990.
- [5] B. Zhang, S. Yu, Y. Dai, X. Huang, L. Chou, G. Lu, G. Dong, Y. Bi, *Nat. Commun.*, 2021, 12, 6969.

光沉积负载 β -FeOOH 的茈类有机聚合物光催化全分解水

叶浩楠, 花建丽*

华东理工大学结构可控先进功能材料与制备教育部重点实验室, 上海, 200232

*Email: jlhua@ecust.edu.cn

利用太阳能光分解水制氢是解决氢能的有效途径之一, 高效、稳定、低成本的光催化材料是光催化全解水制氢的关键所在。相比于传统的无机半导体材料, 有机半导体材料具有结构可调、光吸收范围宽、成本低廉以及制备简单等优点。然而, 有机半导体具有较大的激子结合能, 不利于光生电子空穴对的有效分离, 很难进一步参与水的全分解。此外, 在实际应用中, 多数用于降低光催化反应过电位的助催化剂通常是贵金属, 不利于扩大规模化的生产。最近我们课题组采用简单的光沉积方法, 首次将低成本、高效的产氧助催化剂 β -FeOOH 负载在茈并噻吩砜线性聚合物 PS-5 表面, 制备了 PS-5/ β -FeOOH 复合光催化材料。研究表明, 富含氧空位的 β -FeOOH 可以高效捕获和存储光生空穴, 驱动电子和空穴的有效分离, 并提供光催化反应的活性中心。在可见光照射下, PS-5/ β -FeOOH-0.2M 光催化剂实现了水的全分解, 平均产氢和产氧速率分别为 ~ 170 和 $\sim 76.6 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ 。本研究为基于有机聚合物光催化全分解水体系的构建提供了新的思路和策略。

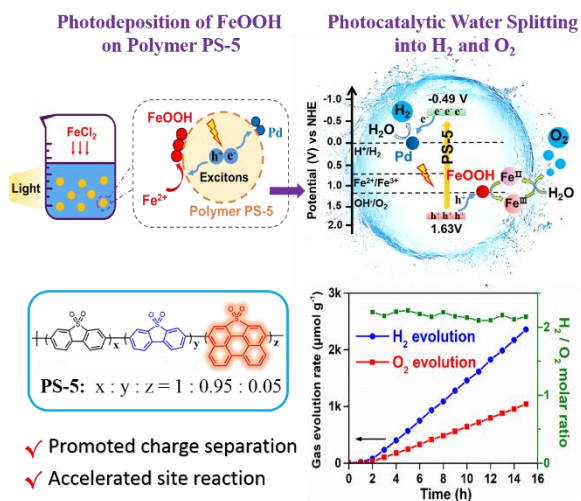


图1. 光沉积负载 β -FeOOH的茈类有机聚合物光催化全分解水示意图

参考文献

- [1] F. T. Yu, Z. Q. Wang, X. Q. Gong, J. L. Hua, H. Tian, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1804512.
- [2] H. N. Ye, Z. Q. Wang, X. Q. Gong, J. L. Hua, H. Tian, *Appl. Catal. B.* **2020**, *267*, 118577.
- [3] H. N. Ye, Z. C. Yang, X. Q. Gong, J. L. Hua, *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*, 20062–20071.
- [4] S. C. Zhang, H. N. Ye, H. R. Ding, F. T. Yu, J. L. Hua, *Sci. China Chem.*, **2020**, *63*, 228–236.
- [5] H. R. Ding, K. Y. Kong, X. Q. Gong, J. L. Hua, *J. Mater. Chem. A*, **2021**, *9*, 7675–7683.
- [6] H. N. Ye, Z. Q. Wang, K. Hu, W. J. Wu, X. Q. Gong, J. L. Hua, *Sci. China Chem.*, **2022**, *1*, 170–181.
- [7] G. Wei, F. S. Niu, Z. Q. Wang, X. M. Liu, K. Hu, J. L. Hua, *Mater. Today Chem.*, **2022**, *26*, 101075.

水分解制氢催化剂的电子结构调控

邹吉军

天津大学化工学院, 绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津, 300072

光/电催化水分解是可再生氢能发展的关键技术, 光/电催化剂需要具有高电荷传递效率和适宜反应物种吸附能力, 才能实现高效的氢能-化学能相互转换。为了降低反应活化能垒、提高水分解效率, 我们发明了调控半导体金属缺陷结构的通用方法, 阐述了缺陷结构诱发电子自旋极化, 进而改善电荷分离与传导、强化反应物吸附活化的机理, 提高了水分解和氧还原反应活性; 建立以 MOF 为前驱体和自模板制备原子级均匀掺杂双金属硫化物的方法, 通过掺杂优化硫化物能带结构、提高导电性并优化质子吸附能力, 提高水分解活性; 通过金属原子-基体强相互作用调控过渡金属自旋态结构, 改善含氧物种的吸附, 强化水分解和氧还原反应。

参考文献

- [1] S. Wang, L. Pan, J.-J. Song, W. Mi, J.-J. Zou, L. Wang, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 2975.
- [2] L. Pan, M. Ai, C. Huang, L. Yin, X. Liu, R. Zhang, S. Wang, Z. Jiang, X. Zhang, J.-J. Zou, W. Mi, *Nat. Commun.* 2020, 11, 418.
- [3] S. Sun, G. Shen, J. Jiang, W. Mi, X. Liu, L. Pan, X. Zhang, J.-J. Zou, *Adv. Energy Mater.* 2019, 9, 1901505.
- [4] Y.-C. Zhang, N. Afzal, L. Pan, X. Zhang, J.-J. Zou, *Adv. Sci.* 2019, 6, 1900053.
- [5] G. Shen, R. Zhang, L. Pan, F. Hou, Y. Zhao, Z. Shen, W. Mi, C. Shi, Q. Wang, X. Zhang, J.-J. Zou, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 2313.
- [6] Z.-F. Huang, J. Song, K. Li, M. Tahir, Y.-T. Wang, L. Pan, L. Wang, X. Zhang, J.-J. Zou, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 1359.
- [7] G. Shen, L. Pan, R. Zhang, S. Sun, F. Hou, X. Zhang, J.-J. Zou, *Adv. Mater.* 2020, 32, 1905988.
- [8] R. Gao, L. Pan, Z. Li, C. Shi, Y. Yao, X. Zhang, J.-J. Zou, *Adv. Funct. Mater.* 2020, 30, 201910539.
- [9] R. Gao, J. Wang, Z.-F. Huang, R. Zhang, W. Wang, L. Pan, J. Zhang, W. Zhu, X. Zhang, Ch. Shi, J. Lim, J.-J. Zou, *Nat. Energy*, 2021, 6, 614.

石墨炔及石墨炔基复合光催化材料制备新策略

靳治良*

北方民族大学 化学与化学工程学院, 银川, 750021

*Email: zl-jin@nun.edu.cn; Phone: 13893316102

石墨炔(GDY)是一种新型的二维碳杂化材料, 因其独特和优异的性能而受到广泛关注。它作为一种新型碳材料具有良好的层状结构, 其可调节的电子结构和均匀的三维孔隙结构使石墨炔具有良好的导电性, 有望用于光催化分解水领域。本研究报道了以CuI溶液为催化剂制备石墨炔新方法, 并对其改性制备新型复合材料。即通过有机合成法和水热法将GDY-CuI片层材料与Co₉S₈ 纳米颗粒复合, 并合理构建了S型异质结, 展现了良好的光催化活性。石墨炔的层状结构有利于Co₉S₈ 纳米粒子的分散, 从而能够有效的避免粒子聚集, 暴露出更多的活性位点。制备的Co₉S₈-GDY-CuI在染料敏化体系中的产氢活性最高可达1411.82 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, 是纯石墨炔的10.29倍。通过相关表征测试深入研究了该复合材料产氢活性提高的内在原因。拉曼光谱表明材料中存在炔基键, X射线光电子能谱中碳拟合峰以C=C(sp²)和C-C(sp)的形式存在, 且两者之间的峰面积之比约为1:2, 该结果与理论完全吻合。红外光谱测试检测出了纯石墨炔和复合材料中C≡C的存在。结合紫外可见漫反射和莫特-肖特基测试结果对材料的能带结构进行了深入分析并且提出了该反应的可能机理。结果表明, Co₉S₈-GDY-CuI样品之间形成了双S型异质结, 有效地加速了电子的分离和转移。S型异质结的存在有利于提高材料内部的电荷分离效率, 保留了更为有效的氧化还原电位, 更有利于该材料光催化分解水反应的进行。此外, Co₉S₈ 纳米粒子的引入提高了Co₉S₈-GDY-CuI对可见光的吸收能力, 增强了材料对于可见光的利用率。光致发光光谱结果和相关的电化学测试进一步证明了复合材料中光生电子-空穴对的复合被有效抑制, 是Co₉S₈-GDY-CuI材料产氢活性得以提高的内在原因之一。该工作为石墨炔材料在光催化分解水产氢领域此后的研究提供了一个新的可供参考的思路。

关键词: 石墨炔; Co₉S₈; S型异质结; 光催化制氢

基金来源: 国家自然科学基金 (22062001)。

参考文献

- [1] C. Bie, H. Yu, B. Cheng, W. Ho, J. Fan, J. Yu, *Adv. Mater.*, 2021, **33**, 2003521.
- [2] R. Gao, B. Cheng, J. Fan, J. Yu, W. Ho, *Chin. J. Catal.*, 2021, **42**, 15-24.
- [3] T. Liu, L. Zhang, B. Cheng, X. Hu, J. Yu, *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2020, **1**, 100215.
- [4] T. Di, L. Zhang, B. Cheng, J. Yu, J. Fan, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2020, **56**, 170-178.
- [5] R. Wang, M. Shi, F. Xu, Y. Qiu, P. Zhang, K. Shen, Q. Zhao, J. Yu, Y. Zhang, *Nat. Commun.*, 2020, **11**, 4465.
- [6] J. Zhang, J. Tian, J. Fan, J. Yu, W. Ho, *Small*, 2020, **16**, 1907290.
- [7] Q. Xu, L. Zhang, B. Cheng, J. Fan, J. Yu, *Chem*, 2020, **6**, 1543-1559.

第十七届全国太阳能光化学与光催化学术会议
内蒙古呼和浩特 2023 年 07 月 28~31 日

- [8] P. Xia, S. Cao, B. Zhu, M. Liu, M. Shi, J. Yu, Y. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 5218-5225.
- [9] H. Li, G. Wang, H. Gong, Z. Jin, *ChemCatChem*, 2020, **12**, 5492-5503.
- [10] J. Wang, G. Wang, B. Cheng, J. Yu, J. Fan, *Chin. J. Catal.*, 2021, **42**, 56-68.
- [11] H. Gong, X. Hao, Z. Jin, Q. Ma, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 19159-19171.
- [12] J. Peng, J. Shen, X. Yu, H. Tang, Zulfiqar, Q. Liu, *Chin. J. Catal.*, 2021, **42**, 87-96.
- [13] Y. Li, Z. Jin, L. Zhang, K. Fan, *Chin. J. Catal.*, 2019, **40**, 390-402.
- [14] X. Yan, Z. Jin, *Chem. Eng. J.*, 2021, 127682.
- [15] F. He, A. Meng, B. Cheng, W. Ho, J. Yu, *Chin. J. Catal.*, 2020, **41**, 9-20.
- [16] X. Fei, H. Tan, B. Cheng, B. Zhu, L. Zhang, *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2021, **37**, 2010027.
- [17] J. Fu, Q. Xu, J. Low, C. Jiang, J. Yu, *Appl. Catal. B Environ.*, 2019, **243**, 556-565.
- [18] C. Cheng, B. He, J. Fan, B. Cheng, S. Cao, J. Yu, *Adv. Mater.*, 2021, **33**, 2100317.

I-III-VI 族量子点基光催化剂设计及载流子动力学研究

毛宝东*

江苏大学化学化工学院, 江苏镇江, 212013

*Email: maobd@ujs.edu.cn; Phone: 18252589008

量子点基光催化剂由于兼具均相催化（可均匀分散）和异相催化（可分离）的优点，代表了最有潜力的一类光催化剂体系，是深入理解和设计高性能纳米催化剂的关键所在。然而量子点电荷分离效率低、光生空穴的迁移速率过慢等问题，成为制约其活性和稳定性提升的关键。围绕无毒新型 I-III-VI 族多元硫化物量子点，通过调节量子点的组分和微结构实现了能级位置、光学性质、缺陷态和光生载流子寿命的系统调控，初步揭示了其合金化和掺杂机理，利用超快激光光谱阐明了相关激发态寿命等机理，并初步探索了量子尺寸半导体纳米结构制备的放大问题。进一步通过利用空穴提取配体修饰，并引入碳点作为空穴转移媒介，提高空穴提取速率及电子-空穴协同作用，阐明了碳点在空穴转移动力学中的关键作用。相关研究为 I-III-VI 族量子点以及碳点在催化剂设计中的作用提供了新的理解，对于新能源应用中光电功能材料的性质可控制备和机理研究具有一定的科学意义和实用前景。

参考文献

- [1] F. Li, Y. Liu, B. Mao, L. Li, H. Huang, D. Zhang, W. Dong, Z. Kang and W. Shi, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2021, 120154.
- [2] D. Zhang, B. Mao, D. Li, Y. Liu, F. Li, W. Dong, T. Jiang and W. Shi, *Chem. Eng. J.*, 2021, 128275.
- [3] Y. Liu, H. Huang, W. Cao, B. Mao, Y. Liu and Z. Kang, *Mater. Chem. Front.*, 2020, 4, 1586-1613.
- [4] W. J. Cao, Y. L. Qin, H. Huang, B. D. Mao, Y. H. Liu and Z. H. Kang, *ACS Sust. Chem. Engin.*, 2019, 7, 20043-20050.
- [5] G. Gong, Y. Liu, B. Mao, L. Tan, Y. Yang and W. Shi, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2017, 216, 11-19.

黑磷/红磷光催化分解水

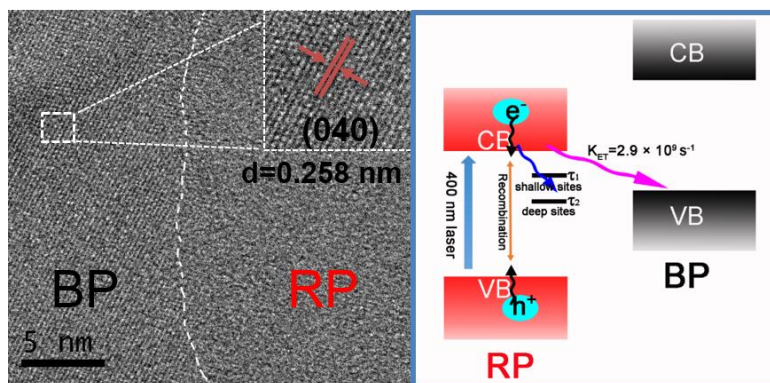
刘福来, 石睿, 陈勇*

中国科学院理化技术研究所, 北京, 100190

*Email: chen Yong@mail.ipc.ac.cn

能源短缺与环境污染已经成为制约人类社会发展的两大问题。目前, 世界上 80% 的能源需求来自于化石燃料, 但是这些不可再生的化石能源正趋于枯竭并且其燃烧产物带来了严重的环境污染问题, 开发利用新的清洁可再生能源迫在眉睫。太阳能作为一种取之不尽用之不竭的清洁能源, 是化石能源的理想替代品。将太阳能转化为化学能, 是解决能源枯竭问题的有效方法之一, 然而此转化过程的催化效率和成本问题极大限制了其在实际工业生产中的应用。进一步提高光催化效率和降低成本是推动太阳能利用的关键因素。

光催化剂良好的可见光吸收、有效的光生载流子分离和传输、快速的表面催化反应对提高光催化效率起重要作用。超薄黑磷(黑磷烯)是二维材料家族的新成员, 是继石墨烯之后最受关注的二维材料, 具有良好的二维材料特性, 在光催化领域具有广阔的应用前景。近期, 我们报道了一种以红磷为原料, 湿化学法制备黑磷/红磷异相结光催化剂的方法。通过控制红磷到黑磷的部分转变, 在黑磷表面原位生长红磷, 形成原子级匹配的黑磷/红磷异相结界面, 促进了光生载流子的分离, 最终实现无牺牲试剂条件下的光催化分解水产氢。



参考文献

- [1] Rui Shi, Fulai Liu, Zhuan Wang, Yuxiang Weng, **Yong Chen**,* *Chem. Commun.*, 2019, **55**: 12531-12534.
- [2] Fulai Liu, Rui Shi, Zhuan Wang, Yuxiang Weng, Chi-Ming Che, **Yong Chen**,* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**: 11791-11795.
- [3] Rui Shi, Hui-Fang Ye, Fei Liang, Zhuan Wang, Kai Li, Yuxiang Weng, Zheshuai Lin, Wen-Fu Fu, Chi-Ming Che, **Yong Chen**,* *Adv. Mater.*, 2018, **30**: 1705941.

超薄氮化碳光催化剂及全解水产氢研究

许暉*

江苏大学，能源研究院，江苏镇江，212013

*Email: xh@ujs.edu.cn; Phone: 15896387738

氢能是国家战略性能源，属于国家乃至世界发展的重大需求。针对当前工业领域电解水、化石燃料产氢能耗高、二次污染严重等问题，急需新的绿色技术实现氢能的高效制备。光解水产氢技术不需要消耗传统化石能源，是目前最为理想的产氢方法之一。然而，光解水产氢的关键在于高效催化剂的制备。以超薄氮化碳材料的精准设计和可控制备为手段，解决了产氢反应热力学、动力学及其宏量制备过程中的瓶颈问题。通过分子插层组装构建了超薄氮化碳材料，增强了光生电荷的氧化还原电位；通过金属化合物自催化法可控制备了构建超薄氮化碳Z型机制复合材料，显著增强了电荷分离传输效率，促进了光解水产氢性能，并实现水的全分解。在解决产氢反应热力学和动力学的基础上，将化学工程原理和方法引入超薄氮化碳材料的宏量制备和放大过程，建立了热氧化精准宏量合成超薄氮化碳材料的新途径，借助宏观和微观双重条件的调控实现材料结构的优化，达到改善其产氢性能的目的。

关键词：超薄氮化碳，高效产氢，宏量制备

氧空位促进二氧化钛光催化性能提升机制及策略

杨建军*, 李博文, 张丽娜, 张敏, 李秋叶

河南大学纳米材料工程研究中心, 河南, 开封, 475004

*Email: yangjianjun@henu.edu.cn

光催化技术是解决能源和环境问题的有效途径之一, 二氧化钛是一种重要的光催化材料, 为了提高二氧化钛的可见光利用效率, 人们采用了离子掺杂、表面敏化等各种手段和方法。

利用具有氧化还原能力的双助催化剂对空心纳米结构的内外表面进行可控修饰, 可有效提高催化剂载流子分离效率和表面催化反应效率。最近我们报道了一种内表面负载铂、外表面负载 RuO_2 新型空心海胆状黑色 TiO_2 纳米材料, Pt作为电子捕获中心进行还原反应, 而 RuO_2 作为空穴捕获中心, 发生氧化反应。此外, 在 TiO_2 中构建表面 Ti^{3+} 和体单电子氧空位($\text{Vo}\cdot$)被认为是缩小带隙和增强可见光吸收的有效途径。高度分散的催化材料与空间分离的双辅催化剂之间的协同作用极大提高了催化剂的活性。在空心海胆状黑色 TiO_2 上沉积超低含量的贵金属Pt (0.5 wt %)和 RuO_2 (0.5 wt %), 实现了高效稳定的太阳光驱动析氢, 获得了极高的光催化效率^[1,2]。

通过对缺陷态 TiO_2 表面氟化, 提高了催化剂表面的疏水性, 进而增加 CO_2 吸附而抑制 H_2O 吸附, Ti-F键和F离子取代过多体相氧空位协同促进光生载流子的分离, 有助于提高光催化还原 CO_2 活性, Ti^{3+} -F自建电场的形成, 提高缺陷态 TiO_2 光生电子的还原能力, 进一步促进光还原 CO_2 的性能, 结合DFT和原位红外说明F离子掺杂缺陷态 TiO_2 能够提高 CO_2 光还原 CH_4 选择性的机理-氟化有助于降低光催化还原 CO_2 为CO的速控步的活化能, 并促进CO氢化反应, 提高 CH_4 产物的选择性^[3]。缺陷态 TiO_2 -SBO修饰Cu助催化剂提高C-C耦合, 利于 CO_2 还原 C_2 产物, SCN离子修饰Cu/ TiO_2 -SBO促进多电子质子转移过程, 利于CO氢化反应, 进一步提高了 C_2H_4 产物的生成, 采用原位表征系统地研究了缺陷态与Cu和SCN离子对 CO_2 还原产物选择性的影响^[4]。

关键词: 光催化析氢; 氧空位; 海胆状二氧化钛; 空间诱导双助催化剂; 表面氟化; SCN离子修饰;

参考文献

- [1] Bowen Li, Qiuye Li, Jianjun Yang et al. *J. Alloy. Compd.*, 2020, 837, 155547.
- [2] Bowen Li, Qiuye Li, and Jianjun Yang et al., *Catal. Sci. & Technol.*, 2020,10,7914-7921.
- [3] Lina Zhang, Qiuye Li, Jianjun Yang et al., *Catal. Sci. Technol.*, 2022,12, 509
- [4] Lina Zhang, Qiuye Li, Jianjun Yang et al, *Chemical Engineering Journal* 463 (2023) 142358

CdS 基光催化制氢体系的探索与思考

刘恩周*, 薛文华, 孙红莉, 王辰轩, 胡晓云, 樊君*

西北大学, 西安, 710069

*Email: ok.208@163.com; Phone: 13759963944

在众多光催化制氢催化剂中, CdS 基光催化剂制氢性能较好, 但面临载流子复合和光腐蚀等问题。课题组近年来针对 CdS 改性开展了一些工作^[1-5], 1) 以 RP 为磷源在 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 纳米颗粒表面原位沉积得到 Ni₁₂P₅/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 体系^[1]; 2) 采用还原氧化石墨烯 (RGO) 和 g-C₃N₄ 协同促进 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 产氢性能^[2]; 3) 借助无机有机杂化策略得到二维超薄 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 纳米片, 在其表面沉积 NiCo₂S₄ 提高其产氢活性^[3]; 4) 近期通过超声辅助静电自组装策略成功获得具有紫外-可见-近红外光响应的 W₁₈O₄₉/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 异质结, 研究发现 W₁₈O₄₉ 作为氧化型半导体与还原型 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 之间形成了 S-scheme 异质结, 在内建电场、能带弯曲和静电相互作用下有效促进了光生电子和空穴的分离, 并保留了二者强的氧化还原能力。同时, W₁₈O₄₉ 的 LSPR 效应产生的“热电子”可注入到 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 引起表面催化反应。进一步将反应温度从 25 °C 提高到 60 °C 时, 样品在全光谱下的产氢速率可提高到 306.1 mmol·h⁻¹·g⁻¹, 365 nm 处的量子效率达到 45.3% (Chinese J. Catal., Accepted)。

另外, 研究发现 NaOH 电解质对 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 光催化产氢表面动力学具有显著影响, 并对 CdS 基光催化制氢体系进行了新的探索与思考。

参考文献

- [1] H. Sun, W. Xue, J. Fan, et al., *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **854**:156951
- [2] W. Xue, X. Hu, E. Liu, et al., *Applied Surface Science*, 2018, **447**: 783–794
- [3] W. Xue, W. Chang, X. Hu, et al., *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, **42(1)**:152-163
- [4] C. Wang, X. Ma, Z. Fu, et al., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, **592**: 66-76
- [5] E. Liu, C. Xu, C. Jin, et al., *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, **97**:315-325
- [6] 薛文华, 白雪, 樊君, 刘恩周, 无机化学学报, 2020, **36(12)**: 2227-2239

BiVO₄ 电荷分离传输的理论计算研究

刘太丰(Taifeng Liu)

河南大学纳米材料工程研究中心

*Email: tliu@vip.henu.edu.cn

BiVO₄ (BVO) 是一种非常重要的光催化以及铁弹材料。以下将简单介绍下我们利用密度泛函理论研究 BVO 的相变以及电荷分离传输的工作^[1-5]。BVO 主要有单斜相(ms-BVO)和四方相(ts-BVO)。标准的密度泛函理论 (PBE 泛函) 优化单斜相 BVO 时, 其会自动的转变为四方相, 这使得标准的密度泛函理论不能正确的描述 BVO 单斜相到四方相的转变。我们采用的计算方法能够准确的优化单斜相 BVO 并且能够描述其相变过程。BVO 中的电荷传输机理不同于传统的能带模型, 而是小极化子 (small polaron) 跳跃传输。我们利用 DFT+U 以及杂化泛函的方法, 研究了 BVO 中电子和空穴小极化子的传输, 并且利用自行开发的动态蒙特卡洛包模拟了 BVO 中接近真实环境下的电荷传输。我们的研究对认识 BVO 的性质以及其电荷分离传输过程起到重要的作用。

参考文献

- [1] Liu, T.; Cui, M.; Dupuis, M., Hole Polaron Transport in Bismuth Vanadate Bivo4 from Hybrid Density Functional Theory. *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, 124, 23038-23044.
- [2] Liu, T.; Zhao, Q.; Li, C.; Lyu, Y.; Dupuis, M., Photocatalytic Facet Selectivity in Bivo4 Nanoparticles: Polaron Electronic Structure and Thermodynamic Stability Considerations for Photocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, 123, 20142-20151.
- [3] Pasumarthi, V.; Liu, T.; Dupuis, M.; Li, C., Charge Carrier Transport Dynamics in W/Mo-Doped Bivo4: First Principles-Based Mesoscale Characterization. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, 7, 3054-3065.
- [4] Liu, T.; Pasumarthi, V.; LaPorte, C.; Feng, Z.; Li, Q.; Yang, J.; Li, C.; Dupuis, M., Bimodal Hole Transport in Bulk Bivo4 from Computation. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, 6, 3714-3723.
- [5] Liu, T.; Zhou, X.; Dupuis, M.; Li, C., The Nature of Photogenerated Charge Separation among Different Crystal Facets of Bivo 4 Studied by Density Functional Theory. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, 17, 23503-23510.

氮化碳光生载流子动力学调控

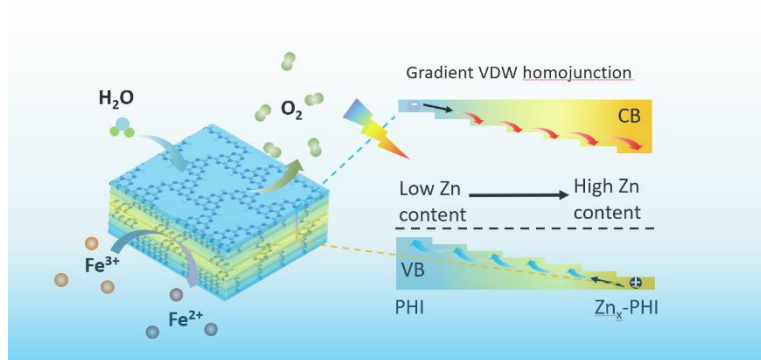
潘志明*, 王心晨*

福州大学, 能源与环境光催化国家重点实验室, 福州, 350108

*Emails: zmpan@fzu.edu.cn; xcwang@fzu.edu.cn

利用太阳能全分解水制氢, 被认为是未来最有希望可持续获取绿氢最佳方法之一。该技术核心在于发展一种高效、稳定的光催化剂。氮化碳聚合物由于廉价易得、化学性质稳定、能带结构满足全分解水热力学要求以及良好的可见光吸收性能等特性, 被视为实现高效光催化全分解水制氢最佳光催化剂之一。^[1]然而, 由于体相氮化碳存在大量化学和结构缺陷以及激子解离能高等问题, 使其光生电子和空穴迁移与分离效率低, 从而使其展现出较低光催化全分解水性能。

为了提高氮化碳光催化全分解水性能, 我们采用界面结构设计以及异质构建等策略促进光生电子和空穴迁移与分离。比如, 在氮化碳表面同时负载产氢助催化剂 Pt 和产氧助催化剂 CoP, 加快了氮化碳表界面电荷迁移和分离, 同时也降低其水分解过电位。^[2]此外, 为了抑制水分解逆反应, 通过在金属 Rh 表面包裹一层 Cr₂O₃, 抑制其水分解逆反应, 从而提高其全分解水性能。^[3]另外, 为了促进氮化碳体相内部电荷高效分离以及迁移, 通过梯度 Zn²⁺掺杂, 构建了梯形范德华异质结, 有效地降低其激子结合能, 并诱导光生电子和空穴定向迁移。^[4]总之, 通过调控氮化碳光生载流子动力学过程, 能够有效提高其光催化活性。



参考文献

- [1] X. Wang, K. Maeda, X. Chen, K. Takane, K. Domen, Y. Hou, X. Fu, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1680-1681.
- [2] Z. Pan, Y. Zheng, F. Guo, P. Niu, X. Wang, *ChemSusChem* **2017**, 10, 87-90.
- [3] M. Liu, G. Zhang, X. Liang, Z. Pan, D. Zheng, S. Wang, Z. Yu, Y. Hou, X. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, n/a, e202304694.
- [4] Z. Pan, M. Zhao, H. Zhuzhang, G. Zhang, M. Anpo, X. Wang, *ACS Catal.* **2021**, 13463-13471.

Constructing an S-scheme heterojunction of 2D/2D Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/CuInS₂ nanosheet with vacancies for photocatalytic hydrogen generation under visible light

Fang Chen^{a, b}, JiaYu Liao^a, Xuan Lu^a, YuZhi Xu^a, XiaoHuan Jiang^a, Mengkui Tian^{a, *}

^a Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang, 550025, Guizhou, China.

*Email: tianmk78@126.com

Exploring efficient and stable water-splitting photocatalysts is critical for realizing conversion solar energy into hydrogen energy. Herein, a unique 2D/2D S-scheme Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/CuInS₂ heterojunction with sulfur vacancies was rationally designed by chemically converting inorganic-organic hybrid ZnS(en)_{0.5} into inorganic Cd_{0.5}Zn_{0.5}S nanosheets and fabricating with CuInS₂ at 350°C under an N₂ atmosphere. The final Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/CuInS₂ photocatalyst was composed of thin nanosheets with a substantial interfacial contact area, which enhanced light absorption and allowed directional charge transfer and separation. Under visible light irradiation, the photocatalytic H₂ evolution activities of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S nanosheets is 0.79 mmol·g⁻¹·h⁻¹, which is greater than other solid solution materials obtained by varying Cd and Zn ratios. The 2D/2D nanosheets with 8% CuInS₂ exhibit excellent hydrogen evolution activity with yields of 7.73 mmol·g⁻¹·h⁻¹, which are 9.8 and 138 times higher than Cd_{0.5}Zn_{0.5}S and CuInS₂. In addition, Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/CuInS₂ photocatalyst demonstrates outstanding stability and activity over the course of 24-hour period.

Keywords: Photocatalysis; Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/CuInS₂; 2D/2D nanosheet; S-scheme Heterojunction; sulfur vacancy; Hydrogen evolution

多孔聚合物表面嫁接分子催化剂光解水性能研究

甄文龙^{a,c}, 何霆^b, 薛灿^{a,*}, 江东林^{b,*}

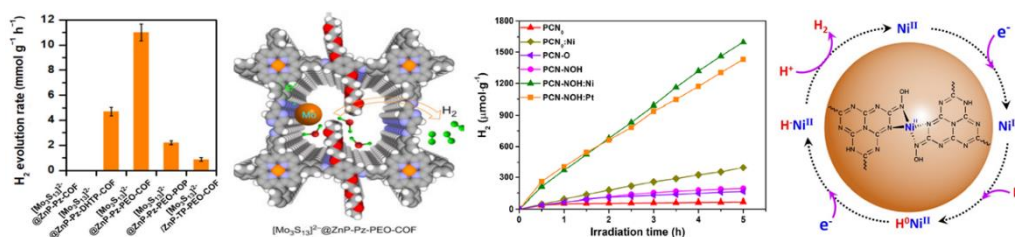
^a南洋理工大学材料科学与工程学院, 新加坡, 639798

^b新加坡国立大学化学系, 新加坡, 117543

^c中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州, 730000

*Email: wlzhen@licp.cas.cn; cxue@ntu.edu.sg

半导体光催化分解水制氢是转化储存太阳能至绿氢的理想途径之一。该过程的关键是发展高效稳定廉价的光催化剂。与传统无机物半导体相比, 有机多孔聚合物, 如共轭有机框架(COF)和氮化碳聚合物(PCN), 具有可设计的化学结构、可调控的电子结构及可构筑的催化中心等优点而被广泛应用光催化体系。本文以卟啉为反应单元制备了具有有序 π 骨架、组装连接体以及亲水通道 COF 催化剂, 和以 PCN 的基本单元七嗪环为吸光中心, 在其末端连接有机基团并嫁接镍(II)分子催化剂 (Ni^{II} -oxime), 研究了光催化制氢性能与结构关系。COF 催化剂表现出高达 $11 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 光催化析氢速率, 转换频率为 18.8 h^{-1} , 量子效率为 $3.6\%(600\text{nm})^{[1]}$, 其制氢性能优于 Pt 基催化剂; 在 PCN 催化剂表面固定立方烷结构的 $\text{Co}^{\text{III}}_4\text{O}_4(\text{OAc})_4(\text{bpy})_4$ 分子催化剂实现了高效的光生载流子分离转移与光催化水分解过程^[2-5]。机理研究表明可调控的电子结构及所构筑的催化中心能强化光生电子自吸光中心向金属催化中心转移, 聚合物中有序 π 骨架能拓宽光吸收范围, 界面连接体在固定非贵金属分子催化剂同时加快了吸光基团向活性中心传递电子, 亲水性孔道促进了水分子的传质过程, 进而大幅度提升了光催化制氢效率。从分子层面精准设计催化剂表界面结构与催化活性中心, 可更清晰的理解光催化制氢反应机制, 从而为构建高效稳定光催化制氢体系提供新思路与指导。



参考文献

- [1] T. He, W. Zhen, Y. Chen, et al., *Nature Communications*, 2023, **14**(1): 329.
- [2] W. Zhen, J. Sun, X. Ning, et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **298**: 120568.
- [3] W. Zhen, C. Xue, *Solar RRL*, 2020, **5**(2): 2000440.
- [4] W. Zhen, X. Yuan, X. Shi, et al., *Chemistry-An Asian Journal*, 2020, **15**(16): 2480.
- [5] W. Zhen, X. Yuan, X. Ning, et al., *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **12**(1): 868.

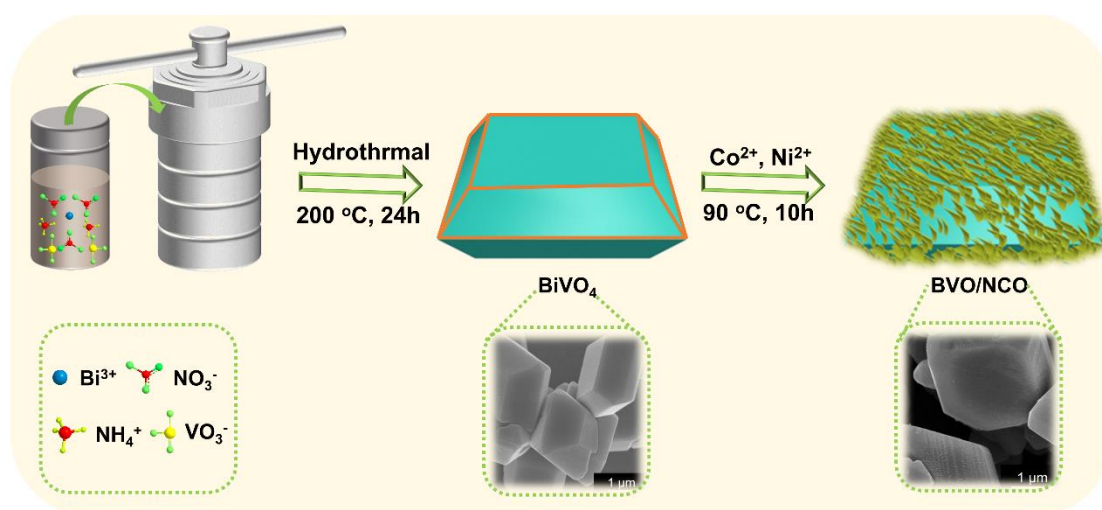
Z 型异质结 NiCo₂O₄/BiVO₄ 复合材料的构筑及其光催化析氧活性

曲家福*, 胡俊蝶, 杨晓刚, 李长明*

苏州科技大学, 江苏苏州, 215009

*Email: qjf@usts.edu.cn; Phone: 18896939115

通过提高缓慢的水氧化过程的效率来实现太阳能水分解是一个巨大的挑战, 因此设计一种具有氧化还原中心空间分离的理想光催化剂以提高析氧性能至关重要。在此, 超薄镍钴 (NiCo₂O₄) 尖晶石纳米片通过与 BiVO₄ 复合, 构建了一种用于水氧化的新型 Z 型异质结光催化剂。在本工作中, NiCo₂O₄ 助催化剂有效地增强了光生电子的分离和转移, 同时增强了 BiVO₄ 价带中空穴的氧化能力, 从而显着降低了反应能垒。此外, 制备的 BiVO₄/NiCo₂O₄ (BVO/NCO) 光催化剂表现出非常令人满意的性能, 具有优异的 O₂ 析出率, 1602 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 与普通 BiVO₄ 相比, 效率提高了 119%。此外, 通过密度泛函理论 (DFT) 计算发现 *OOH 的形成是水氧化过程的决速步。同时也证明了 NiCo₂O₄ 的修饰有效降低了 *O 和 *OOH 之间的反应能垒, 提高了水氧化的光催化能力。该结果为铋基半导体在高效光催化 O₂ 析出中的潜在应用提供了广阔的前景。



参考文献

- [1] Y. Qi, Y. Zhao, Y. Gao, D. Li, Z. Li, F. Zhang, C. Li, Redox-Based Visible-Light-Driven Z-Scheme Overall Water Splitting with Apparent Quantum Efficiency Exceeding 10%, *Joule*, 2018, **2**: 2393-2402.
- [2] X. F. Lu, L. F. Gu, J. W. Wang, J. X. Wu, P. Q. Liao, G. R. Li, Bimetal-Organic Framework Derived CoFe₂O₄/C Porous Hybrid Nanorod Arrays as High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction, *Advanced Materials*, 2017, **29**: 1604437.

过渡金属化合物助催化剂提升光催化产氢活性研究

刘芹芹*

江苏大学，材料科学与工程学院，江苏镇江，212013

摘要：利用半导体受光激发产生的光生电子分解水产生氢气的光催化产氢技术能够有效缓解如今的能源危机。目前光催化技术的瓶颈主要在于如何提高量子效率，而负载助催化剂能够改善载流子的运输，实现光催化材料光生电荷的定向迁移，有效分离光生电子-空穴对以抑制光生电荷的复合，从而增加参与光催化反应的有效光生电荷，提高光催化效率。过渡金属化合物（磷化物或者硫化物）材料优异的导电性使其能够有效传递半导体材料受光激发的电子，同时拥有丰富的活性位点，能够有效改善光生载流子从半导体到活性位点的电荷转移过程，是提高光催化产氢效率助催化剂的理想选择，具有替代贵金属的潜能的广泛应用前景。

参考文献

- [1] Q. Liu, J. Huang, L. Wang, X. Yu, J. Sun, H. Tang, Unraveling the roles of hot electrons and cocatalyst toward broad spectrum photocatalytic H₂ generation of g-C₃N₄ nanotube, *Solar RRL* **2021**, 10.1002/solr.202000504.
- [2] Q. Liu, J. Shen, X. Yang, T. Zhang, H. Tang, 3D reduced graphene oxide aerogel-mediated Z-scheme photocatalytic system for highly efficient solar-driven water oxidation and removal of antibiotics, *Appl. Catal. B* **2018**, 232, 562-573.

江苏大学材料科学与工程学院，教授，博士生导师，主要从事纳米材料和光催化的研究。主要研究方向是能源光催化和环境光催化。获得教育部科技发明奖二等奖，主持和参与国家、省部级课题 10 余项，发表 SCI 论文 100 余篇，ESI 高被引论文 12 篇，担任中国感光学会光催化专业委员会委员，中国化学会会员以及多个国际期刊的评审专家。



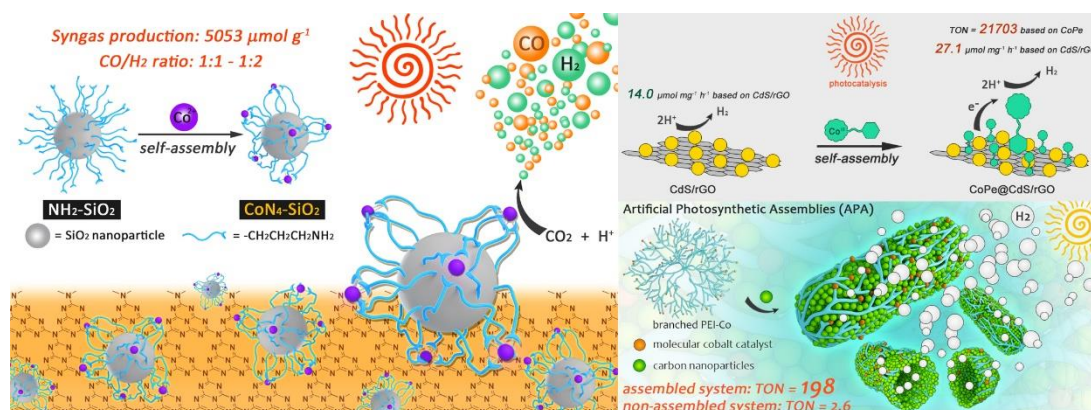
基于自组装策略的人工光合作用体系构筑及太阳燃料制备

王锋*, 吴进, 胡俊超, 夏雾, 任颖异, 邓柏一

华中科技大学化学与化工学院, 武汉, 430074

*Email: wangfengchem@hust.edu.cn

人工模拟光合作用是近年来光催化研究领域的热点, 通过人工光合作用体系可以将质子及二氧化碳分别还原为氢气和一氧化碳, 从而将太阳能存储在化学键中制备太阳燃料。我们采用自组装的策略, 利用分子催化剂、半导体纳米量子点、碳纳米颗粒等发展了若干人工光合作用体系, 利用这些体系实现了可见光催化制氢、二氧化碳还原、及合成气制备。



参考文献

- [1] J.-C. Hu, M.-X. Gui, W. Xia, **J. Wu**, Y.-N. Zhou, N. Feng, J. Xiao, H. Liu, C.-H. Tong, L.-Z. Wu, F. Wang*, *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7, 10475-10482.
- [2] W. Xia, **J. Wu**, J.-C. Hu, S. Sun, M. Liu, H. Liu, M. Lan, C.-H. Tong, L.-Z. Wu, F. Wang*, *ChemSusChem*, **2019**, 12, 4617-4622.
- [3] J.-C. Hu, S. Sun, M.-D. Li*, W. Xia, **J. Wu**, H. Liu, F. Wang*, *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 14490-14493.
- [4] **J. Wu**, W. Xia, M. Lan, X.-J. Xing, J.-C. Hu, L. Huang, J. Liu, Y.-Y. Ren, H. Liu, F. Wang*, *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8, 21690-21699.
- [5] **J. Liu**, Y.-Y. Ren, J. Wu, W. Xia, B.-Y. Deng, F. Wang*, *J. Mater. Chem. A*, **2021**, DOI: 10.1039/D1TA02673A.

光/电催化材料设计与分解水性能

刘宾^a, 宋宇飞^a, 吴骊珠^b, 佟振合^b, 张文军^c

^a北京化工大学, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京, 100029

^b中国科学院理化技术研究所, 北京, 100190

^c香港城市大学, 材料科学与工程学系, 香港

*Email: binliu@mail.buct.edu.cn

能源危机和环境污染是当今世界和人类亟待解决的问题, 开发和利用绿色、丰富、安全、清洁、可持续的新能源成为世界各国的共识, 也成为当前多个相关学科的热点研究方向。中国计划力争于 2030 年前碳排放达峰, 争取 2060 年前实现碳中和。太阳能是取之不尽的可再生清洁能源, 太阳能利用的重要方式之一是太阳能光催化分解水制取氢气, 亦称“人工光合作用”。本报告将围绕光电催化分解水制氢以及电解水制氢中的高效光生电荷传输及高效催化反应两类问题, 简要介绍我们在光/电催化剂表界面结构构建及微观缺陷活性位设计方面的进展。

关键词: 光电催化; 电催化; 催化剂设计; 分解水制氢

参考文献

- [1] N. S. Lewis, *Science*, 2007, **315**, 798–801.
- [2] L. Z. Wu, B. Chen, Z. Li, C. H. Tung, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 2177–2185.
- [3] B. Liu, Y. Zhao, W. J. Zhang, et al., *Adv. Mater.* 2017, **29**, 1606521
- [4] B. Liu, Y. Wang, H. J. Zhao, W. J. Zhang, et al., *Adv. Mater.* 2018, **30**, 1803144
- [5] B. Liu, X. Li, C. H. Tung, L. Z. Wu, et al., *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 1443-1449

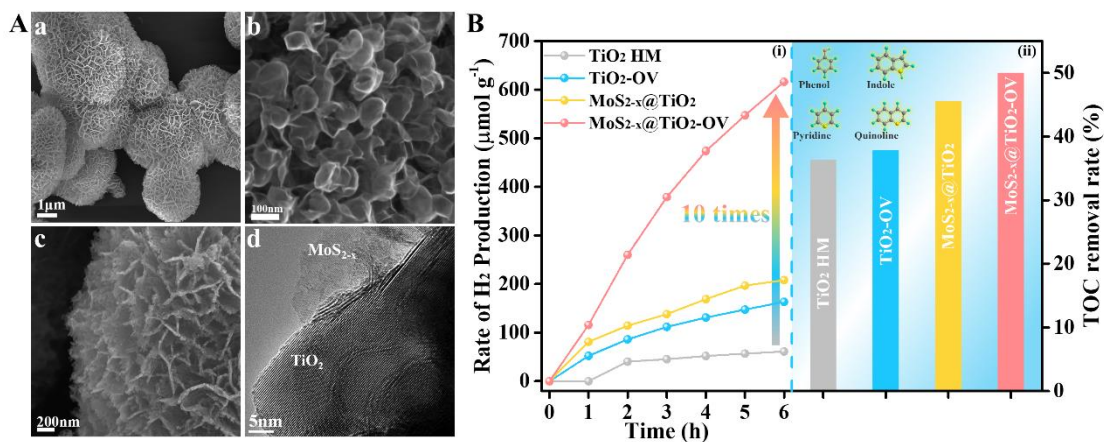
MoS₂@TiO₂ 基复合材料光催化协同处理废水及制氢的研究

吴尧尧, 李传浩*

中山大学环境科学与工程学院, 广东广州, 510000

*Email: lichuanh3@mail.sysu.edu.cn; Phone: 18802074183

近年来, 半导体光催化技术被广泛应用于能源和环境资源化领域。光催化协同降解有机污染物并产氢能是解决能源和环境问题的有效途径之一, 但仍存在极大的挑战。^[1-3]在本研究中, 采用水热法合成出二维超薄 MoS_{2-x} 纳米片负载于含氧缺陷的三维 TiO₂ 微球上, 应用于光催化降解污染物协同制氢。结合理论计算表明, 与 TiO₂-OV 和 MoS_{2-x}@TiO₂ 相比, MoS_{2-x}@TiO₂-OV 体系更有利于降低光催化析氢反应的过电位和生成更多的羟基自由基。在处理模拟制药废水时, MoS_{2-x}@TiO₂-OV 能够有效降解多种芳香族难降解污染物, 且在降解恩诺沙星的过程中具有最高析氢速率 (41.59 μmol g⁻¹h⁻¹)。该催化剂在处理含有难生化降解的模拟焦化废水 (苯酚、吡啶、喹啉和喹啉) 时, 其产氢速率为 102.72 μmol g⁻¹h⁻¹, 是其未改性 TiO₂ 的 10 倍, 且矿化率达到 50%。通过构筑缺陷位点能显著提高载流子分离和转移效率, 同时可以实现 MoS_{2-x}@TiO₂-OV 的最佳氧化还原催化能力。这项工作凸显了缺陷工程在光催化处理废水和能源资源回收应用领域中的关键作用。



(A) TiO₂ (a)和 MoS₂ (b)的 SEM 图, MoS_{2-x}@TiO₂-OV 的 SEM 图 (c)和高分辨 TEM 图 (d); (B) MoS_{2-x}@TiO₂-OV 光催化协同降解模拟的焦化废水的产氢效率和矿化效果图。

参考文献

- [1] C. Y. Toe, C. Tsounis, R. Amal et al., *Energy Environ. Sci.*, 2021, **14**, 1140-1175
- [2] S. Kim, G. Piao, H. Park et al., *Energy Environ. Sci.*, 2018, **11**, 344-353
- [3] S. Kampouri and K. C. Stylianou, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 4247-4270

聚合物氮化碳的结构调控及光催化性能增强机制研究

王帅, 王军锋, 李斌*

江苏大学, 镇江, 212013

*Email: libin198520@126.com; Phone: 13237479219

无金属聚合物氮化碳($g-C_3N_4$)由于具有制备方法简单、不含金属元素、前驱体价格低廉及绿色环保等优点, 成为众多光催化材料中的一颗新星^{1,2}。然而纯 $g-C_3N_4$ 依然存在可见光吸收效率低、电子空穴易复合及低的比表面积等诸多问题^{3,4}。针对上述问题, 研究利用多种不同方法开展了一系列氮化碳基材料的结构和性质调控, 系统考察材料的光催化产氢及全解水性能, 建立材料的构效关系。利用电子顺磁自旋共振、光电子分析及理论计算, 系统研究光生电荷激发、分离、迁移及转化规律, 深刻认识光催化性能增强机制。该研究将对制备形貌和能带结构可调的 $g-C_3N_4$ 基材料、提升其光催化性能具有指导意义。

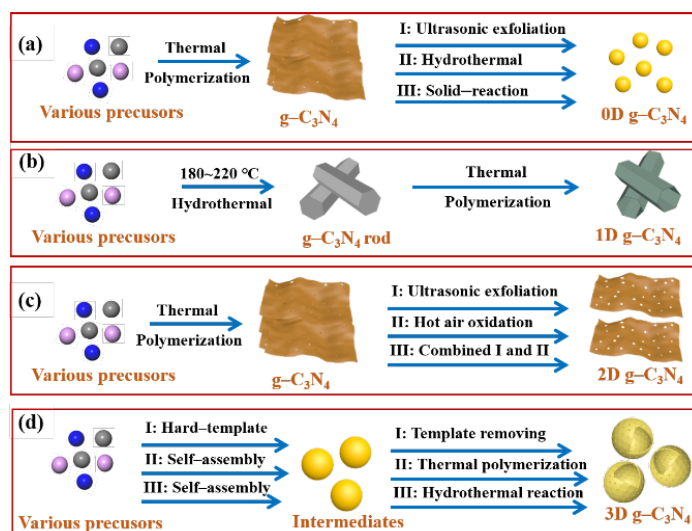


图 1.不同形貌结构 $g-C_3N_4$ 合成示意图

参考文献

- [1] W. J. Ong, L. L. Tan, Y. H. Ng, S. T. Yong and S. P. Chai, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 7159-7329.
- [2] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen and M. Antonietti, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 76-80.
- [3] L. Lin, Z. Lin, J. Zhang, X. Cai, W. Lin, Z. Yu and X. Wang, *Nat. Catal.*, 2020, **3**, 649-655.
- [4] Q. Xu, L. Zhang, B. Cheng, J. Fan and J. Yu, *Chem*, 2020, **6**, 1543-1559.

The enhancement of activity by directionally constructed Ag nanoparticles on TiO₂ nanotubes for photocatalytic water splitting

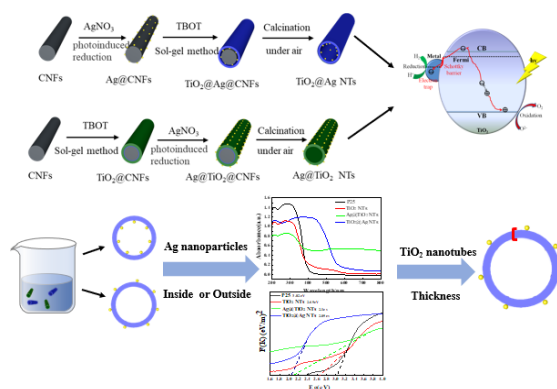
Wenjing Li, Wei Guo, Chang Bo, Lijuan Yang, Erli Cong, Libin Yang*

College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin Key Laboratory of Brine Chemical Engineering and Resource Ecological Utilization, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin, 300457

*Email: yanglibin@tust.edu.cn; Phone:13752339079

Efficient separation of photogenerated carriers, and inhibition of the surface reverse reactions, are crucial aspects to improve the efficiency of the solar energy conversion in photocatalytic reactions.^[1] To improve the separation of photogenerated carriers, cocatalysts are often introduced to construct active sites for capturing electrons or holes.^[2] The active sites directionally constructed constrain the migration of the photogenerated carriers to inhibit the surface reverse reactions. However, the active sites directionally constructed in the photocatalysts has been no successfully implementation and crucial factors of directional construction has not been clearly discussed about the separation of photogenerated carriers and the inhibition of surface reverse reactions.

In this work, TiO₂ nanotube photocatalysts, decorated Ag nanoparticles were on the inner or outer surfaces of TiO₂ nanotubes, were prepared by a facile sol-gel method with carbon nanofibers as sacrificial templates. Ag nanoparticles on the isolated surfaces of TiO₂ nanotubes restrict the migration of photogenerated carriers, and the crystal layer thickness of TiO₂ nanotubes may determine whether the restriction is successful or not.



参考文献

- [1] S. Bai, W. Yin, L. Wang, Z. Li, Y. Xiong, Surface and interface design in cocatalysts for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction, *Cheminform*, 47 (2016).
- [2] Qianqian Jiang, Li Li, Jinhong Bi, et al. Design and Synthesis of TiO₂ Hollow Spheres with Spatially Separated Dual Cocatalysts for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production. 2017, 7(2):24.

金属间隙氮化物修饰硫化镉及光解水制氢性能研究

陈鹭, 颜桂炆*

宁德师范学院, 福建宁德, 352101

*Email: ygyfjnu@163.com; Phone: 13809566652

光催化水分解制氢是一种经济而可持续的利用太阳能来制备洁净能源氢气的方式, 因此寻找和开发高效稳定的光解水产氢光催化剂成为光催化领域的研究热点。硫化镉 (CdS) 因其具有廉价和导带位置比较负的优点而引起人们的关注。然而, 由于硫化镉本身光生电子/空穴对易复合, 限制了其实际利用, 为了提高硫化镉的光催化分解水产氢的性质, 人们开发了负载助催化剂的策略, 进而提升光解水制氢。在适用于硫化镉的各种助催化剂中, 由于常用的 Pt、Ru、Au、Ag 等贵金属成本高严重限制了它们的实际应用, 所以近年来过渡金属的各种非贵金属助催化剂 (包括 Co_2P , Ni_2P , FeP , Cu_3P 等)^{1,2} 得到了广泛的研究。本课题制备出金属间隙氮化物 (Ni_3FeN) 助催化剂负载在硫化镉表面形成异质结, 助催化剂 (Ni_3FeN) 用于促进硫化镉 (CdS) 导带上光生电子和价带的光生空穴的分离及利用, 从而使得硫化镉 (CdS) 的光生电子转移到 Ni_3FeN 表面并应用于光催化产氢, 而硫化镉的光生空穴用于氧化牺牲剂, 最终实现整个体系的高效光催化产氢活性及稳定性。光解水产氢性能测试表明: 当 Ni_3FeN 负载量为 3 wt % 时光解水产氢活性最佳为 $4.12 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 高于 1 wt % Pt 修饰硫化镉的活性。由此可见, Ni_3FeN 助催化剂的引入能有效地促进光生电子和空穴的分离而进一步提高光解水产氢活性。

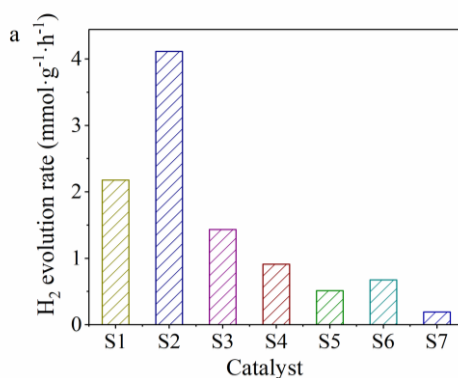


Figure 1. Photocatalytic performance: (a) photocatalytic H_2 evolution rate of Ni_3FeN (x wt%)/CdS (x= 1, 3, 5, 7 and 10; S1-S5), Pt (1%)/CdS (S6) and CdS (S7) samples under visible light irradiation ($\lambda > 420 \text{ nm}$)

参考文献

- [1] C. Li, Y. Du, D. Wang, S. Yin, W. Tu, Z. Chen, M. Kraft, G. Chen and R. Xu, *Advanced Functional Materials*, 2017, **27**, 1604328.
- [2] R. Shen, J. Xie, X. Lu, X. Chen and X. Li, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, **6**, 4026-4036

大尺寸，多孔，超薄 NiCoP 二维纳米片在电/光催化中的应用

吕心顶，万书彤，陶霞*

北京化工大学，北京，100029

* Email: taoxia@mail.buct.edu.cn; Phone: 18813086568

过渡金属磷化物因其储量丰富，导电性好，较低的氢吸附能等优点在光/电催化领域备受关注。然而，相比于贵金属催化剂，过渡金属磷化物的催化性能有待提高。结合二维材料大的表面积、丰富的暴露边缘活跃站点、快速界面电荷传输及结构的稳定性等优势[1]，将过渡金属磷化物调控成大尺寸、多孔、超薄纳米片，能够有效地提升其光/电催化活性。

以氧化石墨烯为模板，采用易于操作的 pH 控制湿化学工艺制备了大尺寸、多孔、超薄的双金属 NiCoO_x 纳米片，然后进行磷化，得到了厚度在 3.5~12.8 nm 之间的 NiCoP 纳米片。制备的厚度为 3.5 nm 的 NiCoP 纳米片实现了优异的水分解电/光催化性能，在 1.0 M KOH 溶液中 10 mA cm⁻² 电流密度下，HER 的超电势为 34.3 mV，OER 的超电势为 245.0 mV，表现优于大多数最先进的二元和三元磷化物催化剂。将其作为助催化剂，与 CdS 进行复合，产氢速率可达到 238.17 mmol h⁻¹ g⁻¹，是贵金属 Pt 助催化剂 (81.7 mmol h⁻¹ g⁻¹) 的 3 倍。

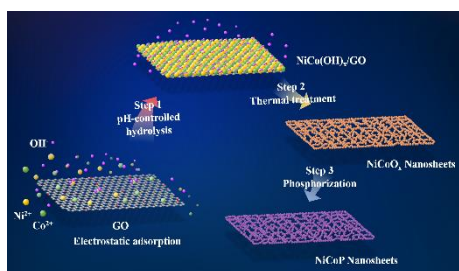


图 1. NiCoP 纳米片合成示意图

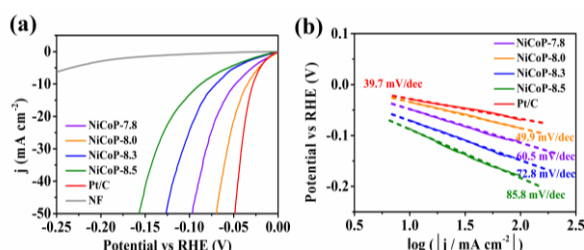


图 2. NiCoP 纳米片的 HER 性能图

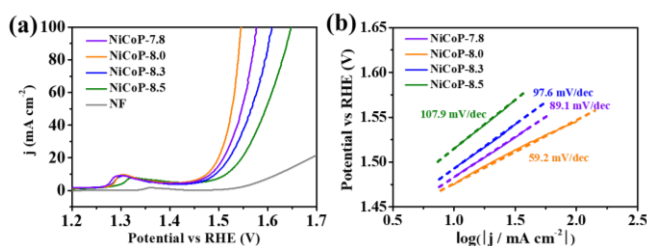


图 3. NiCoP 纳米片的 OER 性能图

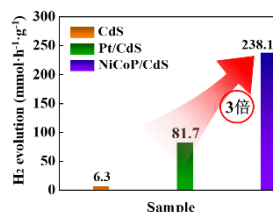


图 4. NiCoP 纳米片的光催化性能图

参考文献

- [1] Lv, X.; Li, X.; Yang, C.; Ding, X.; Zhang, Y.; Zheng, Y.; Li, S.; Sun, X.; Tao, X. *Adv. Funct. Mater.* 2020, **30**: 1910830.

Facile synthesis of hollow NiCu alloy/graphene composite catalysts for H₂ evolution

Weiyang Zhang, Xiang Mei, Yuexiang Li*

College of Chemistry, Nanchang University, Nanchang, 330031

*Email: liyx@ncu.edu.cn, Phone: 0791-83969983

Transition metal-based catalysts hold the great potential as the alternative to the noble metal catalysts for H₂ evolution due to their comparable catalytic activity and low cost. In this work, we propose a one-pot pyrolysis method to facilitate synthesize graphene-supported hollow nickel-copper alloy catalysts (labelled as NC_xG, the x represents for Cu/Ni mole ratio) with efficient photo-/electrocatalytic H₂ evolution activity. The as-obtained NiCu alloy catalysts show similar crystal phase structure with only little 2θ shifts when the Cu/Ni ratio increases. However, the Cu/Ni ratios show significant influence on the H₂ evolution performance. Particularly, the NC₁G sample exhibits the best photo-/electrocatalytic H₂ evolution performance due to the underlying synergistic effect between the components in the alloy catalysts. And the NC₁G composite displays the excellent stability of dye-sensitized photocatalytic H₂ evolution activity and higher AQY at 470 nm.

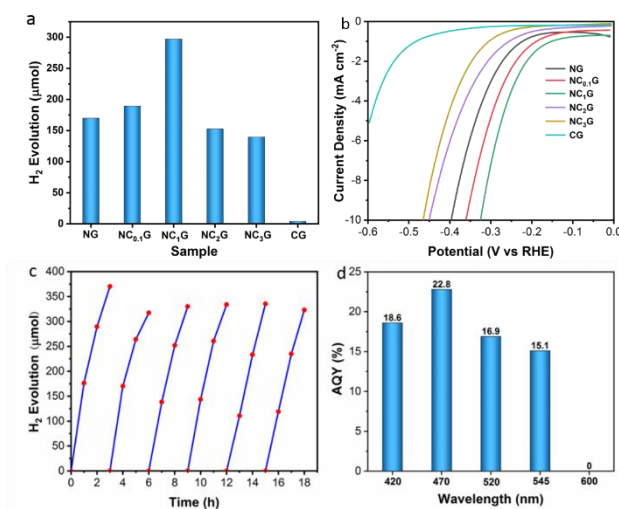


Figure 1. Dye-sensitized photo-/electrocatalytic H₂ evolution activities of NG, NC_xG, and CG composites (a and b); the time courses of photocatalytic H₂ evolution (c) and the effect of incident light wavelength on AQY (d) in the EY-NC₁G system.

参考文献

- [1] W. Y. Zhang, Y. X. Li, S. Q. Peng, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 13072-13078
- [2] Y. X. Li, P. Han, Y. L. Hou, S. Q. Peng, X. J. Kuang, *Appl. Catal. B Environ.*, 2019, **5(224)**: 604-611

钾、碘共掺杂多孔 g-C₃N₄ 球在光催化析氢中的协同效应

李钧卓, 姜艳秋, 林凯峰*

哈尔滨工业大学化工与化学学院应用化学系, 哈尔滨市, 150001

*Email: linkaifeng@hit.edu.cn; Phone: 15846551221

石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 是一种聚合物半导体, 由于具有良好的可见光响应能力、合适的能带位置及优秀的化学稳定性, 而被认为是一种具有良好应用前景的光催化材料^[1, 2], 其化学性质和光吸收能力则被认为是影响光催化剂性能的两个重要因素, 而引入杂原子和设计多孔结构是改性上述两个因素的两种常见方法^[3, 4]。尽管现有的研究已经关注到, 相较于单一杂原子掺杂, 不同杂原子共掺杂在光催化分解水析氢反应过程中存在着增强作用, 但不同杂原子在反应中所发挥的不同作用及其彼此之间的协同作用仍然值得进一步的探讨^[5]。基于此, 本文以多孔 SiO₂ 为模板, 以碘化钾 (KI) 与二氰二胺 (DCDA) 混合物为热聚合前驱体, 设计并制备了共掺有 K 和 I 的多孔 g-C₃N₄ 球, 并通过实验与理论计算探究了其在反应过程中发挥的不同作用及彼此之间的协同作用。实验结果与密度函数理论计算表明, 两种不同元素的引入对材料的光催化水分解析氢性能表现出明显的增强作用, 其中 K 原子和 I 原子分别起到了增强光生载流子传输能力和优化材料能带结构的作用。在此基础上, 基于表征和 FDTD 光学模拟证明了多孔结构的引入不仅仅有助于光生载流子的迁移, 更增强了材料的光吸收能力。相比于单一因素的影响, 上述多个因素之间存在的协同作用能够更进一步提高 g-C₃N₄ 的光催化分解水析氢能力, 与未改性的 g-C₃N₄ 相比, 所制备的催化剂的活性增加了 7.9 倍, 达到约 75.2 μmol·h⁻¹。

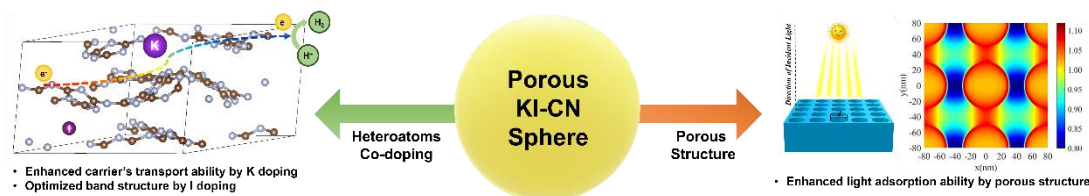


图 1. 钾、碘共掺杂多孔 g-C₃N₄ 球的光催化分解水析氢示意图

参考文献

- [1] T. Wang, C.Y. Nie, Z.M. Ao, et al.. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(2): 485-502.
- [2] X.Y. Wang, L.Y. Li, J.Q. Meng, et al.. *Applied Surface Science*, 2020, 506
- [3] X.Y. Huang, W.Y. Gu, S.C. Hu, et al.. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(11): 3694-700.
- [4] H. Zhang, Q. Pan, Z. Sun, et al.. *Nanoscale*, 2019, 11(24): 11505-12.
- [5] W. Wu, Z. Ruan, J. Li, et al.. *Nanomicro Lett*, 2019, 11(1): 10.

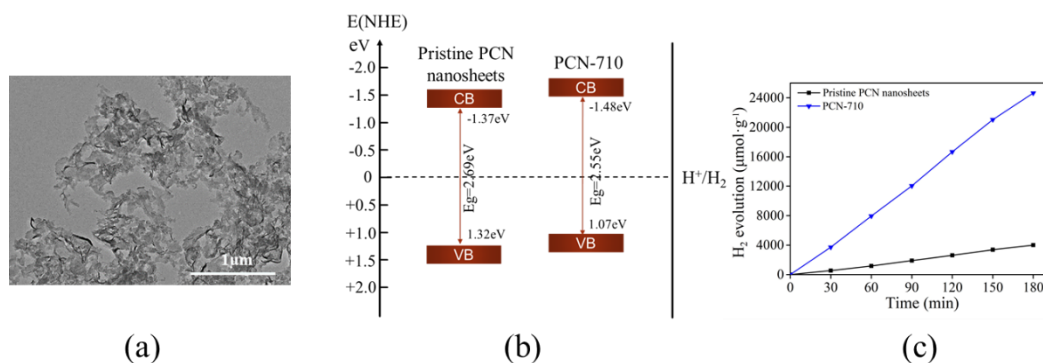
超高温热解策略快速制备高性能聚合物氮化碳纳米片及其光催化性能研究

郭永康, 安素峰, 安永林, 郭新闻*

大连理工大学, 中国大连, 116000

*Email: guoxw@dlut.edu.cn; Phone: 0411-84986133

聚合物氮化碳 (PCN) 因具有无毒、高物理化学稳定性和独特的光电性能等优点被广泛应用于可见光催化反应^[1,2]。在光催化领域中, 制备具有优异光电特性和光催化活性的 PCN 材料备受关注。通过溶剂辅助超声处理和热氧化刻蚀, 将块体 PCN 剥离得到具有几个原子层厚度的 PCN 纳米片是一种有效提升光催化性能的方法^[3]。然而, 这些合成方法过程繁琐, PCN 产量低。鉴于此, 本文使用廉价尿素作为前驱体, 在短时间超高温 (710 °C) 下煅烧得到了具有优异光催化活性的 PCN 纳米片 (命名为: PCN-710)。相比于块体 PCN, 所制备的 PCN 纳米片可以提供更多的活性位点, 同时表现出高效的电子-空穴分离效率和更窄的带隙, 在常压、可见光照射下光催化产氢速率高达 $8207\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。相比传统热解法制备的 PCN 纳米片产氢速率提升了 6 倍, 显著增强了 PCN 材料的光催化产氢活性。提供了一种简易、高效合成高性能 PCN 纳米片的策略。



(a) TEM image of PCN-710; (b) The band gap structures of pristine PCN nanosheet and PCN-710; (c) The photocatalytic H₂ generation rate of pristine PCN nanosheets and PCN-710.

参考文献

- [1] W.-J. Ong, L.-L. Tan, H. Y. Ng, S.-T. Yong, S.-P. Chai, *Chemical reviews*, 2016, **116** (12), 7159-7329.
- [2] L. Luo, Z. Gong, J. Ma, K. Wang, H. Zhu, K. Li, L. Xiong, X. Guo, J. Tang, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **284**, 119742.
- [3] Y. Wang, P. Du, H. Pan, L. Fu, Y. Zhang, J. Chen, Y. Du, N. Tang, G. Liu, *Advanced Materials*, 2019, **31** (40), 1807540.

层状产氧助催化剂耦合超薄 2D-CN 用于光催化水分解的研究

郝全果, 许晖*, 欧阳述昕*, 张铁锐*

华中师范大学化学学院, 武汉, 430079

*Email: oysx@mail.ccnu.edu.cn

光催化水分解制氢是应对环境问题和能源危机的一种很有前途的策略。为了实现这一目标,许多半导体被用于半或全水分解反应,如 TiO_2 , RuO_2 -loaded $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$, 2D Janus PtSSe 和 $\text{CDots-C}_3\text{N}_4$ [1-2] 但是,对于工业应用来说,实现全解水反应仍然面临着巨大的挑战。从理论上讲,光催化水分解反应包括三个关键步骤:1) 光催化剂受光激发产生电子-空穴对; 2) 光生载流子分离/迁移到表面反应位点; 3) 表面氧化还原反应。但是载流子的分离/迁移慢,水分解反应动力学较差,制约了反应的进行。 [3] 由于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 具有空穴高迁移率的属性 [4] 和独特的 2D/2D 异质结优势,因此将 2D $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 作为助催化剂与 2D 石墨氮化碳(2D-CN)相结合形成 2D/2D 异质结(图一)。 $\text{Ni}(\text{OH})_2/2\text{D-CN}$ 光催化剂加速了光载流子的分离/迁移,从而实现了在不使用助催化剂贵金属 Pt 和牺牲剂下光催化产氢的突破。特别地,当以 10% 三乙醇胺为牺牲剂, $\text{Ni}(\text{OH})_2/2\text{D-CN}$ 在 400 nm 处的析氢速率为 $921.4 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$, 外量子效率为 5.21%。该工作为能源催化转化提供了新的研究途径。

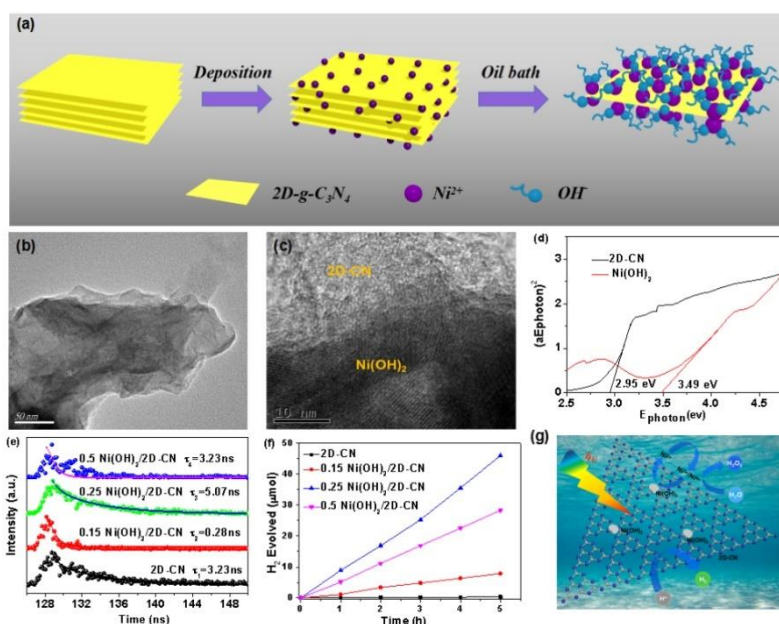


图 1. 高效光生载流子分离效率的光催化材料-- $\text{Ni}(\text{OH})_2/2\text{D-CN}$ 体系的构建

参考文献

- [1] J. Liu, Y. Liu, N. Y. Liu, Y. Z. Han, X. Zhang, H. Huang, Y. Lifshitz, S. T. Lee, J. Zhong, Z. H. Kang, Science 2015, 347, 970.
- [2] K. L. Corp, C. W. Schlenker, J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 7904.
- [3] M. S. Zhu, S. Kim, L. Mao, M. Fujitsuka, J. Y. Zhang, X. C. Wang, T. Majima, J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 13234.
- [4] T. W. Kim, K. S. Choi, Science 2014, 343, 990.

MoS₂ “三位一体” 效应构建三元 Z 型 WO₃@MoS₂/CdS 体系实现高效光催化产氢

张璐璐, 颜廷江*

曲阜师范大学, 济宁, 273165

*Email: tingjiangn@163.com; Phone: 13863751500

Type II型异质体系因其扩大了光响应范围、增加了材料的比表面积和活性位点以及促进了光生电荷的分离与迁移, 从而成为研究最为广泛的光催化体系之一。该体系存在两种可能的电荷载流子传输方式, 分别为传统异质结型^[1]和 Z 型^[2]。相比于传统异质结型, Z 型体系不仅保留了原有的优势, 并且具备强氧化还原能力。因此, 如何把原本为传统异质结的迁移路径通过进一步优化转变成更有利的 Z 型, 是提高光催化性能的有效策略。

我们通过水热-水浴化学沉积法成功制备了 WO₃@MoS₂/CdS 的新型三元 Z 型光催化体系^[3], 其中 MoS₂ 在光催化分解水制氢过程中扮演着三种角色: 载流子传输模式调节器、电子空穴中继体和助催化剂。MoS₂ 不仅可以使原本 WO₃/CdS 载流子迁移方式为传统异质结型转变为 Z 型 WO₃@MoS₂/CdS, 而且处于 Z 型光催化体系界面间为电子和空穴提供了全新的途径, 缩短了界面电荷载流子的迁移路程; 同时还可以作为助催化剂为光催化产氢提供了更多的活性位点, 加快光催化反应进程, 从而使得 WO₃@MoS₂/CdS 体系展现出优越的光催化产氢性能, 为理性构建性能高的光催化剂提供新的视角。

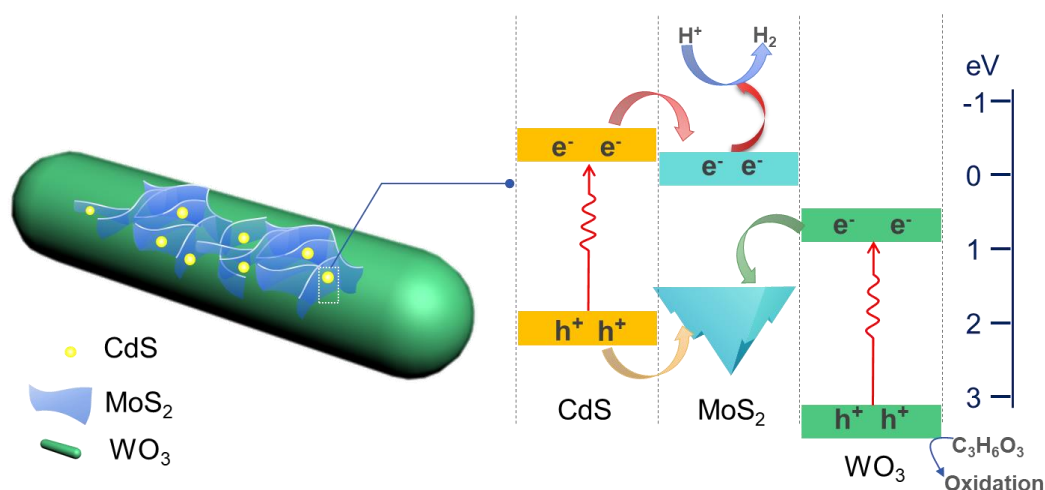


图 1. WO₃@MoS₂/CdS 光催化产氢机理。

参考文献

- [1] H Li, Y Zhou, L Chen, et al. *Nanoscale*, 2013, 5(23): 11933-11939
- [2] L Zhang, S Li, B Liu, et al. *ACS Catalysis*, 2014, 4(10): 3724-3729
- [3] L Zhang, H Zhang, C Jiang, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 259: 118073

符合 Z 型传输机制的光催化异质结构筑、调控与光分解水制氢性能研究

张锐, 王德军, 谢腾峰*

吉林大学化学学院, 长春, 130012

*Email: xietf@jlu.edu.cn

构建异质结是提高光催化活性的有效途径。基于自然界的光合作用, 人们提出了 Z 型光催化剂及 Z 型载流子传输机制。相比于传统的 type-II 型异质结, Z 型传输机制不仅能有效提升光生载流子的分离效率, 还能够提高光生载流子的氧化还原能力, 进而提升光催化剂的催化活性。^[1]在此背景下, 越来越多的 Z 型光催化剂被用于光催化反应中, 但总的来讲目前对于 Z 型传输机制的认识仍然较少。近期, 我们致力于 Z 型氮化碳复合光催化剂的设计、制备、性能研究及其载流子传输机制的理解^[2-4]。利用稳态光电压对 Z 型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的电荷传输机制进行了初步分析。通过瞬态光电压研究了 Type-II 与 Z 型 $\text{SnS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 两种异质结的界面电场方向, 结合理论计算研究了电荷传输机制的差异。构建了系列 Z 型 $\text{CuInS}_2/\text{NCN-CN}_x$ 复合光催化剂, 通过调控铜空位实现了异质结界面电场调控, 并利用 Z 型传输机制与 Au NPs 表面等离子体共振效应 (SPR) 协同作用, 提升了光催化分解水的性能。

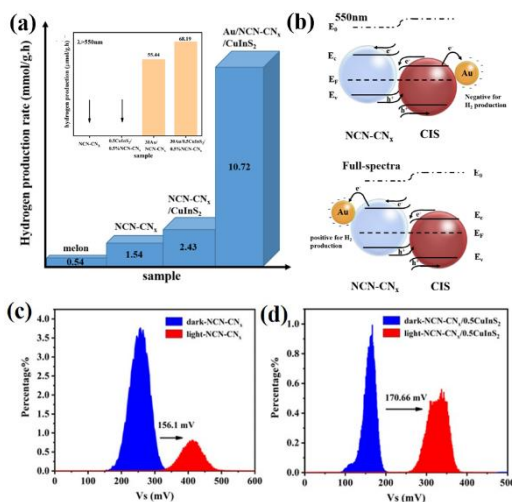


图 1. Au NPs/CuInS₂/NCN-CN_x 复合光催化剂 (a)产氢活性; (b) 不同波长选择性沉积 Au NPs 的机理; (c) NCN-CN_x(d) CuInS₂/NCN-CN_x 光照与暗态的 KPFM.

参考文献

- M. Kazuhiko, ACS Catal., 2013,3,1486-1503.
- R. Zhang, L. Bi, D. Wang, Y. Lin, X. Zou, T. Xie, Catal. Commun., 2020,142,106028.
- R. Zhang, L. Bi, D. Wang, Y. Lin, X. Zou, Z. Li, T. Xie, J. Colloid Interface Sci., 2020,578,431-440.
- R. Zhang, H. Wang, Y. Li, D. Wang, Y. Lin, Z. Li, T. Xie, ACS Sustain. Chem. Eng., 2021,9,7216-7297.

基于光催化析氢反应的表面活性中心构建

王晓静*, 田晓, 何江燕, 李发堂

河北科技大学, 石家庄, 050018

*E-mail: propyl@163.com; Phone: 0311-81668544

环境问题和能源危机是当前全球面临的重要挑战之一, 利用太阳能分解水制氢被认为是解决环境和能源问题的理想技术之一。寻找和开发高催化活性、高选择性的催化剂是光催化技术得以应用的关键。然而, 光生载流子的快速复合和较高的表面反应能垒是制约光催化还原转化效率主要因素。

本研究为围绕以上两方面因素, 从催化剂结构设计出发, 通过催化剂表面活性中心的构建提高催化剂在光催化产氢反应中的催化活性, 具体在以下两方面展开研究: (1) 通过表面助催化剂的原位修饰, 降低光催化剂表面产氢反应过电位, 优化表面反应途径, 从而提高其光催化产氢反应速率^[1-3]。(2) 通过非金属元素、无定型化合物等对光催化剂进行表面修饰, 提高催化剂光生载流子的分离效率, 进而加快光催化产氢反应速率, 深入研究了表面修饰手段对光催化产氢反应的影响机制^[4-7]。

参考文献

- [1] X.L. Li, **X.J. Wang***, et al. *Chem. Eng. J.*, 2018, 353, 15-24.
- [2] **X.J. Wang**, X. Tian, Y.J. Sun, J.Y. Zhu, F.T. Li*, et al. *Nanoscale.*, 2018,10, 12315-12321.
- [3] J.Y. He, D. Zhang, **X.J. Wang***, et al. *Int J Hydrogen Energ.*, 2021, 18977-18987.
- [4] X. Tian, Y.J. Sun, J.Y. He, J. Zhao, **X.J. Wang***, et al. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 7628-7635
- [5] Y.J. Sun, J.Y. He, D. Zhang, **X.J. Wang***, et al. *Appl Sur Sci*, 2020, 517, 146192.
- [6] Y. P. Li, J. Y. He, **X.J. Wang***, et al. *Appl Sur Sci*, 2021, 599, 149876.
- [7] J.Y. Zhu, Y.P. Li, **X.J. Wang***, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019, 7, 14953-14961.

超薄 Al₂O₃ 对异质结界面和载流子传输机制的调控

马丹丹, 石建稳*

西安交通大学, 电气工程学院, 电力设备电气绝缘国家重点实验室, 新型储能与能量转换纳米材料研究中心, 陕西西安, 710049

*Email: jianwen.shi@xjtu.edu.cn; Phone: 029-83395372

异质结催化剂中不同组分之间存在优势互补, 并通过异质结界面上形成内电场驱动载流子的快速迁移和分离, 因此在光催化制氢领域展现出巨大的应用潜力。异质结界面质量及界面上的载流子迁移行为对催化剂的性能产生至关重要的影响, 但由于材料表面性质及晶格参数的差异, 半导体复合时会不可避免产生错位和缺陷, 导致异质结界面质量降低, 载流子迁移和分离收到抑制, 光催化反应效率严重受限。因此, 寻找和开发异质结界面调控手段是目前光催化领域的研究热点和重要挑战。

以减少界面缺陷和晶格失配对光催化产生的负面影响为目标, 我们以 CdS@ZnO 核壳结构二元异质结为研究对象, 通过原子层沉积法在 CdS 和 ZnO 之间引入具有良好表面相容性的超薄 Al₂O₃ 钝化层, 得到 Cd@Al@Zn 核壳结构异质结催化剂。与 CdS@ZnO 相比, Cd@Al@Zn 的光催化产氢活性显著增强 (从 70.47 mmol/g/h 提高到 101.3 mmol/g/h), 并展现出优秀的表观量子效率 (420 nm 光源的照射下 AQE 可达到 31.14%)。实验和理论计算结果表明, Al₂O₃ 通过化学钝化作用缓冲两种半导体之间的晶格差异, 促进 ZnO 在 CdS 表面的均匀致密沉积并形成具有紧密接触的异质结界面, 有利于载流子的快速迁移和分离; 由于存在场效应钝化作用, Al₂O₃ 作为空穴的捕获中心消耗 CdS 和 ZnO 中的光生空穴, 促进光生电子从 CdS 导带上通过隧穿效应穿过超薄 Al₂O₃ 层向 ZnO 的导带传递, 从而诱导 CdS 和 ZnO 之间从直接 Z 型载流子传输机制转变为一种新的 II 型载流子传输机制, 活性反应位点从催化剂内部转移向表面, 同时实现了紧密接触异质结界面的形成及反应活性位点的充分暴露, 光催化产氢活性显著提升。这项工作不仅证明了异质结界面在光催化反应过程中的重要地位, 而且发展了一种对异质结界面和载流子传输机制进行同时调控的有效策略, 有助于推动高活性异质结光催化剂的开发和研究。

参考文献

- [1] D. Ma, J. Shi, Y. Zou et al, *Nano Energy*, 2017, **39**: 183-191.
- [2] D. Ma, Z. Wang, J. Shi et al, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**: 11031-11042.

直接 Z 型 $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结的原位制备及光解水性能研究

李坤桥, 林凯峰*

哈尔滨工业大学化工与化学学院, 工信部新能源转化与存储关键材料技术重点实验室, 哈尔滨,
150001

*Email: linkaifeng@hit.edu.cn; Phone: 18804630930

本研究提供了一种简便的原位煅烧法以制备含氧空位的 $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 直接 Z 型光催化体系, 并用于太阳光驱动的光催化水裂解反应。目前合成 $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 杂化复合材料的方法包括 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 MoO_3 的混合物煅烧、水热或溶剂热路线, 其制备条件和步骤相对复杂^[1,2]。此外, 结构缺陷的构筑被认为有利于提升材料的催化活性, 但符合化学计量数的 MoO_3 是相对稳定的^[3]。因此, 我们采用一锅热解法一步制备了基于氧空位构建的直接 Z 型 $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料。

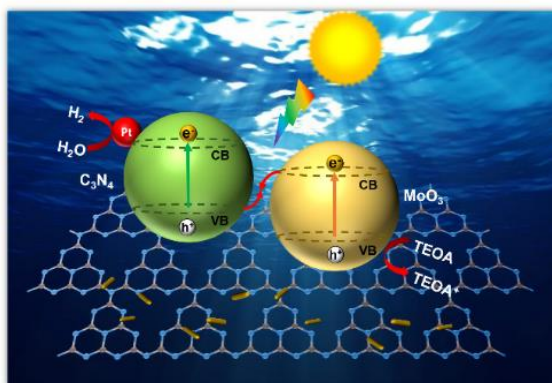


图 1. Z 型 $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化体系的电荷转移机理^[1]

结果表明: (a) 制备的复合材料具有很强的互联多孔结构。 (b) $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合材料的太阳能光催化析氢性能显著提高, 约为原始 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($1.23 \mu\text{mol/h}$) 的 20 倍 ($20.52 \mu\text{mol/h}$), 同时实现了载流子分离效率高、光响应范围宽、光催化剂氧化还原能力强等特点。 (c) 电荷分离遵循直接 Z 型机制, 为光催化水还原反应提供了较大的驱动力。 (d) 存在结构缺陷的 MoO_3 样品中的氧空位是复合材料具有优越活性的原因, 其可作为光生载流子的复合或存储中心, 进行界面电荷快速迁移, 从而提高光催化效率。

参考文献

- [1] K. Q. Li, W. B. Wan, Y. Q. Jiang et al., *Inorg. Chem. Front.*, 2021, **8(5)**: 1154-1165.
- [2] K. Q. Li, Y. Q. Jiang, Y. D. Li et al., *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2020, **45(16)**: 9683-9694.
- [3] Y. Z. Guo, B. B. Chang, T. Wen et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 2020, **567**: 213-223.

One-Dimensional Nanotube of Metal-Organic Framework Boosts Charge Separation and Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water: Synthesis and Underlying Understanding

Lifang Liu, Yejun Xiao, Xiangyang Guo, Fuxiang Zhang*

Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023

*Email: fxzhang@dicp.ac.cn; Phone: 84762155

One-dimensional (1D) nanotube structure materials has been given one of the most popular attentions due to their unique properties and catalytic properties^[1-3], but which are rarely researched for the metal-organic frameworks (MOFs)-based photocatalysis because of the fact that the synthesis of MOFs nanotubes confronts great challenges. Herein, we controllably synthesize water stable Mn-TBAPy nanotubes (Mn-TBAPy-NT) with structures well unraveled (Figure 1a). The Mn-TBAPy-NT nanotubes exhibit the excellent water splitting activity (ca. 10.2 mmol h⁻¹ g⁻¹), the corresponding AQE of 11.7% measured at 420±10 nm (Figure 1b) should be the highest among the water-stable MOFs-based photocatalysts reported so far. We give a deep understanding of underlying charge separation to the benchmarked apparent quantum efficiency of water splitting to produce H₂ on 1D Mn-MOF nanotubes, The strain effect and thin wall thickness originated from the special 1D nanotube structure of the Mn-TBAPy-NT are proposed to favor the charge separation as well as water splitting activity.

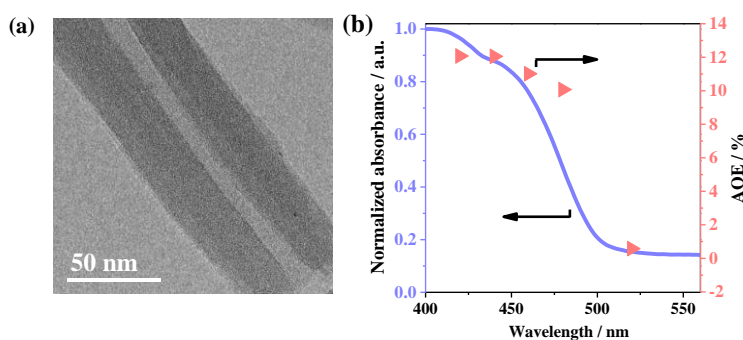


Figure1. (a) TEM image and the apparent quantum efficiencies of photocatalytic H₂ evolution reaction and the absorption spectrum of Mn-TBAPy-NT photocatalyst.

参考文献

- [1] Zhai, T.; Fang, X.; Li, L.; Bando, Y.; Golberg, D. *Nanoscale* **2010**, *2*, 168-187.
- [2] Liu, S.; Tang, Z.-R.; Sun, Y.; Colmenares, J. C.; Xu, Y.-J. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5053-5075.
- [3] Ge, M.; Li, Q.; Cao, C.; Huang, J.; Li, S.; Zhang, S.; Chen, Z.; Zhang, K.; Al-Deyab, S. S.; Lai, Y. *Adv. Sci.* **2017**, *4*, 1600152.

表面卤素修饰显著提升 BiVO₄ 光催化水氧化性能

张琪琪, 叶金花, 刘乐全*

天津大学, 天津, 300072

*Email: lequan.liu@tju.edu.cn

随着社会的发展, 人类对资源的需求不断增加, 而不可再生的化石能源却日益枯竭; 同时, 化石燃料燃烧造成的环境问题也日渐突出。面对这样的情况, 人们日益迫切地想要开发出一种清洁高效的新型能源。在众多的能源中, 太阳能由于其清洁无污染、分布广等特点, 被认为是最为理想的选择之一。而光催化技术能够有效地将太阳能转化为氢气、碳氢化合物等形式的化学能, 并且反应清洁无污染。因此, 光催化技术也在近些年受到了广泛的关注^[1]。其中, 光催化水氧化反应作为水分解的半反应, 同时, 也是二氧化碳光还原的半反应, 被普遍认为是上述两反应的决速步骤。因此, 对这一半反应的研究具有重大科学意义^[2]。

在常用的光催化出氧半导体中钒酸铋因具有可见光响应、稳定性好等特点而具有广泛的应用^[3]。为提升钒酸铋出氧活性, 已有工作从调控晶面生长、表面缺陷以及助催化剂负载等角度进行了研究, 但目前仍缺少一种简单、高效提升钒酸铋光催化出氧活性的策略。在本工作中, 我们通过卤素修饰策略成功实现了对钒酸铋光催化性能的显著提升。氯修饰钒酸铋(BV-Cl)在 420 nm 光照下, 表观量子效率(AQE)可达 34.6%, 超过了绝大多数负载助催化剂后钒酸铋的效率, 是目前公开报道中该材料最高的 AQE 之一。一系列研究表明, 氯修饰不仅能增强电荷载流子分离, 更重要的是显著加速了光生空穴参与的水氧化表面反应。具体而言, 氯修饰能够明显降低水氧化所需的能垒并可能伴随着反应路径的改变, 同时促进水分子活化, 显著加快了水氧化的反应动力学。同时, 我们对 Cl-在表面的结合形式、空间分布以及稳定性等进行了深入研究。本工作为开发高效的水氧化光催化剂提供了一种简易且有效的方法, 同时打破了传统催化中氯中毒的观念, 为未来设计高效光催化材料提供了新思路。

参考文献

- [1] X. Meng, L. Liu, S. Ouyang et al., *Adv. Mater.*, 2016, **28**(32): 6781-6803.
- [2] Q. Zhang, M. Liu, W. Zhou et al., *Nano Energy*, **2020**, 81: 105651.
- [3] Z. Li, Q. Zhang, X. Chen et al., *Chem Commun*, **2020**, 56: 13153-13156.

Ti-Fe₂O₃/In₂O₃ 光阳极 Z 型机制及界面电荷传输行为的探究

李银银, 王德军, 谢腾峰*

吉林大学化学学院, 长春, 130012

*Email: xietf@jlu.edu.cn

遵循 Z 型迁移机制的光催化系统被认为是提高光催化氧化还原能力的有效策略。在自然界中光合作用的启发下, Z 型异质结由于充分发挥不同半导体的独特优势, 保留更优异的氧化还原能力而成为研究的热点和重点, 但目前对于界面处电荷的迁移行为的研究尚不够清晰, 因此我们设计构筑了 Z 型传输机制的 Ti-Fe₂O₃/In₂O₃ 光阳极来探究界面电场的电荷迁移行为。本文通过 Ti⁴⁺掺杂对 α -Fe₂O₃ 的费米能级位置进行微调, 进而对 Ti-Fe₂O₃/In₂O₃ 的界面电场强度进行调控, 通过表面光电压 (SPV), 电化学阻抗等测试表明了 Ti-Fe₂O₃/In₂O₃ 异质结界面处高效的电荷分离效率; 随后通过飞秒瞬态吸收(fs-TAS), 双光束(AM 1.5 + 405 nm)等策略成功证明了其 Z 型迁移机制。所构筑的以 Z 型机制转移的 Ti-Fe₂O₃/In₂O₃ 光阳极表现出优异的光催化活性, 在 1.23 V vs. RHE 电位下电流可达 2 mA/cm², 是单纯 In₂O₃ 的 7 倍。为了进一步探究 Ti-Fe₂O₃/In₂O₃ 有效的空穴传输并阐明其光电化学性能明显提高的原因, 作者在 400 nm 激发照射下对样品进行了时间分辨的瞬态吸收光谱 (TAS) 的测试, 用来探测真实的时间光生载流子的动力学, 并成功证明了复合光阳极的 Z 型迁移机制。

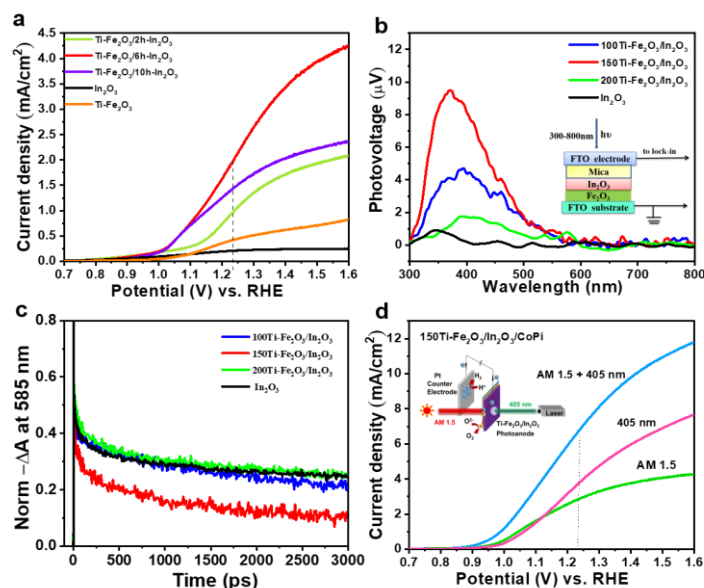


图 1.(a) 光电流密度; (b) SPV 光谱; (c) fs-TAS 光谱; (d) 双光束下光电流测试

参考文献

- [1] Y. Li, Q. Wu, Y. Chen, R. Zhang, C. Li, K. Zhang, M. Li, Y. Lin, D. Wang, X. Zou, T. Xie, Appl. Catal. B Environ., 2021, 290, 120058.
- [2] Y. Li, Q. Wu, Q. Bu, K. Zhang, Y. Lin, D. Wang, X. Zou, T. Xie, Chinese J. Catal., 2021, 42, 762-771.
- [3] Y. Li, Q. Wu, K. Zhang, B. Hu, Y. Lin, D. Wang, T. Xie, Chem Res Chin Univ., 2020, 36, 1059-1067.

Ni₂P-NiS/g-C₃N₄ 复合光催化材料的制备及制氢性能研究

雷卓楠¹, 马心怡¹, 胡晓云², 樊君^{1,*}, 刘恩周^{1,*}

¹ 西北大学化工学院, 陕西西安, 710069

² 西北大学物理学院, 陕西西安, 710069

*Email: liuenzhou@nwu.edu.cn; Phone: 13759963944

随着现代工业的飞速发展, 环境与能源问题受到人们广泛关注。光催化技术可将太阳能转换为化学能, 是解决能源危机和环境污染问题的重要绿色技术之一。过渡金属磷化物与硫化物因其较低的析氢过电位, 优异的导电性等, 在光催化领域受到广泛关注^[1]。本研究首先采用一步水热法制备得到 Ni₂P-NiS 助催化剂, 随后通过溶剂蒸发法将 Ni₂P-NiS 负载在 g-C₃N₄ 纳米片表面上。通过 XRD、SEM、TEM、XPS 以及 UV-Vis 等手段详细分析了样品的晶体结构、微观形貌、元素组成和光电特性等。由图 1(a)可知, g-C₃N₄ 表面负载 Ni₂P-NiS 纳米颗粒后, 并未改变其晶体结构。由图 1(b)可知, 随着 Ni₂P-NiS 含量的增加, 复合样品的产氢活性不断提升, 在 300W 氙灯照射下, 15 wt% Ni₂P-NiS/g-C₃N₄ 制氢速率可达 6892 μmol·h⁻¹·g⁻¹, 是纯 g-C₃N₄ (149 μmol·h⁻¹·g⁻¹) 的 46 倍。光电分析表明, 相比单一助剂, 双助剂 Ni₂P-NiS 与 g-C₃N₄ 之间形成的肖特基结, 在促进界面光生载流子的分离和转移方面具有显著优势, 可有效增强表面析氢反应动力学^[2]。同时研究发现, 该复合物具有较大的表面积, 能够为反应提供更多活性位点。

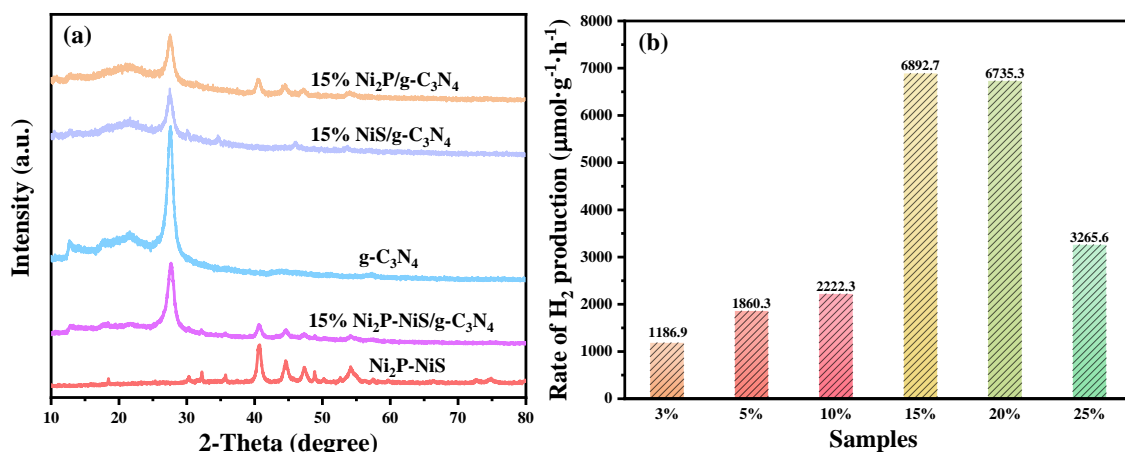


图 1. (a)样品的 XRD 图和(b)Ni₂P-NiS 质量分数对 g-C₃N₄ 产氢速率的影响

参考文献

- [1] Wang, M, Cheng, J, et al., *Chin. J. Cata.*, 2021, **42**(1):37-45.
- [2] Ding, L, Li, D, Shen, H, et al., *J. Alloy. Compd.*, 2021, **853**:157328.

具有中空结构的纳米复合材料光生载流子调控策略研究

李旭力

中国石油大学（北京），北京，102249

促进光生载流子的分离与迁移对于提高光催化制氢性能具有非常重要的影响。助催化剂的负载可有效提高光生电子-空穴对的分离效率。中空材料具有比表面积大，活性位点多等优点，并且可有效缩短电子-空穴的迁移路径。在此次报告中介绍了具有中空结构的纳米复合材料的制备方法并对内部载流子分离迁移规律进行了探究。采用低温油浴的方法将 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 纳米球原位沉积到中空 Co_9S_8 的表面，避免了 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 的自团聚现象。与单一 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 光催化剂相比， $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 的光催化制氢性能明显提高，可见光下产氢速率最高可达 $10.9 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。研究发现在复合体系中，内建电场的方向由 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 指向 Co_9S_8 。在光照条件下，光电子从 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 的价带转移到导带，而价带的空穴在内建电场的作用下被 Co_9S_8 俘获，加速了光生载流子的分离，提高了光催化产氢活性。此外， $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 的光腐蚀现象得到有效的缓解。通过荧光光谱(PL)、表面光电压谱(SPV)和电子自旋共振技术(ESR)对内部载流子转移机制进行了探究。这项工作旨在为多级光催化剂的设计提供一种新思路。

参考文献

- [1] X. L. Li, G. Q. Yang, S. S. Li, N. Xiao, N. Li, Y. Q. Gao, D. Lv, L. Ge, *Chemical Engineering Journal* 379 (2020) 122350.
- [2] X. L. Li, R. B. He, Y. J. Dai, S. S. Li, N. Xiao, A. X. Wang, Y. Q. Gao, N. Li, J. F. Gao, L. H. Zhang, L. Ge, *Chemical Engineering Journal* 400 (2020) 125474.

钛基 MOFs 材料结构调控及光催化产氢性能研究

高俊阔*

浙江理工大学, 材料科学学院, 杭州, 310018

*Email: jkgao@zstu.edu.cn; Phone: 13588005148

金属-有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)材料, 是一类以金属离子或金属簇为中心节点和有机桥连配体通过配位键连接自组装形成的具有规则网络结构的新型晶态多孔材料, 在气体吸附及分离、催化、光电转换及生物医学等领域具有广泛的应用前景^[1]。Ti⁴⁺离子具有无毒无污染、光催化活性强等优点, 且其与氧原子之间具有较强的结合能, 从而更易与羧酸或羟基等官能团形成高稳定性配位。利用合适的有机配体与 Ti⁴⁺离子或钛氧簇配位自组装成各种高稳定结构的晶态材料, 并通过光致电荷转移敏化 Ti⁴⁺离子或钛氧簇成为光催化活性中心, 使钛基 MOFs 有望成为最有前景的光催化制氢 MOFs 材料^[2]。

本课题组在新型 Ti-MOFs 的合成上做了大量的研究, 得到一系列新型的 Ti-MOFs 材料, 并对其进行光催化产氢性能研究^[3-5]。利用溶剂热合成法, 得到三种含有一维 Ti-O 链的 Ti-MOFs (命名为 ZSTU-1, 2, 3)。通过光电性能测试, 证明了 ZSTU-n 系列材料都具有光电流响应能力, 并且表现出良好的光催化效果。其中, ZSTU-3 的产氢效率为 1350 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, 是具有 Ti₈-O 团簇的 MIL-125-NH₂ 的 2.3 倍。ZSTU-3 的高催化效率归因于其高的可见光吸收、大的比表面积及有效的电荷分离。循环稳定性测试表明, ZSTU-N 材料具有优异的催化稳定性。这项工作着重在于新型 Ti-MOFs 的设计合成方法, 并证实含有一维 Ti-O 链的 MOFs 在光催化领域具有广阔的应用前景。

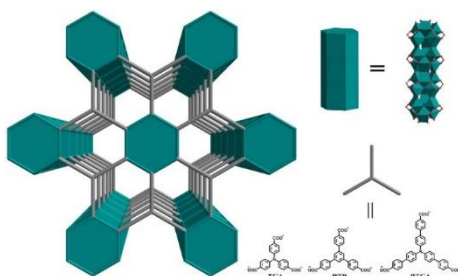


Figure 1. Schematic illustration of three isorecticular Ti-MOFs with 1D rods of variable pores.

参考文献

- [1] C. H. Hendon, A. J. Rieth, M. D. Korzyński and M. Dincă, *ACS Central Sci.*, 2017, **3**: 554-563.
- [2] J. Zhu, P.-Z. Li, W. Guo, Y. Zhao and R. Zou, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **359**: 80-101.
- [3] C. Li, H. Xu, J. Gao, W. Du, L. Shangguan, X. Zhang, R.-B. Lin, H. Wu, W. Zhou, X. Liu, J. Yao and B. Chen, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**: 11928-11933.
- [4] J. Gao, J. Miao, P.-Z. Li, W. Y. Teng, L. Yang, Y. Zhao, B. Liu and Q. Zhang, *Chem. Commun.*, 2014, **50**: 3786-3788.
- [5] Y. Yan, C. Li, Y. Wu, J. Gao and Q. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**: 15245-15270.

助催化剂的精准制备及其增强 ZnIn₂S₄ 光催化产氢机理研究

关中杰*, 潘静文, 王满, 李秋叶, 杨建军

河南大学, 河南开封, 475004

*Email: guanzj@henu.edu.cn; Phone: 19837898906

负载助催化剂是提高光催化剂产氢性能的有效方式之一。助催化剂的结构以及负载形式等对其性能具有重要影响。基于此, 我们从具体特定原子结构和负载形式的助催化剂精准制备入手, 研究了单原子助催化剂以及空间分离双助催化剂负载对 ZnIn₂S₄ 光催化产氢性能影响。首先在富含硫空位缺陷的二维 ZnIn₂S₄ 纳米片上负载单原子 Ni 助催化剂。结果显示, 单原子 Ni 能够诱导 Ni-O-M (Zn/In) 界面形成。该界面能够有效促进载流子分离并延长载流子寿命。此外, 原位电子自旋共振光谱证实, 单原子 Ni 能够充当电子俘获中心还原质子。上述有利因素使单原子 Ni 助催化剂显著提升了 ZnIn₂S₄ 光催化产氢性能。空间分离双助催化剂能够同时有效利用光生电子和空穴。接着我们设计制备了 Co₉S₈@ZnIn₂S₄@PdS 空心管状核壳结构, 从而实现了二维 ZnIn₂S₄ 纳米片结构上双助催化剂空间分离。研究发现空间分离双助催化剂 Co₉S₈ 和 PdS 不仅能够有效提升光生电荷分离效率和表面催化反应效率, 同时还可以产生光热效率进一步增强电荷分离和表面催化反应。基于上述协同优势, Co₉S₈@ZnIn₂S₄@PdS 催化剂产氢速率为 11407 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, 420 nm 处外量子效率高达 71.2%。该方法有望拓展到其它二维光催化材料。

参考文献

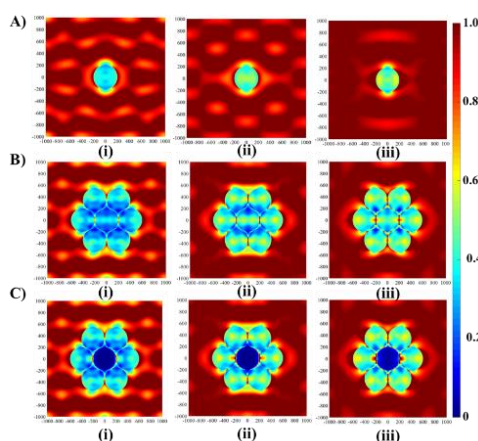
- [1] Jingwen Pan, Gongxin Zhang, Zhongjie Guan, Qianyu Zhao, Guoqiang Li, Jianjun Yang, Qiuye Li, Zhigang Zou, *Journal of Energy Chemistry*, 2021, **58**, 408-414.
- [2] Man Wang, Gongxin Zhang, Zhongjie Guan, Jianjun Yang, Qiuye Li, *Small*, 2021, **17**, 2006952.

多孔硫化物复合微/纳结构构筑及光解水性能研究

刘行, 林凯峰*

哈尔滨工业大学化工与化学学院, 工信部新能源转化与存储关键材料技术重点实验室, 哈尔滨, 150001

*Email: linkaifeng@hit.edu.cn



(A) 单个 CdS 纳米颗粒, (B) 多个 CdS 纳米颗粒聚集和 (C) 用 CdS 纳米颗粒包裹的 MoS₂ 纳米颗粒的光学特性^[1]。微/纳结构功能材料由于综合了物质本征效应, 纳米尺度效应和组合效应所产生的多功能性使其成为纳米材料研究领域的热点之一。微/纳结构多孔材料能够调控光的衍射和传播路径, 提供可用于增强光催化过程的新光学特性^[2]。在这项工作中, 通过水热法合成了一系列花椰菜状的 MoS₂/CdS 复合微/纳结构。此结构中含有大量的孔, 能够有效增强对光的吸收, 并缩短光生电子转移到催化剂表面的距离。时域有限差分(FDTD)模拟计算结果表明, 花椰菜状的 MoS₂/CdS 微/纳结构复合材料界面处出现“Hotspot”, 表明界面处有大量的电荷聚集, 进一步表明复合材料能够有效的增强对可见光的吸收^[3]。同时, 这种结构还可以有效增强光生电子的转移速率, 加快电子向材料表面传输的时间并抑制电子-空穴对快速复合。在可见光催化水分解实验中, MoS₂/CdS 复合微/纳结构表现出较高的光催化制氢活性(9.5 mmol g⁻¹ h⁻¹)和持久的循环稳定性^[1]。这项工作对微/纳材料的合成以及光催化活性增强机理的研究具有很好的指导意义。

参考文献

- [1] X. Liu, Z. H. Ruan, L. Zhang, Y. D. Li et al., *J. Colloid. Interface Sci.*, 2021, **590**: 352–364.
- [2] X. M. Zhang, H. C. Liang, H. Z. Li, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**: 3287-3293.
- [3] X. Liu, T. T. Zhang, Y. D. Li et al., *Chem. Eng. J.*, 2021, **423**: 130138.

