

## B01.光催化材料

分会主席：李朝升、黄柏标、郝维昌、叶金花、邹志刚

### 主旨演讲

#### B01-K-01

##### 人工光合成太阳能燃料制备：现状与发展

叶金花

天津大学，日本国家材料研究所

#### B01-K-02

##### TiO<sub>2</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 再认识

付宏刚

黑龙江大学

光催化是实现清洁、可再生能源向化学能转化的重要途径。催化反应常发生在材料的表/界面，因而设计、调控光催化材料形貌、孔道和表面结构，暴露更多的活性位是提高反应活性的有效策略。在光催化剂方面，我们采用基团络合束缚作用策略，利用小分子胺（乙二胺等）、氨水及介孔 SiO<sub>2</sub> 等对 TiO<sub>2</sub> 初级粒子进行处理、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 TiO<sub>2</sub> 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，如有序介孔黑 TiO<sub>2</sub>、高热稳定性介孔黑 TiO<sub>2</sub> 空心球、自漂浮双亲性大孔-介孔 3D 网络黑 TiO<sub>2</sub> 泡沫、F 络合的高能面 TiO<sub>2</sub> 及氢化介孔 CeO<sub>2-x</sub>S<sub>x</sub> 空心球等。此外，暴露 (101) 晶面的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 调控表面氧空位缺陷可实现太阳光驱动的光催化纯水分解，并首次证实为两电子和四电子共存的水氧化过程，为实现真正的光催化分解纯水提供了新的思路。采用配位组装超分子前驱体路线，使部分三聚氰胺原位水解形成的三聚氰酸与未反应的三聚氰胺通过分子间氢键组装成六方柱状超分子结构，惰性气氛下热解前驱体后获得具有叠层堆垛六方管状结构 P 掺杂的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料，在可见光下展现出优异的光催化产氢活性，是块体 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 7 倍。

#### B01-K-03

##### Photoelectrochemical and Photovoltaic Approaches for Artificial Photosynthesis

罗景山

南开大学

\*Email: jingshan.luo@nankai.edu.cn

Fossil fuels are finite energy resources, and their burning causes air pollution and emits large amounts of CO<sub>2</sub>, leading to global warming. This urges the search for green and sustainable energy sources. Solar energy is sufficient to supply the human energy demand as a renewable energy source. However, the seasonal, regional, and diurnal cycle variations of solar radiation demand an effective method of energy storage beyond electricity generation with photovoltaics. Inspired by natural photosynthesis, converting solar energy directly into chemical fuels through artificial photosynthesis is one of the most promising ways to store solar energy, and it is considered as the Holy Grail of photoelectrochemistry. In this talk, I will discuss our recent works on solar water splitting and CO<sub>2</sub> reduction in both photoelectrochemical and photovoltaic approaches, featuring Cu<sub>2</sub>O photocathodes and perovskite photovoltaic driven systems.

Reference:

1. J. Luo, L. Steier, M.-K. Son, M. Schreier, M. T. Mayer, M. Grätzel, *Nano Letters*, 2016, 16, 1848-1857.
2. L. Pan, J. H. Kim, M. T. Mayer, M.-Kyu Son, A. Ummadisingu, J. S. Lee, A. Hagfeldt, J. Luo\*, M. Grätzel\*, *Nature Catalysis*, 2018, doi:10.1038/s41929-018-0077-6.
3. J. Luo, J.-H. Im, M. T. Mayer, M. Schreier, M. K. Nazeeruddin, N.-G. Park, S. D. Tilley, H. J. Fan, M. Grätzel, *Science*, 2014, 345, 1593-1596.
4. M. Schreier, F. Héroguel, L. Steier, S. Ahmad, J. S. Luterbacher, M. T. Mayer, J. Luo\*, M. Grätzel\*, *Nature Energy*, 2017, 2,

17087.

5. J. Luo\*, D. A. Vermaas, D. Bi, A. Hagfeldt, W. A. Smith\*, M. Grätzel, *Advanced Energy Materials*, 2016, 6, 1600100.

6. J. Luo\*, Z. Li, S. Nishiwaki, M. Schreier, M. T. Mayer, P. Cendula, Y. H. Lee, K. Fu, A. Cao, M. K. Nazeeruddin, Y. E. Romanyuk, S. Buecheler, S. D. Tilley, L. H. Wong, A. N. Tiwari, M. Grätzel, *Advanced Energy Materials*, 2015, 5, 1501520

#### **B01-K-04**

##### **The inhibition of hydrogen and oxygen recombination by halogen atoms and its effect on over-all water splitting over Pt-TiO<sub>2</sub>**

吕功煊

中国科学院兰州化学物理研究所

Semiconductor photocatalysts for overall water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> require metal cocatalyst, such as Pt, to catalyze H<sub>2</sub> evolution efficiently. However, these metal cocatalysts can also catalyze hydrogen and oxygen recombination to form water. In this work, we found that the pre-adsorbed halogen atom catalyst could inhibit the reverse reaction of water formation from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> due to the decrease of adsorption energies of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on Pt. The adsorption energy decrease of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> followed the order of F/Pt < Cl/Pt < I/Pt < Br/Pt. This inhibition was achieved *via* the occupation of halogen atom on the Pt surface sites, and thereby the adsorption and activation of hydrogen and oxygen molecules were decreased. The occupation difference of halogen atoms are determined by radius of halogen ions, which further leads the different activity for H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> recombination. The over-all water splitting over various TiO<sub>2</sub> photocatalysts has been achieved. Isotope experiments with D<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub><sup>18</sup>O confirmed the over-all water splitting to H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. This study may help scientist to develop high-efficient photocatalyst for overall water splitting.

#### **B01-K-05**

##### **红色 TiO<sub>2</sub> 光催化材料**

刘岗

- 1.中国科学院金属研究所
- 2.中国科学技术大学

The strong band-to-band absorption of photocatalysts spanning the whole visible light region is critically important for solar-driven photocatalysis. Although it is actively and widely used as photocatalyst for various reactions in the past four decades, TiO<sub>2</sub> has poor ability to efficiently capture the whole-spectrum visible light. By controlling the spatially homogeneous distribution of electronic structure modifiers (heteroatoms & hydrogen filled oxygen vacancies) in anatase TiO<sub>2</sub> microspheres, a strong band-to-band visible light absorption spectrum with a sharp absorption edge beyond 600 nm can be achieved. The red anatase TiO<sub>2</sub> has photo(electro)catalytic water oxidation ability to produce oxygen under visible light with its wavelength beyond 550 nm. These results demonstrate the great promise of using TiO<sub>2</sub> for visible light photocatalytic water oxidation and also provide a possible strategy for realizing the wide-spectrum visible light absorption of wide-bandgap photocatalysts.

#### **B01-K-06**

##### **水滑石基纳米光催化材料在 C1 化学转化中的应用**

张铁锐

中国科学院理化技术研究所

层状水滑石材料具有组成结构可控, 成本低廉, 合成简便, 易于大规模生产等优势, 在光催化领域具有广泛应用前景而成为研究热点。近来, 我们课题组通过精细调控水滑石纳米片光催化材料的缺陷位和构筑异质结构, 显著改善了其光吸收、电荷分离以及对反应物分子的吸附活化, 进而达到了高效光催化还原 CO<sub>2</sub> 和高选择性光催化费托合成生成高附加值化学品。<sup>[1,2]</sup>

参考文献:

- [1] Chen, G.; Gao, R.; Zhao, Y.; Zhang, T. R. *Adv. Mater.* 2017, 30: 1704663.
- [2] Zhao, Y.; Zhao, Y.; Zhang, T. R. *Adv. Mater.* 2017, 29: 1704663.

## B01-K-07

### 光催化复合材料的设计与其性能调控

侯军刚

大连理工大学

氢能因其储量丰富、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。能源催化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，复合催化材料成为突破单一材料性能上瓶颈的有效途径[1-5]。二维半导体材料因为其独特的电子和光学性质得到了广泛的关注。其中原子层二维材料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。然而，单一的二维半导体材料因电子空穴传输和分离问题，从而制约了其光电分解水效率。研究报告中，异质结工程能够有效地解决载流子复合的问题。但是，构筑异质材料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。此外，多孔结构能有效地降低电子空穴的迁移距离，从而降低载流子的复合几率，有利于空穴迁移到材料表面进行相应的水分解反应。为此，报告人以二维异质复合催化材料为主题，实现高效光催化水分解的研究。

参考文献:

- [1] Jungang Hou, et al. Adv. Energy Mater. 2018, 8: 1701114.
- [2] Jungang Hou, et al. Adv. Energy Mater. 2017, 7: 1700171.
- [3] Jungang Hou, et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54: 8480.
- [4] Jungang Hou, et al. Adv. Funct. Mater. 2018, 28: 1704447.
- [5] Jungang Hou, et al. Energy Environ. Sci. 2015, 8: 1348.
- [6] Jungang Hou, et al. Energy Environ. Sci. 2014, 7: 3758.
- [7] Jungang Hou, et al. Energy Environ. Sci. 2013, 6: 3322.
- [8] Jungang Hou, et al. Nano Energy 2017, 32: 359-366.

## B01-K-08

### 高活性光催化能源纳米材料的设计合成及机制研究

曲阳, 井立强\*

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

针对在水分解中光生空穴与水反应慢和可见光激发的高水平能级电子利用率差等显著影响半导体材料光催化活性的科学问题，近年来成功地发展了系列基于光生电荷调控的改性策略。一是发展了表面修饰无机酸如磷酸和合适电负性的负离子如  $\text{Cl}^-$  等的极化策略，可有效地实现对光生空穴进行诱捕；二是发展了宽带隙纳米氧化物如  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SnO}_2$  等的复合改性策略，并构建了电子桥，这样适当水平电子能级平台的引入显著地改善了可见光响应的氧化物如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{BiVO}_4$  等和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  等可见光激发的适当能级水平电子的利用率。通过以上策略，显著地提高了纳米半导体在  $\text{CO}_2$  还原和分解水产氢等绿色能源生产过程中的光催化活性。同时，重点利用气氛可控的和时间分辨的表面光伏技术、光电化学测试、和羟基自由基测试等，深入地揭示了所采用的以上策略显著地改善光催化纳米材料光生电荷分离状况的关键机制。这将为进一步设计合成高活性能源光催化纳米材料等提供理论上和实践上的依据。

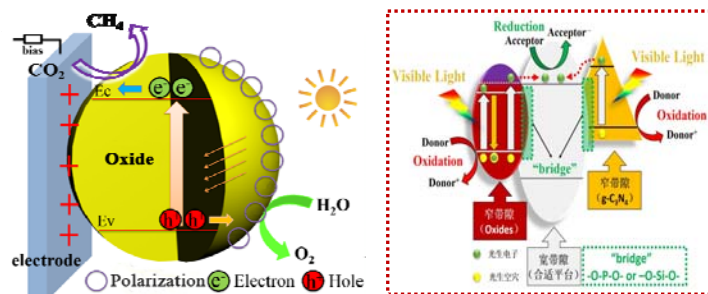


图 1 能源光催化活性提高的电荷转移与分离机制示意图<sup>[1]</sup>

## 参考文献

- [1] L. Q. Jing\*, J. R. Durrant, J. Zhou, et al. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 6552.
- [2] L. Q. Jing, W. Zhou, G. H. Tian, H. G. Fu\*. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 9509.
- [3] M. Z. Xie, L. Q. Jing\*, X. D. Fu, et al. *Adv. Energy Mater.*, 2014, **4**, 201300995.
- [4] L. M. He, L. Q. Jing\*, Y. B. Luan, et al. *ACS Catal.*, 2014, **4**, 990.
- [5] M. Z. Xie, L. Q. Jing\*, J. Bian, et al. *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 2821.
- [6] M. Humayun, A. Zada, L. Q. Jing\*, et al. *Appl. Catal. B* 2016, **180**, 219.
- [7] A. Zada, M. Humayun, L. Q. Jing\*, et al. *Adv. Energy Mater.*, 2016, **7**, 201601190.
- [8] M. Humayun, Y. Qu, L. Q. Jing\*, et al., *Environ. Sci. Tech.*, **2016**, *50*, 13600.
- [9] J. Wu, H. Lu, L. Q. Jing\*, et al. *ChemComm* **2016**, *52*, 5027.
- [10] F. Raziq, Y. Qu, L. Q. Jing\*, et al., *Appl. Catal. B* **2017**, *201*, 486.
- [11] F. Raziq, Y. Qu, L. Q. Jing\*, et al., *Adv. Energy Mater.*, 2018, 1701580.
- [12] J. Bian, Y. Qu\*, L. Q. Jing\*, et al., *J. Mater. Chem. A* 2018, online available.

## B01-K-09

### 光电催化反应过程中的表界面电荷输运研究

闫世成

南京大学现代工程与应用科学学院，江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号，210093

Email: yscfei@nju.edu.cn

多相反应中的表界面能量调控是基于 CO<sub>2</sub> 转换人工光合成的基本科学问题。本报告介绍课题组在利用晶面功函差异构筑表面电场定向分离电荷、晶面依赖的半导体-金属-半导体肖特基结分离电荷、轨道杂化调控费米能级实现高效界面电荷转移、表面态提升电荷分离效率以及分子活化等方面的研究工作。

#### 参考文献:

- [1] Y.F. Yao, Z. Xu, F. Cheng, W.C. Li, G. Z. Xu, S. Xu, P. Wang, G.D. Sheng, Y.D. Yan, Z.T. Yu, S.C. Yan,\* Z. X. Chen,\* Z.G. Zou, *Energy Environ. Sci.*, 2018, **11**, 407-416.
- [2] Lu, L.; Wang, B.; Wang, S. M.; Shi, Z.; Yan S. C\*; Zou, Z. G. *Advanced Functional Materials*, 2017, **27**, 1702447.
- [3] B.Wang, X. Wang, L. Lu, C.G.Zhou, Z.Y.Xin, J. J. Wang, X.K. Ke, G.D.Sheng, S.C.Yan,\* Z.G. Zou. *ACS Catalysis*, 2018, **8**, 516-525.
- [4] S.M.Wang, Y. Guan, L. Lu, Z. Shi, S. C. Yan,\* Z. G. Zou. *Applied Catalysis B: Environmental* 2018, **224**, 10-16
- [5] Fan. Z. W; Xu. Z; Yan, S. C\*; Zou, Z. G. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**, 8402-8407.
- [6] Zhu. H; Yan, S. C\*; Li. Z. S; Zou. Z. G. *ACS Applied Material & Interfaces*, 2017, **9**, 33887-33895.
- [7] Xu, G. Z; Xu, Z; Shi, Z; Pei, L; Yan, S. C\*; Gu, Z. B; Zou, Z. G. *ChemSusChem*, 2017, **10**, 2897-2903
- [8] Xu, Z; Fan, Z. W; Shi, Z; Li, M. Y; Feng, J. Y; Pei, L; Zhou, C. G; Zhou, J. K; Yang, L. X; Li, W. C; Xu, G. Z; Yan, S. C\*, Zou. Z. G. *ChemSusChem*, 2018, **11**, 237.

## B01-K-10

### 具有可见光响应高效光催化剂的构建

孙再成

北京工业大学

从光催化的过程来看，光催化剂的效率主要取决于三个方面，即宽光谱的吸，高效电荷分离和具有较低过电位的助催化剂。为了制备高效的光催化剂，我们课题组从具有宽光谱吸收的纳米材料出发构建了几种宽光谱响应的光催化剂，如钙钛矿 Ba<sub>2</sub>NbFeO<sub>6</sub>，以及聚噻吩和碳点掺杂的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 等新型光催化剂[1-3]，这些材料都显示和很好的宽光谱响应的光催化性能。从提高电荷分离的角度出发，异质结和 Z-scheme 是两种常见的高效电荷分离体系，特别是直接 Z-scheme 和异质结都是由两种半导体材料组成，然而如何有意识的构建异质结或 Z-scheme 却很少报道，这里我们通过光沉积的方法来有效的控

制光生电荷的流动方向, 从而实现对异质结或 Z-scheme 的构建。[4]同时构建了 CdS/CdS-TiO<sub>2</sub> 纳米结构的 Z-scheme, 获得高效可见光响应的光催化剂[5]。

- [1] Zhang G., Sun S., Jiang W., Miao X., Zhao Z., Zhang X., Qu D., Zhang D., Li D. and Sun Z. *Adv. Energy Mater.*, **2016**, *7*, 1600932.
- [2] Zong X., Miao X., Hua S., An L., Gao X., Jiang W., Qu D., Zhou Z., Liu X., Sun Z. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2017**, *211*, 98.
- [3] Qu D., Liu J., Miao X., Han M., Zhang H., Cui Z., Sun S., Kang Z., Fan H., Sun Z. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2018, 227, 418
- [4] Jiang W., Zong X.; An L.; Hua S.; Miao X.; Luan S.; Wen Y.; Tao F. F.; Sun Z. *ACS Catal.* 2018, 8, 2209
- [5] Zhao Z., Xing Y., Li H., Feng P., Sun Z. *Sci. China Mater.*, 2018, DOI:10.1007/s40843-017-9170-6

## B01-K-11

### 基于 Sn(II)的高效长寿命氧化物水分解光电极

况永波, 周扬, 刘啟涛

中国科学院宁波材料技术与工程研究所

光电解水制氢能將太阳能转化为化学能, 可以有效的解决太阳能的间歇性以及储存等难题, 是一种具有战略应用潜力的绿色制氢技术<sup>1</sup>。开发可见光响应且能在低偏压下具有高效率 and 长寿命的水氧化光阳极材料, 用以搭配光阴极搭建无辅助水分解器件, 仍是该领域面临的重要挑战<sup>2,3</sup>。含有 Sn(II)的三元金属氧化物具有比传统的二元氧化物更窄的能隙以及合适的平带电位, 是非常具有潜力的水分解光阳极材料<sup>4</sup>。但是二价锡不稳定, 易氧化, 因此此类材料在光电催化环境下能否有效防止其氧化是目前研究中的首要难题。我们以 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 为例, 发现在其电极表面进行 Co 和 Ni 的双层修饰并利用原位电化学法将其转变为氧化物, 可使光电极在 0.6 V<sub>vs,RHE</sub> 偏压下实现效率>1%, 50 小时无衰减的高效稳定光电水分解。催化机理研究表明氧化钴层能有效的提取铌酸锡中的光生空穴抑制二价锡被氧化并将其快速传递给 Ni 基的高效产氧催化层。这种双催化层的协同催化作用有效实现了含 Sn(II)光电极的高效率和长寿命。

参考文献:

- [1] Walter, M. G.; Warren, E. L.; McKone, J. R.; Boettcher, S. W.; Mi, Q.; Santori, E. A.; Lewis, N. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*(11), 6446–6473.
- [2] Kuang, Y.; Jia, Q.; Ma, G.; Hisatomi, T.; Minegishi, T.; Nishiyama, H.; Nakabayashi, M.; Shibata, N.; Yamada, T.; Kudo, A.; Domen, K. *Nat. Energy* **2016**, *2*(1), 16191.
- [3] Sivula, K.; Krol, R. V. de. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*(2), 15010.
- [4] Niishiro, R.; Takano, Y.; Jia, Q.; Yamaguchi, M.; Iwase, A.; Kuang, Y.; Minegishi, T.; Yamada, T.; Domen, K.; Kudo, A. *Chem. Commun.* **2017**, *53*(3), 629–632.

## B01-K-12

### 新型光催化材料探索研究

王朋, 吴亚强, 黄柏标

山东大学, 晶体材料国家重点实验室, 济南, 250100

近年来, 随着钙钛矿太阳能电池的深入研究, 有机-无机钙钛矿材料因其优异的光伏性能而成为高性能光伏器件的理想材料, 并受到了人们的广泛关注。(1)短短几年的时间, 甲基氨基碘化铅-钙钛矿 (MAPbI<sub>3</sub>) 太阳能电池的转换效率从 3.8%迅速提高到 22.1%。由于其自身的溶解性不稳定大大限制了其在光催化中的应用。为了解决这一问题, 我们提出了利用钙钛矿生长的母液进行光催化实验, 利用钙钛矿在其母液中的溶解结晶平衡解决其不稳定性, 并实现其高效稳定产氢。我们利用一种简便有效的光致还原法在室温下制备了 MAPbI<sub>3</sub>/RGO。(2)该复合材料在钙钛矿生长的母液中具有优异的产氢性能, 如图 1 所示。该体系为解决其它钙钛矿材料的溶解性不稳定提供了指导。

参考文献:

- (1) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050.
- (2) Wu, Y.Q.; Wang, P.; Zhu, X.L.; Zhang, Q.Q.; Wang, Z.Y.; Liu, Y.Y.; Zou, G.Z.; Dai, Y.; Whangbo, M.H.; Huang, B.B. *Adv. Mater.* 2018, *30*, 1704342.

## B02-K-13

### 二维纳米材料在饮用水消毒中的初步研究

展思辉

南开大学

## 邀请报告

### B01-I-01

#### 新型二维可见-近红外响应光催化剂黑磷烯分解水研究

朱明山

暨南大学

如何从适用角度上发展新型光催化剂是一个持之以恒的课题。当前，越来越多的科学家们致力于研制新型低成本、高效、具有宽谱响应(可见光和近红外)特性的光催化剂。磷是一种常见的分布广泛的非金属元素，在地球上储量很丰富(0.1%)。最近，由于黑磷烯具有独特的二维层状结构和其优异的光学、电学性能，引发了新一轮的二维材料研究热潮。此外，黑磷烯具有带隙随着层数而可调(块体为 0.3 eV，单层约为 2.0 eV)的特点，使其在可见光区和近红外去均有着良好的吸收。我们利用这一特性，制备出基于黑磷烯复合的一系列新型可见-近红外光催化剂，如黑磷/氮化碳，黑磷/金/钛酸钡，黑磷/铂/石墨烯，黑磷/二硫化钨和黑磷/钒酸铋复合物，该系列复合物在可见光和近红外光下均具有高效、稳定的光催化分解水性能。

### B01-I-02

#### [100]高取向 TaON 光电极制备及其性能研究

王泽岩，李慧亮，黄柏标

山东大学晶体材料国家重点实验室，济南，250100

TaON 具有良好的导电性，合适的能带位置和良好的可见光吸收能力，是制备高性能光阳极的最佳材料之一。然而，由于 TaON 材料中电荷传输具有强烈的各向异性，电子和空穴分别沿[100]和[001]方向传输最快，因此，[100]高取向 TaON 纳米结构理论上具有最高的载流子传输和分离效率。目前制备[100]高取向 TaON 纳米结构依然具有很大的挑战。近期，我们以 (012) LiTaO<sub>3</sub> 单晶作为衬底，首次通过内延生长制备了[100]高取向 TaON 薄膜。由该薄膜制备的[100]高取向 TaON 光阳极，在光电化学分解水中表现出较高活性。在 AM1.5G 模拟太阳光照射下，光电流密度达到了 2.84 mA cm<sup>-2</sup> (1.23 V vs RHE)。通过负载 Co<sub>4</sub>N 作为助催化剂，其光电化学分解水活性和稳定性进一步提高，光电流密度达到 5.32 mA cm<sup>-2</sup> (1.23 V vs RHE, AM 1.5G)。

参考文献:

1. Huiliang Li, Bo Zhang, Zeyan Wang\*, Peng Wang, Yuanyuan Liu, Xiaoyang Zhang, Xiaoyan Qin, Ying Dai, Myung-Hwan Whangbo, Baibiao Huang\*, Solar RRL, 2018, 1700243.

### B01-I-03

#### 金属诱导可见光催化面临的挑战及可能的解决途径

刘乐全<sup>1</sup>，叶金花<sup>1,2</sup>

1. 天津大学材料科学与工程学院 TU-NIMS 联合研究中心

2. 日本国立物质材料研究机构

Email: Lequan.Liu@tju.edu.cn

近年来兴起的以 Au、Ag、Cu 等金属可见光吸收作驱动力的光催化，为解决宽带隙半导体 (E<sub>g</sub>>3.0 eV) 在可见光区域响应问题提供了一个崭新的思路，现已发展成为光催化领域的一重要研究方向。目前，该方向遇到一些新的挑战，主要表现在：可见光催化效率有待进一步提升，特别是针对水分解和二氧化碳还原等需要较高氧化还原电势的反应；对 Au 的依赖使其成本受到关注。

我们在过去几年针对以上两方面的问题开展了大量的工作。<sup>[1]</sup> 1) 针对可见光水分解效率低的问题分别从促进载流子分

离效率、微观体系调控、增强反应驱动力等角度入手，通过复合材料设计、反应环境调控、合金策略等手段有效提高了金属敏化半导体复合材料的可见光催化分解水的性能。2) 针对贵金属 Au 的使用问题，我们从 AuCu 合金、高效 Cu 基可见光催化剂的开发、Cu 的稳定策略等多个角度进行了研究；例如，通过连续调变颗粒的尺寸降低了法诺干涉效应，显著提高了金属内被激发载流子的寿命，实现了 5 倍于 Au 的 Cu 基可见光催化剂制备，这是目前为止首次实现具有显著高于 Au 催化性能 Cu 基可见光复合材料的制备；另外，针对 Cu 易氧化的问题，我们提出了多种可能的策略，包括单层石墨烯材料包覆的方法，较好的解决了 Cu 的稳定性问题。3) 针对 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 等小分子的活化问题，我们开展了利用金属等离子体电磁场效应跟传统的热催化进行耦合的尝试，初步实现了等离子体对惰性小分子的辅助活化。以上研究为解决金属诱导的可见光催化研究面临的挑战提供了重要的、有意义的借鉴。

参考文献：

[1] L. Liu, X. Zhang, L. Yang, L. Ren, D. Wang, J. Ye, Metal nanoparticles induced photocatalysis, *National Science Review*, 4 (2017) 761-780.

#### B01-I-04

##### 三元异质结光催化体系的构建及其光生载流子的分离和迁移

石建稳, 邹雅璐, 马丹丹, 牛春明

西安交通大学

光生载流子的快速分离和迁移是促进光催化分解水产氢性能的关键因素之一。三元异质结光催化体系中可同时具有几种载流子迁移机制，能更有效地促进光生载流子的分离和迁移，因此，三元异质结光催化体系近年来获得了极大关注。我们在构建三元异质结光催化体系中开展了一些有意义的探索：

(1) 构筑同时具有多种迁移机制的 ZnS/CdS/ZnO 三元异质结，其光催化产氢效率达到 44.7mmol/g/h。在该三元异质结中存在 ZnS-CdS, CdS-ZnO, ZnS-ZnO 和 ZnS-CdS-ZnO 四中异质结界面，载流子在这些界面的迁移机制分别遵循 I 型、II 型、Z 型、I 型 II 型 Z 型共存的迁移机制，有效促进了它们的分离和迁移。

(2) 构筑具有多条载流子迁移路径的 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 三元异质结，该三元异质结中形成了 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 三种界面，构成了多条载流子迁移路径，促进载流子的快速分离和迁移，有效提高了其光催化产氢效率 (2.004mmol/g/h)，分别是 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 26.7 倍和 2.6 倍。

(3) 构建超薄 CdS/WS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结纳米页，其光催化产氢效率在可见光 (>420nm) 下达到 1174.5μmol，是纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 67 倍。

(4) 原位生成电子转移介质 1T-MoS<sub>2</sub> 纳米页，构筑具有 Z 型载流子迁移机制的 MoO<sub>3</sub>/1T-MoS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 核-壳异质结，由于 1T-MoS<sub>2</sub> 对光生电子的高传输特性，该核-壳异质结呈现出 Z 型载流子迁移机制，可见光 (>420nm) 下的产氢效率达到 129μmol /g/h，是 MoO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 3.5 倍。

参考文献：

[1] J.-W. Shi, et al., *J. Power Sources* 379 (2018) 249–260.

[2] J.-W. Shi, et al., *Nanoscale*, 2018, Online, DOI: 10.1039/C8NR00170G

[3] J.-W. Shi, et al., *ChemSusChem* 11 (2018) 1187-1197

[4] J.-W. Shi, et al., *Nanoscale*, 2018, Online, DOI: 10.1039/C8NR00017D

#### B01-I-05

##### 表面等离子体光催化材料中热电子的传递

娄在祝

暨南大学

表面等离子体共振效应是贵金属纳米材料的特殊光学性质，其环境、生物、医学、及能源领域具有重要的应用。在光照下，贵金属纳米颗粒通过表面等离子体共振将光能转化为载流子，形成热电子及空穴。当贵金属与半导体或其他金属形成复合光催化材料，表面等离子体热电子可以在不同材料间转移，从而实现光催化分解水和有机合成反应。在此过程中，研究表面等离子体光催化材料中热电子的产生、转移及复合过程，对理解表面等离子体光催化的机理及探索高效表面等离子体光催化材料具有重要的意义。我们通过合成单分散的纳米金三角片，并通过化学方法精确制备多种各项异性的复合表

面等离子体光催化材料，例如角负载、边负载及包覆的硫化银-纳米金三角、铂-金纳米三角等。通过其光分解水产氢性能，研究不同结构的光催化活性。同时通过先进的共聚焦荧光显微镜，在单颗粒尺度上研究表面等离子体热电子的产生、传递及复合的物理化学过程，以及不同模式的表面等离子体共振对热电子产生及传递的作用，深入探究表面等离子体光催化机理。

#### B01-I-06

##### 非金属等离子体增强二硫化钼光催化分解水研究

李炫华，郭绍晖，魏秉庆

西北工业大学

对过渡金属硫化物（TMCs）材料进行优化设计不仅可以改善光吸收性能，而且可以优化界面工程以促进光生载流子的分离和迁移，因此在水分解产氢领域中有至关重要的应用。金属等离子体材料是常用来优化过渡金属硫化物的一类材料[1]，但金属等离子体材料优化过渡金属硫化物的设计很难实现同步调控光吸收性能和界面工程，因此光催化效率没有实现最优[2]。这里，我们创新性提出利用非金属等离子体材料从光学和电学上提高过渡金属硫化物的产氢效率[3]。我们发现可以通过氢掺杂 MoO<sub>3</sub> 实现对等离子体效应的精确调控，从而实现 MoS<sub>2</sub>@MoO<sub>3</sub> 柔性核壳纳米线催化剂的宽谱光学吸收和良好的界面工程。此外，等离子体材料的调控可以实现与 MoS<sub>2</sub> 良好的能级匹配，因此可以有效地提高杂化结构中光生激子的分离。更重要的是，由于非金属等离子体材料的精确调控，MoS<sub>2</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 界面处的缺陷可以有效减少，电子传输性能得到提高。因此，这个柔性杂化纳米线结构展现出优异的产氢性能（841.4 μmol h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>，纯 MoS<sub>2</sub> 的 6.73 倍）和良好的稳定性，其产氢性能在二维层状材料可见光催化剂中处于前列。我们的思路将为光催化产氢领域中同步实现提高光吸收和提升电子传输性能提供了新的思路。

[1] Xuanhua Li, et al. Chem. Soc. Rev. 2016, 45, 3145-3187.

[2] Xuanhua Li, et al. Nano Energy 2016, 30, 549-558.

[3] Xuanhua Li, et al. Adv. Funct. Mater. 2018 Accepted.

#### B01-I-07

##### 新型类石墨烯 g-SiC<sub>x</sub> 纳米结构力学性能研究

王月霞

复旦大学现代物理研究所

作为低维材料，例如纳米带、纳米团簇、纳米管、纳米单层结构，SiC 在当今快速崛起的新型纳米材料的发展中也起着主要的推动作用。而最近，一系列类石墨烯的双元复合纳米结构 g-SiC<sub>x</sub> (可以看作是硅原子取代石墨烯中的部分碳原子) 在调控石墨烯和硅烯带隙方面发挥着重要的作用，因此，g-SiC<sub>x</sub> 在光电子器件方面有着潜在的应用价值。而在工程应用方面，评估 g-SiC<sub>x</sub> 纳米结构的力学特性是非常必要的。

本工作基于密度泛函理论研究了 g-SiC<sub>x</sub> (x = 7, 5, 3, 2, 1) 包括石墨烯和硅烯在内的纳米单层结构的力学性能。结果表明 g-SiC<sub>x</sub> 的力学表征参数，例如理想强度、杨氏模量、剪切模量、泊松比以及断裂韧性，都与 Si 的掺杂浓度相关，其本质是与 Si-C: C-C 键的比值相联系。然而，对于 g-SiC<sub>7</sub> 和 g-SiC<sub>3</sub>，其力学特性与结构的分布有着必然的联系：在 g-SiC<sub>7</sub> 中，力学参数由于 C-C 键反常的拉伸而被削弱；g-SiC<sub>3</sub> 的共轭对称结构使其力学特性异于其他结构。g-SiC<sub>x</sub> 具有不同的形变失效过程，这取决于 Si 的掺杂浓度，其导致原子结构内部键强度的变化程度不同。我们详细研究了 g-SiC<sub>x</sub> 在形变过程中的结构变化，我们发现由于 g-SiC<sub>3</sub> 和 g-SiC 结构的高度对称性，在形变过程中发生了结构转变现象。研究进而发现，所有的 g-SiC<sub>x</sub> 结构都保持了严格的各向同性力学特征，比如杨氏模量和泊松比。本研究结果为深入理解 g-SiC<sub>x</sub> 的纳米力学行为提供了基本的理论依据。正是具有多样的力学特性，g-SiC<sub>x</sub> 纳米家族为发展满足实际力学工程应用的新型 2D 纳米材料提供了多样的选择。

#### B01-I-08

##### BiVO<sub>4</sub> 单晶薄膜的制备及其光催化性能

李国强

河南大学物理与电子学院



$\text{BiVO}_4$  是一种性能良好的可见光光催化材料, 其优良的分解水性能吸引了很多研究者。在很好特定晶面暴露的  $\text{BiVO}_4$  纳米晶中发现不同晶面具有不同的光生电荷行为, 其中  $\{010\}$  晶面族更容易发生还原反应,  $\{110\}$  晶面更容易发生氧化反应。纳米晶颗粒至少含有两个不同的晶面, 两个晶面间的电子传输不可避免。由于样品的以上限制, 不容易确定某一给定晶面的具体性能。单晶薄膜可以很好的解决以上困难。本文采用脉冲激光沉积技术在 YSZ (001) 单晶上外延制备了  $\text{BiVO}_4$  (040) 单晶薄膜。我们研究了沉积温度、靶材比例和沉积时间对薄膜的组成、结构和光催化性能的影响。在  $680^\circ\text{C}$ , 采用 Bi: V 为 6 的靶材可以制备出纯相的  $\text{BiVO}_4$  (040) 单晶薄膜。纯相样品光催化降解罗丹明 B 的性能优于其他含有杂相的样品。通过控制不同制备时间, 我们发现  $\text{BiVO}_4$  (040) 单晶薄膜是典型的岛状生长模式, 出现成核、结合、海峡沟壑和连续膜各个步骤。不同时间沉积的样品表现出尺寸效应, 在沉积 3 分钟时出现一个光催化性能极值, 随后降低, 在沉积 10 分钟后, 样品性能又再次升高。采用  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  标记的方法检测光生电子-空穴的行为,  $\text{PbO}_2$  和  $\text{Ag}$  纳米颗粒均沉积在 (040) 表面。

#### B01-I-09

##### 双金属纳米棒: 等离子体增强制氢及其单颗粒光谱研究

郑昭科\*, 黄柏标\*

山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南, 250100

E-mail: zkzheng@sdu.edu.cn, bbhuang@sdu.edu.cn

金纳米颗粒的表面等离子体共振效应 (SPR) 在可见光响应光催化领域已得到广泛关注。然而, 受光激发后产生的“热电子”其超快能量弛豫过程抑制了它的有效分离利用; 基于此, 我们提出通过引入具有高功函的电子受体金属 (活性催化材料) 来促进热电子的有效分离利用。

利用具有高功函的 Pt 和 Pd 作为电子受体, 设计并合成出具有较强可见-近红外光吸收的全金属等离子体光催化材料 (Pt-Au、Pd-Au 纳米棒) [1,2], 在可见-近红外光下实现了高效光催化制氢。通过对热电子能量弛豫过程进行分析, 单颗粒荧光猝灭现象证实了电子从 Au 转移到负载的 Pt/Pd 催化剂; 该工作首次将高分辨透射显微技术和单颗粒分辨光谱技术结合起来, 并首次观察到了电子受体修饰的单个 Au 纳米颗粒的荧光猝灭现象。该模型的提出改善了目前表面等离子体共振效应在太阳能转换领域中的局限性, 即受激发后其内在超快能量弛豫和载流子分离利用之间的矛盾, 开辟了一条利用表面等离子体共振效应进行光化学转换的新途径。此外, 该研究扩展到以金为核心的多金属纳米棒, 并用于光增强的氧还原反应 [3,4], 通过材料设计, 可以选择性调整两电子和四电子氧还原的反应路径。

参考文献:

[1] Z. Zheng, T. Tachikawa, T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**: 948.

[2] Z. Zheng, T. Tachikawa, T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**: 6870.

[3] Z. Zheng, Y. H. Ng, D.-W. Wang, R. Amal, *Adv. Mater.*, 2016, **28**: 9949.

[4] Z. Zheng, W. Xie, M. Li, Y. H. Ng, D.-W. Wang, Y. Dai, B. Huang, R. Amal, *Nano Energy*, 2017, **41**: 233.

#### B01-I-10

##### $\text{CoTiO}_3$ 基窄带隙异质结的构筑与光催化性能研究

宋亚东, 黄振宇, 高善民\*

鲁东大学化学与材料科学学院, 山东烟台, 264025

E-mail: gaoshm@126.com

$\text{CoTiO}_3$  属于  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿氧化物, 具有合适的带隙 (~2.25 eV), 对可见光具有较强的吸收能力, 而且吸收系数大, 稳定性好, 因此是一种潜在的光催化材料。但是由于其导带位置低, 不能形成  $\cdot\text{O}_2^-$  自由基, 因此对有机物的降解能力有限。将  $\text{CoTiO}_3$  与其它能带位置合适的窄带隙半导体材料复合构筑成为双电荷转移或 Z 体系的异质结后, 可以加快光生电子-空穴的分离速率, 提高光催化效率。本研究将溶胶-凝胶法结合后续热处理制备得到的窄带隙  $\text{CoTiO}_3$  分散在含有铁酸盐、硫化物前驱体的水溶液中, 通过热处理制备了  $\text{CoTiO}_3/\text{MFe}_2\text{O}_4$  (Zn, Ni, Mg) 和  $\text{CoTiO}_3/\text{M}_2\text{S}_3$  (M=In, Gd, Ce, Nd, Pr) 异质结材料。采用 X-射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM)、X-射线光电子能谱 (XPS)、能量色散 X-射线光谱 (EDX)、紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 等手段对所得样品的结构、物相、形貌、组成及光学性能进行了分析表征。以罗丹明 B (RhB) 水溶液为模拟废水, 以 30W 的可见 LED 灯或 300 W 的氙灯为光源, 评价了材料的可见光催化降解性能。结果表明复合材

料的光催化性能得到了明显增强，而且  $\text{CoTiO}_3/\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{Zn, Ni, Mg}$ )与  $\text{M}_2\text{S}_3$  ( $\text{M}=\text{In, Gd, Ce, Nd, Pr}$ )形成的是氧化和还原能力更强的 Z 体系异质结；并且发现异质结的光催化性能受  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  或  $\text{M}_2\text{S}_3$  ( $\text{M}=\text{In, Gd, Ce, Nd, Pr}$ )能带位置的影响， $\text{MFe}_2\text{O}_4$  或  $\text{M}_2\text{S}_3$  的导带位置越高，异质结的光催化性能越好。

## 口头报告

### B01-O-01

#### 氧化亚铜纳米复合结构光电化学性能研究

王怡尘，朱丽萍

浙江大学

寻找清洁可再生能源去代替传统化石能源缓解能源短缺环境污染等问题，是当前社会能源领域研究的热点。光电化学分解水技术是利用半导体吸收入射光子产生更大的光电流来辅助制取氢气，比传统的电解水获得氢气的方法更具优势。氧化亚铜 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) 是一种 p 型直接带隙半导体，禁带宽度较为合适，约 2.0eV，可以充分吸收可见光区能量。自 2009 年 McShane 等成功生长 n 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜， $\text{Cu}_2\text{O}$  同质结的研究十分火热，被认为在提高  $\text{Cu}_2\text{O}$  材料光伏性能和光电化学性能方面极具潜力。采用纳米结构，可以有效缩短扩散距离，提高催化活性；采用同质结复合结构，又可以促进载流子分离和迁移，从而提高光电化学性能。然而现在在光电化学领域  $\text{Cu}_2\text{O}$  同质结材料的光电化学性能方面还没有足够多的研究，它的性能和参数并不全面。

本报告通过对生长参数的调整，更好地改善了  $\text{Cu}_2\text{O}$  同质结纳米复合结构光电极分解水的能力，通过湿化学法、电化学沉积法等方法获得了 Pt/n- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{p-Cu}_2\text{O}$  纳米复合结构光电极，其中电化学沉积成功制备了 (100) 面截断的正八面体 p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  晶粒并均匀包覆在 n 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  纳米棒上。同时探究调整制备参数会对对  $\text{Cu}_2\text{O}$  光电极材料表面形貌、光电化学性能等方面有何种影响，以此来优化生长条件。

### B01-O-02

#### 新兴光催化剂金属-有机骨架用于光催化降解有机污染物和还原 Cr(VI)

王崇臣

北京建筑大学

在当今材料领域，MOFs 作为一种具有高效光催化效能的新型光催化剂，已经成为研究前沿与热点。近期研究表明，MOFs 不仅能在紫外线、可见光或紫外线/可见光照射下分解水制氢/制氧、光催化还原二氧化碳，还能有效对有机污染物进行光催化降解。MOFs 在合成时具有可控性，其金属节点（模板）及有机配体（构件）的选择具有多样性，所以具有光催化降解有机污染物性能的 MOFs 较易合成；若想强化其光催化性能，还可进行适当的合成后修饰。与传统的光催化剂相比，具有光催化性能的 MOFs 在降解有机污染物方面具有显著优势。本报告将结合在 Energy & Environmental Science 及 Applied Catalysis B: Environmental 发表的综述论文汇报本研究组在 MOFs 光催化降解有机污染物和光催化还原六价铬方面的研究成果。

### B01-O-03

#### 光生电荷空间分离型复合光催化剂的择位合成和光催化性能研究

丁建军

中国科学院合肥物质科学研究院应用技术研究所

研究表明，当催化剂表面存在纳米台阶结构时，由于台阶凹位和凸位存在着不同的电荷密度，光生电子更容易向台阶的凸位迁移而光生空穴则向凹位富集，能够引导光生载流子的传输方向，从而促进光生电子和光生空穴在空间上的有效分离和实现对光催化性能的显著增强。我们利用光照沉积法将 AuPt 双金属纳米合金择位沉积到单斜相  $\text{CaIn}_2\text{S}_4$  表面纳米台阶的凸位上，可以显著  $\text{CaIn}_2\text{S}_4$  增强光催化制氢的性能，最高产氢速率达到 107.6  $\mu\text{mol/h}$ ，增强机制来自于光生载流子的有效分离和纳米 Au 的表面等离子共振效应。同时，我们利用光照沉积法将具有不同原子排列方式（合金结构和核壳结构）的 AuCu 双金属纳米颗粒择位沉积到单斜相  $\text{CaIn}_2\text{S}_4$  表面纳米台阶的凸位上。结果表明 AuCu 合金结构更有利于提高  $\text{CaIn}_2\text{S}_4$  光催化制氢的性能，最高产氢速率达到 452.8  $\mu\text{mol/h}$ ，原因在于合金结构具有更好的光吸收能力和更高效的光生载流子分离

效率。在上述工作中，我们利用纳米台阶凸位的光生电子原位沉积纳米 Au 合金，并加速  $\text{CaIn}_2\text{S}_4$  导带的光生电子和纳米 Au 表面的热电子向第二金属 Cu 或 Pt 的定向迁移，实现了金属利用率的最大化。在此基础上，我们利用光照沉积法成功地将还原型助催化剂 AuCu 合金和氧化型助催化剂 ( $\text{MnO}_x$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{NiO}_x$  等金属氧化物) 同时择位沉积到  $\text{CaIn}_2\text{S}_4$  表面纳米台阶的凸位和凹位，大幅增强  $\text{CaIn}_2\text{S}_4$  光催化制氢的性能。以  $\text{MnO}_x/\text{AuCu}/\text{CaIn}_2\text{S}_4$  (其中  $\text{MnO}_x$  含量为 0.2 wt%，AuCu 合金含量为 0.5 wt%，Au:Cu=4:1) 为例，最高产氢速率达到 957.5  $\mu\text{mol/h}$ ，分别是纯  $\text{CaIn}_2\text{S}_4$ 、单助催化剂  $\text{MnO}_x/\text{CaIn}_2\text{S}_4$  和  $\text{AuCu}/\text{CaIn}_2\text{S}_4$  的 162.3、17.4 和 2.1 倍，且具有良好的光催化稳定性。双助催化剂的择位沉积可以高效地促进光生电子和光生空穴向还原型助催化剂和氧化型助催化剂的定向迁移，促进光生电荷在空间上的真正分离，实现光催化反应过程中光生电子和光生空穴到达特定反应位点速率的平衡。

#### B01-O-04

##### 次碳酸铋及离子掺杂次碳酸铋纳米线的制备及光催化性能

崔葵馨，郭玉蛟，贺跃辉，金胜明

中南大学

研究发现，次碳酸铋 ( $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ) 独特的层状结构有利于光生电子空穴对的分离，是一种新型光催化剂。三维和二维  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  微米纳米光催化剂在紫外可见光照射下可快速降解罗丹明 B、甲基橙、甲基蓝和氧化 NO 气体。然而，关于大长径比的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  纳米线的制备和光化学性能研究却少有报道。本文通过水热法在氯盐体系中 160  $^\circ\text{C}$  下反应 6 h 制备了  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  纳米线和  $\text{Fe}^{3+}$ - $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  纳米线，并采用 XRD、SEM、TEM、UV-vis DRS、XPS 和 PL 对样品进行了表征。制备的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  纳米线尺寸分布均匀，直径约 30 nm，长达数十微米，带隙为 2.75 eV。而掺杂  $\text{Fe}^{3+}$  后， $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  产物形貌为纳米线和纳米片，带隙为 2.87 eV。在紫外可见光照射下，纯相  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  纳米线可将异丙黄药光催化分解成  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  和  $\text{CS}_2$ ，而  $\text{Fe}^{3+}$ - $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  纳米线则将其完全氧化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ 。为此，提出了不同的光催化机理。此外，还制备了碱土金属离子 ( $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ ) 掺杂的  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  纳米线，并对其光化学性质进行了研究。结果表明，与纯相纳米线相比，离子掺杂纳米线的 PL 发光性能取决于掺杂离子的半径和电负性，且掺杂纳米线具有更强的光催化活性，因此，可以通过离子掺杂的方法调控  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  的 PL 发光性能和光催化活性。该工作对于一维纳米材料、三元铋化合物的制备及其光化学性能调控具有一定的指导意义。

#### B01-O-05

##### Yolk-shell 双层空腔结构海胆状 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 微球

李洁，朱琳，王芳宇，夏爱林，晋传贵

安徽工业大学

近年来，多级结构纳米复合材料引起了科研工作者的广泛关注[1]。具有独特 yolk-shell 结构的纳米复合材料，其外部的壳层阻碍了功能性内核的聚集，可通过对内核功能化的设计及具有催化或其它性能的表面壳层的整合，实现对材料的光学、电学、磁学以及力学等各种性质的调控；且可通过调节 yolk-shell 结构的尺寸、形貌等实现对纳米复合材料性能的可控设计，易于进一步功能化修饰。

我们结合溶胶凝胶法和水热法刻蚀制备了 yolk-shell 双层空腔结构海胆状  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  微球，可通过调节实验参数制备得到不同内外空腔尺寸的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  微球。XRD 测试表明复合微球中的磁性粒子是具有超顺磁性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶体， $\text{TiO}_2$  为锐钛矿相结构。BET 测试表明微球表面的孔为介孔结构，其比表面积高达 124.7  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ，总孔容为 0.597  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ，可为催化反应提供更多的活性位点，增强催化效率。采用 PPMS 对微球磁性进行测量，磁滞回线表明样品具有超顺磁性，其比饱和磁化强度为 45.5  $\text{emu/g}$ 。这说明该  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  微球具有高磁响应性，可通过施加外磁场实现快速分离回收，是一种高效可循环利用的纳米复合材料。

#### B01-O-06

##### 压电协同增强光催化性能研究

代宝莹<sup>1,2,3</sup>，黄亨明<sup>1,2,3</sup>，陆春华<sup>1,2,3</sup>，寇佳慧<sup>1,2,3</sup>，许仲梓<sup>1,2,3</sup>

1.南京工业大学 材料科学与工程学院 材料化学工程国家重点实验室

2.江苏先进无机功能复合材料协同创新中心

3.江苏先进生物与化学制造协同创新中心

光催化是一种高级氧化技术,通过催化剂表面的光化学反应,可以利用太阳能直接进行光催化分解水产氢、有机污染物氧化分解、敏化增强太阳能电池以及将二氧化碳还原为有机物等。光催化技术在绿色能源和环保技术发展中的关键性支撑作用日益显现。然而,限制光催化技术走向产业化的主要原因之一是光生电子-空穴对的复合率较高。为了解决这一问题,开发了许多的改性方法包括贵金属沉积、制备异质结、构建 Z-体系等。但由于光催化材料或改性方法自身存在的缺陷,催化效率提高的并不明显。为此,我们提出利用铁电材料在周期性外场作用下产生的压电势协同增强光催化性能。

为了研究压电势对光催化活性的影响,首先将目前报道压电性能最好的无机压电材料 PMN-PT 与具有代表性的光催化剂  $\text{TiO}_2$  相复合,制备压电-光催化复合材料 PMN-PT@ $\text{TiO}_2$ 。研究表明 PMN-PT 在超声波周期性振荡作用下发生形变,产生的压电势使 PMN-PT@ $\text{TiO}_2$  的光催化活性提高了 50%。超声波振荡不仅可以使无机压电纳米粒子 PMN-PT 发生形变产生压电势,也可以使 PDMS-PMN-PT@ $\text{TiO}_2$  复合薄膜在超声波振荡作用下产生压电势,促进光催化效率的提高。

此外,为了研究有机柔性压电材料对光催化效率的增强作用,制备了有机柔性压电-光催化复合薄膜 PVDF- $\text{TiO}_2$ 。在超声波振荡作用下, PVDF 发生形变产生的压电势显著提高了  $\text{TiO}_2$  的光催化效率达 55%,对应的光催化反应速率常数提高了 5.42 倍。羟基自由基产生实验表明压电势通过促进光生载流子的分离协同增强光催化效率。然而,在光催化反应过程中引入超声波振荡需要消耗大量的能量,这与当今世界的可持续发展战略相违背。为了实现压电势的产生不再依赖于超声波振荡,而是利用自然界存在的低密度能量,我们开发了柔性有机-无机压电-光催化复合薄膜 PVDF-BNT- $\text{BiOCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 。结果表明有机-无机压电复合薄膜基底在水体流动下产生的压电势可以有效作用于光催化剂光生载流子的分离,显著提高光催化活性达 52%。此外,研究表明较高的压电势更有益于光催化活性的提高。

致谢:感谢国家自然科学基金(No. 51502143),江苏省研究生科研与实践创新计划项目(No. KYCX17\_0972),江苏先进无机功能复合材料协同创新中心(SICAM)以及江苏高等教育重点学科发展规划项目(PAPD)对工作的资金支持。

## B01-O-07

### 二维纳米结构调控光催化剂载流子分离及增强光催化制氢性能

元勇军, 陈大钦

杭州电子科技大学

提高光催化剂光生载流子分离是目前光催化制氢领域面临的一个难题。针对该难题,我们通过水热法将二维的  $\text{MoS}_2$  纳米片负载到二维的(001)面暴露锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  纳米片,制备得到了二维-二维(2D-2D)的  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  光催化剂[1]。与传统贵金属 Pt 负载的零维-二维(0D-2D)  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  光催化剂相比,这种新颖 2D-2D 结构的  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  光催化剂存在更大的二维纳米界面,促进了  $\text{TiO}_2$  光激发电子向  $\text{MoS}_2$  的转移,增强了体系的光催化活性。在 360 nm 单色光照射下,以 2D-2D 的  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  为光催化剂,表观量子效率达到了 6.4%。然而,  $\text{TiO}_2$  只能吸收紫外光,限制了  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  光催化剂的实际应用。为了开发可见光响应的二维纳米结构光催化剂,我们通过溶剂热和水热法将  $\text{MoS}_2$  负载在带隙更小的  $\text{Cu-ZnIn}_2\text{S}_4$  半导体表面,构建了  $\text{MoS}_2/\text{Cu-ZnIn}_2\text{S}_4$  光催化剂[2]。在 420 nm 单色光照射下,体系的表现量子效率达到 13.6%。同时,  $\text{MoS}_2/\text{Cu-ZnIn}_2\text{S}_4$  光催化剂的性能高于 Pt、Ru、Pd 和 Au 纳米粒子负载的  $\text{Cu-ZnIn}_2\text{S}_4$  光催化剂,主要因素是由于  $\text{Cu-ZnIn}_2\text{S}_4$  和  $\text{MoS}_2$  之间存在更大面积致密的二维接触界面。 $\text{MoS}_2/\text{Cu-ZnIn}_2\text{S}_4$  和贵金属修饰的  $\text{Cu-ZnIn}_2\text{S}_4$  分别通过面接触和点接触结合,  $\text{Cu-ZnIn}_2\text{S}_4$  和  $\text{MoS}_2$  之间的大面积界面为光催化剂内部光生载流子传输提高了有效的通道,加快了载流子分离,转移效率,提高了光催化剂的制氢性能。同时,设计的二维纳米结构  $\text{Cu-ZnIn}_2\text{S}_4/\text{MoS}_2$  光催化剂具有高的稳定性,光照 9 小时后,  $\text{H}_2$  的生成速率没有明显地下降。在我们最近构建的  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{graphene}/\text{MoS}_2$  体系中也报道了相似的实验结果[3]。这些研究表明二维纳米结构可以有效地调控光催化剂光生载流子分离以及增强光催化制氢性能。

参考文献:

[1]. Yong-Jun Yuan\* et al., *ACS Catalysis*, **2016**, 6, 553-541.

[2] Yong-Jun Yuan\* et al., *Journal of Materials Chemistry A*, **2017**, 5, 15771-15779.

[3] Yong-Jun Yuan\* et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2018**, 1, 1400-1407.

## B01-O-08

### 铁电 Bi<sub>3</sub>TiNbO<sub>9</sub> 的熔盐法制备及选择性光催化产氢和产氧

殷小丰, 傅正平, 陆亚林

中国科学技术大学

利用光催化技术将太阳能转化为化学能, 是解决能源危机和环境污染的一种有前途的路径, 光分解水成氢气和氧气是其中的一个思路, 寻找在单一半导体光催化剂中实现产氢和产氧功能是实现实际应用的一个策略。本报告中, 我将报道我们在层状氧化物光催化材料方面取得的进展。很多层状氧化物都具有铁电性, 这对提高光催化性能非常有利。这是因为: 一、内极化可能会有效降低产氢和产氧反应对光催化剂能带结构的要求, 因此有可在单相光催化剂中实现高效、选择性地产氢和产氧; 二、铁电体内的内置自发极化所产生的内建电场有可能极大地抑制光生电子空穴对的复合。第三, 内建电场也将有可能引导光生电子空穴迁移到不同的表面, 从而抑制水分解的逆反应; 最后, 这类新材料相对偏低的对称性使得使用简单的合成方法成为可能, 因而就有可以获得不同的极性暴露面。沿着这个思路, 我们采用改进的熔盐法和固相法合成了一种层状铁电纳米片新材料 Bi<sub>3</sub>TiNbO<sub>9</sub>, 成功的选择制备了{001}和{110}暴露面, 并巧妙的利用合成过程温度控制调控暴露面的比例。发现 Bi<sub>3</sub>TiNbO<sub>9</sub> 纳米片在光照下既能分解水产氢, 也能产氧, 最有意思的是发现通过温度调节{001}/{110}面的比例, 可以实现有选择性地优化产氢或产氧。{001}暴露面比例最高的样品具有最好的产氢能力, 而{110}暴露面比例最高的样品具有最好的产氧性能, 表明{001}面为产氢活性面, 而{110}为产氧活性面。

## B01-O-09

### 基于 0D/2D 异质结构提升 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 光催化产氢性能研究

关中杰, 王鹏, 李秋叶, 李国强, 杨建军

河南大学

ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 具有无毒、化学稳定以及易制备等优点, 是一种具有应用潜力的可见光光催化产氢材料。然而, 目前报道的 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 产氢性能还较低, 光生载流子复合严重以及有限的可见光吸收(<550 nm) 是限制其产氢性能的两个关键不利因素。与其它光催化材料(如 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、CdS 等)复合构筑异质结是解决 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 光生载流子复合以及光吸收问题的常见方式之一。前期研究过程中, 很少考虑两相的形貌结构与性能之间的“构效关系”。最近, 我们通过构筑零维(0D)ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米颗粒/二维(2D)MoS<sub>2</sub>-RGO 纳米片异质结改善了 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 光生载流子复合问题。0D ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米粒子由于尺寸较小能够提供较多的催化活性位点, 同时可以缩短光生电荷传输距离。2D MoS<sub>2</sub>-RGO 纳米片能够提供较多的两相接触面积, 同时可以避免 0D ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米粒子团聚。稳态荧光光谱以及光电流表征显示通过构建 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米颗粒/MoS<sub>2</sub>-RGO 纳米片 0D/2D 异质结, ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 光生载流子复合问题得到明显改善, 进而其产氢性能也得到显著提高。在此基础上, 为了能够同时改善 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 光生载流子复合以及有限的可见光吸收问题, 进一步构筑了 AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 0D/2D 异质结。AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> 的带隙较小(~1.7 eV), 光吸收可以扩展到 760 nm 左右, 使 AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 光吸收覆盖了整个可见光区。瞬态/稳态荧光光谱以及紫外-可见光吸收等表征显示 AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 0D/2D 异质结构同时改善了 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 光生载流子复合以及有限的可见光吸收问题。AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 0D/2D 异质结的产氢性能相比纯 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 以及 AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> 均有大幅度提升。该研究方法为提高 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 可见光产氢性能提供一种新思路。

## B01-O-10

### 金属纳米颗粒-氧化亚铜异质结构的光催化性能研究

孔春才, 杨志懋

西安交通大学

氧化亚铜(Cu<sub>2</sub>O)晶体是一种价格低廉且环境友好的直接带隙窄禁带半导体, 在光催化、CO 催化氧化<sup>1</sup>和传感等领域具有广泛的应用前景。此外, 其晶体几何形貌的多样性(立方体、八面体、14 面体、26 面体、50 面体、球形、纳米线和中空结构等)和尺寸的可调性(几十纳米到几个微米)丰富了 Cu<sub>2</sub>O 应用及其复合材料设计的选择性。Cu<sub>2</sub>O 带隙宽度为 2.1 eV, 只能吸收太阳光中部分可见光(波长小于 580 nm 左右), 很难实现对太阳能资源的高效利用, 极大制约了其应用。研究表明, Cu<sub>2</sub>O 与金属纳米颗粒复合可显著提高其催化、传感等特性。其原因是: 1) 金属与 Cu<sub>2</sub>O 形成肖特基势垒, 通过抑制光生电子和空穴的复合以及增强反应中电荷的迁移能力等, 从而显著提高催化剂的光量子产率; 2) 通过金属的表面

等离子体共振效应 (SPR) 增加材料对可见光的吸收。因此, M-Cu<sub>2</sub>O (M= Au、Ag、Pt、Pd、Cu) 异质结构的设计和合成为进一步扩展和提高 Cu<sub>2</sub>O 晶体的催化和传感等特性提供了思路和方法。本文通过制备不同空间构型的 M-Cu<sub>2</sub>O 异质结构, 研究其光催化可见光催化降解有机染料分子和产氢性能, 分析金属纳米颗粒在光催化中的作用。

#### B01-O-11

##### 高效利用光生电荷光催化体系的构建及其机制研究

孟苏刚<sup>1</sup>, 叶祥桔<sup>2</sup>, 孙文婷<sup>1</sup>, 付先亮<sup>1</sup>, 陈士夫<sup>1</sup>

1. 淮北师范大学

2. 安徽科技学院

光生电荷的产生、分离-迁移和表界面反应是影响光催化剂活性的最重要因素, 因此高效光催化剂的构建需从以下几个方面考虑: 1) 能高效吸收太阳光; 2) 光生电荷能被有效的分离并迁移至催化剂表面; 3) 反应物分子能有效捕获光生电荷。针对此, 我们在传统的“带-带”转移机制基础上, 发展了一种新型的全固态直接 Z 机制光催化体系。其不仅具有高效可见光吸收、电荷的有效分离-迁移, 而且可以保持光生电荷的强的氧化还原电位。此光催化反应体系对于有机污染物如染料和环境内分泌干扰素等表现了优异的光催化活性。并且对于目前异质结 Z 机制研究不深入的问题(如光生电荷为何会发生 Z 机制转移; 当某一组分含量超过一定值, 活性则大幅度降低等), 我们选取了具有不同能带结构类型的光催化剂体系。通过 PEC、TRPL、EPR、DFT 等对其结构、光、电、活性物种和光生电荷产生-分离-转移进行了详细深入的研究。据此, 揭示了异质结光催化剂结构-活性-光生电荷转移机制之间的本质关系。另一方面, 为了更有效的利用光生电子和空穴, 我们构建了在一个反应体系中, 同时实现光生空穴用于光催化选择性氧化脱氢反应和光生电子选择性还原反应。该方面的工作将对新型高效光催化材料/反应体系的设计和光生空穴-电子的有效利用提供新的思路和科学依据 [1-6]。

参考文献:

- [1] S. Meng, X. Ning, S. Chang, X. Fu, X. Ye, S. Chen, *J. Catal.*, 2018, 357, 247-256.
- [2] J. Zhang, S. Meng, X. Ye, C. Ling, S. Zhang, X. Fu, S. Chen, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2017, 218, 420-429.
- [3] S. Meng, X. Ye, X. Ning, M. Xie, X. Fu, S. Chen, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2016, 182, 356-368.
- [4] X. Ning, S. Meng, X. Fu, X. Ye, S. Chen, *Green Chem.*, 2016, 18, 3628-3639.
- [5] S. Meng, D. Li, X. Fu, X. Fu, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 23501-23511.
- [6] S. Meng, X. Ning, T. Zhang, S. Chen, X. Fu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 11577-11585.

#### B01-O-12

##### 多孔 SnO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 基复合材料构筑及其光催化性能研究

彭丽, 于辉

长春理工大学

形成环保型异质结光催化剂是加速光生载流子分离速率的优良方法, 这种方法越来越受到人们的关注。本研究采用溶胶-凝胶硬模板法制备了一种新型稳定的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 异质结构复合材料。并且通过改变 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的掺杂量使该复合材料的光催化效果达到最佳。正是因为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 复合材料具有较大的比表面积以及其多孔结构, 使得其在可见光下具有较强的光催化降解罗丹明 B 的能力。当 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的掺杂量为 30 wt% 时, 该复合材料的光催化降解效果达到最佳, 光照时间 90 min 后降解罗丹明 B 的催化效率可达到 95.11%。连续 3 次循环后, 光催化降解率仍然在 90% 以上, 因此可以看出该复合材料在环境净化方面具有很好的稳定性和潜在的价值。本研究采用溶胶-凝胶法制备了有序介孔 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 气凝胶复合材料。根据气凝胶的制备工艺, 首先将不同质量百分比的 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶解在溶剂中, 当体系完全形成凝胶时, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 会完全分散在凝胶的孔道里。所制备的材料在可见光照射下对罗丹明 B 进行降解, 并且 0.2 wt% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2 wt% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (In<sub>0.2</sub>-Ce<sub>0.2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 样品的光催化效率最高, 高达 96.20%。当降解时间连续增加到 110 min 时, In<sub>0.2</sub>-Ce<sub>0.2</sub>/TiO<sub>2</sub> 样品的降解效率基本保持不变。制备的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 样品在可见光照射下具有很好的稳定性, In<sub>0.2</sub>-Ce<sub>0.2</sub>/TiO<sub>2</sub> 样品的光催化降解效率在循环五次后仍稳定在 90% 以上。

#### B01-O-13

##### 太阳光全光谱光催化材料的制备与机理研究

田健  
山东科技大学

一维 TiO<sub>2</sub> 纳米材料由于其独特的性能, 受到了广泛而深入的研究, 在光催化、光解水、气相催化等领域具有广泛的应用。然而一维 TiO<sub>2</sub> 纳米材料的比表面积低, 禁带宽度宽等缺点导致光响应范围窄、量子效率低、活性位点缺乏, 制约了该材料的实际应用推广。一维 TiO<sub>2</sub> 纳米表面异质结构可以解决上述问题。通过设计在一维 TiO<sub>2</sub> 纳米材料表面组装具有特殊形态的第二相, 如纳米颗粒, 纳米线, 纳米棒或其它纳米结构, 构建一维 TiO<sub>2</sub> 纳米表面异质结构。结果表明, 精心设计的一维 TiO<sub>2</sub> 纳米表面异质结构既可以保存二氧化钛的固有特点, 也赋予该异质结构一些新的性能, 包括扩大光吸收范围到可见光甚至近红外光区域, 增强光吸收强度和促进光生电子-空穴的有效分离, 而广泛应用到光催化, 气体传感器, 太阳能电池, 和生物医学等领域。主要研究内容如下: 1. 通过水热法首次制备出具有近红外光催化效果的 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 纳米片, 发现其近红外光催化效果源于 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 纳米片中氧缺陷的存在。在 TiO<sub>2</sub> 纳米带表面负载 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 纳米片, 构建了 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 纳米片/TiO<sub>2</sub> 纳米带异质结构。这种异质结构具有优异的太阳光全波段(紫外, 可见与近红外)光催化活性。在紫外光下, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 纳米片作为电子吸收剂捕获 TiO<sub>2</sub> 的光致电子提高光催化活性。在可见和近红外光下, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 纳米片的可见和近红外光的吸收, 赋予 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 纳米片/TiO<sub>2</sub> 纳米带异质结构的可见和近红外光催化活性, 而这种异质结构本身也保持了 TiO<sub>2</sub> 良好的紫外光催化性能。2. 研究了 Au 纳米棒对 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 纳米片的近红外光催化的增强效应, 通过构建 Au 纳米棒/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 纳米片异质结构, Au 纳米棒的表面等离子体共振效应和增强近红外光的吸收来改善 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 纳米片的近红外光催化效果。3. 然后通过水热-液相法, 将碳量子点负载到氢化 TiO<sub>2</sub> 纳米带的表面上, 构建了碳量子点/氢化 TiO<sub>2</sub> 纳米带异质结构。该异质结构具有太阳光全波段(紫外, 可见与近红外)的光催化催化活性。首先氢化 TiO<sub>2</sub> 纳米带中的氧缺陷有利于促进可见光的吸收, 同时, 碳量子的上转换的荧光性质使碳量子点/氢化 TiO<sub>2</sub> 纳米带异质结构能够吸收近红外光而进行光催化。

#### B01-O-14

##### Ta/ (Ta<sub>2</sub>N/TaN/Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>) /In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 纳米线电极的制备

胡艳玲<sup>1,2</sup>, 徐桂焰<sup>1</sup>, 柏天程<sup>1</sup>, 朱玉琴<sup>1</sup>, 冯登堂<sup>1</sup>, 杨豪斌<sup>1</sup>

1. 厦门理工学院材料科学与工程学院
2. 福建省功能材料与应用重点实验室

In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 材料具有光分解水制氢功能, In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 纳米线的带隙可大范围调控, 比表面积高, 载流子输运快, 且对基底的晶格匹配要求低。VLS-CVD 法操作和维护相对容易, 有可能实现 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 纳米线光催化电极的大规模低成本生产。利用 VLS-CVD 法在 Ta 基底上生长 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 纳米线, 结合 Ta 基底的前处理, 有望构筑能级匹配中间层, 从而改善光生载流子在 Ta/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 界面的传输特性, 有望真正实现对太阳光全波段的有效吸收和转化, 从而大幅度提高光催化分解水制氢效率。本文利用高温氮化法结合阳极氧化处理钽片, 用做 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 纳米线的衬底; 然后采用 VLS-CVD 法, 在处理后的钽片上生长 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 纳米线, 成功制备了 Ta/ (Ta<sub>2</sub>N/TaN/Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>) /In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 纳米线电极。研究表明: 衬底钽片为致密、具有良好导电性能的 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>/TaN/Ta<sub>2</sub>N/Ta 结构, 并且表面有规整排列的凹坑。采用 Ga+In 作为镓源和铟源可以在前处理过的钽片上生长出 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 纳米线, 但重现性较差。而采用乙酰丙酮镓+乙酰丙酮铟作为镓源和铟源可以在氮化过的钽片上生长出 InGa<sub>1-x</sub>N 纳米线, 且重现性较好。Au 和 Ni 均可以作为 InGa<sub>1-x</sub>N 纳米线 VLS-CVD 生长的催化剂晶种, 但 100%金催化剂容易在钽衬底上团聚形成大的颗粒, 从而难以生成纳米线; 镍作为 InGa<sub>1-x</sub>N 纳米线 VLS-CVD 生长的催化剂晶种, 有可能生成较高铟固溶浓度的 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 纳米线。

#### B01-O-15

##### 两种新型 2D 双功能 Cd/Co 基 MOFs 的高效光催化还原 Cr(VI) 及降解有机污染物性能研究

衣晓虹, 王崇臣  
北京建筑大学

Hexavalent chromium (Cr(VI)) and organic dyes are usually highly toxic and difficult to direct biological treatment, which results in diverse adverse health effects and serious environmental problems. In this work, two new 2D metal-organic frameworks (MOFs), [Cd(bpy)(H<sub>2</sub>O)L]<sub>n</sub> (**BUC-66**) and {Co(bpy)(H<sub>2</sub>O)L}·H<sub>2</sub>O}<sub>2n</sub> (**BUC-67**), were used to carry out photocatalytic Cr(VI) reduction and organic pollutants degradation. The results revealed that both **BUC-66** and **BUC-67** displayed outstanding

photocatalytic Cr(VI) reduction and organic dyes degradation performances within 30 min under UV light irradiation. Also, these two MOFs exhibited considerable photocatalytic activities in the Cr(VI)/organic dyes matrix. Upon UV light illumination for 30 min, the Cr(VI) reduction efficiency reached 100%, along with the organic dye (methyl orange) degradation efficiency being 85% (BUC-66) and 100% (BUC-67). Finally, a possible photocatalytical reaction mechanism have been proposed and verified in detail.

## B01-O-16

### 高效吸附光催化效应的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的制备研究

冯庆革<sup>1,2</sup>, 黄岩<sup>1</sup>, 王东波<sup>1,2</sup>, 韦旭<sup>1,2</sup>, 马大朝<sup>1,2</sup>, 刘峥<sup>1,2</sup>, 林海英<sup>1,2</sup>, 陈考<sup>1</sup>, 蔡辉东<sup>1</sup>, 陈麒升<sup>1</sup>, 周严<sup>1</sup>, 江仲厅<sup>1</sup>

1.广西大学

2.广西高校环境保护重点实验室

TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶具有颗粒尺寸小、比表面积大、吸附能力强及光催化性能优越等特点, 但目前其制备多采用有机硅源和超临界干燥法, 价格昂贵, 能耗较大。本研究以农业废弃物稻壳为硅源, 钛酸四丁酯 (C<sub>13</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti, TBOT) 为钛源, 无水乙醇为溶剂, 经超声协助溶胶凝胶过程、正己烷溶剂替换、常压干燥等步骤制得具有高效吸附光催化效果的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶。采用了 FTIR、BET、TGA-DTA、XRD、FESEM 和 EDS 等技术手段对 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶进行结构和性能表征, 以罗丹明 B 溶液作为探针研究 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的吸附-光催化性能。结果表明:

(1) 利用超声波强化非均相界面的优异传质作用, 简化了以往文献中提及的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶制备过程, 整个制备时间缩短, 能耗降低, 而且吸附光催化活性得到增强。

(2) 硅钛摩尔比影响 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的结晶度和比表面积。n(Si:Ti)=2:1 时, 未煅烧样品为无定型态, 比表面积 S<sub>BET</sub>=612.3 m<sup>2</sup>/g, 总孔体积 V<sub>T</sub>=0.3475cc/g, 平均孔径 D<sub>p</sub>=2.27 nm, 550℃煅烧 2 h 仍具有较大比表面积, S<sub>BET</sub>=336.1 m<sup>2</sup>/g。从 n(Si:Ti)=1:3 到 3:1, 随硅钛摩尔比逐渐增大, 550℃煅烧 2 h 后的样品的晶型都是 TiO<sub>2</sub> 锐钛矿相, 其吸收峰强度逐渐变弱和宽化; 但其比表面积逐渐增大, 从 145.8 m<sup>2</sup>/g 增大到 421.3 m<sup>2</sup>/g。

(3) TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶具有良好的吸附-光催化性能, 硅钛摩尔比为 n(Si:Ti)=2:1 时吸附和光催化效果最优, 吸附率达 50.25%, 总降解率达 92%。

## B01-O-17

### Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S 固溶体光催化剂的优化合成及可见光分解水产氢

李慧, 王紫群, 孟苏刚, 付先亮

淮北师范大学化学与材料科学学院

由 MnS 和 CdS 融合形成的 Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S (MCS) 固溶体由于在可见光下具有分解水产氢能力, 近年来受到了一定关注。不少工作致力于对其进行复合和助催化剂修饰, 以进一步提高其产氢性能。然而, 从制备方法的角度对其进行合成优化尚未见报道。鉴于此, 本研究系统考察了硫的前驱物以及 Mn/Cd 比例这两个重要因素对 MCS 固溶体结构和性能的影响, 以优化明确最佳制备条件。该研究对开发高活性 MCS 固溶体以及其他多元的含硫固溶体型光催化剂具有重要的借鉴意义。

首先, 我们对硫的前驱物进行了优化。以盛行的硫脲(TA)、硫代乙酰胺(TAA)、L-半胱氨酸(L-Cys)为硫源, 采用水热法合成了系列 Mn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S (0.5MCS), 随后对所得固溶体的结构和性能进行了系统表征和测试。结果显示, 当 TA 和 L-Cys 作为硫源时, 所得的固溶体及其端元 CdS、MnS 主要呈六方相结构, 而 TAA 为硫源时, 这些样品主要呈立方相结构, 同时含有少量六方相。也就是说硫源对 MCS 固溶体及其端元的晶相结构的影响具有一致性。晶相结构的一致性将有利于 MnS 和 CdS 在水热过程中进行融合从而生成 MCS 固溶体。产氢活性的结果显示, TAA 下所得的 MCS 的活性显著大于其他两个样品。因此, 在合成高活性 MCS 时, TAA 应为优选硫源。

基于 TAA 优选硫源, 我们进一步合成了系列具有不同 Mn/Cd 配比的 MCS 样品, 以优化其组成。结果显示, 当 Mn 的摩尔含量低于 0.6 时, 所得 MCS 固溶体的产氢性能随着 Mn 含量的增加而增大。产氢性能的提高可归因于光生载流子分离效率的提升和由 Mn 引入后引起的导带底的负移。当 Mn 含量超过 0.6 时, 固溶体样品开始偏析出 α-MnS, 产氢性能也随之显著降低。因此, 最佳的 Mn 含量应控制在 x=0.6。结合晶相组分的半定量分析可得出, 以 TAA 为硫源时, MCS 固溶体的生成是立方相 CdS 与立方相 α-MnS 融合的结果。由于 MnS 自身无光催化产氢活性, 其析出导致 MCS 固溶体的产氢活性的



下降。由于 Mn-S 的半导体极性与局域 S 含量紧密相关，在合成的这些固溶体样品上我们还观察到了双极性的存在，即样品局部表现出 n 型半导体特征，而另外局部表现出 p 型半导体特征。该特性应该是制备过程中 S<sup>2-</sup>的缓慢释放所导致。

#### **B01-O-18**

##### **原位固相反应合成 n-p SnO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料及其光催化性能研究**

邱桃玉<sup>1,2</sup>，刘少友<sup>3</sup>，蔡辉东<sup>4</sup>，陈考<sup>4</sup>，梁思亮<sup>4</sup>，王东波<sup>4</sup>，林海英<sup>4</sup>，冯庆革<sup>1,4</sup>

1. 广西大学土木工程与建筑学院
2. 新疆农业职业技术学院
3. 湖南文理学院化学与材料工程学院
4. 广西大学资源环境与材料学院

合成廉价无毒，可见光响应的高效光催化材料是光催化技术最核心的问题之一。在诸多的改性方法中，宽带隙半导体和窄带隙半导体复合是有效提高光催化能力的重要途径。本研究用方便快捷的固相反应合成法合成了不同比例的 n-p SnO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料，研究了前驱物不同比例 n (Sn:Bi)=2/1, 3/1, 1/1, 1/2, 1/3 对样品的晶型，微观形貌，比表面积，材料的光吸收性能以及光生载流子分离能力的影响，探讨了样品合成过程中的化学反应机理。研究表明：与仅对紫外光响应的宽禁带的半导体 SnO<sub>2</sub> 相比，所有的复合材料的光吸收边界均拓宽到了可见光区，最长的可以达到 540nm，样品中 Sn 的比例越大，越有利于吸收可见光。但样品中 Sn 的比例越大，会导致光生电子和空穴分离能力的下降，其中 n (Sn:Bi)=2/1 的复合样品，光生电子和空穴的分离能力最强。以罗丹明 B 为模拟污染物，在 400W 金卤灯照射下，大约 30 分钟之内可以将溶液几乎完全脱色。本研究不但合成了优异的光催化复合材料，而且为其他类似材料的固相反应合成提供了借鉴。

#### **B01-O-19**

##### **铋氧氯薄膜的阻变特性研究**

赵梦婷，郝维昌

北京航空航天大学

基于硅材料的传统非易失性存储器的存储密度由于器件尺寸的不断减小越来越接近其本征极限，存储器行业正面临着技术和材料等方面的诸多挑战。阻变存储器因其具有结构简单、尺寸可缩小性好、读写能力快、擦写耐受力高、数据保存时间长、具有多维和多值存储能力等优点，成为了存储器行业的研发重点。基于铋氧氯薄膜制成了结构简单的单个阻变存储器，首先利用水热合成方法在 FTO 玻璃片上合成了铋氧氯薄膜，再利用磁控溅射镀上金属钛电极，就形成了简单的三明治结构的单个阻变存储器。经过电学测量该器件的电学特性，发现其作为阻变存储器具有在高温下数据时间保存长，开关阻值比窗口大，具备显著多值存储能力等特点。并且从改变电极面积，电极材料，扫描速率，限制电流等探究了该器件的阻变机理可能与肖特基势垒和阻变细丝有关。

关键词：阻变存储器；铋氧氯；阻变原理

#### **B01-O-20**

##### **金属氧化物半导体中缺陷对光催化还原 CO<sub>2</sub> 及 N<sub>2</sub> 的影响**

孙松美

日本九州大学

光催化太阳能燃料制备可以将太阳能转化为氢能（光催化分解水）及其它化学能（光催化固定二氧化碳或氮），是最具有应用前景的技术之一。然而目前光催化技术在太阳能转化领域还未能实现大规模的应用，其核心问题是对太阳能的利用率不高，光生载流子容易复合，载流子氧化还原能力与催化剂光谱响应范围之间存在矛盾。近年，我们通过制备量子尺寸金属氧硫化物光催化材料提升了光生载流子迁移效率，载流子氧化还原能力及材料光谱响应范围，并通过控制材料中氧缺陷浓度及种类调控氮气及二氧化碳的活化过程，通过控制中间产物类型提高了选择性，并大幅提高了二氧化碳及氮气还原效率。

#### **B01-O-21**

##### **铋氧氯表面氯空位对 NO<sub>x</sub> 分子吸附的第一性原理研究**

徐康, 徐忠菲, 郝维昌  
北京航空航天大学

截止 2017 年底, 我国机动车保有量持续增加达 3.1 亿辆; 火力发电占全部发电量为 71.8%, 仍为人们主要用电来源。汽车尾气、火力发电中大量化石燃料的燃烧使得大量包括 NO、NO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O 在内的氮氧化物 NO<sub>x</sub> 排放到大气中, 造成了酸雨、雾霾和温室效应等不利天气。半导体光催化技术在处理环境污染中具有独特的优势: 独特的电子结构能够吸收太阳光的能量; 反应条件温和。BiOCl 是一种新型光催化材料, 其独特的层状结构使得其具有优异的光催化性能。

随着计算机性能的提升, 第一性原理计算逐渐成为人们研究材料性质的有力手段, 在辅助验证实验和引导实验方面均起着巨大作用。我们运用第一性原理计算软件 vasp 对铋氧氯层状光催化材料的表面暴露情况、表面缺陷形态、表面氯缺陷电子态进行了系统的研究, 并且研究了表面氯缺陷处对 NO<sub>x</sub> 分子的吸附行为。

从计算结果上来看, 铋氧氯(001)面极易暴露氯原子, 且极易出现氯空位; 计算中没有氯空位的表面带隙为 3.33 电子伏特, 与实验上测得的铋氧氯带隙 3.4 电子伏特十分接近, 证实了计算的准确性; 表面氯空位的出现使得铋氧氯导带底出现一个由氯缺陷形成的缺陷能级, 这个缺陷能级主要由缺陷处的 4 个铋原子的 6p 态电子构成; 表面氯缺陷电子态位于导带下方, 相对于干净表面减小了带隙, 价带顶到表面缺陷态的能隙为 2.97 电子伏特, 表明含表面氯空位结构可以吸收可见光; 缺陷态电子局域在表面氯空位处使得表面缺陷成为反应的活性位点, 价带顶的电子被光激发后直接跃迁到表面缺陷处; 当 NO<sub>x</sub> 分子吸附在缺陷处时, 缺陷处局域的铋 6p 态电子会注入到分子中, NO<sub>x</sub> 分子得电子越多键长被拉长越长。计算表明缺陷对 NO、NO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O 具有很好的活化效果, 键长均被拉长 10% 以上。有趣的是, 通过表面氯空位, N<sub>2</sub>O 分子中 N-O 键可以直接被破坏。

#### B01-O-22

##### 铋氧氯表面合成 BiOCl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>@AgBr 异质结提高其可见光光催化性能

华承贺, 董晓丽, 王宇, 郑楠  
大连工业大学

利用两步水热法合成 BiOCl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>@AgBr 异质结, 通过 XRD, DRS, SEM, STEM, XPS, BET, PEC 等手段确定样品的形貌、结构、组成和光电性能。以活性艳兰 KN-R, 氧氟沙星和苯酚为目标有机污染物, 通过可见光催化降解确定催化剂的活性。结果表明, BiOCl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>@AgBr 异质结比 BiOCl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub> 和 BiOCl 具有更高的光催化活性。其主要原因为复合 AgBr 后, 界面电子由 AgBr 向 BiOCl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub> 转移, 从而有效的促进光生电子和空穴的分离。BiOCl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>@AgBr 异质结所表现出的较强可见光吸收和较大比表面积也是光催化性能提高的重要因素。除此之外, BiOCl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>@AgBr 异质结还具有良好的稳定性和重复利用性。因此, 具有良好光催化性能的 BiOCl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>@AgBr 适用于环境水体中有机污染物的处理和净化。

#### B01-O-23

##### 一体式 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/氧化石墨烯光催化材料在气相催化中的应用

张瑞阳, 万文超, 邱丽娟, 周莹  
西南石油大学

光催化在环境修复和清洁能源生产领域具有广阔的应用前景。然而, 传统的粉末型光催化材料在气相催化中遭遇着难以分散和回收的挑战, 限制了其实际应用。针对这些问题, 我们通过将石墨相氮化碳 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 与氧化石墨烯 (GO) 的混合溶液直接冷冻干燥成功制备了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GO 气凝胶材料, 在实现形状和密度可控的同时, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 均匀分散在石墨烯的片层上, 大大增加了光催化剂的分散性, 提高了光吸收以及与污染物的接触面积。氧化石墨烯气凝胶作为宏观载体不仅方便回收, 并且其黑体性质和导电性促进了可见光的吸收和光生电子-空穴对的分离, 另外其表面的含氧官能团对光催化剂的能带结构具有一定的调控能力, 提高了材料的氧化性能, 实现高效的 NO 降解效率的同时, 抑制中间毒副产物 NO<sub>2</sub> 的生成。这种方法简单有效, 可以应用到多种光催化剂/氧化石墨烯气凝胶光催化材料的制备。除此之外, 在此基础上, 我们引入了商业化海绵作为载体, 在保持 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GO 气凝胶光催化材料的优势的同时, 海绵的弹性骨架大大提高了材料的机械强度。这些结果表明, 一体式 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/氧化石墨烯光催化材料在环境修复和清洁能源生产领域具有重要的应用价值。

#### B01-O-24

##### 极性晶面间的电荷分离, 一个具有普遍意义的光催化机理

杨合情, 刘彬, 赵桦, 陈燕, 金荣, 梁倩  
陕西师范大学

自从 Yang 等<sup>[1]</sup>首次合成出了暴露{001}面锐钛矿结构 TiO<sub>2</sub> 纳米片, 发现其具有增强的催化活性以来, 设计合成暴露高活性晶面、提高其比例成为材料合成的追求目标。然而, 高活性晶面通常具有高表面能, 在生长过程中不容易暴露出来, 通常暴露的晶面为低能非反应活性晶面。所以暴露高反应活性晶面的纳米半导体材料的合成一直是极具挑战性的问题。此外, 反应活性面提高光催化性能的物理机制至今没有研究。我们课题组通过水热、溶剂热、溶液的热反应和胶体化学法合成出了暴露{020}面 InOOH 的六角星状结构、暴露{220}与{121}晶面的 InOOH 六棱双锥结构、暴露{001}面 InOCl 纳米片<sup>[3]</sup>、负载 AgCl 的暴露{111}面 NiO<sup>[2]</sup> 和 CoO 八面体结构、暴露{001}面的 CdS 纳米片组装的花状纳米结构、暴露{001}面 CdSe 和 ZnO 纳米片<sup>[3]</sup>以及暴露{111}面 Cu<sub>2</sub>Se 纳米线, 研究了其形成机理, 解释了相关晶面暴露的根本原因。研究了它们对有机染料的光催化降解性能, 发现, 所暴露的晶面为反应的活性晶面。通过密度泛函理论研究 ZnO{001}<sup>[3]</sup>, NiO<sup>[2]</sup>、CoO 和 Cu<sub>2</sub>Se {111}面的结构, 发现这些反应活性晶面具有极性结构, 提出了极性半导体晶面间的光生电荷分离模式, 揭示了这些活性面具有高催化反应活性的根本原因<sup>[2,3]</sup>。

参考文献:

- [1] Yang, H.-Q.; Sun, C. H.; Qiao, S.-Z.; Zou, J.; Liu, G.; Smith, S.-C.; Cheng, H.-M.; Lu, G.-Q. *Nature* **2008**, **453**: 638.  
[2] Liu, B.; Yang, H.-Q.; Wei, A.-H.; Zhao, H.; Ning, L.-C.; Zhang, C.-J.; Liu, S.-Z. *Applied Catalysis B* **2015**, **172-173**: 165.  
[3] Chen, Y.; Zhao, H.; Liu, B.; Yang, H.-Q. *Applied Catalysis B* **2015**, **163**: 189.

#### B01-O-25

##### 碱性化 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 作为助催化剂提升 P25 光催化 CO<sub>2</sub> 还原性能的研究

叶敏恒<sup>1</sup>, 叶金花<sup>1,2,3</sup>, 王德法<sup>1</sup>

1. 天津大学
2. 天津化学化工协同创新中心
3. 日本国立物质材料研究所

光催化 CO<sub>2</sub> 还原, 是一种以 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 作为原材料、以太阳光作为唯一能量来源的太阳能化学转化绿色技术。本文报道了, 碱性化处理的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-OH) 可作为一种高效的非贵金属助催化剂提升 P25 的 CO<sub>2</sub> 光还原性能。在 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-OH/P25 复合催化剂中, P25 吸收光能, 而 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-OH 可有效分离光生电子、吸附活化 CO<sub>2</sub> 分子。在 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-OH/P25 复合催化剂受到光照时, P25 中产生的光生电子注入 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-OH, 进而还原其上吸附的 CO<sub>2</sub> 分子。复合催化剂表现出很高的 CO<sub>2</sub> 还原活性, 其中 CO 产率为 11.74 μmol/g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>, CH<sub>4</sub> 产率为 16.61 μmol/g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>, 相对纯的 P25 来说, 分别提升了 3 倍和 277 倍。

#### B01-O-26

##### 沿[010]方向具有对顶 V 型孔的钙钛矿 CaTiO<sub>3</sub> 四方微米棒的水热合成、表征及形成机理

陈同舟<sup>1</sup>, 皇甫统帅<sup>1</sup>, 江婉<sup>1</sup>, 刘涌<sup>1</sup>, 孟宪谦<sup>2</sup>, 徐刚<sup>1</sup>, 韩高荣<sup>1</sup>

1. 浙江大学
2. 浙江大学工业技术转化研究院

有关纳米功能材料的大量研究证实, 纳米结构材料的性能不仅与材料的本征特性、尺寸有关, 而且与其表面形貌有着强烈的关联。在过去的十年里, CaTiO<sub>3</sub> 作为一种典型的钙钛矿结构氧化物光催化剂材料, 其纳米结构的制备和性能研究得到了极大的关注, 相应的人们实现了钙钛矿 CaTiO<sub>3</sub> 蝴蝶状微米晶、四方颗粒和中空管状颗粒的合成。本研究采用预先合成的层状结构钛酸钾纳米纤维为钛源前驱体, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 为钙源前驱体, 通过控制矿化剂 KOH 的浓度, 实现了沿[010]晶向在(010)刻面形成对顶 V 型孔的 CaTiO<sub>3</sub> 钙钛矿四方微米棒的合成。采用 XRD、SEM、TEM、HRTEM 和 SAED 对其物相和微观形貌进行了表征。为了弄清具有对顶 V 型孔的 CaTiO<sub>3</sub> 四方微米棒的形成机理, 研究了矿化剂浓度 KOH 对其物相形成和微观形貌演化的影响。发现 K 在 CaTiO<sub>3</sub> 晶格中的固溶和析出对四方微米棒沿[010]晶向的对顶 V 型孔的形成起着关键作用。当所用的矿化剂 KOH 浓度在 0.25mol/L 时, 由于水热系统液相中的 K<sup>+</sup>离子浓度较低, 固溶于 CaTiO<sub>3</sub> 中的 K<sup>+</sup>离子不仅在(010)刻面析出刻蚀形成 V 形开孔, 而且在(100)和(001)刻面也有明显的刻蚀凹陷。当 KOH 浓度较高, 达到 4mol/L 时, 由于水热体系液相中的 K<sup>+</sup>离子浓度较高, 足以抑制固溶于 CaTiO<sub>3</sub> 晶格中的 K<sup>+</sup>离子的析出刻蚀, 所以这时得到的是具有规

则刻面的  $\text{CaTiO}_3$  四方颗粒。作为对照，采用钛的氢氧化物替代钛酸钾为钛源合成  $\text{CaTiO}_3$  时，也证实  $\text{K}^+$  离子在  $\text{CaTiO}_3$  晶格中的固溶和析出的刻蚀作用。不过，由于前驱体中没有  $\text{K}^+$  离子带入，要产生沿[010]晶向的刻蚀孔，需要在更高的 KOH 矿化剂浓度下才能实现。

#### B01-O-27

##### 具有可见光吸收能力和良好化学反应活性的二氧化钛表面

周如龙

合肥工业大学

二氧化钛因其独特的光催化能力引起了广泛的研究兴趣。然而，低的太阳光吸收效率和低的表面化学活性制约了二氧化钛作为光催化剂的广泛应用。近年来，实验发现二氧化钛的一些亚稳态表面具有很好的可见光吸收效率和光催化能力，意味着表面调控可能是显著提升二氧化钛光催化能力的有效手段。因此，我们开展了二氧化钛重构表面结构的理论研究，以期发现同时具备可见光吸收能力和较高表面化学活性的新型二氧化钛表面，深入理解表面电子结构和光催化性质与表面原子几何结构的关系。

我们采用基于遗传算法的全局表面结构搜索方法搜索了不同 Ti:O 比的金红石  $\text{TiO}_2(011)$  和锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  稳态和亚稳态表面结构[1,2]。对于金红石  $\text{TiO}_2(011)$  表面，我们首次发现了一个稳定的、具有六方对称性的  $2 \times 1$  重构表面结构。该表面的模拟 STM 图像和电子结构与 Tao 等人实验结果高度吻合。光吸收谱的计算结果表明，该重构表面几乎可以吸收从红外到紫外所有波长的太阳光，因此可能具有良好的光催化性能。对于锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  表面，实验未发现存在稳定的重构表面，而我们的计算发现存在一个在富钛环境下稳定的锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  重构表面，该重构表面的最外层表面结构与未重构表面相似，而次表面层结构却显著不同。电子结构分析表明该重构表面具有 2.3 eV 左右的禁带宽度，因而可以有效吸收可见光；巴德电荷分析表明在表面层的五配位钛原子 ( $\text{Ti}_{5c}$ ) 以及次表面层中六配位钛原子 ( $\text{Ti}_{6c-ss}$ ) 上积累多余电子，这些多余电子可以转移给吸附在表面的反应物分子，从而增强分子的吸附以及降低其化学反应势垒。水分子的吸附研究表明水分子倾向于在该表面上进行解离吸附，解离势垒只有 0.3 eV 左右。分子动力学模拟证实了室温时吸附在该表面上的水分子可以发生解离。因此，该锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  重构表面同时具有高的可见光吸收效率和高的表面化学活性，因而具备优越的光催化性质。

[1] R. Zhou, D. Li, B. Qu, X. Sun, B. Zhang, and X. C. Zeng, ACS Appl Mater Interfaces **8**, 27403 (2016).

[2] R. Zhou, B. Qu, D. Li, X. Sun, and X. C. Zeng, Adv. Funct. Mater. **28**, 1705529 (2018).

#### B01-O-28

##### 化学组成及形貌对钨酸铋光催化降解性能的影响

施嘉炜，梁莹

华东理工大学

光催化降解技术可利用光催化剂将低密度的太阳能转化为高密度的化学能并直接用于污染物的降解，在降解过程中不产生二次污染，具有节能、绿色、安全、价廉的优势，在太阳能转化和环境净化方面具有巨大的发展潜力。钨酸铋 ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) 具有层状钙钛矿结构，是一种典型的可见光响应窄带隙半导体光催化剂， $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  作为新型可见光催化剂正逐渐替代传统宽带隙  $\text{TiO}_2$  半导体成为异相光催化领域的研究热点。本研究在友好环境下利用水热技术，通过调节反应体系的 pH 值制备了具有不同化学组成和形貌的钨酸铋。结果表明当反应体系的 pH 值小于 9.7 时可获得具有片层结构或花球结构的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ，当 pH 值为 11.4 时得到的产物为  $\text{Bi}_{3.84}\text{W}_{0.16}\text{O}_{6.24}$  立方体颗粒，而当 pH 值进一步调节到 13.5 时获得的化合物为  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ 。通过研究不同化学组成的钨酸铋在可见光照射下对罗丹明 B (RhB) 的降解发现，光催化降解效果最好的是具有片层结构的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ，90 分钟对 RhB 的降解率可达到 93%；在相同条件下， $\text{Bi}_{3.84}\text{W}_{0.16}\text{O}_{6.24}$  对 RhB 几乎没有降解效果；而  $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$  的光催化降解性能介于  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  与  $\text{Bi}_{3.84}\text{W}_{0.16}\text{O}_{6.24}$  之间。研究显示，化学组成对钨酸铋的光催化性能具有显著影响，组成相同时形貌将决定化合物的降解性能。

#### B01-O-29

##### 新型超薄卟啉基金属有机框架结构制备及光催化制氢性能研究

王鑫<sup>1</sup>，叶金花<sup>1,2,3</sup>，王德法<sup>1,2</sup>

1.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机构联合研究中心

- 2.天津大学, 天津化学化工协同创新中心
- 3.日本国立物质材料研究机构, 环境再生材料研究部门

光催化分解水制氢技术日益受到广泛关注, 开发具有可见光响应的新型高效光催化材料是众多科研人员所追求的目标。本文利用简单的溶剂热法合成了一种由卟啉配体和钛氧团簇构建的超薄二维金属有机框架结构(MOF), 展现了高效的光催化性能: 在可见光的照射下产氢速率高达  $8.52 \text{ mmol} \times \text{g}^{-1} \times \text{h}^{-1}$ , 并且其光响应范围宽至  $700 \text{ nm}$  左右。通过 XRD、Raman、FT-IR、AFM、SEM 和 TEM 等手段, 我们对材料的超薄结构和形貌进行了详细的表征。利用 EPR、PL 以及 AQY 技术对光催化产氢机理进行了深入的探究。研究发现: 在光催化反应过程中, 卟啉配体作为光捕获体, 受光激发而产生的光生电子通过“配体-金属”机制, 转移至钛氧团簇上, 并在钛氧团簇表面发生还原水出氢反应。根据第一性原理对材料的能带结构进行了计算, 从理论上阐明了“配体-金属”的电荷转移机制; 分子动力学模拟表明, 水分子倾向于优先吸附在钛氧团簇, 证实了钛氧团簇是析氢反应的活性位点。

### B01-O-30

#### 单晶 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米片的水热合成

皇甫统帅<sup>1</sup>, 江婉<sup>1</sup>, 陈同舟<sup>1</sup>, 刘涌<sup>1</sup>, 孟宪谦<sup>2</sup>, 徐刚<sup>1</sup>, 韩高荣<sup>1</sup>

- 1.浙江大学硅材料国家重点实验室, 材料科学与工程学院
- 2.浙江大学工业技术转化研究院

化石能源的有限引起的能源危机和其消费导致的环境污染是现代社会的亟待解决的两个问题。利用太阳能光催化裂解水制备清洁能源氢和光催化降解有机污染物是解决这两个问题的有效途径, 而光催化剂的性能是实现的关键。一般常见的氧化物光催化剂, 例如  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_3$  等, 禁带宽度较大, 只能吸收紫外光催化裂解水制氢或降解有机污染物, 太阳能利用率较低。氧化铋或铋酸盐光催化剂禁带宽度相对较窄, 可以较大地利用太阳能进行光催化反应, 因此引起人们较大的关注。铋酸铋是一种典型的铋层类钙钛矿结构化合物, 禁带宽度为  $2.7 \text{ eV}$ , 夹带顶比水的氧化电位更正, 能够充分利用太阳能光裂解水制氧, 也是可见光催化降解有机污染物性能优异的半导体材料。本实验以  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为铋源, 柠檬酸铋铵为铋源,  $\text{NaOH}$  为矿化剂, 采用简单的水热法制备了可见光响应、分散性好、形貌规则的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  单晶纳米片光催化剂。利用 XRD、SEM、TEM 和 HRTEM 对合成的样品进行了物相和形貌的表征, 结果发现  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  单晶纳米片沿(001)晶面生长。为了弄清其生长机理, 研究了水热处理时间对  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  单晶纳米片形成的影响。基于实验结果, 结合  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  晶体结构的特点, 探讨了  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  单晶纳米片可能的形成机理。我们知道, 在  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的 Bi 层类钙钛矿结构中, 沿[001]晶向, 两层 Bi-O 层之间插入了一层  $\text{WO}_6$  八面体构成的钙钛矿结构。这种特殊的晶格结构, 使得  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  具有沿(001)面生长的趋势, 因此在之前的研究中, 利用  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为铋源和  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  为铋源, 水热法制备了纳米片自组装成的二维片状纳米结构。在本实验中, 所采用的柠檬酸铋铵, 当溶解到水溶液时, 出释放  $\text{Bi}^{3+}$  离子, 水热反应形成  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  外, 还电离释放出柠檬酸铵离子  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_8)^{3-}$ 。这部分柠檬酸铵离子具有较强的与  $\text{Bi}^{3+}$  离子结合趋势, 而在  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  晶格结构中垂直 [001]晶向可以切割出一个完全由  $\text{Bi}^{3+}$  离子构成的(001)晶面。柠檬酸铵离子  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_8)^{3-}$  与(001)晶面的  $\text{Bi}^{3+}$  离子的结合, 抑制了生长基元在(001)晶面的沉积, 进一步促进了  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  沿(001)晶面的二维生长。特殊的 Bi 层类钙钛矿结构和柠檬酸铵  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_8)^{3-}$  离子的吸附, 导致了  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  单晶纳米片的形成。之后, 对 RhB 进行降解, 研究了其可见光催化性能。

### B01-O-31

#### 碱处理对氧化铁光阳极光电性能影响的研究

张学亮<sup>1</sup>, 王德法<sup>1,2</sup>, 叶金花<sup>1,2,3</sup>

- 1.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机构联合研究中心
- 2.天津大学, 天津化学化工协同创新中心
- 3.日本国立物质材料研究机构, 环境再生材料研究部门

光电化学分解水是一种清洁、高效的氢气获取方式。在常用的光阳极材料中,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  因其具有较小的禁带宽度、高的化学稳定性以及低廉的成本而获得广泛关注。但是其较低的空穴流动性、短的空穴寿命以及缓慢的出氧动力学导致其具有较高的界面载流子复合率, 严重影响了其光电性能。为此, 通常利用在电极表面沉积具有催化活性的覆盖层的方法, 钝化

半导体的表面态以及改善析氧动力学，从而抑制光生电荷的复合。传统的单一处理工艺无法使其光电性能得到有效提高，因此有必要开发新的策略来改善氧化铁的界面电荷迁移行为。

本文采用旋涂法在预先制备的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米棒阵列表面沉积一层 KOH，然后通过高温退火处理，使羟基嫁接在半导体表面。高分辨透射电镜观察发现， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米棒表面形成了约 2nm 厚的覆盖层。光阳极在 AM1.5G 光照下线性扫描伏安测试显示，碱性化处理后的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  以及 Ti 掺杂的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  光阳极在 1.6V vs. RHE 处的光电流比未处理的样品分别提高了 2.9 倍和 2.3 倍。暗态线性伏安扫描、电化学阻抗谱以及高分辨 XPS 测试结果证实，碱处理提高光电活性的原因，是由于光阳极表面嫁接的羟基增强了出氧反应动力学，促进了载流子从半导体界面到电解质的迁移。此外，UV-Vis 以及 XPS 价带谱分析表明，氧化铁表面形成的富羟基覆盖层具有比体相氧化铁更高的导带以及价带位置，由此原位形成的异质结构，可以有效提高载流子从半导体体相到表面的分离效率。本工作为开发低成本高效光阳极材料提供了一种可资借鉴的新思路。

## B01-O-32

### 表界面优化提高 LaTaON<sub>2</sub> 颗粒组装光阳极分解水性能的研究

黄辉庭，冯建勇，李朝升\*，邹志刚

南京大学环境材料与再生能源研究中心，固体微结构物理国家重点实验室，现代工程与应用科学学院，南京，210093

\* E-mail: zsli@nju.edu.cn

光电化学分解水电池能够利用太阳光和水制备我们所需的化学燃料—氢气，是一种清洁的能源获取器件。目前，光电化学分解水电池遇到了瓶颈，其中一个难题是如何获得高效的光阳极。最近， $\text{Ta}_3\text{N}_5$  (~2.1eV)， $\text{LaTiO}_2\text{N}$  (~2.1eV)， $\text{LaTaON}_2$  (~1.9eV) 等一类具有理想能带结构的（氧）氮化物被应用于光阳极的研究。但是这些材料往往须要在苛刻的条件（800°C-1200°C，氮气气氛）下合成，因此后续要将这些颗粒组装成电极才能进行测试。这些颗粒组装电极往往存在着大量颗粒与颗粒之间的界面以及颗粒内部的晶界，提高了载流子在其中传输的电阻。此外，表面水氧化的慢动力学过程也制约其光电流的提升。在前期的工作中，通过构筑三维交联的单晶  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  颗粒组装光阳极，利用氢气热处理提高了  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  颗粒的电导率，在  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  颗粒组装光阳极上加载氢氧化钴电催化剂，这些策略都有助于提高颗粒组装电极的光电化学分解水性能。

在实验中，我们发现  $\text{LaTaON}_2$  的大颗粒单晶难以制备，氢气热处理反而降低了  $\text{LaTaON}_2$  颗粒组装光阳极的性能。有鉴于此，本研究以  $\text{LaTaON}_2$  颗粒组装光阳极为例，继续探讨提高颗粒组装电极光电化学分解水性能的策略。通过对实验结果的分析，我们提出了通过提高前驱体的结晶性来增加  $\text{LaTaON}_2$  颗粒的电导率，利用纳米颗粒层来抑制导电衬底上可能发生的逆反应，通过气氛热处理来提高电催化剂的结晶性等一系列的表界面优化策略。 $\text{LaTaON}_2$  颗粒组装光阳极经过这一系列措施的优化，其光电化学分解水性能（2.1 mAcm<sup>-2</sup>，1.6 V vs. RHE）比其首次报道得到了大幅度的提高。

## 墙展

### B01-P01

#### BiOBr-Au-CdS 异质结的构建提高可见光催化性能

张敏，刘孝恒

南京理工大学

铋系半导体材料因其在可见光辐照下对降解有机物具有良好催化性能而成为新型催化材料研究的热点。但是  $\text{BiOX}$  (X=Cl, Br, I) 系材料由于其导带 (CB) 近于 0eV 所以在光催化分解水的研究一直存在瓶颈，本文中通过异质结的构建研究卤氧铋材料用于可见光分解水。以乙二醇和乙酸分别作为溶剂，通过简单的溶剂热法合成的  $\text{BiOBr}$  具有薄片状和微米球两种形貌，其中以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 作为溴源和结构导向剂。特别地，以  $\text{BiOBr}$  为基底，经过连续的光沉积 Au 和 Au-S 键作用化学浴合成 CdS 构建  $\text{BiOBr-Au-CdS}$  异质结。通过 XRD、TEM、SEM、PL 对材料的结构、晶形和形貌进行表征，并以光催化降解罗丹明 B (RhB)、光催化还原 4-硝基苯酚和可见光分解水评价光催化性能。结果表明： $\text{BiOBr}$  纳米片与纳米金、CdS 复合后提高对 RhB 的降解性能与还原 4-硝基甲苯效率；同时少量的无定形 CdS 负载就能提高 Bi 系材料的可见光分解水性能也证明 Z-Scheme 异质结的成功构建；另一方面由片状自组装成的微球经过纳米金沉积与 CdS 复合后，由于活性位点的覆盖降低了光响应与催化性能。

## B01-P02

### 一步合成 $\text{Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}/\text{AgBr}$ 复合材料及其光催化性能研究

殷鸿飞, 刘孝恒

南京理工大学

钨酸银 ( $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ ) 是一种多晶相的重要的光催化材料, 然而, 其仅对紫外光照射有响应, 这极大的阻碍了其对于太阳能的应用。与传统的离子交换法合成  $\text{Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}/\text{AgBr}$  相比, 本文通过简单的一步沉淀策略合成了一系列  $\text{Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}/\text{AgBr}$ 。采用 XRD, SEM, TEM, UV-vis DRS, XPS, PL 和光电化学测试等对所制备的  $\text{Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}/\text{AgBr}$  纳米复合材料的相结构, 形貌, 化学组成和光催化机理进行了系统的表征和探索。通过在可见光照射下降解模型污染物罗丹明 B (RhB) 染料来测试催化剂的光催化活性。结果表明  $\text{Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}/\text{AgBr}$ -30% 具有最高的光催化活性,  $\text{Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}/\text{AgBr}$ -30% 降解 RhB 的动力学常数分别为纯  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  和 AgBr 的 50 倍和 3 倍。这项研究可能为制备高效复合光催化剂提供新的思路。

## B01-P03

### Au/CN-H 催化剂的合成及其光催化性能研究

彭琼, 付永胜

南京理工大学

石墨相氮化碳 ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) 因其具有可见光响应、优异的化学稳定性等特点, 成为当今光催化领域研究的热门材料。但一般所制备的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  结构缺陷较大, 比表面积较小, 导电性能较差, 光生载流子的复合速率较快, 限制了其在可见光下的催化活性。因而如何改善  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  本身的缺陷来提高光催化效率, 对  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的研究至关重要。本文采用浓硝酸对二聚氰胺进行改性, 同时将其与氯金酸混合均匀, 再通过 550 °C 焙烧一步法制得多孔的氮化碳与 Au 纳米粒子的复合物 (Au/CN-H)。通过可见光光解水制氢实验表明, 所制得氮化碳光催化制氢性能显著提高, 其产氢速率为同样所制得的块状  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 14.4 倍; 并且在没有 Pt 做助催化剂时仍然有优异的产氢速率。可见光光催化性能的提高主要归因于酸改性石墨相氮化碳 (CN-H) 比表面积的增加以及负载的 Au 纳米粒子有利于 CN-H 的光生电子空穴有效分离。

## B01-P04

### 石墨烯修饰二氧化钛纳米片复合物的制备与性能研究

王昭鹏, 叶晓云

福建工程学院

本文以钛酸四丁酯为钛源, 氢氟酸为形貌控制剂, 采用原位复合法制备二氧化钛纳米片。在此基础上, 用石墨烯对二氧化钛纳米片进行修饰, 获得石墨烯修饰二氧化钛纳米片复合物 ( $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ )。用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱分析仪 (FTIR)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(FESEM)、拉曼光谱 (Raman)、比表面积 (BET) 及紫外可见光光度计 (UV-vis) 等对制备得到的  $\text{TiO}_2$  纳米片进行形貌分析及结构表征, 并对制备的复合材料进行光催化性能测试。结果表明, 所制备得到的复合物中的二氧化钛均是锐钛矿型, 氧化石墨烯得到了部分还原, 复合物的比表面积在 70-95 $\text{m}^2/\text{g}$  之间, 孔径尺寸在 10-30nm 之间, 得到的复合物结晶性良好。光催化实验结果表明, 当石墨烯添加量为 6% 时, 第一次降解甲基橙的降解率最高, 达到了 89%。当石墨烯添加量为 3%, 循环试验中光催化效果最好, 第四次降解甲基橙的降解率是第一次的 0.789 倍。该结构的  $\text{TiO}_2\text{-rGO}$  复合材料有望在光催化降解有机污染物领域有良好的应用前景。

## B01-P05

### 电沉积法制备 CdS/CdSe 双层薄膜及其光催化性能研究

卢春林, 张云望, 张林

中国工程物理研究院激光聚变研究中心

II-VI 族化合物是一类重要的半导体材料, 由于它们具有较窄的直接带隙, 高的光吸收和高的电子迁移率, 被广泛用于科学研究和实际应用, 如发光材料、生物传感器、太阳能电池和光催化。硫化镉(CdS)和硒化镉(CdSe)是两种典型的 II-VI 族化合物, 它们都具有较窄的带隙, 分别为 2.42 eV 和 1.70 eV, 在可见光的照射下显示出较好的光催化活性, 它们常被用来作为复合半导体光催化剂的光吸收层和薄膜太阳能电池的缓冲层材料。本研究中, 首先, 利用化学浴沉积法在 ITO 导电

玻璃上制备了 CdS 纳米薄膜，对 CdS 薄膜进行了退火处理，比较了退火前后薄膜的形貌及光电化学性能的差异；然后，在退火后的 CdS 薄膜上电沉积上一层 CdSe 纳米薄膜，通过改变 CdSe 层的厚度，研究了 CdSe 厚度对 CdS/CdSe 双层薄膜光电化学性质的影响。实验结果显示，退火后的 CdS 薄膜的光电化学性能更为优异；CdS/CdSe 双层薄膜的光电转换效率随着 CdSe 薄膜的厚度增加而增大。

#### B01-P06

##### N 空位、O 掺杂多孔空心棱柱状石墨相氮化碳的可控合成及其可见光催化固氮性能

黄婷，付永胜

南京理工大学

针对普通 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 存在比表面积小、光生载流子的分离效率和迁移率低等缺点，围绕聚合物单体和溶剂对超分子自组装过程的影响，碳氮基纳米材料的形成机制及微观结构与催化性能间的关系等关键科学问题，本文开展了 N 空位、O 掺杂多孔空心棱柱状石墨相氮化碳的可控合成及其可见光催化固氮性能研究。采用硝酸改性二氰二胺，通过一步水热法合成了棱柱状自组装超分子前驱体，经高温热缩合制得 N 空位、O 掺杂的多孔空心棱柱状石墨相氮化碳 (N<sub>2</sub>O-CN)，其比表面积达到 200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 以上，可暴露出丰富的活性位点，且较单一的 N 空位或 O、S 等掺杂的 g-CN 更有利于氮分子的吸附和活化。多孔空心棱柱状的形貌可防止 g-CN 出现团块层层堆叠的现象，促进了光生载流子的迁移速率。光催化固氮性能测试结果证实这种 N<sub>2</sub>O-CN 在可见光催化固氮方面都具有更加优异的光催化活性。通过相关表征手段分析，推断出催化材料形成机理和演化规律，阐明 N 空位、O 掺杂对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 微结构和光催化固氮性能的影响，研究光催化固氮反应机理以及反应过程中有效活性自由基物种的性质和作用。

#### B01-P07

##### 花状 TiO<sub>2</sub> 负载的空心玻璃微珠的制备与光催化性能研究

詹凌瞳，赵高凌，韩高荣

浙江大学材料科学与工程学院

绝大部分光催化剂悬浮或沉于水中，对于水面漂浮污染物（如石油等）的催化降解收效甚微。利用低密度载体与光催化剂复合制备漂浮光催化剂，由于光催化剂与漂浮污染物充分接触，可以有效催化降解水面污染物。漂浮的特性也有助于光催化剂的回收以及提高对光能的利用效率。本研究以空心玻璃微珠为载体，四氯化钛为钛源，高浓度盐酸溶液为溶剂，使用水热法制备了花状 TiO<sub>2</sub> 负载的空心玻璃微珠漂浮光催化剂，并测试了其对有机染料的光催化降解效果。研究发现，在 170℃、6h 的水热反应条件下，所制备的 TiO<sub>2</sub> 为金红石结构。钛源浓度较低时，玻璃微珠表面生成 TiO<sub>2</sub> 纳米棒并无序分布。这是因为低 PH 值以及 Cl<sup>-</sup> 在金红石(001)晶面上的选择性吸附促使纳米棒沿[001]方向各向异性生长。随着钛源浓度增加，纳米棒密度增加，为降低总自由能，纳米棒在微珠球面自组装形成花状半球形结构。花状 TiO<sub>2</sub> 负载的空心玻璃微珠漂浮光催化剂对有机染料的光催化降解有良好的降解效果。

#### B01-P08

##### Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> 的制备及其性能研究

周贝贝

安徽工程大学

采用水热法，首先制备出椭球形的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，然后以其为核在其外表面复合一层 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒，合成了核壳结构的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> 复合材料，并采用 XRD、SEM、TEM、XPS 等设备对样品的结构和光学性质进行了测试表征。由于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合 TiO<sub>2</sub> 后，部分 Fe<sup>3+</sup> 掺杂到 TiO<sub>2</sub> 表面中，拓宽了 TiO<sub>2</sub> 的光响应区，提高了样品的光电流以及 Fe<sup>3+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 后，在 TiO<sub>2</sub> 表面产生氧空位，为氧离子传递提供了路径，增加了材料的氧离子电导率，光电流测试结果表明，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> 比单一的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 椭球具有更优异、更稳定的光电流性能。500℃热处理后，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> 的氧空位明显增多，导致光电流进一步提高，达到了 0.37 mA/cm<sup>2</sup>。

#### B01-P09

##### TiO<sub>2</sub>-ZnO/RGO 三元纳米复合物的制备及其光催化性能的研究



南辉<sup>1,2</sup>, 林红<sup>2</sup>, 韦浩民<sup>1</sup>, 赵荷茜<sup>1</sup>, 潘新颖<sup>1</sup>

1.青海大学

2.清华大学材料学院 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室

水污染是世界上普遍存在的环境问题, 为降解水中的污染物, 人们探索了许多的方法。基于  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  等半导体的光催化技术, 由于其低成本、高效、无毒性, 已被深入研究到降解水中的有机污染物中。然而, 这些宽带隙半导体( $\text{ZnO}$ : 3.37 eV,  $\text{TiO}_2$ : 3.2 eV)在可见光范围内, 电子-空穴复合率较高, 光响应却较低。Otieno Benton 等人报道了  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  纳米复合材料可以拓宽可见光的吸附光谱, 减少光生电子/空穴对的复合。近年来, 与半导体相结合的碳质材料引起了广泛的关注。在各种碳质材料中, 石墨烯具有高的电子导电性、比表面积大和独特的光学性质, 是一种优异的材料。Yang 等人和 Chen 等人证明了还原氧化石墨烯(RGO)- $\text{TiO}_2$  和 RGO- $\text{ZnO}$  的复合能有效地提高光催化活性, 减少电子-空穴的复合。在本研究中, 通过水热法得到三元  $\text{TiO}_2\text{-ZnO/RGO}$  纳米复合物, 以提高对光能的利用率和电荷转移特性。通过 XRD, TEM, XPS, FT-IR, UV-vis, CV 和 EIS 表征其形态、结构及光催化性能。结果表明, 在可见光照射下,  $\text{TiO}_2\text{-ZnO/RGO}$  纳米复合物在甲基橙分解过程中表现出了最好的光催化性能, 降解动力学是最快的, 可以在 100 min 内完成。因此, 复合半导体纳米材料在水和废水处理的应用中具有广阔的应用前景。

### B01-P10

#### 碱性环境促进光催化产氢过程机理研究

赵明<sup>1</sup>, 许华<sup>1</sup>, 欧阳述昕<sup>1</sup>, 叶金花<sup>1,2</sup>

1.天津大学

2.日本国家物质材料研究机构

光催化技术是一种能够解决能源危机和环境问题的新型环境友好技术。由于光催化反应的最后一步发生在催化剂的表面, 很多研究都集中在光催化材料自身的表面/界面结构设计上, 却长期忽略了对反应环境的研究, 而反应环境也会影响光催化剂的表面性能。最近, 一些研究表明: 碱性环境能够极大的促进光催化产氢活性, 但其中的促进机理却一直存在争议: 一种观点认为表面电位负移过程促进了产氢活性, 而另一种观点认为甲醇氧化过程才是产氢的促进因素。为此, 我们构建了  $\text{Au@TiO}_2$  体系, 来探讨究竟是哪一个过程在促进产氢反应中起主导作用。

我们设计了两种研究路线: 路线 A, 通过构建  $\text{Au@ST01}$  体系 (ST01 是一种商业锐钛矿  $\text{TiO}_2$ ), 用电化学方法来研究表面电位负移和甲醇氧化这两种作用在光催化产氢过程中的贡献。路线 B, 通过构建  $\text{Au@T}_{100}$  和  $\text{Au@T}_{101}$  ( $T_{100}$  和  $T_{101}$ , 暴露 {100} 和 {101} 晶面的单晶锐钛矿  $\text{TiO}_2$ ), 使甲醇氧化作用在两个样品中保持一致, 来观察表面电位负移对产氢过程的影响。

研究路线 A 的结果表明, 在 pH 13.7 的环境下测得的  $\text{Au@ST01}$  光催化产氢活性是在中性条件下测得的 280 倍。 $\text{Au@ST01}$  样品的开路电压表明: 表面电位负移所占的比例在  $\text{pH} < 13.5$  时超过 80%, 在  $\text{pH} \geq 13.5$  也大于 50%。从研究路线 B 来看, 两个样品的产氢活性比( $r\text{H}_2(\text{Au@T}_{100})/r\text{H}_2(\text{Au@T}_{101})$ )出现了不规则的波动, 这表明, 甲醇氧化的过程不是促进产氢活性的决定性因素。

通过本文的研究, 我们借助构建  $\text{Au@TiO}_2$  体系, 明晰了碱环境促进光催化产氢活性的机制: 由表面电位负移作用主导, 并由甲醇氧化作用补充。

### B01-P11

#### $\text{FeOOH}$ 纳米棒到 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 多孔纳米柱的准拓扑转换及其光电催化水分解研究

廖爱珍, 周勇, 邹志刚

南京大学

晶体的后续退火工艺对光生电荷分离、传输与光吸收等方面均具有重要影响。采用传统退火法把水热生长的  $\text{FeOOH}$  纳米棒转化成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的过程中, 常伴有  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米棒塌陷、收缩和凝结现象, 以致影响它光吸收和电荷传输特性。本文研究了一种简单的快速脱水法可使  $\text{FeOOH}$  纳米棒转化成结构不变形的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  多孔纳米柱。可能由于  $\text{FeOOH}$  低熔点(350-400 °C)和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  高熔点(1565 °C)。采用传统脱水法从室温开始慢慢加热到高温(650 °C)的过程中,  $\text{FeOOH}$  纳米棒会发生慢慢软化、弯曲、进而转化成变形的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米棒; 采用快速脱水法将  $\text{FeOOH}$  纳米棒直接放入 250 °C 马弗炉中紧随相同升温到 650 °C 过程中,  $\text{FeOOH}$  纳米棒来不及进行软化、弯曲等过程, 就已转化成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 它高的熔点不会使纳米棒发生变形, 因而形

成不变形的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  结构。此外，通过调控快速脱水温度，发现在  $1.23 \text{ V}_{\text{RHE}}$  无任何催化剂修饰下， $250^\circ\text{C}$  快速脱水  $\text{FeOOH}$  转化成的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  多孔纳米柱实现高达  $2.0 \text{ mA cm}^{-2}$  光电流密度。通过一系列表征和光电测试分析，该文认为高的光电活性来源于以下三个因素的协同效果：1) 保留的单晶纳米柱减小了电子空穴对复合；2) 形成的长纳米柱增强了光吸收；3) 多孔的纳米结构缩短了空穴从  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  体相到固液界面的传输距离。

#### B01-P12

##### $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ 叠层薄膜的光催化特性研究

谢伟, 邹长伟, 刘贵昂

岭南师范学院物理科学与技术学院

采用化学溶液沉积法，在石英玻璃衬底上制备了不同层数的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$  叠层薄膜，对薄膜的物相结构、表面形貌、吸收谱、光催化降解特性进行了测试表征。X 射线衍射图谱显示，叠层薄膜由多晶的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  薄膜和 c 轴取向的  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$  薄膜构成。随着  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$  的层数增加（即  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  薄膜层数减少），复合薄膜的吸收谱发生红移，同时薄膜在模拟太阳光照射下对亚甲基蓝的降解特性逐渐提高，并且在 5 次循环降解后，降解率仅下降 2%。降解率最高的叠层薄膜是在 2 层  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  薄膜上叠加 6 层  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$  薄膜。根据薄膜的带隙拟合结果和 XPS 价带谱，分析了薄膜光催化特性提升的原因：在光照下， $\text{Bi}_2\text{O}_3$  薄膜导带上的光生电子可以迁移到  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$  的导带上，同时， $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$  价带上的光生空穴也可以迁移到  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  薄膜价带上，从而阻碍光生载流子的再复合，延长其寿命，提升光催化降解效率。

#### B01-P13

##### 铟掺杂缺陷增强钼酸铋纳米片光催化还原 $\text{Cr(VI)}$ 性能的研究

李中付<sup>1,2</sup>, 吴朝辉<sup>1</sup>, 张淑敏<sup>1,2</sup>, 沈洁<sup>1</sup>, 万隆<sup>2</sup>, 张世英<sup>1</sup>

1.长沙学院环境光催化应用技术湖南省重点实验室

2.湖南大学材料科学与工程学院

缺陷态是调节半导体材料能带结构的有效手段<sup>[1]</sup>。有效地构建缺陷态是提高光催化材料光电转换效率的重要策略<sup>[2,3]</sup>。本文通过改变掺杂元素的价态，在  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  纳米片中引入缺陷能级以改善其光催化性能。随着 In 掺杂量的增加，In 元素存在不同的掺杂形式和价态，导致  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  晶体结构畸变、氧空位生成和元素价态变化。当  $\text{In}^{(3-x)+}$  取代  $\text{Bi}^{3+}$  位时，形成 p 型掺杂并在  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  价带上方形成受主能级，从而驱动了价带边缘上移，提高  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  光催化材料的可见光响应能力。此外，对 In 掺杂  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  材料的光电化学性能测试表明，In 掺杂可以有效提高载流子的分离效率，降低传输阻抗，大大提高  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  对  $\text{Cr(VI)}$  的光催化还原能力。当  $\text{pH}=3$  时， $\text{In}_{0.15}\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  样品在 30min 可将  $\text{Cr(VI)}(20\text{mg/L})$  全部还原，其光催化还原能力是纯  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  样品的 3 倍。经过四次循环实验后，其光催化效率依然可以达到 90% 左右。本文为设计和制备高效的光催化剂用以处理  $\text{Cr(VI)}$  污染提供了借鉴。

参考文献:

[1] Liu F., Shen J., Xu D., Zhou W., Zhang S., Wan L. Chemical Engineering Journal, 2018, 334, 2283-2292.

[2] Xu K., Xu D., Zhang X., Luo Z., Wang Y., Zhang S. Applied Surface Science, 2017,391, 645-653.

[3] Zhang X., Xu D., Huang D., Liu F., Xu K., Wang H., Zhang S.. Journal of the American Ceramic Society, 2017,100 (7), 2781-2789.

#### B01-P14

##### 二维 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结可见光催化剂的制备及其光催化分解水产氢性能研究

韩鑫, 安琳, 张青红

纤维材料改性国家重点实验室, 东华大学材料科学与工程学院

近年来，石墨型氮化碳 ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) 作为一种 n 型聚合物半导体光催化剂材料，可直接利用太阳光并具有较好的化学和热稳定性，同时具有可调的带隙结构和优异的表面性质成为研究的热点。然而，纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  块体材料存在比表面积小和光生电子-空穴对易复合、分离效率低等问题，严重制约着其光催化活性的进一步提高。因此，我们通过一种简单的溶剂热-煅烧的方法制备出了二维  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  异质结可见光催化剂【1】，并通过 X 射线衍射 (XRD)、透视电子显微镜

(TEM)、红外光谱 (FT-IR)、紫外可见漫反射光谱 (UV-vis DRS) 与电化学表征等对  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  异质结光催化剂的形貌、结构、光学性能以及光催化活性进行了研究。结果表明, 二维  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  异质结光催化剂中  $\text{WO}_3$  的含量为 10% 时, 其表现出了最佳的光催化分解水产氢性能, 产量高达  $1853 \text{ umol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。进一步的研究表明, 二维  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  异质结光催化剂性能的提升主要是由于  $\text{WO}_3$  的存在, 不仅能提升光催化剂对可见光的吸收性能还能与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片形成 Z 型异质结促进  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的光生载流子的分离效率。

1. Han, X. *et al.*  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  two-dimensional composites for visible-light driven photocatalytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* **43**, 4845–4855 (2018).

#### B01-P15

##### Auivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 纳米片的水热合成及其光催化性能

江婉<sup>1</sup>, 徐刚<sup>1</sup>, 陈同舟<sup>1</sup>, 皇甫统帅<sup>1</sup>, 刘涌<sup>1</sup>, 孟宪谦<sup>2</sup>, 韩高荣<sup>1</sup>

1. 浙江大学硅材料国家重点实验室, 材料科学与工程学院

2. 浙江大学工业技术转化研究院

以五水硝酸铋 ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 为铋源,  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  为钛源, 在未加任何表面修饰剂的情况下, 成功实现了  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  纳米片的水热合成。利用 XRD、SEM、TEM、HRTEM 和 SAED 对其物相和形貌进行了表征, 发现所合成的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  单晶纳米片平行于(010)晶面。为了弄清其生长机理研究了时间对  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  纳米片物相形成和形貌演化的影响, 以及利用钛的羟基氧化物沉淀替代钛酸钾为钛源, 研究不同前驱体对  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  物相形成及形貌的影响。结果表明, 先驱合成的层状结构钛酸盐  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  钛源前驱体对  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  纳米片的形成过程起着重要的作用, 当以钛羟基氧化物沉淀为钛源前驱体时, 在相同条件下则无法形成  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  纳米片。分析可能的机理为层状结构的  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  三维网络隧道中的  $\text{K}^+$  离子容易被  $\text{Bi}^{3+}$  取代, 导致层状  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  中的  $\text{TiO}_6$  八面体层脱落, 转化为片状的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  基元, 促进了  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  沿(010)晶面的二维生长。此外,  $\text{Bi}$  源前驱体  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  在溶于水时, 易于形成碱式盐硝基氧铋沉淀 ( $\text{Bi}_6\text{O}_6)_2(\text{NO}_3)_{11}(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 说明硝基氧根与  $\text{Bi}$  离子有着很强烈的作用。而  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  沿(010)晶面可以选择出一个完全由  $\text{Bi}^{3+}$  离子构成的晶面, 硝基氧根与该晶面的  $\text{Bi}^{3+}$  离子的相互作用, 进一步加强了  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  沿(010)晶面的二维生长。片状的生长基元和硝基氧根与(010)晶面  $\text{Bi}^{3+}$  离子的相互作用, 二者的协同导致了  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  单晶纳米片的合成。进一步将所合成的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  单晶纳米片应用于罗丹明 B 的光催化降解, 对其光催化活性进行了研究。

#### B01-P16

##### Sn 掺杂对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 单晶外延薄膜电子结构和光电化学水解性能的影响

覃奕菡, 田传木, 张洪良

厦门大学化学化工学院

光电化学水分解制氢是转换利用清洁太阳能的理想途径之一。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  具有合适的带隙 ( $\sim 2.1 \text{ eV}$ )、稳定性好且成本低廉的优点得到了广泛的研究。但是, 较差的导电性, 较短的光生载流子迁移率和迟缓的表面电化学反应动力学限制了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  光电化学转化效率。掺杂是解决以上问题的有效途径之一。大量文献报道  $\text{Sn}^{4+}$  掺杂能极大提高  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的光电化学性能, 然而对于其内在的机理存在争议。不同的模型被提出, 例如 Sn 掺杂增加了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的吸光系数; Sn 掺杂增加导电性; 和 Sn 掺杂抑制了表面的复合等。鉴于此, 在本工作中, 我们采用脉冲激光沉积法 (PLD) 精确制备结构明确、不同 Sn 掺杂浓度 (0% - 6%) 的单晶外延薄膜作为模型光电极, 进而结合高分辨光电子能谱、输运测量, 光学吸收谱和理论计算等手段深入理解材料的电子结构和光学性质; 确定结构、物性和光电水解性能之间的关联。结果表明 Sn 掺杂使  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的费米能级上移 (n 型掺杂), 导电性变好, 光电流密度大幅度提升, 但材料的吸光系数并无显著提高。第一性原理计算结果表明 Sn 掺杂后将多余电子贡献给未占据 Fe 3d 轨道, 增加  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  导电性, 但对能带结构未产生显著影响。我们的结论支持 Sn 掺杂所引起导电性的增加, 从而提高  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  光电流密度。

#### B01-P17

##### 电化学沉积制备硒化锌薄膜

徐润泽<sup>1,2,3</sup>, 欧世勇<sup>1,2,3</sup>, 郭学益<sup>1,2,3</sup>, 杨英<sup>1,2,3</sup>

1.中南大学

2.有色金属资源循环利用湖南省重点实验室

3.有色金属资源循环利用湖南省工程研究中心

本文采用  $\text{SeO}_2$  作为硒源,  $\text{ZnCl}_2$  作为锌源, 电化学阴极沉积的方法制备硒化锌。研究了不同沉积电位及时间, 以及不同溶剂对硒化锌薄膜形貌及光电化学的影响。研究发现, 沉积电位在  $-0.9\text{V}$ , 沉积时间  $30\text{min}$  时, 水溶液体系中成功沉淀制备获得带隙宽度  $2.65\text{eV}$ , 表面均匀,  $\text{Zn}:\text{Se}$  化学计量比近似  $1:1$  的薄膜。对比采用二甲亚砜 (DMSO) 作为溶剂进行恒电位沉积, 实验结果发现 DMSO 体系最优条件下制备硒化锌薄膜产物基本性能与水溶液体系产品一致。

#### B01-P18

##### 气相法大面积生长 g-CN 纳米阵列及与 $\text{TiO}_2$ 复合提升光电性能

王如意, 周勇

南京大学物理学院环境材料与再生能源研究中心

本文首次采用真空磁过滤电弧离子镀 (VMFAIP) 系统直接在 FTO 基底上大面积沉积 g-CN 纳米阵列光电极。与传统的粉末沉积以及热蒸发冷凝制备 g-CN 薄膜的方法不同的是, 该方法基于气相自下而上的生长方式, 碳离子与氮离子直接在 FTO 基底上生长 g-CN 纳米阵列。与传统方法制备的 g-CN 电极相比, VMFAIP 沉积的纳米阵列具有明显的优势:

(1) 由碳和氮的直接反应生成的 g-CN 不包含有氢键, 降低了光生载流子在层内的转移电阻; (2) g-CN 纳米棒由大量的片层结构堆垛形成, 有利于光生电荷的转移并增加了与电解质溶液的接触面积; (3) g-CN 纳米阵列与 FTO 导电基底的强健附着力不仅有利于电荷的有效传输, 而且允许长时间的实际应用; (4) 基于气相自下而上的生长方式使 g-CN 能够轻易的与包含但不局限于  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列构筑异质结构, 从而提升电荷分离效率。所呈现的 VMFAIP 系统为大面积制备可工业化应用的光电极系统提供了一个很有前景的途径。

#### B01-P19

##### $\text{BiVO}_4$ 薄膜的表面处理及其光电化学性能研究

刘娇凤, 郝维昌

北京航空航天大学

随着能源短缺问题日益突出, 新型能源材料的需求变得十分迫切, 而半导体光催化材料利用太阳能分解水产生清洁能源  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  而成为当今的研究热点之一。其中,  $\text{BiVO}_4$  由于其稳定、无毒无害、带隙窄 (约  $2.4\text{eV}$ ) 等优点, 成为光催化领域研究的重要材料体系之一。本文采用水热合成的方法制备了单斜相的  $\text{BiVO}_4$  薄膜, 并对其在高温下通  $\text{H}_2$  进行热处理, 得到氢化处理的  $\text{BiVO}_4$  薄膜样品。通过测试电压-电流曲线, 发现在电压为  $1.23\text{V}$  (vs RHE) 时, 光电流从几十微安提高到几百微安, 氢化处理的  $\text{BiVO}_4$  薄膜的过电势也有所降低。紫外测试结果表明得到氢化样品的带隙比原始样品带隙小, 说明氢化处理能够扩大材料的光吸收范围, 有助于促进光催化反应的进行。通过电化学测试发现经过氢化处理的  $\text{BiVO}_4$  薄膜光电化学性能比原始样品高, 说明氢化处理能够有效改善材料的光电化学性能。此外, 还发现经过氢化处理的样品颜色变深, 这说明氢化处理可以在  $\text{BiVO}_4$  中引入氧空位而提高了材料的吸光度, 这是因为在材料中引入氧空位可以使电子和空穴的分离效率提高, 从而提高  $\text{BiVO}_4$  的光催化性能。最后, 通过比较不同氢化程度下的  $\text{BiVO}_4$  薄膜的光电化学性能, 以得到氢化效果最好的样品。

#### B01-P20

##### 过渡金属离子掺杂 $\text{BaTiO}_3$ 的光催化性能研究

谢鹏程<sup>1,2</sup>, 林仕伟<sup>1,2</sup>

1.海南大学海甸岛校区

2.海南大学南海海洋资源利用国家重点实验室

无机钙钛矿材料 ( $\text{ABO}_3$ ) 作为一类重要的氧化物半导体材料, 具有结构稳定, 制备成本低廉, 安全无毒, 资源丰富等优点, 广泛应用于光电领域。但是无机钙钛矿作为宽带隙半导体仅能响应紫外光区域, 而对占太阳光绝大部分的可见光不

能吸收，使太阳光利用率低下。因此，可以通过窄化材料的禁带宽度使其光吸收带边向可见光方向扩展，可以通过阳离子替换 A 位和 B 位来调节它们的结构，为掺杂后样品的性能提供了很多可能。

BaTiO<sub>3</sub> 作为典型的无机钙钛矿材料具有以上所述特点。我们通过固相反应法以及溶胶-凝胶法制备出过渡金属元素单掺杂以及共掺杂的纳米 BaTiO<sub>3</sub> 颗粒。紫外-可见光谱的测试结果，表明掺杂后的样品对光的吸收带边扩展到了可见光的范围，从而不仅仅局限于只能吸收紫外光。通过 SEM 和 TEM 分析了掺杂前后样品形貌结构上的变化，而且通过 Raman 光谱与 XPS 光电子能谱分析了元素掺杂后对 BaTiO<sub>3</sub> 分子结构以及电子结构的影响。

在 300W Xe 灯光源照射下，我们将负载了一定量 Pt 助催化剂的纯 BaTiO<sub>3</sub> 与掺杂之后的 BaTiO<sub>3</sub> 在甲醇水溶液中进行产氢测试对比，结果表明掺杂后的样品相对于未掺杂的样品有比较明显的产氢性能的提升。进一步通过第一性原理计算的能带，态密度以及电荷密度分析，我们深入研究了掺杂后样品光催化性能提升的机理。

#### B01-P21

##### 锐钛矿/金红石相结光电极的光催化性能研究：实验分析和理论计算相结合

艾长智<sup>1,2</sup>，林仕伟<sup>1,2</sup>

1.海南大学

2.海南大学南海海洋资源利用国家重点实验室

二氧化钛具有化学性质稳定，无毒无害，催化活性高等优点。在众多候选的光催化剂中，纳米 TiO<sub>2</sub> 一直被视为最有前途的材料。但是 TiO<sub>2</sub> 目前存在着一些不足，比如电子和空穴的复合率高，量子效率低等。

具有前瞻性的解决途径有两个：一方面通过调节微观形貌，得到光电性能优异的纳米材料，如有良好载流子收集、分离和传输能力的一维结构；另一方面，可以通过控制 TiO<sub>2</sub> 的晶相形成锐钛矿和金红石混合相，以促进电子和空穴的分离，从而提高光催化性能。

采用阳极氧化制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列，通过控制退火温度得到锐钛矿/金红石混晶相的纳米管。经过光电流密度的测试，混晶相的 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光电流密度提升了 30%。经系统表征发现，混晶相的 TiO<sub>2</sub> 纳米管中存在者锐钛矿/金红石相结。结合实验表征，进一步利用第一性原理计算的方法深入研究锐钛矿/金红石相结光电极中的光生电荷转移机理及对光催化性能的影响规律。

#### B01-P22

##### CuWO<sub>4</sub> 光阳极的电子结构及光电化学水分解性能研究

田传木，张洪良

厦门大学

光电化学 (PEC) 水分解是一条捕获并转换太阳能制取清洁能源氢气的理想途径。N 型半导体 CuWO<sub>4</sub> 因其合适的带隙宽度 (2.2 eV)，且组成元素储量丰富，被认为是极具发展前景的光阳极材料。本文采用旋涂法制备 CuWO<sub>4</sub> 光阳极并对材料的电子结构，光电化学水分解性能进行详细研究。结合基于同步辐射光电子能谱和密度泛函理论计算(DFT)，我们的结果揭示了 CuWO<sub>4</sub> 的价带顶主要是由 O 2p 和 Cu 3d 的杂化轨道构成，而导带底部则由未占据的 Cu 3d。在 PH 为 7 的 0.1 M 磷酸钾缓冲液中，模拟太阳光照射下，CuWO<sub>4</sub> 光阳极在正 1.23 V (vs RHE) 施加的偏压下光电流密度达到了 0.48 mA/cm<sup>2</sup>。此外，通过在 CuWO<sub>4</sub> 电极表面沉积 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，进一步将其光电流密度提高到 0.57 mA/cm<sup>2</sup>，同时也极大的提高了 CuWO<sub>4</sub> 光阳极的稳定性。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的作用机理有待进一步研究。

#### B01-P23

##### 水热法合成花状四元 BiMnVO<sub>5</sub> 及其光催化性能研究

张弦，姚伟

钱学森空间技术实验室，中国空间技术研究院

钒酸铋 (BiVO<sub>4</sub>) 具有合适的光学带隙 (2.4 eV) 以及能带位置。因此，其作为一种极具前景的光催化材料，在水分解领域备受关注。然而，钒酸铋只能利用太阳光谱中波长小于 520 nm 的光线。因此，如何降低钒酸铋的光学带隙，从而使其利用更多的可见光是研究的重点。我们采用水热法成功合成了四元 BiMnVO<sub>5</sub> 光催化材料。扫描电子显微镜照片表明四元 BiMnVO<sub>5</sub> 具有典型的花状形貌。粉末 X 射线衍射物相分析结果表明 BiMnVO<sub>5</sub> 结晶于三斜晶系。通过过渡金属 Mn 的引

入, 这种四元  $\text{BiMnVO}_5$  光催化材料具有更低的光学带隙 (1.8 eV)。可见光催化降解亚甲基蓝实验表明  $\text{BiMnVO}_5$  可以大幅提高亚甲基蓝的光降解速率。可见光光照 3 h 后,  $\text{BiMnVO}_5$  可以降解 80% 的亚甲基蓝。

#### B01-P24

##### 柔性碳纤维/ $\text{C}_3\text{N}_4$ 滤膜状光催化剂的制备及其在降解流动污水中的应用

沈晓凤<sup>1</sup>, 陈志刚<sup>2</sup>, 柳建设<sup>1</sup>, 张丽莎<sup>1,\*</sup>

1. 东华大学环境科学与工程学院 上海 201620

2. 东华大学材料科学与工程学院 上海 201620

随着工农业的发展, 废水排放量越来越多, 严重威胁着人类健康, 因此发展光催化技术来深度净化废水引起了高度重视。传统粉末状纳米光催化剂虽然展现较高的催化活性, 但是难回收利用, 易造成二次污染, 限制了在处理流动污水中的应用。众所周知, 滤膜已经广泛应用净化流动污水, 若滤膜同时具有一定的光催化性能, 无疑能更好的富集和进一步降解污染物。因此, 开发面积大、柔性好、可见光驱动、催化活性高且可循环利用的纳米结构滤膜状光催化剂将成为光催化技术走向应用的关键<sup>[1, 2]</sup>。基于以上问题, 本文以碳纤维(CF)布为基底, 通过浸涂和热聚合两步法实现了  $\text{C}_3\text{N}_4$  纳米片在碳布上的生长<sup>[3]</sup>, 获得了 CF/ $\text{C}_3\text{N}_4$  滤膜状光催化剂。CF/ $\text{C}_3\text{N}_4$  布 (面积:  $4 \times 4 \text{ cm}^2$ ) 由碳纤维束 (直径:  $15 \mu\text{m}$ ) 组成, 每一根碳纤维都被  $\text{C}_3\text{N}_4$  纳米片 (厚度:  $30 \text{ nm}$ ) 覆盖。CF/ $\text{C}_3\text{N}_4$  布展现了优异的柔韧性和强的可见光吸收 ( $\sim 450 \text{ nm}$ )。当 CF/ $\text{C}_3\text{N}_4$  布 (面积:  $4 \times 4 \text{ cm}^2$ ) 漂浮在污水上时, 在可见光的照射下 60 分钟内降解 98% 的罗丹明 B (RhB), 120 分钟降解 99.3% 的无色对氯苯酚 (4-CP)。更有趣的是, 当 CF/ $\text{C}_3\text{N}_4$  布被用作滤膜来构建流动废水 (速率:  $1.5 \text{ L h}^{-1}$ ) 光催化降解装置时, 随着降解级数从 1 增加到 7, RhB 的降解效率从 18% 上升到 92%。自由基捕获实验证实, 在可见光照射下  $\text{O}_2^-$  和  $\text{h}^+$  在光催化反应系统中起主要作用。通过循环重复试验证明 CF/ $\text{C}_3\text{N}_4$  布展现出优异的稳定性。综上所述, CF/ $\text{C}_3\text{N}_4$  布具有很好的潜力用作一种高效、稳定的滤膜状光催化剂来降解流动废水。

参考文献:

[1] Wang, H. L., et al. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5234-5244.

[2] Gu X. D., et al. Growth of  $\text{TiO}_2$  nanorod bundles on carbon fibers as flexible and weaveable photocatalyst/photocathode. *RSC Advance*, 2015, 5: 102868-102876.

[3] Shen, X. F., et al. Growth of  $\text{C}_3\text{N}_4$  nanosheets on carbon-fiber cloth as flexible and macroscale filter-membrane-shaped photocatalyst for degr

#### B01-P25

##### $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光辅助芬顿反应降解染料和苯酚

张园明, 李朝升\*, 邹志刚

南京大学

赤铁矿 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) 在太阳能电池、超级电容器、催化剂、传感器、纳米药物载体和环境净化等方面具有广泛应用。但是目前为止很少有报道研究其他三种晶相 ( $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), 因为在制备过程这三种亚稳相中很容易发生相变, 导致物质中出现  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 这很大程度上会影响纯相物质实验研究的准确性。在该工作中, 改进的熔盐辅助法制备的高纯度和结晶性  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  首次被应用在光辅助芬顿反应。具体而言, 借助了多种技术详细研究了作为反铁磁性半导体材料在加入过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%, 0.04 M, 0.22M, 0.4 M) 后, 实现罗丹明 B (RhB) ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) 的降解, 当增加 0.4 M 过氧化氢时, 在 3 小时内 RhB 降解去除率达到 94.8%, 同时它也能很好地降解甲基橙和茜素红。为了排除材料本身的吸附或者光敏化作用, 扩大该材料的在无色苯酚降解上的应用, 在液相色谱-质谱 (LC-MS) 的帮助下分析了苯酚降解的中间物质。对他们的机理进行简单分析, 大量羟基自由基 ( $\text{OH}\cdot$ ) 是降解机理中重要的活性物种。

仅发表论文

#### B01-PO-01

##### 碳量子点与二氧化钛纳米复合材料原位修饰对二氧化钛纳米管阵列光电性能的影响

李钊, 王春来, 杨焜, 田丰

低成本、高化学稳定性和高光催化活性的二氧化钛是目前最受关注的半导体光催化剂，而通过复合/杂化工艺拓展二氧化钛的光吸收范围、提升光催化效率是目前的研究热点。前期的研究者发现，将二氧化钛与碳量子点（CDs）水溶液混合后即可提升二氧化钛的光吸收范围。然而，从实际应用角度考虑，两者的复合方式和光催化剂的负载方式仍需进一步研究。本文首先通过改进的阳极氧化法制备了二氧化钛纳米管阵列（TiO<sub>2</sub>NTs）。然后分别在无定型（TiO<sub>2</sub>NTs-0）和450℃热处理（TiO<sub>2</sub>NTs-450）的二氧化钛纳米管阵列上，通过一步溶剂热法原位合成了碳量子点与二氧化钛的纳米复合材料。研究发现，通过原位溶剂热法处理，无论是新生成的碳量子点，还是碳量子点与二氧化钛的纳米复合材料（CDs-TiO<sub>2</sub>），都更容易在TiO<sub>2</sub>NTs-0的表面修饰固定。而且，经CDs或CDs-TiO<sub>2</sub>修饰的TiO<sub>2</sub>NTs，都可以在一般可见光的激发下，产生明显的光生电流。虽然单独CDs修饰TiO<sub>2</sub>NTs-0获得的CDs@TiO<sub>2</sub>NTs在相同条件下显示了最高的光电流密度（4.51 μAcm<sup>-2</sup>），但是针对模拟污染物亚甲基蓝和罗丹明B的光降解试验结果显示，无论是在紫外光还是可见光照射下，CDs-TiO<sub>2</sub>修饰后的二氧化钛纳米管阵列（包括CDs-TiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>NTs和CDs-TiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>NTs-450）都具有更优秀的光催化活性。

### B01-PO-02

#### C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>基异质结材料制备及其光催化性能研究

魏建红，肖晓平，马洪宇，张庭，熊锐，潘春旭  
武汉大学物理科学与技术学院

本工作介绍了本课题组近年来所制备获得的C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>基异质结纳米复合材料。如C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Ag-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>，C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiFeO<sub>3</sub>，C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Ti<sub>2</sub>C<sub>3</sub>异质结等。通过SEM、XPS、TEM、XRD、PL和其它电化学技术对他们的形貌、结构及光电性能进行了表征。并且系统的研究了他们的光降解性能，光解水产氢，产氧性能等。探讨了他们的形貌、结构对光电性能及光催化性能的影响规律，及光催化作用机理。研究结果表明，通过适当的异质结构筑及形貌控制，复合材料往往显示出更强的光响应电流强度、更少的光生空穴-电子复合率、从而表现出更强的光催化性能。

### B01-PO-03

#### 有机-无机杂化钙钛矿敏化二氧化钛光解水制氢研究

薛泽旭，薛羽，朱秀凯，陈帅  
江西科技师范大学

氢气是理想的绿色清洁能源。太阳能光催化分解水是理想的氢能制取技术，其研究和实用化的核心在于开发高效的可见光响应半导体光催化剂。二氧化钛（TiO<sub>2</sub>）是最早使用且最重要的商业化半导体光催化剂，但只能响应占太阳光谱不足5%的紫外光。光敏剂敏化是拓展其可见光（占太阳光谱约50%）响应能力，提高材料光催化效果和效率的重要技术手段。以有机金属卤化物CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>等为代表的有机-无机杂化钙钛矿（organic-inorganic halide perovskites）具有制备简单、可见光吸收能力强、载流子迁移率高且寿命长等优势，直接推动了新兴钙钛矿太阳能电池材料的迅猛发展，并成为目前半导体光电转换材料领域的研究热点材料，但是该类材料在高湿度、受光和光照条件下不稳定，严重限制了其在太阳能电池等领域的实用化及在光解水等领域的应用能力。

本研究由甲胺通过两步反应，制备CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>和CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>钙钛矿粉末材料。然后，以钛醇盐为原料，通过溶胶-凝胶法构建二氧化钛包覆的钙钛矿核壳材料，再紫外光还原法沉积助催化剂Pt，构建Pt/二氧化钛/钙钛矿三元复合材料。在可见光（波长≥420 nm）的激发下，以含牺牲试剂（sacrificial reagent）甲醇或三乙胺的水溶液为反应体系，研究了上述复合材料作为光催化剂的可见光激发水分解产氢性能。

研究表明：CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>和CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>作为光敏剂，可以与二氧化钛形成合适的匹配能级，能够拓展复合材料的可见光响应范围，具备优于对比样品（Pt负载商业化德固赛P25纳米粉末）的可见光分解水制氢能力，且二氧化钛包覆有助于抑制钙钛矿材料的湿气接触，维持了复合材料的稳定性。

总之，有机-无机杂化钙钛矿在光催化领域的初步应用主要作为光电极用于光电催化降解有机污染物，其在光解水制氢领域的探索仍很浅薄，这其中钙钛矿材料较低的湿度稳定性是其进一步发展的瓶颈之一，严重影响其未来的实用化进程，是需长期投入和急需解决的科学问题。

## B01-PO-04

### NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CNGA 催化剂的制备及其光催化性能研究

施玲玲, 付永胜

南京理工大学化工学院

石墨相氮化碳 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 因其具有可见光响应、优异的化学稳定性等特点, 成为当今光催化领域研究的热门材料。但一般所制备的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构缺陷较大, 比表面积较小, 导电性能较差, 光生载流子的复合速率较快, 限制了其在可见光下的催化活性。因而如何改善 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 本身的缺陷来提高光催化效率, 对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的研究至关重要。本文采用二次焙烧制备得到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片, 再通过超声和水热法制备得到 CN 与 GO 复合的气凝胶, 再通过与硝酸镍、硝酸铁混合溶液的进一步水热制备得到铁酸镍与氮化碳石墨烯气凝胶的复合物 (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CNGA) 通过可见光降解罗明 B 实验表明, 所制得铁酸镍氮化碳石墨烯三元复合材料光催化降解染料罗明 B 性能显著提高, 其降解速率为同样所制得的块状 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 7 倍。提高的可见光光催化性能主要归因于氮化碳石墨烯气凝胶 (CNGA) 比表面积的增加以及负载的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子有利于 CNGA 的光生载流子有效分离。

## B01-PO-05

### 微波辅助下三维介孔氧化锌光催化剂的宏量制备及机理

夏伫

昆明理工大学

具有三维结构的半导体由于其高比表面积、多孔结构以及优异的强化吸光特性, 因此被广泛应用于高性能光催化剂的制备研究中。其中, 作为 n 型半导体代表, 氧化锌 (ZnO) 由于价格低廉, 对环境友好且具有良好的光学、化学性能, 已经成为除二氧化钛外最受关注的光催化剂, 因此有必要发展三维多孔 ZnO 光催化剂的高效制备方法。针对目前三维多孔 ZnO 光催化剂的制备普遍存在需要模板剂、反应温度高 (150℃ 以上)、反应时间长 (24 小时以上) 等问题, 本研究提出了一种微波辅助下, 以 ε-Zn(OH)<sub>2</sub> 为前驱体, NaOH 为反应媒介, 通过在反应体系中加入氧化锌纳米晶种, 在 100℃ 以下、30 分钟内高效合成三维介孔 ZnO 光催化剂的新方法。所得 ZnO 具有独特的“鸟巢状”介孔结构且在反应溶液只有 40 毫升的条件下, 样品产量就能达到克级 (1.4 克)。通过 SEM 观察可知, 这种鸟巢状结构由平均直径 20nm 左右的超细 ZnO 纳米棒自组装形成。XRD、TEM 及 BET 结果表明, 微波辅助下制备的 ZnO 具有非常高的结晶度、比表面积及孔径分布在 10-40nm 的介孔结构。此外, 利用光致发光光谱分析发现, 与市贩 ZnO 相比, 三维介孔 ZnO 中的电子与空穴复合程度大大降低。由于其高比表面积、多孔性及低电子、空穴复合率, 在可见光下降解罗丹明的实验中, 三维介孔 ZnO 的光催化活性比市贩 ZnO 高出了大约 20 倍。

- [1] L. Q. Jing\*, J. R. Durrant, J. Zhou, et al. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 6552.
- [2] L. Q. Jing, W. Zhou, G. H. Tian, H. G. Fu\*. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 9509.
- [3] M. Z. Xie, L. Q. Jing\*, X. D. Fu, et al. *Adv. Energy Mater.*, 2014, **4**, 201300995.
- [4] L. M. He, L. Q. Jing\*, Y. B. Luan, et al. *ACS Catal.*, 2014, **4**, 990.
- [5] M. Z. Xie, L. Q. Jing\*, J. Bian, et al. *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 2821.
- [6] M. Humayun, A. Zada, L. Q. Jing\*, et al. *Appl. Catal. B* 2016, **180**, 219.
- [7] A. Zada, M. Humayun, L. Q. Jing\*, et al. *Adv. Energy Mater.*, 2016, **7**, 201601190.
- [8] M. Humayun, Y. Qu, L. Q. Jing\*, et al., *Environ. Sci. Tech.*, **2016**, **50**, 13600.
- [9] J. Wu, H. Lu, L. Q. Jing\*, et al. *ChemComm* **2016**, **52**, 5027.
- [10] F. Raziq, Y. Qu, L. Q. Jing\*, et al., *Appl. Catal. B* **2017**, **201**, 486.
- [11] F. Raziq, Y. Qu, L. Q. Jing\*, et al., *Adv. Energy Mater.*, 2018, 1701580.
- [12] J. Bian, Y. Qu\*, L. Q. Jing\*, et al., *J. Mater. Chem. A* 2018, online available.