

## 项目公示信息（自然科学奖）

### 一、项目名称

铋基催化剂的设计构筑及光催化合成氨性能调控

### 二、提名者及提名意见

**提名单位：**陕西省教育厅

**提名意见：**光能驱动的催化反应因其具有绿色、环保等优点而在合成氨领域具有潜在的应用前景。该项目通过铋基光催化剂组成、形貌、结构和能带设计，实现对其性能的精准调，在铋基催化剂的载流子传输和催化性能调控方面，形成了鲜明的研究特色。主要发现点：1）提出了三维多孔铋基催化剂的构建策略，发现了其对“光能吸收-催化剂表面活性位点-反应底物分子”耦合传质和能量传递的强化作用，揭示了表面缺陷态强化氮分子吸附/活化，加快催化反应动力学过程的关键作用；2）发展了铋基异质结的构建新策略，提出了通过界面电场强化提高载流子分离效率的新思路，丰富了还原助剂、氧化助剂调控催化剂载流子传输性能的方法，建立了铋基异质结光催化合成氨活性、选择性与结构之

间的“构效关系”；3）建立了 Bi 基催化剂电子结构调控新策略，明晰了催化剂活性位点微结构调控促进载流子分离的内在关联，揭示了氧化半反应和还原半反应协同促进光催化过程的作用机制。

项目在 Appl. Catal. B: Environ.、Chem. Eng. J.等本领域主流期刊发表 SCI 论文 30 余篇，5 篇代表作 SCI 他引 570 次，单篇最高引用次数达 209 次，4 篇入选 ESI 高被引论文，研究工作在国内外产生了重要的学术影响。培养了教育部“**教育部高层次人才奖励计划**”特聘教授 1 人，陕西省“特支计划”区域创新人才 1 人，陕西省中青年科技创新领军人才 1 人。

该项目符合陕西省科学技术奖提名条件，提名该项目为陕西省自然科学奖二等奖。

### 三、项目简介

氨（ $\text{NH}_3$ ）是一种重要的基础化工原料，又是优良的氢能储运介质，广泛应用于农业、化工、航空航天等国民经济核心领域。目前，基于哈伯-博世法合成氨的全球年产能已超过 2.4 亿吨，我国约占 25%。然而，该工艺需要在高温、高压下进行，每年消耗约全球 2% 的能源， $\text{CO}_2$  排放量约占总碳排放量的 1.6%。当前，我国处于能源结构调整关键时期，国家发改委和能源局密集制定政策积极推动

绿色低碳合成氨技术研究。因此，探索  $\text{N}_2$  活化转化新模式及催化剂设计新理念，发展低能耗、低碳排放的绿色合成氨技术成为双碳背景下的重要需求，对保障国家粮食、能源供给、军事及化工产业链安全具有战略意义。

以氮气 ( $\text{N}_2$ ) 和水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 为反应原料的光催化合成氨技术，因其绿色、环保等优势，而视为潜在合成氨新路径。然而，该技术面临催化剂载流子分离效率低、氮分子难以吸附/活化的关键科学挑战。针对此问题，本项目聚焦于高性能铋基半导体材料的开发，开展了系列创新性研究。科学设计催化剂的组成、形貌、微观结构及能带，并建立了响应载流子动力学调控方法与催化性能优化路径。基于上述研究，成功创制了高性能铋基光催化合成氨催化剂，并深入揭示了催化剂载流子传输行为与光催化合成氨性能之间的内在调控机制。主要发现点如下：

**发现点 1：**提出了三维多孔铋基催化剂的构建策略，发现了其对“光能吸收-催化剂载流子分离-反应底物分子活化”的强化作用，揭示了表面缺陷态增强底物分子吸附/活化、产物脱附，加快催化反应动力学过程的关键作用。

**发现点 2：**发展了铋基异质结的构建新策略，提出了通过界面电场强化提高载流子分离效率的新

思路，丰富了还原助剂、氧化助剂调控催化剂载流子传输性能的方法，建立了铋基异质结的催化活性、选择性与结构之间的“构效关系”。

**发现点 3:** 建立了 Bi 基催化剂电子结构调控新策略，明晰了催化剂活性位点微观结构调控促进载流子分离的内在关联，揭示了氧化半反应和还原半反应协同促进光催化过程的作用机制。

项目研究成果发表在 *Appl. Catal. B: Environ.*、*J. Mater. Chem. A*、*Chem. Eng. J.*、*Chin. J. Catal.*、*Nano-Micro Lett.*等国内外权威期刊上，受到包括中国、美国、欧洲等知名学者的关注和认可，授权发明专利 11 件。5 篇代表性论文被 *Angew. Chem. Int. Ed.*、*Chem. Soc. Rev.*、*Coord. Chem. Rev.*等期刊 SCI 他引 593 次，4 篇论文入选 ESI 高被引论文。在项目完成期间，第一完成人入选陕西省中青年科技创新领军人才和陕西省“特支计划”区域创新人才。培养第二完成人入选教育部“长江学者奖励计划”和陕西省区域创新人才。培养 10 名硕士，6 名硕士生考取东北师范大学、中国矿业大学和北京化工大学等高校博士研究生。

#### 四、客观评价

5 篇代表性论文被 *Chem. Soc. Rev.*, *Coord. Chem. Rev.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Adv. Mater.*, *Adv. Funct. Mater.* 等著名刊物 SCI 他引 593 次，4 篇论文入选 ESI 高被引论文，1 篇入选 ESI 热点论文。三个创新点被国内外学者进行广泛引用和高度评价，产生了积极的学术影响。

代表性的国内外知名学者对本项目的第三方评价摘录入下：

#### 针对发现点一的评价：

1. 中国科学院谢毅院士在研究论文 (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, *63*, e202316097) 对本发现点进行了高度评价，认为我们提出的“氧空位点可通过非辐射转移诱导 N<sub>2</sub> 的  $\pi$  反键轨道产生亚稳态电子，从而增强对 N<sub>2</sub> 的吸收/活化”的学术观点 (“Wang et al. reported that the oxygen-vacancy sites can induce the  $\pi$ -antibonding orbital of N<sub>2</sub> to generate metastable electrons in via non-radiative transfer, resulting in enhanced absorption/activation of N<sub>2</sub>.”)，可拓展至高性能的电催化剂的设计。据此，作者推测富含氧空位的钙钛矿氧化物能够增强对氮气的吸收/活化作用，并能够作为高性能的氮氧化物还原 (NOR) 电催化剂 (“.....Thus, we posit that oxygen-vacancy-enriched perovskite oxides would enhance the absorption/activation of N<sub>2</sub> and function as high-performance NOR electrocatalysts.”)；并构筑了一种

氧空位含量丰富的钙钛矿氧化物 ( $\text{Sr}_{0.9}\text{RuO}_3$ ) 电催化剂, 实现  $\text{NO}_3^-$  的高效电催化还原 (“In this work, an oxygen-vacancy-enriched perovskite oxide with nonstoichiometric ratio of strontium and ruthenium (denoted as  $\text{Sr}_{0.9}\text{RuO}_3$ ) was synthesized and explored as NOR electrocatalyst, which can exhibit a high Faradaic efficiency (38.6%) with a high  $\text{NO}_3^-$  yield rate ( $17.9 \mu\text{mol mg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ).”)。(代表性引文 1)

2. 天津大学姜忠义教授 (国家杰青、万人计划领军人才、国家重点研发项目首席科学家、科技部创新团队负责人) 评价本发现点提出的 OV<sub>s</sub>-BWO 固氮工作 (*Chem. Soc. Rev.*, 2023, 52, 6938-6956.), 认为氧缺陷诱发的亚带对促进光吸收、强化  $\text{N}_2$  分子活化具有重要作用 (Wang *et al.* Synthesized  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  hollow microspheres with a high specific surface area and rich OV<sub>s</sub> via a solvothermal template-free method. OV<sub>s</sub>-BWO exhibited the multilevel structure formed by the self-assembly of nanosheets 10-20 nm. Ethylene glycol was added as a reducing agent to remove terminal oxygen atoms and then introduce OV<sub>s</sub>. The sub-band induced by OV<sub>s</sub> could extend the light absorption range to 700 nm; On the other hand, the sub-band electrons could easily transfer to  $\pi^*$  orbitals of  $\text{N}_2$  to activate it.) (代表性引文 2)

3. 中国地质大学黄洪伟教授 (国家级四青人才) 对本发现点提出的 OV<sub>s</sub>-BWO 固氮工作进行了

图文介绍 (*eScience*, 2024, 4, 100228.)，认为本发现点提出的 OV<sub>s</sub>-BWO 亚带电子易于转移至 N<sub>2</sub> 的  $\pi^*$  轨道使 N $\equiv$ N 键活化，有利于 N<sub>2</sub> 分子氢化合成 NH<sub>3</sub> (Wang et al. found that Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> with OV<sub>s</sub> effectively weakened the N $\equiv$ N bond and that the sub-band electrons of OV<sub>s</sub>-BWO could easily be transferred to the  $\pi^*$  orbitals of the N<sub>2</sub> in a non-radiative way, thus activating N<sub>2</sub> into chemically active N<sub>2</sub> and preparing the foundation for further hydrogenation processes.) (代表性引文 3)

针对发现点二的评价：

1、澳大利亚墨尔本大学 Rachel A. Caruso 教授等对本发现点所构建的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 团簇修饰富有氧缺陷 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 进行了图文介绍和正面评价 (*Chem. Soc. Rev.*, 2021, 50, 13692.)，认为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 助剂修饰有利于电子从氧缺陷向 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 团簇的转移，提高了电荷分离和光催化活性 (Fu et al. deposited Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> clusters on the Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> with rich oxygen vacancies and unveiled a new path of electron transfer from oxygen vacancies to Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> clusters, by which charge separation and the photocatalytic activity were increased.) (代表性引文 4)

2、中国工程院郭烈锦院士对本发现点提出的“采用原位离子交换法构筑的铋基同源异质结

( $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SOV-Bi}_2\text{MoO}_6$ ) 提升载流子动力学的策略”给予了正面评价。他指出， $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  具有更正的价带 (VB) 位置，这有利于增强析氧反应 (OER) 并缓解催化剂的光腐蚀，从而提高其稳定性。他具体阐述道：“For the half-reaction of OER in Z-scheme heterojunction, semiconductor with a more positive VB position could output a stronger oxidation capacity for OER. .... $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  could be good candidates to support OER, which can alleviate the photocorrosion problem and improve the stability of Z-scheme heterojunction.” (代表性引文 5)

3、中国科学院吴骊珠院士在其综述论文 (*Nano Res.*, 2024, 17, 10250.) 中对本发现点提出的采用原位离子交换法构筑的铋基同源异质结 ( $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SOV-Bi}_2\text{MoO}_6$ ) 给予高度评价。她认为，该工作提出的量子点 (QDs) 原位沉积构筑 S-型异质结策略可显著提高 QDs 的光催化性能“Compared to QDs, the QD-S-scheme shows significant improvement in redox capacity.” (代表性引文 6)

针对发现点三的评价：

1. 杨贵东教授（教育部青年长江学者、国家重点研发计划项目首席科学家、陕西省化工资源低碳转化与高效利用“一带一路”联合实验室主任）在其研究论文 (*Appl. Catal. B: Environ.*, 2024, 343,



123474.) 中, 对该研究提出“通过元素掺杂调控 **Bi** 基催化剂 **d**-带中心以增强  $\text{N}_2$  吸附/活化、进而提升光催化合成氨性能”的研究策略给予全面评价。他指出, 调控 **d**-带中心有利于降低  $\text{N}\equiv\text{N}$  断裂的能垒, 促进  $\text{N}_2$  分子活化, 从而提高合成氨 (**NRR**) 性能 (This means that the electrons are easier to escape from the surface of the catalysts to fill the antibonding orbitals of nitrogen to activate nitrogen. Therefore, the d-band center modulation of metal-based catalysts is beneficial to reduce the energy barrier of  $\text{N}\equiv\text{N}$  triple bond cleavage, facilitate the activation of molecular nitrogen and thus enhance the NRR performance.) (代表性引文 7)

2. 西班牙 IMDEA 能源研究所 Victor A. de la Pena O'Shea 在其综述 (*Chem. Soc. Rev.*, 2024, 53, 11334.) 中, 对本发现点提出的“构筑双活性位点以增强  $\text{N}_2$  吸附/活化、进而提高合成氨性能”的策略给予高度评价。他指出,  $\text{Co}^{3+}$  掺杂调控了  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的电子结构, 形成了  $\text{Bi}^{3+}$ - $\text{Co}^{3+}$  双活性位点, 从而显著提高其合成氨性能 (Yang *et al.* demonstrated the regulation of the electronic structure of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  by Co doping, which led to the creation of dual active sites (*i.e.* Bi and Co sites) that achieved 7.2 higher  $\text{NH}_3$  production ( $95.5 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ ) than bare  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ .) (代表性引文 8)

## 五、代表性论文专著目录（不超过8条，其中代表性论文不超过5篇，代表性专著不超过3部）

序号	论文专著名称	刊名	作者	年卷页码(XX年 XX 卷 XX 页)	发表时间(年月 日)	通讯作者(含共同)	第一作者(含共同)	国内作者	他引总次数	知识产权是否归国内所有
1	Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> hollow microspheres with high specific surface area and oxygen vacancies for efficient photocatalysis N <sub>2</sub> fixation	Chemical Engineering Journal (化学工程杂志)	Tianyu Wang, Caiting Feng, Jiquan Liu, Danjun Wang, Huaiming Hu, Jun Hu, Zhong Chen, Ganglin Xue	2021, 44, 128827	2021年6月15日	Danjin Wang, Jun Hu, Ganglin Xue	Tianyu Wang	Tianyu Wang, Caiting Feng, Jiquan Liu, Danjun Wang, Huaiming Hu, Jun Hu, Zhong Chen, Ganglin Xue	142 (ESI高被引论文)	是
2	Synergistic effect of surface oxygen vacancies and interfacial charge transfer of Fe(III)/Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> for efficient photocatalysis	Applied Catalysis B: Environmental (应用催化B:环境)	Feng Fu, Huidong Shen, Xiang Sun, Wenwen Xue, Ayoola Shoneye, Jiani Ma, Lei Luo, Danjun Wang, Jianguo Wang, Junwang Tang.	2019, 247, 150-162.	2019年1月31日	Feng Fu, Danjin Wang, Jianguo Wang, Junwang Tang.	Feng Fu	Feng Fu, Huidong Shen, Xiang Sun, Wenwen Xue, Jiani Ma, Lei Luo, Danjun Wang, Jianguo Wang, Junwang Tang.	209 (ESI高被引论文, ESI热点论文)	是



## 六、主要完成人情况

第一完成人：王丹军，延安大学化学与化工学院教授，陕西省中青年科技创新领军人才，陕西省“特支计划”区域科技人才，全面负责本项目的设计、执行和论文的修改等工作。

第二完成人：郭 莉，延安大学化学与化工学院教授，在本项目中主要承担催化剂的表征分析和论文修改等工作。

第三完成人：徐 斌，北京化工大学材料科学与工程学院教授，在本项目中主要负责铋基半导体储能性质研究和相关论文的修改工作。

第四完成人：杨春明，延安大学化学与化工学院副教授，在本项目中主要承担理论计算、机理分析及论文修改等工作。

第五完成人：王天宇，西北大学化学与材料科学学院，在本项目中承担催化剂的性能评价等工作。

第六完成人：申会东，延安大学化学与化工学院副教授，在本项目中承担催化剂性能评价等工作。

## 七、主要完成单位情况

本成果由延安大学，北京化工大学和西北大学三家单位合作完成。延安大学为成果主要完成单位，

主要负责项目申报、论文和专利撰写等工作，北京化工大学和西北大学作为项目合作单位主要提供分析测试技术支撑。

## 八、完成人合作关系说明

延安大学与西北大学和北京化工大学合作，进行铋基半导体的催化和储能性能研究，合作发表研究论文 20 余篇)。作为延安大学“煤基能源与环境催化科研创新团队”的核心成员，王丹军，郭莉，申会东等，从 2010 年开始，合作完成多个科研项目，发表论文 30 余篇，授权发明专利 11 件。2017 年西北大学和延安大学的合作论文获陕西省人民政府自然科学优秀学术论文三等奖；2020 年，延安大学（郭莉，王丹军等）与西北大学合作成果获陕西省高等学校科学技术二等奖；2021 年延安大学（王丹军，郭莉），北京化工大学（徐斌）和西北大学（王天宇）三家单位合作成果获陕西省高等学校科学技术一等奖。