

项目公示信息（自然科学奖）

一、项目名称：纳米复合光催化剂高效净化环境氮氧化物机制

二、提名者及提名意见

提名者：陕西省科学院

提名意见：氮氧化物是二次有机气溶胶（SOA，我国典型城市重霾污染期间 PM_{2.5} 质量浓度升高的重要贡献源）形成的重要前体物之一，开发高效的环境大气 NO_x 控制技术是对源排放控制技术的有效补充，对我国大气污染防治具有重要意义。本项目着眼利用光催化技术，通过纳米微结构调控、表面基团修饰、多相异质结结构构筑等手段，开发系列纳米复合光催化剂，在常温常压下实现了低浓度 NO_x 在材料表面的高效吸附-富集并对目标污染物的锚定降解、解决了光催化反应过程中光生载流子的产生及快速定向分离、抑制副产物的生成等技术难点，建立了光催化剂纳米微结构与催化剂活性的“构-效”关系，揭示了 NO_x 在催化剂表/界面上的迁移转化机制，相关成果对抑制灰霾形成具有重要的科学意义。该项目选题准确，研究起点高，对学科建设和经济社会发展有重要的指导作用。相关成果在国内外产生重要学术影响，被国内外著名研究机构的学者大量引用和高度评价，5 篇代表作论文先后入选 ESI 高被引论文，1 篇入选 ESI 热点论文，被 SCI 总引 553 次，单篇 SCI 引用超过 100 次的文章 2 篇。

依据陕西省科学技术奖授奖条件，本项目在科学上取得突破性进展，相关研究成果为国内外学术界广泛引用，推动了低浓度 NO_x 的深度净化科学的长足发展。推荐材料齐全、规范，经完成单位公示，无知识产权纠纷，人员排序无争议，符合陕西省科学技术奖推荐条件。特提名该项目为“陕西省自然科学奖二等奖”。

三、项目简介

工业生产、燃煤及机动车排放到大气中的氮氧化物（NO_x=NO+NO₂）是二次有机气溶胶和臭氧形成的重要前体物。传统的 NO_x 控制技术仅侧重高浓度（体积浓度量级在几百 ppm）的源头控制。然而，释放到环境中的 NO_x（体积浓度量级在几百 ppb），仍对区域雾霾的形成具有重要贡献。因此，净化环境中低浓度的 NO_x 对抑制灰霾形成和臭氧污染具有重要的科学意义。该项目从 2015 年起，着眼利用光催化氧化技术，通过光催化剂纳米微结构调控、表面基团修饰、多相异质结结构构筑等手段，开发系列纳米复合光催化剂，在常温常压下实现了低浓度 NO_x 在材料表面的高效吸附-富集并对目标污染物的锚定降解、解决了光催化反应过程中光生载流子的产生及快速定向分离、抑制副产物的生成等技术难点，

同时进一步改善材料的生物相容性。通过现代表征技术分析，建立了光催化剂纳米微结构与催化剂活性的“构-效”关系，揭示了 NO_x 在催化剂表/界面上的迁移转化机制。主要科学发现点包括：

(1) 铁酸盐基光催化剂中的活性铁位的调控暴露可对低浓度的 NO_x 实现高效吸附-富集，从而解决了 ppb 量级的气体分子与催化剂表面碰撞频率低的问题；利用碳量子点进一步修饰铁酸盐光催化剂后可同时提高光生电子在铁酸盐体相的分离传输效率和催化剂的生物相容性。

(2) 通过理论计算等手段设计优势晶面进行匹配而构筑的纳米异质结构可通过结界面的电势差形成内建电场，促进了光生载流子在界面处的定向迁移，在有效提高载流子分离和传输效率的同时强化了活性自由基的形成能力，进而有效提高了 NO_x 光催化净化的效率。

(3) 揭示了纳米复合型光催化剂结构特征与 NO_x 光催化净化效率提高之间的内在关联和作用机制，针对 NO 光催化氧化过程中形成的高活性有毒中间产物 NO₂ 的难题，利用氧空位或 C 基修饰，能有效抑制毒副产物 NO₂ 的生成，并阐明了 NO_x 在不同纳米复合光催化剂表/界面上的迁移转化机制及影响催化剂选择性的关键因素。

该项目的科学发现推进了大气环境 NO_x 控制技术的发展和理论体系的建立，在国内外产生了重要学术影响。成果已被清华大学、苏州大学、法国里尔大学等国内外著名研究机构的学者大量引用并获得高度评价，如国家杰青张礼枝团队、国家杰青建美团队、Thevenet 教授团队等分别在《Environmental Science & Technology》、《Angewandte Chemie-International Edition》、《Applied Catalysis B: Environmental》、《Chemical Engineering Journal》等国际著名期刊引用该项目主要代表性论文。

项目 5 篇 SCI 论文，发表在包括《Environmental Science & Technology》(IF=7.864)，《Chemical Engineering Journal》(IF= 10.652)，《Applied Catalysis B: Environmental》(IF= 16.683) 等国际著名期刊上。5 篇论文先后入选 ESI 高被引论文，其中 1 篇入选 ESI 热点论文，被 SCI 总引 553 次，单篇 SCI 引用超过 100 次的文章 2 篇，最高单篇被 SCI 引用 146 次。

第一完成人黄宇先后入选中国科学院“百人计划”(A 类)和第四批“国家万人计划”青年拔尖人才，获得中国颗粒学会“自然科学奖二等奖、中国颗粒学会青年颗粒学奖、中国气溶胶青年科学家等奖项；已发表本相关所涉及领域 SCI 论文 100 余篇，SCI 他引 4300 余次。主持国家重点研发计划“纳米科技”重点专项课题、陕西省重点研发专项(产业链项目)等 20 余项，研究成果服务于国家大气污染综合治理攻坚行动的重点区域，获生态环境部书面表扬。

四、客观评价

1. 代表性论文重要评价：

主要论文 1: 国家杰青张礼知教授团队在环境类国际 TOP 期刊 *Environmental Science & Technology* (IF=7.149) 撰文 (Shang, Zhang, et al. 2019), 引用论文的研究成果指出: “Photocatalysis technology using solar energy has exhibited great potential for efficient removal of dilute NO in an economically attractive and environmentally friendly manner. (利用太阳光在常温常压下进行催化氧化反应, 在实现了低浓度 NO_x 的深度净化具有一定的经济和环保意义)”。华北电力大学赵毅团队在环境类国际 TOP 期刊 *Journal of Hazardous Materials* (IF=9.038) 上发表综述文章 (Yuan, Zhao, et al. 2020) 多次引用主要论文 1 的研究成果, 指出:

“While the other part with a longer lifetime and higher mobility will migrate to surface and activate the adsorbed H₂O/O₂ to produce the reactive oxygen species (ROS) such as ·OH and O₂⁻, thereby achieving the photocatalytic oxidative of NO to produce the intermediates including N₂O, NO₂, N₂O₃ and NO₂⁻ and final product NO₃⁻ (在光催化反应过程中, 铁系材料可以吸收光能, 激发氧气和水产生 O₂⁻和·OH 应用于 NO_x 去除, 是一种绿色低能耗的高级氧化技术。)”

主要论文 2: 韩国仁河大学化学化工学院 Wan In Lee 团队在化学类国际著名期刊 *Applied Catalysis B: Environmental* (IF=16.683) 发表文章 (Rawal, Wan, et al. 2019), 引用论文的研究成果指出: “Bare ZFO(ZnFe₂O₄) shows a poor photocatalytic activity due to the rapid charge recombination, but it is expected to be a promising sensitizer for formation of heterojunction-based photocatalysts although only a few systems have been reported to date (ZnFe₂O₄ 光催化效果差, 但是和 Bi₂O₂CO₃ 形成的异质结构的光催化剂表现出优异的光催化活性)”。

主要论文 3: 法国里尔大学 Thevenet 团队在化学工程国际著名期刊 *Chemical Engineering Journal* (IF=10.652) 撰文 (Debono, Thevenet, et al. 2018), 引用了论文 3 的研究成果, 指出: “In order to enhance PCO efficiency or to activate photocatalysts with visible-light, novel catalytic materials are regularly developed, such as heterojunction catalysts (光催化氧化技术已被应用到水中抗生素消除、烟气燃烧或环境空气或室内环境产生 NO 的去除等。为了提高可见光光催化氧化效率或促进光催化剂的活化, 开发了新型纳米光催化材料, 例如异质结催化、碳纳米复合材料)”。伊朗马什哈德医科大学 Seyed Mohsen Mohseni 团队在环

境类国际 TOP 期刊 Journal of Hazardous Materials (IF=9.038) 发表文章 (Maryam,Mohsen,et al. 2019), 引用论文的研究成果指出: “The main reason for noticeable prescription of CIP is that it can treat bone and joint infections, certain types of infectious diarrhea, intrabdominal infections, skin infections, typhoid fever, and respiratory infections (铋系异质结材料通过在界面形成内建电场, 可以有效地分离光生空穴与电子, 提高光生载流子的量子产率, 进而增强光催化降解NO性能) ”。

主要论文 4: 国家杰青路建美团队在国际化学著名期刊 Angewandte Chemie-International Edition (IF=14.612) 撰文 (Hu,Lu,et al. 2019), 引用论文 4 的研究成果指出: “Unlike traditionally mechanism, e^- in the CB of MBWO are not strong enough to generate $\cdot O_2^-(O_2/\cdot O_2^-=-0.33V)$ and h^+ in the VB of BP cannot oxidize NO ($HNO_3/NO=0.94V$) (与传统光催化机制不同, MBWO 材料导带上的电子并不足以产生超氧自由基 ($O_2/\cdot O_2^-=-0.33V$), BP 材料价带的空穴也不能氧化 NO ($HNO_3/NO=0.94 V$))。此外, 该团队还在工程技术类国际顶级期刊 Advanced Materials (IF=27.39) 撰文 (Cai,Lu,et al. 2018), 引用论文 4 的研究成果指出: “Bismuth carbonate has a wide range of applications in the field of photocatalysis; however, its light absorption is in the ultraviolet region, which greatly limits its application potential (采用 $Bi_2O_2CO_3/g-C_3N_4$ 异质结结构的光催化剂, 改善光吸收范围, 大大地提高了 $Bi_2O_2CO_3$ 的光催化效率) ”。

主要论文 5: 印度国立工学院化学系 Mishra 团队在化学类国际著名期刊 Applied Catalysis B: Environmental (IF=16.683) 发表文章 (Majhi,Mishra,et al. 2019), 引用论文的研究成果指出: “All the Raman bands of BSC, BOB and CdS samples are in accordance with the previous reports (氧缺陷在光生载流子分离过程中的关键作用已通过理论计算和实验观测手段进行了验证, 实验数据与其一致) ”。

2. 国内外重要科技奖励

该项目团队带头人为黄宇。黄宇在光催化机理与材料研发领域具有丰富的研究经历, 获“中国颗粒学会自然科学奖(团队奖)二等奖”、“中国气溶胶青年科学家奖”、“中国气溶胶技术创新奖”、“中国颗粒学会青年颗粒学奖”等, 以及王震宇博士在第九届全国大气细及超细粒子技术研讨会暨第十四届海峡两岸气溶胶技术研讨会中口头报告获得“优秀报告”奖等。

五、代表性论文专著目录

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	检索数据库	知识产权是否归国内所有
1	Environment –Friendly Carbon Quantum Dots/ZnFe ₂ O ₄ Photocatalysts: Characterization, Biocompatibility, and Mechanisms for NO Removal	Environmental Science & Technology	Huang, Y., Liang, Y., Rao, Y., Zhu, D., Cao, J., Shen, Z., Ho, W. & Lee, S	2017年51(5)卷2924-2933页	2017年2月1日	黄宇	黄宇	黄宇、梁艳玲、饶永芳、朱丹丹、曹军骥、沈振兴、何咏基、李顺诚	144	Web of science	是
2	Synthesis of a Bi ₂ O ₂ CO ₃ /ZnFe ₂ O ₄ heterojunction with enhanced photocatalytic activity for visible light irradiation –induced NO removal	Applied Catalysis B: Environmental	Huang, Y., Zhu, D., Zhang, Q., Zhang, Y., Cao, J.-j., Shen, Z., Ho, W. & Lee, S	2018年234卷70-78页	2018年4月17日	黄宇	黄宇	黄宇、朱丹丹、张倩、曹军骥、何咏基、李顺诚	87	Web of science	是

3	Enhanced photocatalytic degradation of ciprofloxacin over Bi ₂ O ₃ /(BiO) ₂ CO ₃ heterojunctions: Efficiency, kinetics, pathways, mechanisms and toxicity evaluation	Chemical Engineering Journal	Chen, M., Yao, J., Huang, Y., Gong, H. & Chu, W.	2018年334卷453-461页	2017年10月13日	陈美娟	陈美娟	陈美娟、姚婕、黄宇、宫涵、朱威	85	Web of science	是
4	Fabrication of Bi ₂ O ₂ CO ₃ /g-C ₃ N ₄ heterojunctions for efficiently photocatalytic NO in air removal: In-situ self-sacrificial synthesis, characterizations and mechanistic study	Applied Catalysis B: Environmental	Wang, Z., Huang, Y., Ho, W., Cao, J., Shen, Z. & Lee, S	2016年199卷123-133页	2016年6月9日	黄宇	王震宇	王震宇、黄宇、何咏基、曹军骥、沈振兴、李顺诚	146	Web of science	是
5	Oxygen vacancy engineering of Bi ₂ O ₃ /Bi ₂ O ₂ CO ₃ heterojunctions: Implications of the interfacial charge transfer, NO adsorption and removal	Applied Catalysis B: Environmental	Lu, Y., Huang, Y., Zhang, Y., Cao, J.-j., Li, H., Bian, C. & Lee, S	2018年231卷357-367页	2016年1月5日	黄宇	路艳峰	路艳峰、黄宇、张宇飞、曹军骥、李海玮、边城、李顺诚	91	Web of science	是
合 计									553	/	/

六、主要完成人情况

姓名	黄宇	性别	男	排名	1	国籍	中国
工作单位	中国科学院地球环境研究所						
完成单位	中国科学院地球环境研究所						
<p>对本项目主要学术贡献：（不超过 300 字）</p> <p>全面领导和实施了该项研究，结合高效纳米催化材料基础研发成果，建立以实用性环境控制为导向的大气复合污染控制理论及技术体系，提升光催化材料对污染物的吸附与降解效率，探索纳米光催化技术与环境大气污染治理融合发展的新途径，开展纳米光催化环境大气污染控制技术的应用示范研究。是代表论文[1]、[2]的第一作者及通讯作者，是[3]、[4]、[5]篇论文的通讯作者。</p>							
姓名	曹军骥	性别	男	排名	2	国籍	中国
工作单位	中国科学院大气物理研究所						
完成单位	中国科学院地球环境研究所						
<p>对本项目主要学术贡献：（不超过 300 字）</p> <p>组建包含环境、化学、材料、物理等科学技术领域的实验团队和实验平台，对该项目进行了科学技术指导，通过大气污染的成因、反应机制筛选出气溶胶关键的主要目标污染物，提出开发以光催化技术为代表的常温低浓度 NO_x 消除的环境控制技术。为光催化技术的应用提出方向性的指导。</p>							
姓名	陈美娟	性别	女	排名	3	国籍	中国
工作单位	西安交通大学						
完成单位	西安交通大学						
<p>对本项目主要学术贡献：（不超过 300 字）</p> <p>针对环境纳米光催化材料可见光吸收能力弱、光生载流子复合率高问题，利用溶剂热反应的方法合成了 Bi₂O₃-(BiO)₂CO₃ 异质结材料，实现有效的光电分离，高效去除 NO。采用 DFT 理论计算和原位红外分析表明 NO 在更易被活化，在活性自由基作用下逐步被氧化成最终产物硝酸盐。是主要论文[3]的第一作者。</p>							
姓名	王震宇	性别	男	排名	4	国籍	中国
工作单位	中国科学院地球环境研究所						
完成单位	中国科学院地球环境研究所						
<p>对本项目主要学术贡献：（不超过 300 字）</p> <p>利用 g-C₃N₄ 在水热条件下会自分解产生 CO₃²⁻的特性，采用原位自牺牲方法合成了 g-C₃N₄/Bi₂O₂CO₃ 和 g-C₃N₄/LaCO₃OH 异质结材料。通过构建异质结界面促进光生载流子定向迁移，从而实现有效的光电分离，高效去除 NO，表明了原位界面接触和电荷的定向迁移是性能提升的主要原因。是主要论文[4]的第一作者。</p>							

姓名	路艳峰	性别	女	排名	5	国籍	中国
工作单位	中国科学院地球环境研究所						
完成单位	中国科学院地球环境研究所						
<p>对本项目主要学术贡献：（不超过 300 字）</p> <p>针对低浓度 NO 光催化降解过程中选择性问题，利用水热-原位热分解法制备了具有可见光活性的异质结 Bi₂O₃/(BiO)₂CO₃，通过实验和 DFT 计算方法发现了异质结界面形成的氧缺陷可调控电子态密度从而形成局域内建电场，可有效地促进光生电子在表/界面定向传递，有利于产生 •OH, •O₂⁻, H₂O₂ 等活性氧物种，有效抑制了副产物 NO₂ 的生成。是主要论文[5]的第一作者。</p>							

七、主要完成单位情况

单位名称	中国科学院地球环境研究所						
排名	1						
<p>对本项目主要学术贡献：（不超过 600 字）</p> <p>中国科学院地球环境研究所（简称地环所）是该项目的第一完成单位，拥有黄土与第四季国家重点实验室、中国科学院第四纪科学与全球变化卓越创新中心、中国科学院气溶胶化学与物理重点实验室等良好的科研平台，能为该项目提供所需的计算服务站、完备的纳米材料合成及表征标准及设备、气体污染物分析平台等硬件等方面的支持和保障。此外，地环所还是西安交通大学研究生联合培养基地，为该项目提供研究生科研业务水平的培养提供教学及实验平台保障。</p>							
单位名称	西安交通大学						
排名	2						
<p>对本项目主要学术贡献：（不超过 600 字）</p> <p>西安交通大学（简称西交大）是项目的第二完成单位，能为项目提供具有环境科学、环境化学、物理化学、材料科学、理论计算等专业背景的研究生资源，从人员数量和专业素质方面为项目提供坚实的保障。此外，西交大拥有透射电子显微镜、环境扫描电镜、X 射线光电子能谱等高分辨纳米材料表征分析测试平台，能与地环所形成资源互补，共同保障该项目的顺利实施。</p>							

八、完成人合作关系说明

该项目有 5 名完成人：黄宇、曹军骥、陈美娟、王震宇和路艳峰，1、2 和 5 属中国科学院地球环境研究所气溶胶化学与物理重点实验室同一课题组，3 为西安交通大学人居环境与建筑工程学院副教授，与该实验室有长期的合作关系，4 为中国科学院地球环境研究所与西安交通大学联合培养博士。

第一完成人黄宇老师是该项目课题负责人，负责整个项目的协调实施。是主要论文[1]、[2]的第一作者及通讯作者，是[3]、[4]、[5]篇论文的通讯作者，在本成果中的投入时间占总工作时间的 90%。

第二完成人曹军骥组建包含环境、化学、材料、物理等科学技术领域的实验团队和实验平台，对该项目进行了科学技术指导，为光催化技术的应用提出方向性的指导。是主要论文[1]、[2]、[4]、[5]合作者。在本成果中的投入时间占总工作时间的 40%。

第三完成人陈美娟副教授与地环所气溶胶实验室有长期合作关系，主攻铋系异质结材料及 NO_x 转化机制研究，为该项目提供数据支撑。是主要论文[3]的第一作者，在本成果中的投入时间占总工作时间的 70%。

第四完成人王震宇为中国科学院地球环境研究所气溶胶化学与物理重点实验室与西安交通大学联合培养博士，博士在读期间就与黄宇老师有合作关系，主攻氮化碳微观结构调控及薄膜技术开发。是主要论文[4]的第一作者，在本成果中的投入时间占总工作时间的 80%。

第五完成人路艳峰毕业于中国科学院大学，在该课题组完成博士学业，对该项目的贡献主要是材料表面缺陷设计提升光催化 NO_x 活性。是主要论文[5]的第一作者，在本成果中的投入时间占总工作时间的 70%。

项目组成员的合作方式为合作发表多篇学术论文。