

中国科学技术大学优秀博士学位论文推荐表

作者姓名	杨勇强	学号	BA13014001	出生年月	1989.12	民族	汉
院系名称	材料科学与工程学院	联系电话	024-83970722	毕业去向	中国科学院金属研究所		
指导教师	成会明、刘岗		获博士学位日期		2016.11.28		
一级学科名称	材料科学与工程		二级学科名称		材料学		
本科毕业院校	中国科学技术大学		硕士毕业院校		硕博连读		
承担主要社会工作	无						
获奖情况	中国科学院金属研究所 2017 年度师昌绪奖学金二等奖						
学位论文题目	《具有高光生电荷分离能力的氧化物基光催化材料的构建》						
学位论文研究方向	太阳能转化光催化材料						
学位论文评阅专家	井立强	孙旭东	谢腾峰	李峰	孙超		
学位论文答辩专家	井立强	崔伟斌	白朔	任文才	孙东明		
论文答辩日期	2016.11.1		论文答辩结果 (通过票数/不通过票数)			5/0	
学位论文中文摘要							
<p>加大对太阳能的开发和利用对实现包括二氧化碳在内的温室气体的有效减排而言意义重大。在已知的太阳能利用形式中，光催化可直接将太阳能转化为化学能进而实现有效储存（例如光催化分解水制氢），被认为是极具潜力的太阳能利用方式，其走向应用的关键是发展具有高能量转化效率的光催化材料。然而，当前面向能源用光催化材料普遍面临反应速率低的瓶颈，亟需突破。太阳光的吸收、光生电荷的分离以及光生电荷的表面转移是控制光催化效率的三个关键过程，其中光生载流子的分离在光催化反应步骤中起到承上启下的作用，是控制光催化活性的中心环节。通过控制光催化材料中不同单体间的界面特性或单体中不同微区的特性，可促进光生电子、空穴对在不同单体间或单体的不同微区间分离，是提高光生载流子分离能力的重要努力方向。本论文构建了具有强界面接触的硼化钽/氧化钽核壳异质结构、Ti³⁺/Ti⁴⁺晶态/非晶态氧化钛核壳结构以及氟离子调控的高表面能晶面与低表面能晶面共存的氧化钛等三类光催化材料，有效提升了光生电荷的分离，提高了光催化活性，为基于调控光生电荷分离设计高性能光催化材料提供了依据。</p> <p>具有强界面接触的硼化钽/氧化钽核壳异质结构的构建。为了增强助催化剂与光催化剂之间的界面接触，本文提出了以用作助催化剂的金属硼化物作为前驱体在其表面原位生长相应金属氧化物光催化剂的制备新策略，从而获得具有强界面接触的金属硼化物/金属氧化物异质结构光催化材料。具体为，以</p>							

TaB₂为模型研究体系，利用气相水热过程，在 TaB₂ 微米颗粒表面原位生长出的放射状排列的 Ta₂O₅ 纳米棒，即制备出 TaB₂/Ta₂O₅ 金属性/半导体性核壳异质结构。在该结构中，作为核的 TaB₂ 和作为壳的 Ta₂O₅ 之间具有强的界面结合，由此带来两方面的变化：1) 界面处的晶格畸变可引起 Ta₂O₅ 光吸收边发生红移；2) 界面处 TaB₂ 中的 B 原子对 Ta₂O₅ 的掺杂带来了新的可见光吸收峰。由于 TaB₂ 具有用作助催化剂的特性，且与 Ta₂O₅ 形成了强界面接触，使得在无需贵金属助催化剂的情况下，TaB₂/Ta₂O₅ 核壳结构表现出比 Pt/Ta₂O₅ 更优异的光催化产氢性能，且展现出了后者不具备的可见光活性。

Ti³⁺/Ti⁴⁺晶态/非晶态氧化钛核壳结构的构建。由于金属氧化物半导体中光生电子的有效质量显著小于光生空穴，使得到达光催化材料表面的光生电子的数目要远多于空穴数目，而光催化反应的速控步骤往往是空穴诱导的氧化半反应。针对这一倒置关系，本文提出了通过调控单体金属氧化物光催化材料颗粒内部和表层之间的能级匹配关系，来逆转到达材料表面的光生电子、空穴数目的新思路。以颗粒尺寸为亚微米的金红石 TiO₂ 为模型研究体系，通过在氢气气氛下热处理在整个颗粒中引入大量的 Ti³⁺ 缺陷，后续在氢氟酸溶液中进一步水热处理，在表层形成厚约 3 纳米的不含 Ti³⁺ 的非晶层，从而构建出 Ti³⁺/Ti⁴⁺ 晶态/非晶态的 TiO₂ 核壳结构。该核壳结构具有独特的能级匹配关系，富含 Ti³⁺ 的晶态核的导带与价带位置均低于不含 Ti³⁺ 的非晶态壳的导带与价带位置，使得核内光生电子经壳层迁移至表面过程中要克服一定的能垒，从而降低光生电子到达表面的几率，实现了到达材料表面光生电子、空穴的数目的逆转。光催化产氢活性研究表明，该核壳结构将金红石 TiO₂ 的光催化产氢活性提高了两个数量级。

氟修饰诱导的金红石 TiO₂{110}与{111}晶面间电荷分离。同一颗粒表面暴露的不同晶面往往存在一定的能级差异，可诱导光生电荷在不同晶面间分离。然而，仅仅依靠原始晶面间的能级差异，所提供的电荷分离驱动力往往不够。针对这一挑战，本文提出了基于不同暴露晶面的非饱和配位原子比例的差异，利用异质原子进一步扩大晶面间的能级差的新思路来促进光生电荷在晶面间的分离。以表面由{110}和{111}晶面组成的金红石 TiO₂ 为研究对象，在一定浓度的氢氟酸溶液中水热处理此 TiO₂，获得了表面氟修饰的金红石 TiO₂，发现两晶面上的氟离子浓度显著不同。通过研究光还原反应和光氧化反应沉积产物在 TiO₂ 表面的空间分布，证实氟修饰后的 TiO₂ 中光生电子、空穴可在两晶面间有效分离，而未作修饰的 TiO₂ 中的光生电子、空穴在{110}和{111}晶面间无明显分离。能带精细结构表征证实氟离子修饰可增加两晶面间能级差。光生电子动力学表征进一步证实两晶面间光生电子的转移是通过导带下方与缺陷相关的浅束缚态能级进行的。光生电子空穴在两晶面间的有效分离大幅度提高了 TiO₂ 的光催化产氢和产氧性能。

攻读博士期间与博士学位论文相关的代表性成果（限列 10 项）					
发表学术论文数	7	本人第一论文数 (含导师第一本人第二)	3	专利及其它成果数	5
序号	成果名称	作者排名	期刊名称	发表时间	收录情况
1	Constructing a Metallic/Semiconducting TaB ₂ /Ta ₂ O ₅ Core/Shell Heterostructure for Photocatalytic Hydrogen Evolution	第一作者	Advanced Energy Materials	25 th May 2014.	SCI 一区 IF 15.230
2	Enhanced Photocatalytic H ₂ Production in Core-Shell Engineered Rutile TiO ₂	第一作者	Advanced Materials	9 th May 2016.	SCI 一区 IF 18.960
3	An Amorphous Carbon Nitride Photocatalyst with Greatly Extended Visible-Light-Responsive Range for Photocatalytic Hydrogen Generation.	(共同) 第一作者	Advanced Materials	6 th July 2015	SCI 一区 IF 18.960
4	Selective Breaking of Hydrogen Bonds of Layered Carbon Nitride for Visible Light Photocatalysis	第二作者	Advanced Materials	11 th May 2016	SCI 一区 IF 18.960
5	Switching the selectivity of the photoreduction reaction of carbon dioxide by controlling the band structure of a g-C ₃ N ₄ photocatalyst	第二作者	Chemical Communications	4 th Aug. 2014	SCI 一区 IF 6.567
6	Increasing the Visible Light Absorption of Graphitic Carbon Nitride (Melon) Photocatalysts by Homogeneous Self-Modification with Nitrogen Vacancies	第三作者	Advanced Materials	20 th Oct. 2014	SCI 一区 IF 18.960
7	Titanium Dioxide Crystals with Tailored Facets	第四作者	Chemical Reviews	22 th May 2014	SCI 一区 IF 37.369
8					
9					
10					