

中国科学院大连化学物理研究所  
优秀博士后支持计划申请表

申请人： 龙军

研究组： 05T8 组

学科专业： 物理化学

合作导师： 肖建平

填表日期： 2022 年 5 月 6 日

中国科学院大连化学物理研究所制

姓名	龙军	性别	男
出生日期	1992. 06. 09	民族	汉
学历/学位	博士学位	授予博士学位时间	2022. 03. 30
博士毕业院校	浙江大学	专业	化学
(拟) 进站时间	2022. 04. 11	进站性质	<input checked="" type="checkbox"/> 统招统分 <input type="checkbox"/> 在职人员
E-Mail		联系电话	
学习经历 从本科起	起止年月	所在单位/专业	所获学位
	2011. 09–2015. 06	哈尔滨工程大学/环境工程	学士学位
	2015. 09–2018. 06	四川大学/环境工程	硕士学位
	2018. 09–2022. 03	浙江大学/化学	博士学位
工作经历	起止年月	所在单位	职务
博士学位论文摘要	博士论文题目	电催化人工氮循环反应的理论设计与机理研究	
	指导教师姓名	邓力、肖建平	
	(限 800 字)		
<p>电催化人工氮循环是一种绿色的、可持续的物质能源转化方式，在未来对含氮化学制品（如氨气，硝酸）的合成以及可再生能源的利用具有重要意义。本论文主要通过第一性原理计算对电催化人工氮循环中部分重要的反应及其催化剂进行了理论设计和机理研究。</p> <p>第一项研究主要对电催化氮气还原合成氨(eNRR)中的单原子催化剂(SACs)进行了理性设计。基于 scaling 关系（即中间产物吸附能之间的线性关系），我们以*<math>\text{NH}</math>的吸附能为描述符建立了 SACs 的 eNRR 活性火山型曲线，其中 <math>\text{FeB}_4</math> 具有最高的 eNRR 活性。B 配位有利于抑制氢吸附，提高 eNRR 的选择性。在 0V 时，<math>\text{FeB}_4</math> 的 eNRR 能垒比 HER（析氢反应）更低，说明合成氨的选择性更高。本研究不仅提出石墨烯负载的 <math>\text{FeB}_4</math> 是一种有潜力的 eNRR 催化剂，还将基于描述符的方法推广到 SACs 的理性设计上。</p> <p>第二项研究提出了电催化一氧化氮(NO)还原(eNORR)合成氨的新策略。首先评价了 eNORR 的反应热力学，发现在热力学上 eNORR 比 HER 和 eNRR 更容易，同时筛选出 Cu 为 eNORR 活性最高的催化剂。在 0V 时，Cu (111) 上 NO 还原生成氨气的活化能最低，证明 Cu (111) 同时具有很高的氨气选择性。电催化 NO 还原实验证明了我们的计算结果，在 -0.9V 时以泡沫铜为电极，可得到 <math>517.1 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}</math> 的氨气产率和 93.5% 的氨气法拉第效率。本研究为电催化合成氨提供了新思路。</p>			

接下来我们从动力学角度研究了电催化 NO 还原的电势相关性。我们以 Ag(111)为模型催化剂，建立了 eNORR 微观动力学模型。理论计算的产物选择性趋势与实验结果完全一致，证明微动力学模型是合理的。进一步分析发现氨气 (NH<sub>3</sub>) 和一氧化二氮 (N<sub>2</sub>O) 的选择性随电压降低发生反转的原因是\*NO-\*NO 热化学耦合限制了 N<sub>2</sub>O 生成速率的增加；而氢气 (H<sub>2</sub>) 与 NH<sub>3</sub> 选择性反转的原因是 HER 的活化能的电势敏感性比 eNORR 的更高，即前者随电压降低而降低得更快。

最后研究了电催化氮气氧化 (eN<sub>2</sub>OR) 在金属氧化物上的反应机理及活性与选择性趋势。我们提出了两种不同的氮气氧化机理。在锐钛矿型 MO<sub>2</sub> (M 代表金属) (101) 和 (100) 完美面上容易发生“吸附氧化机理”，通过该机理建立了 eN<sub>2</sub>OR 的活性火山型曲线，计算结果与实验结果在大趋势上保持一致。而在氧缺陷表面容易发生“直接水氧化机理”。TiO<sub>2</sub> (101) 与 (100) 缺陷表面具有最高的反应活性，同时亚硝酸 (HNO<sub>2</sub>) 相对于氧气 (O<sub>2</sub>) 与一氧化二氮 (N<sub>2</sub>O) 的选择性也更高，表明这是一种有潜力的 eN<sub>2</sub>OR 催化剂。但是氧空位容易被吸附氧毒化，因此在反应条件下保持氧空位稳定十分重要。

本论文为建立新型电催化人工氮循环提供了理论基础。

### 1、主持或参与项目情况：

序号	项目名称	项目来源	项目金额	起止年度	角色
1	电催化氮氧化物还原合成氨的理论研究	国家自然科学基金	60 万元	2022-2025	参与
2	低碳烷烃和氮氧化物电化学反应偶联反应的研究	中科院洁净能源创新研究院合作基金	100 万元	2021-2023	参与
3.	复杂催化反应机理自动化模拟及活性趋势理论评估	国家重点研发计划	318 万元	2022-2026	参与

### 2、代表性论文 (5 篇以内)

注：“作者排序”中，如为通讯作者请填写“C”。

入  
站  
前  
期

序号	论文题目	期刊名	影响因子	发表年度/卷期/页码	排序
1	Direct electrochemical ammonia synthesis from nitric oxide	Angew. Chem. Int. Ed.	15.34	2020, 59, 9711-9718	1

及入站后科研情况简介	2	The rational design of single-atom catalysts for electrochemical ammonia synthesis via a descriptor based approach	J. Mater. Chem. A	12.73	2020, 8, 17078-17088	1
	3.	Unveiling potential dependence in NO electroreduction to ammonia	J. Phys. Chem. Lett.	6.48	2021, 12, 6988-6995	1
	4.	Unveiling hydrocerussite as an electrochemically stable active phase for efficient carbon dioxide electroreduction to formate	Nat. Commun.	14.92	2020, 11, 3415	3 (共同一作)
	5.	Tailoring the thermostability and hydrogen storage capacity of Li decorated carbon materials by heteroatom doping	Appl. Surf. Sci.	6.71	2018, 435, 1065-1071	1
	其他论文发表情况					
	1	Engineering nitrogen vacancy in polymeric carbon nitride for nitrate electroreduction to ammonia	ACS Appl. Mater. Interfaces	9.23	2021, 13, 54967-54973	2(共同一作)
	2	Vertical silver@silver chloride core-shell nanowire array for carbon dioxide electroreduction	ACS Appl. Energy Mater.	6.02	2019, 2, 6163-6169	2(共同一作)
	3	Understanding the product selectivity of syngas conversion on ZnO surfaces with complex reaction network and structural evolution	ACS Catal.	13.08	2021, 11, 12264-12273	3
	4	N-doped graphene confined Pt nanoparticles for efficient semi_hydrogenation of phenylacetylene	Carbon	9.59	2019, 145, 47-52	3
	3、专利情况：					
序号	专利名称	授权/申请	授权/申请号	起始日期	排序	

4、获奖情况：					
序号	奖励名称	奖励等级	授奖单位	奖励年度	排序
1	博士研究生国家奖学金		教育部	2020年	1
2	浙江大学优秀研究生		浙江大学	2020年	1
3	浙江大学三好研究生		浙江大学	2020年	1

  

博士后工作的研究计划	<p><b>博士后研究题目：电催化氮气氧化反应的理论研究</b></p> <p><b>（简述研究计划的可行性、先进性和创新性，理论和现实意义）</b></p> <p><b>一、研究背景及内容</b></p> <p>传统的人工氮循环反应（如 Haber-Bosch 法合成氨、Ostwald 过程制备硝酸）主要依赖于热催化，存在能耗高，反应条件苛刻，容易造成环境问题等缺点。电催化氮气还原合成氨（eNRR）也面临着氨气产率和法拉第效率低的挑战。因此，近年来研究者们提出了一个新的反向人工氮循环过程。反向人工氮循环的第一步是电催化氮气氧化（eN<sub>2</sub>OR）得到 NO<sub>x</sub>，NO<sub>x</sub> 可直接制备硝酸，也可继续电催化还原得到氨气（eNO<sub>x</sub>RR），最后氨气可以作为燃料电池的燃料，在反应时被氧化为氮气和并释放能量。反向人工氮循环主要由电催化驱动，是一种绿色的、可持续的新型氮循环方式。电催化氮气氧化是反向人工氮循环中最基础和最具挑战性的过程。尽管目前已经有一些实验研究证明了其可行性，但其中还有很多重要的科学问题尚未解决，如反应机理不明，不同催化剂上的反应活性和选择性趋势也尚未建立。本课题采用第一性原理计算为研究手段，主要的研究内容有：①反应热力学相图的建立及催化剂的理性设计，②不同酸碱性条件下 eN<sub>2</sub>OR 的电化学能垒计算，③电极电势对 eN<sub>2</sub>OR 产物选择性的调控。</p> <p><b>二、可行性</b></p> <p>1. 申请在博士期间主要从事电催化人工氮循环反应的理论设计和机理研究，对人工氮循环研究领域具有深入的理解和认识；同时申请人熟练掌握了理论电催化的计算方法，如计算氢电极模型，电化学能垒计算，溶剂化修正等，为课题的顺利进行提供了技术保障。</p> <p>2. 申请人课题组长期从事理论催化研究，在催化反应网络（机理）和理论活性趋势评估方面具有丰富的研究经验，开发了“反应相图”多相催化理论研究方法，同时致力于电催化理论方法的开发，为本课题的顺利进行奠定了基础。</p> <p><b>三、先进性和创新性</b></p> <p>1. 电催化反向人工氮循环过程突破了传统单一的氮循环路径，在含氮化学物质的转换与可再生能源的利用领域是一次大胆的创新。其中 eN<sub>2</sub>OR 为硝酸的绿色合成提供了新途径，同时为电催化 NO<sub>x</sub> 还原合成氨的研究提供了先决条件。</p> <p>2. 传统理论多相催化的研究通常是基于假定的反应路径研究反应活性，选择性等。本项目基于我们团队开发的“反应相图”方法，可以考虑所有可能的反应路径，再通过“全局能量最优”原则建立“反应相图”，由此研究一系列材料表面的催化活性及选择性趋势，可以对催化过程进行更全面、深入的理解。</p> <p>3. 基于电容器模型，进一步发展“电荷外推法”计算恒电压下电催化氧化反应的能垒。与电催化还原的“质子-电子耦合”反应不同，电催化氧化发生的是“质子-电子去耦合”反应，其中还涉及到 OH 的转移，在计算过程中如何稳定游离的 OH 并保持“电容器模型”成立是计算的一大难点。建立电催化氧化反应能垒的计</p>
------------	---

	<p>算模型是对“电荷外推法”的进一步创新。</p> <p><b>四、理论和现实意义</b></p> <p>1. 理论意义（对理论方法的推动作用）：恒电势下的电化学反应能垒计算一直是理论电催化研究中的难点问题。Nørskov 等基于电容器模型提出了“电荷外推法”来计算电化能垒，但是目前该理论在涉及到“质子-电子去耦合”及 OH<sup>-</sup> 转移的电催化氧化反应中尚未得到证实。对电催化氧化反应，能垒计算过程中如何构建计算模型稳定游离的 OH<sup>-</sup>，并保持“电容器模型”成立（即表面电荷和功函数呈线性变化）是计算的一大难点。因此发展“电荷外推法”计算电催化氧化反应能垒是对电化能垒计算理论方法的进一步推动。</p> <p>2. 现实意义（对研究领域的推动作用）：传统热催化人工氮循环主要依赖于化石能源，生产过程中容易造成环境问题。电催化反向人工氮循环主要由电能驱动，是一种绿色的、可持续的新型氮循环方式，同时为可再生能源的转化和利用提供了途径。电催化氮气氧化（eN<sub>2</sub>OR）是反向人工氮循环的起点，也是目前需要突破的难点。本项目将基于 DFT 计算，建立 eN<sub>2</sub>OR 的反应活性、选择性相图，揭示反应机理，理解限制反应活性和选择性的根本原因，同时结合电化能垒计算及微动力学模拟研究 pH、外加电势对反应的影响，从而对 eN<sub>2</sub>OR 催化剂及反应条件进行理性设计。本项目将推动对 eN<sub>2</sub>OR 的基础研究，对其反应活性、选择性形成系统的认识，为突破当前的研究瓶颈奠定基础。</p>
<p>本人承诺</p>	<p><b>本人承诺：申请表所填内容均真实可靠。对因虚报、伪造等行为引起的后果及法律责任均由本人承担。</b></p> <p>本人签字：  2022年5月9日</p>