

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: 阎程程
研究组: 502 组
学科专业: 物理化学
合作导师: 汪国雄
填表日期: 2018 年 10 月 28 日

中国科学院大连化学物理研究所制

姓名	阎程程		性别	女
出生日期	1990. 10. 25		民族	汉
学历/学位	博士		专业技术职务	
毕业院校	中国科学院大连化学物理研究所		专业	物理化学
(拟) 进站时间	2018 年 12 月		进站性质	<input checked="" type="checkbox"/> 统招统分 <input type="checkbox"/> 在职人员
学习 简历	起止年月	所在单位/专业		所获学位
	2009. 9-2013. 6	吉林大学		理学学士
	2013. 9-2018. 11	中国科学院大连化学物理研究所		理学博士
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	贵金属替代催化材料的二氧化碳电化学还原反应研究		
	指导教师姓名	包信和		
	<p>(限 800 字)</p> <p>CO₂ 电化学还原反应 (CO₂RR) 利用可再生能源产生的电能将 CO₂ 转化成燃料和化学品, 同时实现电能储存和 CO₂ 转化, 有利于构建碳中性能源循环网络。高效廉价的非贵金属催化剂是 CO₂RR 研究和开发极具挑战性的课题, 体相 Ga、Fe 和 Ni 金属电极上竞争性析氢反应 (HER) 严重, CO₂RR 产物法拉第效率低。本论文分别通过调控 Ga 的纳米结构以及 Fe 和 Ni 的配位结构, 显著提高了 CO₂RR 产物的法拉第效率和电流密度。主要研究结果如下:</p> <p>(1) 通过纳米化结合氧化物衍生的策略提高了 Ga 基催化剂的 CO₂RR 性能。利用沉淀法制备了碳载纳米氧化镓催化剂, 在 CO₂RR 测试的负电势下, 催化剂表面部分 Ga³⁺被原位还原生成 Ga⁰, 该氧化物诱导策略生成的 Ga⁰ 态表现出远高于体相金属 Ga 以及文献中报道的其他 Ga 基催化剂的 CO₂RR 性能, 生成 CO 的最高法拉第效率在 -0.71 V (vs. RHE) 达到 77.0 %。</p> <p>(2) 通过高温热解含有柠檬酸铁铵的沸石咪唑酯骨架材料(ZIF), 制备得到 Fe-N-C 催化材料, 并研究了氨化处理条件和柠檬酸铁铵的功能化策略对催化材料组成和结构以及 CO₂RR 性能的影响。NH₃ 气氛下的二次热解或 ZIF 结晶过程中加入柠檬酸铁铵增加了 Fe-N 活性位点</p>			

<p>的暴露程度，提高了生成 CO 的法拉第效率和分电流密度。</p> <p>(3) 通过热解锌/镍双金属 ZIF-8 制备了配位不饱和 Ni-N 位点掺杂的多孔碳材料，其中单分散的 Ni 物种负载量最高达到 5.44 wt%。在该 Ni-N 催化剂上，CO 法拉第效率在 -0.53 ~ -1.03 V (vs. RHE) 宽电势区间内维持在 92.0 ~ 98.0% 之间，CO 电流密度在 -1.03 V (vs. RHE) 达到 $71.5 \pm 2.9 \text{ mA cm}^{-2}$。表征结果和对比实验表明配位不饱和的 Ni-N 为活性位点；密度泛函理论 (DFT) 计算进一步揭示在 NiN_2V_2 (V 表示空位) 位点上 CO_2RR 比 HER 更容易发生，推测 NiN_2V_2 可能是 CO_2RR 的活性位。</p>					
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	二氧化碳电催化还原制备液体燃料	大连市科技局	100 万	2018.1-2019.12	参与
2、论文发表情况：(已发表或已接收发表)					
序号	论文题目	期刊名	影响因子	发表年度/卷期/页码	排序
1	Coordinatively unsaturated nickel-nitrogen sites towards selective and high-rate CO_2 electroreduction	Energy & Environmental Science	30.067	2018,11,1204-1210	1
2	Selective CO_2 electroreduction over an oxide-derived gallium catalyst	Journal of Materials Chemistry A	9.931	2018,6,19743-19749	1
3	Improving CO_2 electroreduction over ZIF-derived carbon doped with	Catalysis Today	4.667	10.1016/j.cattod.2018.03.062	1

入站前期科研情况简介

4	Transition metal-nitrogen sites for electrochemical carbon dioxide reduction reaction	Chinese Journal of Catalysis	3.525	2019,40,23-37	1
5	Two-step pyrolysis of ZIF-8 functionalized with ammonium ferric citrate for efficient oxygen reduction reaction	Journal of Energy Chemistry	3.886	2017,26,1174-1180	3
6	Two-Dimensional Mesoporous Carbon Doped with Fe-N Active Sites for Efficient Oxygen Reduction	ACS Catalysis	11.384	2017,7,7638-7646	4
7	Nitrogen-doped carbon nanotube encapsulating cobalt nanoparticles towards efficient oxygen reduction for zinc-air battery	Journal of Energy Chemistry	3.886	2017,26,1181-1186	4
8	Pd/C catalysts for CO ₂ electroreduction to CO: Pd loading effect	Journal of Electrochemistry	核心	In publication	2
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
1	用于二氧化碳电还原反应的 Ni-N-C 催化剂及制备和应用	申请	201710940849.0	2017.10.11	2
2	一种单原子铁基碳材料的制备方法和电催化应用	申请	201710814888.6	2017.09.12	3

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	中国科学院大学 优秀学生干部	校级	中国科学院大学	2015	
2	延长石油优秀博士 奖学金二等奖	所级	大连化学物理 研究所	2018	
3	大连化物所优秀研究生	所级	大连化学物理 研究所	2018	
4	中国科学院大学三好学生	校级	中国科学院大学	2018	
5	沙特基础工业公司奖学金	校级	中国科学院大学	2018	
6	博士研究生国家奖学金	校级	中国科学院大学	2018	
7	卢嘉锡优秀研究生奖	校级	福建卢嘉锡科学 教育基金会	2018	

博士后工作的研究计划	博士后研究题目：CO₂电催化还原制高附加值烃类/醇类催化反应体系的构建与优化
	<p>(简述研究计划的可行性、先进性和创新性，理论和现实意义)</p> <p>1. 理论和现实意义</p> <p>CO₂电化学还原反应(CO₂RR)可利用太阳能、风能等可再生能源产生的电能将CO₂转化为CO、HCOOH、CH₄、C₂H₄、CH₃OH等高附加值产物，有助于构建碳中性的能源循环网络。CO₂电化学转化具有明显优势：(1)电能来源清洁，不产生额外的CO₂；(2)通过合理的催化剂选取以及反应条件(电势、电解液等)的优化易于实现产物选择性的调控；(3)电解反应装置模块化集成性较强，有助于规模化放大生产。另一方面，我国正在积极开展能源结构调整，大力加强可再生能源的消耗占比，并在“十三五”规划中明确指出“到2020年，我国风能发电装机容量达到2.5亿千瓦，光伏发电达1.5亿千瓦，光热发电达500万千瓦”。然而，风电、太阳能发电易受时间和气候变化影响，其不稳定和不连续性将对电网造成冲击，严重阻碍了可再生能源的大规模应用。CO₂RR技术则在推动CO₂存储与转化利用的同时，可实现间歇性电能向化学能的直接转化，应用前景巨大。Jiao等系统计算了具有不同产物选择性的CO₂电催化反应体系的经济可行性，并结合市场需求量分析指明乙烯、乙醇和正丙醇具有更高的附加值，因而开发高活性，高烃类/醇类产物选择性以及高稳定性的CO₂电还原催化剂具有重要意义。综述文献，现阶段可生成烃类/醇类产物的催化材料主要集中于Cu基材料、N-掺杂碳材料等，且产物法拉第效率以及电流密度仍有待提高。</p> <p>博后阶段拟开展CO₂电催化还原制高附加值烃类/醇类催化反应研究：设计和制备高性能电催化剂，构建流动相CO₂电还原电解池组，优化流场结构和电解参数，提高CO₂电解体系的能量转化效率，为规模化应用奠定基础。进一步结合材料物性表征、电化学原位动态研究以及理论计算模拟，确定催化材料与CO₂RR性能间的构效关系，从原子、分子层面阐释CO₂</p>

	<p>的活化和转化动力学过程，揭示烃类/醇类生成机制和反应速控步骤，为高活性催化材料的理性设计和优化提供理论依据。</p> <p>2. 研究计划和可行性分析</p> <p>在催化材料方面，拟结合博士期间在金属-氮-碳材料合成方面的经验以及研究组在纳米限域催化体系研究的工作基础，构筑多活性位复合催化材料，从而实现 CO₂ 电还原过程中各基元步骤间的有效耦合，增强催化剂表面 C₁ 反应中间体间的 C-C 偶联反应发生几率，提高烃类/醇类产物的选择性。</p> <p>不同于 H 型电解池测试体系，连续流动式 CO₂ 电解体系中普遍使用的气体扩散电极可有效增加电极表面电子、反应原料气以及电解液的三相界面，增加 CO₂ 的有效浓度和扩散速率，显著提高电解体系的能量效率和产物电流密度。另外，连续流动式 CO₂ 电解体系涉及复杂反应工程学信息，需同时结合流体力学参数等对电解池进行优化。</p> <p>CO₂ 电还原制烃类/醇类反应实为质子辅助的多电子还原过程，涉及多基元步骤和复杂的反应动力学信息，结合原位表征手段以及理论计算模拟，监测反应过程中催化剂结构/组成的动态变化、确立电还原反应进程中活性位的具体结构以及反应中间体的吸附构型和转化能垒，有助于深入了解反应机理、建立活性位与表面活性物种的对应关系。拟采用的原位表征手段包含原位 X 射线吸收谱、X 射线光电子能谱以及原位红外光谱。从原位 X 射线吸收谱、X 射线光电子能谱研究可分析得到催化剂在 CO₂RR 反应条件下体相/表面配位结构和化学态组成的变化；利用电化学原位红外光谱技术则可检测反应过程中吸附物种种类和结构的变化。</p> <p>3. 先进性和创新性</p> <p>(1) 本课题拟开发基于流动相电解池体系的高效 CO₂ 电还原制烃类/醇类电催化体系，通过构筑含有多活性中心的复合催化体系，实现 C₁ 吸附物种的有效偶联，制备高附加值还原产物，具有重要意义和应用前景。</p> <p>(2) 流动相电解池体系中 CO₂ 无需溶解在电解质溶液中，打破了 H 型电解池体系中 CO₂ 溶解度以及扩散速率的限制，有望大幅提高 CO₂RR 的能量转换效率和产物电流密度，且电解池组结构紧凑、易于规模放大。</p> <p>(3) CO₂ 电还原制烃类/醇类反应机理的研究是电化学领域极具挑战性的课题，结合原位表征手段和理论模拟计算确立活性位结构与表面吸附态物种以及催化选择性/活性的对应关系对催化材料的理性设计具有指导意义。</p>
本人承诺	<p>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。</p> <p>本人签字：_____ 年 月 日</p>

