

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: 肖娟定

研究组: 503组

学科专业: 化学

合作导师: 李灿 研究员/院士

填表日期: 2019年5月7日

中国科学院大连化学物理研究所制

姓名	肖娟定	性别	女
出生日期	1989年12月28日	民族	汉
学历/学位	博士研究生	专业技术职务	助理研究员
毕业院校	中国科学技术大学	专业	化学
(拟)入站时间	2019年5月	入站性质	<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
	2007.9-2011.6	安徽大学/高分子材料与工程	工学学士
	2011.9-2014.6	安徽大学/无机化学	理学硕士
	2014.9-2017.6	中国科学技术大学	理学博士
工 作 经 历	起止年月	所在单位	职务
	2017.6-2019.4	中国科学院合肥物质科学研究院	助理研究员
博 士 学 位 论 文 摘 要	博士论文题目	MOF 基光催化剂的合成、电荷分离与分解水产氢性能研究	
	指导教师姓名	江海龙 教授	
	(限 800 字)	<p>金属-有机框架材料 (Metal-Organic Frameworks, MOFs) 是由金属离子或者金属簇合物与有机配体桥连构成的一类新颖的结晶性多孔固体材料, 具有高比表面积、可剪裁性、可功能化、多活性位点等特点。MOFs 的次级结构单元是金属氧簇结构, 能够表现出类半导体的行为, 因而在光催化研究中引起了广泛兴趣。MOFs 无/少缺陷的晶态有序结构和多孔特性使其在电子空穴有效分离上具有独特的优势。基于 MOFs 明确且容易调控的结构, 对理解光催化反应的构效关系、发展新型多孔光催化剂材料具有十分重要的意义。</p> <p>本论文集集中阐述了基于 MOF 复合和衍生材料对太阳光的增强光吸收, 通过理性设计合成策略促进了此类基于 MOFs 的光催化剂的电荷有效分离, 并应用于高效光催化分解水产氢领域。通过将金属纳米颗粒与 MOFs 进行复合, 得到新颖的金属@MOFs 的复合结构, 这种复合结构有利于光生电子和空穴的快速转移和分离, 促进对光生电荷的有效利用, 极大的改善了光催化产氢性能。主要研究成果如下:</p> <p>1. 基于 MOF 的多孔性不影响质子传输以及对纳米颗粒的限域作用, MOF 可以作为理想的模板来研究电子受体位置对光催化性能的影响。我们设计合成了 Pt@UiO-66-NH₂ 和 Pt/UiO-66-NH₂ 材料。与纯 UiO-66-NH₂ 比较, 它们显示出明显提高但显著不同的光解水制氢性能, 表明 Pt 在 MOF 材料中的相对位置对光催化效率的影响。蕴含的催化机理通过超快光谱测试和荧光光谱测试得到揭示。</p> <p>2. 基于 MOF 与 Pt 的肖特基结构有利于电子传输和分离; 同时 Au 和 Ag 等金属颗粒</p>	

	<p>具有很好的等离子共振效应，能实现在可见及近红外区的光吸收，将其与 MOF 复合可以拓宽 MOF 的光吸收范围。而将这两种结构同时设计结合到同一 MOF 中，将能实现光生电子和空穴的更有效转移和分离，从而达到更好的光催化产氢效果。</p> <p>3. 选用超高热稳定的 MOF 材料，MIL-53(Al)，作为硬模板，合成具有高比表面积金属氧化物材料。多孔金属氧化物可进一步转化成多孔金属硫化物。相对于传统的体相的硫化镉和纳米尺寸硫化镉而言，该方法得到的纳米尺寸多级孔道硫化镉在光催化裂解水产氢反应中具有更优异的性能。</p>					
入站前期科研情况简介	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	芯-壳结构金属-有机骨架磁性光催化材料的设计、可控制备及催化性能	国家自然科学基金	80 万元	2013	参与者
	2	光催化功能导向的金属有机骨架及其复合材料：构筑、性能及机理研究	国家自然科学基金	66 万元	2016	参与者
	3	聚变用 ODS 低活化钢及热沉铜的高效制备和性能优化	国家磁约束核聚变能发展研究专项	3933 万元	2018	参与者
	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	Metal-Organic Frameworks for Photocatalysis and Photothermal Catalysis	Accounts of Chemical Research	20.95	2019, 52, 356–366.	1
	2	Integration of Plasmonic Effect and Schottky Junction into Metal-Organic Frameworks: Steering Charge Flow for Enhanced Visible-Light Photocatalysis	Angewandte Chemie International Edition	12.10	2018, 57, 1103-1107.	1
3	Boosting Photocatalytic Hydrogen Production of a Metal-Organic Framework Decorated with Platinum Nanoparticles: The Platinum Location Matters	Angewandte Chemie International Edition	12.10	2016, 55, 9389–9393.	1	

4	Thermally Stable Metal-Organic Framework-Templated Synthesis of Hierarchically Porous Metal Sulfides: Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production	Small	9.59	2017, 13, 1700632.	1
5	Rapid Synthesis of Nanoscale Terbium-Based Metal-Organic Frameworks by a Combined Ultrasound-Vapour Phase Diffusion Method for Highly Selective Sensing of Picric Acid	Journal of Materials Chemistry A	9.93	2013, 1, 8745-8752.	1
6	Magnetic Porous Carbons with High Adsorption Capacity Synthesized by a Microwave-Enhanced High Temperature Ionothermal Method from a Fe-Based Metal-Organic Framework	Carbon	7.08	2013, 59, 372-382.	1
7	Ultrafast Microwave-Enhanced Ionothermal Synthesis of Luminescent Crystalline Polyimide Nanosheets for Highly Selective Sensing of Chromium Ions	Inorganic Chemistry Communications	1.81	2013, 29, 128-130.	1
8	Metal-Organic Frameworks for Photocatalysis	SCIENTIA SINICA Chimica	-	2018, 48, 1058-1075.	1
9	Toughening Mechanisms of Epoxy Resin Using Aminated Metal-Organic Framework as Additive	Materials Letters	2.68	2019, 240, 113-116.	2 (通讯作者)
10	Encapsulating a Co(II) Molecular Photocatalyst in Metal-Organic Framework for Visible-Light-Driven H ₂ Production: Boosting Catalytic Efficiency via Spatial Charge Separation	ACS Catalysis	11.38	2016, 6, 5359-5365.	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	一种利用铁基金属-有机骨架制备磁性吸附材料的方法	授权	ZL201310103757.9	2018-04-17	2
2	一种延长环保融雪剂发挥融雪作用时间的方法	授权	ZL201510332359.3	2017-06-30	2
3	一种包覆型环保融雪剂及其制备方法	授权	ZL201410248448.5	2016-08-17	2
4	一种低腐蚀高效氯盐融雪剂及其制备方法	授权	ZL201410512480.X	2016-04-16	3
5	一种含 MOF 衍生多孔氧化钨的复合屏蔽材料及制备方法	申请	201810896057.2	2018-08-08	1
6	一种钨基金属有机骨架复合屏蔽材料及制备方法	申请	201810885540.0	2018-08-06	2
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	硕士研究生国家奖学金	校级	中华人民共和国教育部	2013	1
2	研究生华欣奖学金	校级	安徽大学	2013	1
3	安徽省普通高等学校品学兼优毕业生	校级	安徽省教育厅	2014	1
4	中国科大-苏州工业园区奖	校级	中国科学技术大学	2016	1
5	优秀共产党员	校级	中国科学技术大学	2016	1
博士后研究题目：MOF 衍生金属@半导体材料的设计合成与全水分解研究 （简述研究计划的可行性、先进性和创新性，理论和现实意义） 1. 研究计划 氢能，被认为是一种最理想的高热值绿色清洁能源，光催化全水分解产氢是一种高效低能耗的氢能生产方法（Nat. Rev. Mater., 2018, 2, 17050.）。目前，提高太阳能-氢能转化效率可从光催化的三个“关键过程”着手，分别是：1) 光吸收产生光生电子和空穴，2) 光生电子和空穴的转移和分离，以及 3) 表面氧化还原反应（Adv. Catal., 2017, 60, 1.）。为此，通常将金属纳米颗粒沉积在半导体光催化剂的表面作为共催化剂，以此增加反应活性位点，捕获光生电子或空穴；这种方法可通过向光催化系统引入另一个电子或空穴传输通道的方式，实现光生电子和空穴的快速转移和分离。而我们的最新研究发现，以金属有机骨架材料（Metal-Organic Frameworks, MOFs）作为载体，将金属纳米颗粒均匀分散在半导体材料的内部，合成超分散的金属@半导体结构，是提高金属原子利用率、增					

强光生电子-空穴转移效率的强有效措施 (Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57, 1103; Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 9389.)。

因此, 本人计划制备 3-5 种基于 MOFs 衍生金属@半导体异质结构, 以实现太阳能-氢能转换效率的突破。通过结构表征及理论计算分析金属助催化剂在光催化体系的配位环境、电子结构等信息, 明确光生电荷的转移机制, 从分子级层面理解金属@半导体异质结构的光催化过程, 并进一步指导和优化它的设计与合成。拟采取如下两种策略的研究方案合成 MOFs 衍生金属@半导体材料:

策略一: 配体修饰策略构建 ${}^2\text{M}@{}^1\text{MO}_x$ 结构。对含 ${}^1\text{M}$ 金属的 MOFs 进行功能化修饰, 使其有机配体拥有含 N/S 官能团; 通过与含 N/S 官能团整合的方式引入目标共催化剂金属 (${}^2\text{M}$) 的金属前驱体。高温煅烧, 得到 ${}^2\text{M}@{}^1\text{MO}_x$ 结构。

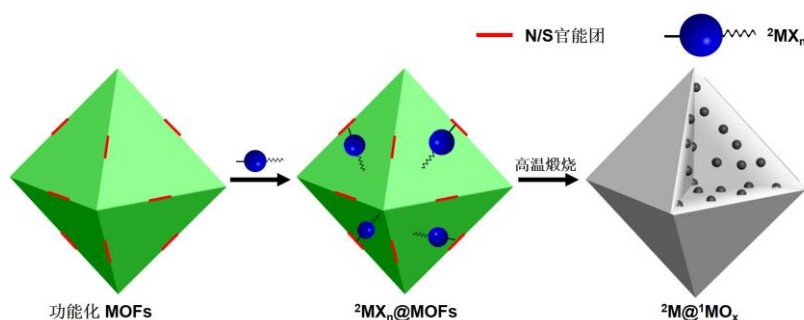


图 1. 配体修饰策略制备金属@半导体材料

策略二: 微孔限域策略构建 ${}^2\text{M}@{}^1\text{MO}_x$ 结构。以 MOFs 为多孔模板, 合成多孔半导体材料 (${}^1\text{MO}_x$); 利用所合成多孔半导体的微孔限域作用, 引入目标共催化剂金属 (${}^2\text{M}$) 的金属前驱体, 高温煅烧, 得到 ${}^2\text{M}@{}^1\text{MO}_x$ 结构。

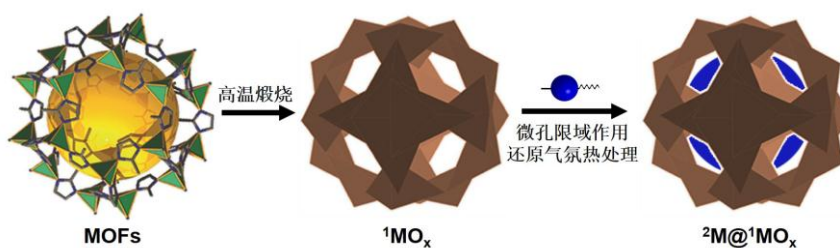



图 2. 微孔限域策略制备金属@半导体材料

2. 可行性分析

本计划建立在 MOFs 的设计合成及功能化基础上, 高温煅烧得到复制其孔结构的多孔无机氧化物半导体材料。以所合成的多孔无机氧化物半导体材料为载体, 获得具有优异光催化活性的超分散金属@半导体结构。本人博士阶段在中科大江海龙教授课题组学习, 该实验室在 MOFs 设计合成及功能化应用等方面积累了丰富的研究经验, 本人因此也有了一定的实验积累和理论基础。其中, 申请人尤其擅长“金属@MOFs 复合材料”的设计合成与光分解水产氢研究。这些积累确保了该研究计划的可行性。

	<p>本人拟从事的博士后研究所在的李灿研究员/院士团队拥有实力雄厚的国家级科研平台，长期从事太阳能利用相关研究，并取得了一系列创新性成果。其中，团队自主研发的开尔文探针显微镜与表面光电势谱（KPFM-SPV）联用仪对表征光生电荷的迁移具有独特优势（Chem. Soc. Rev. 2018, 47, 8238），可帮助本人完成光催化过程的理论分析，并帮助催化机理研究的顺利开展。</p> <p>总之，本计划是基于申请人的研究背景及所在博士后课题组的优势提出的，相关实验方案和研究方法切实可行。</p> <p>3. 先进性和创新性</p> <p>（1）发展一种高效超分散金属@半导体光催化剂的制备方法</p> <p>MOFs 拥有超高比表面和孔隙率，可增加与金属中心的接触位点；对 MOFs 或 MOFs 衍生的无机氧化物半导体材料进行功能化修饰，利用化学键连作用，增强金属活性中心与无机半导体的相互作用力。因此，以 MOFs 为模板，可制备高负载量的超分散金属@半导体结构的光催化剂。这种光催化剂的设计合成有利于实现高效的太阳能氢能转换。</p> <p>（2）理解构效关系，奠定金属@半导体光催化剂设计合成的理论基础</p> <p>在光解水产氢性能研究的基础上，特别利用博士后合作导师李灿院士团队自主研发的 KPFM-SPV 联用仪，结合瞬态吸收光谱（TAS）、时间分辨荧光光谱（TR-PL）等，明确光催化过程中光生电荷的复合及转移过程；运用 DFT 理论计算手段，了解金属@半导体材料体系中金属的电子结构和配位环境信息，从而明确光催化剂的构效关系，为后续研发更为有效的 MOFs 衍生金属@半导体光催化体系奠定理论基础。</p> <p>4. 理论和现实意义</p> <p>持续增长的能源需求和环境问题，滋生出人们寻找清洁能源的热情。太阳能是一种普遍、无害、巨大的绿色能源，它的转化及利用受到研究者的广泛关注。太阳能全水分解产氢，被认为是“化学科学领域的圣杯”反应。基于氢气的完全燃烧产物-水不会造成任何环境污染，氢能可用来替代日渐枯竭的煤、石油、天然气等化石能源。因此，太阳能分解水产氢，是解决当前人类面临的能源和环境危机的重要途径。然而，较低的太阳能-氢能转化效率，严重制约了光解水产氢走向工业应用。</p> <p>因此，以提高太阳能-氢能转化效率为目标，开发高效光解水产氢系统具有重要的意义，可奠定光解水产氢最终走向工业应用的坚实基础。</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： 2019 年 5 月 7 日</p>