

中国科学院大连化学物理研究所 优秀博士后奖励基金申请表

申请人: 叶盛

研究组: 503 组

学科专业: 物理化学

合作导师: 李灿

填表日期: 2018 年 3 月 27 日

中国科学院大连化学物理研究所制

| | | | |
|--|---------------|--------------------------|--|
| 姓名 | 叶盛 | 性别 | 男 |
| 出生日期 | 19880720 | 民族 | 汉 |
| 学历/学位 | 博士 | 专业技术职务 | |
| 毕业院校 | 中国科学技术大学 | 专业 | 物理化学 |
| (拟)入站时间 | 201806 | 入站性质 | <input checked="" type="checkbox"/> 统招统分 <input type="checkbox"/> 在职人员 |
| E-Mail | | 联系电话 | |
| 学习 简 历 | 起止年月 | 所在单位/专业 | 所获学位 |
| | 200609-201006 | 淮南师范学院/应用化学 | 学士 |
| | 201009-201306 | 安徽大学/无机化学 | 硕士 |
| | 201309-至今 | 中国科学技术大学/物理化学 | 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 | 模拟光系统 II 功能的光（电）催化分解水的研究 | |
| | 指导教师姓名 | 李灿 | |
| | (限 800 字) | | |
| <p>通过模拟自然光合作用，实施太阳能分解水制氢研究，实现太阳能向氢能的转化，是解决人类社会所面临的能源问题和环境问题的有效途径之一。然而，目前光解水制氢反应的能量转化效率仍然较低，关键在于电荷分离和传输效率较差。本论文基于仿生的概念，合理地设计及开发高效、稳定的人工光合体系，并探索光（电）催化反应过程中光生电荷分离与传输的机理，明确仿生策略对于人工光合作用的重要作用，主要研究内容包括：</p> <p>(1) 采用 BiVO₄ 半导体作为捕光材料，金属钴配合物作为分子催化剂，构建了半导体/分子催化剂复合体系用于光催化水氧化。研究表明，钴分子催化剂的转化率 (TOF) 高达 2.0 s⁻¹，复合体系光催化水氧化的表观量子效率达到 4.5%，是本体 BiVO₄ 材料的 9 倍。此外，表面光电压谱的结果显示，光生空穴可以有效的从 BiVO₄ 半导体向钴分子催化剂发生转移。</p> <p>(2) 以拥有宽光谱吸收的 Ta₃N₅ 半导体为捕光材料，以金属钴络合物作为分子催化剂，构建了半导体/分子催化剂复合体系用于光催化水氧化。通过原子层沉积法 (ALD) 在 Ta₃N₅ 表面生长薄层的 SiO₂，不仅大大提高了 Ta₃N₅ 表面的亲水性质，而且提供了大量的表面羟基可以作为其与分子催化剂连接的桥梁。通过探索具有不同官能团配体的分子催化剂对复合体系光催化水氧化性能的影响，发现分子催化剂在半导体表面的吸附方式，紧密关系着光生电荷的分离和传输，进而影响体系的光催化活性。</p> <p>(3) 通过模拟光系统 II 中关键组分的重要功能，采用 BiVO₄ 半导体作为捕光材料，以及可抑制 BiVO₄ 光腐蚀的镍铁层状双氢氧化物作为空穴储存层，并以分子 Co 立方烷作为水氧化催化剂，用于模拟自然光合作用的 Mn₄CaO₅ 放氧中心。我们发现部分氧化的石墨烯作为捕光材料与水氧化催化剂之间的电荷传输的媒介，其功能类似于自然光系统 II 中酪氨酸的作用。该体系在光电水氧化反应的起始电位为 0.17 V，接近热力学理论值。此外，该体系在 1.23 V (vs. RHE) 偏压下的光电流密度高达 4.45 mA cm⁻²，太阳能到氢能的转化率大于 2.0%。</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 | 国家自然科学基金面上项目(21673230) | 国家自然科学基金委员会 | 65 万元 | 20170101 至 20201231 | 参与人 |
| | 2 | 国家自然科学基金重点项目(21633010) | 国家自然科学基金委员会 | 291 万元 | 20170101 至 20211231 | 参与人 |
| | 3 | 国家重点基础研究发展计划 973 项目 (2014CB239400) | 中华人民共和国科学技术部 | 501 万元 | 20140101 至 20180831 | 参与人 |
| | 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 | Mimicking the key functions of photosystem II in artificial photosynthesis for photoelectrocatalytic water splitting | Journal of the American Chemical Society | 13.858 | 2018, 140, 3250–3256. | 1 |
| | 2 | An artificial photosynthetic system containing an inorganic semiconductor and a molecular catalyst for photocatalytic water oxidation | Journal of Catalysis | 6.844 | 2016, 338, 168–173. | 1 |
| | 3 | A review on g-C ₃ N ₄ for photocatalytic water splitting and CO ₂ reduction | Applied Surface Science | 3.387 | 2015, 385, 15–27. | 1 |
| | 4 | Facile fabrication of magnetically separable graphitic carbon nitride photocatalysts with enhanced photocatalytic activity under visible light | Journal of Materials Chemistry A | 8.867 | 2013, 179, 191–197. | 1 |
| 5 | Post-combustion CO ₂ capture with the HKUST-1 and MIL-101(Cr) metal-organic frameworks: Adsorption, separation and regeneration | Microporous and Mesoporous Materials | 3.615 | 2013, 1, 3008–3015. | 1 | |
| 6 | Enabling an integrated tantalum nitride photoanode to approach the theoretical photocurrent limit for solar | Energy & Environmental Science | 29.518 | 2016, 9, 1327–1334. | 2 | |

| | | | | | | |
|----------------|----------------------------|---|--|-------|-------------------------|---|
| | | water splitting | | | | |
| 7 | | Molecular cobalt-salen complexes as novel cocatalysts for highly efficient photocatalytic hydrogen production over a CdS nanorod photosensitizer under visible light | Journal of Materials Chemistry A | 8.867 | 2015, 3, 15729–15737. | 3 |
| 8 | | Charge-Transfer Dynamics Promoted by Hole Trap States in CdSe Quantum Dots–Ni ²⁺ Photocatalytic System | Journal of Physical Chemistry C | 4.536 | 2017, 121, 17112–17120. | 3 |
| 9 | | Inorganic–organic hybrid NiO–g-C ₃ N ₄ photocatalyst for efficient methylene blue degradation using visible light | RSC Advances | 3.108 | 2014, 4, 22491–22496. | 4 |
| 10 | | Pyrolyzed cobalt porphyrin-modified carbon nanomaterial as an active catalyst for electrocatalytic water oxidation | International Journal of Hydrogen Energy | 3.582 | 2015, 40, 6538-6545. | 5 |
| 11 | | Magnetic porous carbons with high adsorption capacity synthesized by a microwave-enhanced high temperature ionothermal method from a Fe-based metal-organic framework | Carbon | 6.337 | 2013, 59, 372-382. | 5 |
| | | | | | | |
| 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 | 中国科大-苏州工业园区奖学金 | | 中国科学技术大学 | 2016 | | |
| 2 | ACS Publications Symposium | 一等奖 | DICP & iCHEM | 2017 | 1 | |
| 3 | 第六届化学与材料科学研究生中文学术年会 | 一等奖 | 中国科学技术大学 | 2017 | 1 | |
| | | | | | | |

博士后研究题目：人工光合成燃料的仿生研究

(简述研究计划的可行性、先进性和创新性，理论和现实意义)

化石能源的消耗及其带来的环境污染问题迫使人们不断地开发新型可再生的清洁能源 [1]。受自然启发，一种有前景的方法是通过模拟自然光合作用中的关键组分与功能，从而构建一个高效的人工光合体系用于太阳能的储存 (图 1)。

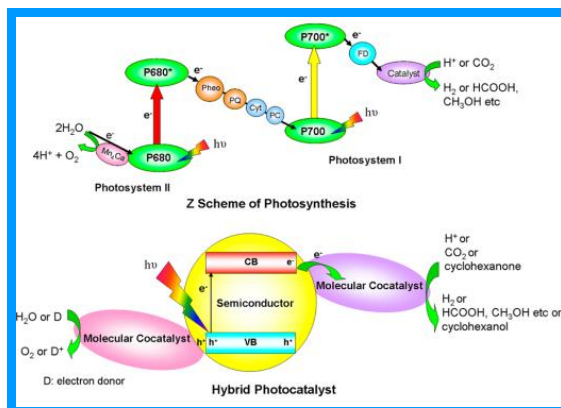


图 1 模拟自然光合作用的人工光合体系光解水示意图

水的氧化历来被认为是水分解反应过程中的瓶颈。因此，在过去的十年里，研究人员通过大量努力开发新的水氧化催化剂，包括 Ru, Ir, Mn, Co, Fe 和 V 的金属配合物 [2-7]，它们的氧化还原电位以及反应中间物种的动力学性质都可通过配体的变化而调控 [8]。孙立成等人报导了一种高效的金属 Ru 水氧化催化剂 [9]，虽然该催化剂在 Ce^{4+} 作为氧化剂条件下的转化率 (TOF) 高达 300 s^{-1} ，但是当该催化剂用于光催化反应时，TOF 仅仅只有 0.3 s^{-1} ，反应活性下降近 3 个数量级。张纯喜等人合成出目前最接近自然光合作用水氧化催化剂 $[\text{Mn}_4\text{CaO}_5]$ 结构的 Mn 基化合物 [10]，然而，该化合物并没有展现出光催化活性。

目前已经有较多报道了利用半导体材料作为捕光材料，与分子催化剂耦合构筑的光（电）催化分解水体系 [11-14]。生物体系中的水氧化转化率 (TOF) 高达 300 s^{-1} ，然而，人工合成的 Mn 基催化剂在光（电）体系中都没有展示较好的活性。因此，将结构上最接近自然光合作用水氧化催化剂 $[\text{Mn}_4\text{CaO}_5]$ 的人工 Mn_4Ca 簇合物装载在实际光（电）体系中具有重要的科学意义和学术价值。

申请者所在的课题组已将 CdS 及 ZnS 半导体与不同的钴卟啉络合物分子催化剂相结合构建了高效的光催化产氢体系 [11,13]，并深入研究了半导体与分子催化剂之间的电荷转移机理 [15]；此外，申请者博士期间构建了 BiVO_4 捕光材料和钴立方烷分子催化剂复合体系用于光（电）催化分解水 [14,16]。

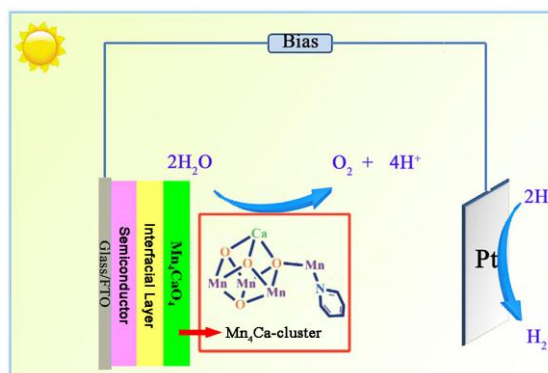


图 2 该研究计划拟构建的人工光合体系光解水示意图

| | |
|------|--|
| | <p>基于我们在半导体/分子催化剂复合体系光催化分解水研究基础上，该研究计划主要建立在人工合成的[Mn₄CaO₅]化合物结构可调、易功能化特点的基础上，拟采用结构调变与界面调控的策略，从[Mn₄CaO₅]化合物的配体改性、半导体表面修饰以及二者之间的界面调控为出发点，拟研究[Mn₄CaO₅]催化剂与半导体光敏剂之间的不同作用方式对复合体系光催化分解水性能的影响并深入探索二者之间电荷传输的机理。</p> <p>综上所述，扎实的研究基础和丰富的实践经验保障了该研究计划设计方案的合理性和可行性。</p> <p>参考文献</p> <p>[1] Zhang, G.; Liu, G.; Wang, L.; Irvine, J. T. S. <i>Chem. Soc. Rev.</i> 2016, <i>45</i>, 5951.</p> <p>[2] Gersten, S. W.; Samuels, G. J.; Meyer, T. J. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1982, <i>104</i>, 4029.</p> <p>[3] Diaz-Morales, O.; Hersbach, T. J. P.; Hetterscheid, D. G. H.; Reek, J. N. H.; Koper, M. T. M. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2014, <i>136</i>, 10432.</p> <p>[4] Lee, W. T.; MuÇoz, S. B.; Dickie, D. A.; Smith, J. M. <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2014, <i>53</i>, 9856.</p> <p>[5] Yin, Q.; Tan, J. M.; Besson, C.; Geletii, Y. V.; Musaev, D. G.; Kuznetsov, A. E.; Luo, Z.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L. <i>Science</i> 2010, <i>328</i>, 342.</p> <p>[6] Coggins, M. K.; Zhang, M.-T.; Vannucci, A. K.; Dares, C. J.; Meyer, T. J. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2014, <i>136</i>, 5531.</p> <p>[7] Santoni, M. P.; Ganga, G. L.; Nardo, V. M.; Natali, M.; Puntoriero, F.; Scandola, F.; Campagna, S. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2014, <i>136</i>, 8189.</p> <p>[8] Berardi, S.; Drouet, S.; Francas, L.; Gimbert-Surinach, C.; Guttentag, M.; Richmond, C.; Stoll, T.; Llobet, A. <i>Chem. Soc. Rev.</i> 2014, <i>43</i>, 7501.</p> <p>[9] Duan, L.; Bozoglian, F.; Mandal, S.; Stewart, B.; Privalov, T.; Llobet, A.; Sun, L. <i>Nat. Chem.</i> 2012, <i>4</i>, 418.</p> <p>[10] Zhang, C.; Chen, C.; Dong, H.; Shen, J.; Dau, H.; Zhao, J. <i>Science</i> 2015, <i>348</i>, 690.</p> <p>[11] Wen, F.; Yang, J.; Zong, X.; Ma, B.; Wang, D.; Li, C. <i>J. Catal.</i> 2011, <i>281</i>, 318.</p> <p>[12] Huang, J.; Mulfort, K. L.; Du, P.; Chen, L. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2012, <i>134</i>, 16472.</p> <p>[13] Wen, F.; Wang, X.; Huang, L.; Ma, G.; Yang, J.; Li, C. <i>Chem. Sus. Chem.</i> 2012, <i>5</i>, 849.</p> <p>[14] Ye, S.; Chen, R. T.; Xu, Y.; Fan, F.; Du, P.; Zhang, F.; Zong, X.; Chen, T.; Qi, Y.; Chen, P.; Chen, Z.; Li, C. <i>J. Catal.</i> 2016, <i>338</i>, 168.</p> <p>[15] Xu, Y.; Ye, Y.; Liu, T.; Wang, X.; Zhang, B.; Wang, M.; Han, H.; Li, C. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2016, <i>38</i>, 10726.</p> <p>[16] Ye, S.; Ding, C. M.; Chen, R. T.; Fan, F. T.; Fu, P.; Wang, X. L.; Wang, Z. L.; Du, P. W.; Li, C. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2018, <i>140</i>, 3250.</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> |