

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: 叶克

研究组: 502组

学科专业: 物理化学

合作导师: 包信和

填表日期: 2018年3月28日

中国科学院大连化学物理研究所制

姓名	叶克	性别	男
出生日期	1985年3月17日	民族	汉
学历/学位	博士	专业技术职务	副教授
毕业院校	日本北海道大学	专业	化学
(拟)进站时间	2018年3月6日	进站性质	<input type="checkbox"/> 统招统分 <input checked="" 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
	2003年9月-2007年6月	哈尔滨工程大学/化学工程与工艺	学士
	2007年9月-2009年7月	哈尔滨工程大学/应用化学	硕士
	2010年4月-2013年3月	日本北海道大学/化学	博士
工作经历	起止年月	所在单位	职务
	2009年7月-2013年12月	哈尔滨工程大学	助教
	2014年1月-2016年5月	哈尔滨工程大学	讲师
	2016年6月-至今	哈尔滨工程大学	副教授
	2013年9月-2016年7月	哈尔滨工程大学	博士后
	2018年3月-至今	中国科学院大连化学物理研究所	博士后
博士学位论文摘要	博士论文题目	阳极氧化法制备纳米氧化膜 $ZrO_2-WO_3-SiO_2$ 质子传导特性的机理研究	
	指导教师姓名	幅崎浩树 教授	
	(限 800 字)	<p>随着全球能源危机与环境问题的日益突出，燃料电池被认为是解决这些问题的关键手段之一。燃料电池由于具有高能量转化率和低污染排放量而越来越受到各国政府的广泛重视。目前，在各种类型的燃料电池中，操作温度在 200 到 400°C 之间的中温燃料电池由于可以使用包括碳氢化合物在内的大部分燃料、更简化的模块设计（相对于高温燃料电池）和非贵金属催化剂而备受人们的关注。在 200~400°C 下高离子电导率固体电解质材料是实现高性能中温燃料电池的技术瓶颈。因此，本论文的研究目的是制备一种具有高离子电导率的电解质薄膜材料以应用于中温燃料电池领域。</p> <p>系统研究了硅元素的加入对无定形 ZrO_2-WO_3 阳极氧化膜质子电导率的影响。研究表明，在 20°C 和 0.1 mol L⁻¹ 磷酸溶液中，100 V 电位下通过阳极氧化磁控溅射 $Zr_{37}W_{47}Si_{16}$ 合金薄膜，一步制备了厚度为 200 nm 的无定形 $ZrO_2-WO_3-SiO_2$ 阳极氧化膜，该氧化膜表现出了优异的质子电导率。利用电化学交流阻抗、透射电子显微镜、辉光放电光发射光谱和卢瑟福背散射光谱等测试手段对制备的阳极氧化膜进行了表征。SiO_2 掺杂 ZrO_2-WO_3 氧化膜后显著提高了其热力学稳定性。即使在干</p>	

燥的氩气氛围中 300°C 下热处理后, $ZrO_2-WO_3-SiO_2$ 阳极氧化膜在 50-225°C 温度范围内也显示出稳定的质子电导率, 但是 $Zr_{43}W_{57}$ 合金上氧化的 ZrO_2-WO_3 阳极氧化膜在 250°C 下热处理后便失去了质子电导率。在高的热处理温度下, 电导率的恶化与合金/阳极氧化膜界面处低电导率层的扩散诱导形成有关。

为了获得足够低的 ASR 阻抗值, 我们采用纳米薄膜化技术来降低电解质膜厚。研究表明, $ZrO_2-WO_3-SiO_2$ 阳极氧化膜具有新颖的双层结构, 它由一层薄的纯 ZrO_2 外层 (不含钨和硅元素) 和主体 $ZrO_2-WO_3-SiO_2$ 内层组成。 $ZrO_2-WO_3-SiO_2$ 阳极氧化膜的质子电导率具有奇特的厚度依存性, 通过从 300 nm 到 140 nm 降低膜的厚度可以使质子电导率提高一个数量级。 $ZrO_2-WO_3-SiO_2$ 阳极氧化膜质子电导率的厚度依赖性与外层 ZrO_2 的电导率有关, 它随膜层厚度的降低呈指数增长。100 nm 厚的 $ZrO_2-WO_3-SiO_2$ 阳极氧化膜在 225°C 下 ASR 值达到了 $0.14 \Omega \text{ cm}^2$ (低于商业化值 $0.2 \Omega \text{ cm}^2$), 显示出有潜力的应用前景。

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	直接过氧化氢燃料电池催化阴极的设计及催化反应动力学研究	国家自然科学基金 (青年项目)	25 万	2015.01-2017.12	主持
2	直接过氧化氢燃料电池: 催化电极及电极反应动力学	黑龙江省自然科学基金 (省留学归国项目)	6 万	2015.09-2018.08	主持
3	三维结构贵金属催化剂的设计及催化过氧化氢电还原研究	中国博士后科学基金 (特别资助)	15 万	2015.09-2016.06	主持
4	直接过氧化氢燃料电池电极的设计与催化作用机理研究	中国博士后科学基金 (面上项目)	5 万	2014.09-2016.06	主持
5	固体氧化物电解池电解 CO_2 技术	国家外国专家局 (国家重点项目-“一带一路”教科文卫引智项目)	18 万	2017.01-2017.12	主持
6	新型过氧化氢燃料电池阴极的设计及其反应机理研究	黑龙江省博士后资助经费	5 万	2013.12-2016.06	主持
7	新型三维贵金属阴极的制备及催化 H_2O_2 电还原机理的研究	黑龙江省博士后科研启动金	10 万	2017.01-2018.12	主持
8	海上可再生能源储能系统及其关键材料的研究	中央高校基本科研业务费	12 万	2016.01-2016.12	主持
9	尿素电解制氢技术的电氧化反应机理研究	中央高校基本科研业务费	14 万	2017.01-2017.12	主持

入站前期科研情况简介

10	直接过氧化氢燃料电池 阴极催化剂的研究	中央高校基本科 研业务费	7 万	2014.01- 2014.12	主持
11	新型电池电极材料性能 研究	湖北润阳新能源 有限公司(横向课 题)	13.5 万	2016.09- 2019.12	主持
12	水系镁离子储能电池正 极材料纳米镁锰氧化物 形貌调控制备及充放电 机理的研究	国家自然科学基金 (面上项目)	62 万	2017.01- 2020.12	参与
13	钽熔盐堆闭式循环在线 后处理的探索设计及其 化学问题研究	国家自然科学基金 (重大研究计划 培育项目)	90 万	2014.01- 2016.12	参与
14	高温熔盐/液态金属还原 萃取变价稀土离子的基 础研究	国家自然科学基金 (面上项目)	78 万	2013.01- 2016.12	参与
15	熔盐电解稀土氧化物分 离稀土金属的机理研究	国家自然科学基金 (面上项目)	60 万	2012.01- 2015.12	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	Preparation of $Mg_{1.1}Mn_6O_{12} \cdot 4.5H_2O$ with nanobelt structure and its application in aqueous magnesium-ion battery	Journal of Power Sources	6.395	2017/338/ 136-144	通讯
2	Assembly of aqueous rechargeable magnesium ions battery capacitor: the nanowire Mg-OMS-2/Graphene as cathode and activated carbon as anode	ACS Sustainable Chemistry & Engineering	5.951	2017/5/ 6727-6735	通讯
3	Nickel nanowires decorated with ultra-low palladium loading as an effective electrocatalyst for $NaBH_4$ oxidation	Catalysis Science & Technology	5.773	2017/7/ 1991-1995	第一
4	High-energy-density aqueous magnesium-ion battery based on a carbon-coated $FeVO_4$ anode and a Mg-OMS-1 cathode	Chemistry - A European Journal	5.317	2017/23/ 17118-17126	通讯
5	Octahedral magnesium	Electrochimica	4.798	2017/229/	通讯

	manganese oxide molecular sieves as the cathode material of aqueous rechargeable magnesium-ion battery	Acta		371–379	
6	The FeVO ₄ ·0.9H ₂ O /Graphene composite as anode in aqueous magnesium ion battery	Electrochimica Acta	4.798	2017/256/ 357–364	通讯
7	Simple fabrication of pineapple root-like palladium-gold catalysts as the high-efficiency cathode in direct peroxide-peroxide fuel cells	Journal of Colloid and Interface Science	4.233	2017/498/ 239–247	通讯
8	Two-dimensional titanium carbide MXene as a capacitor-type electrode for rechargeable aqueous Li-ion and Na-ion capacitor batteries	ChemElectroChem	4.136	2017/4/ 3018–3025	通讯
9	Enhanced performance of direct peroxide-peroxide fuel cells by employing three-dimensional Ni and Co@TiC nanoarrays anodes	International Journal of Hydrogen Energy	3.582	2017/42/ 15044–15053	通讯
10	Facile fabrication of gold coated nickel nanoarrays and its excellent catalytic performance towards sodium borohydride electro-oxidation	Applied Surface Science	3.387	2017/414/ 353–360	通讯
11	In-situ reduced petal-like cobalt on Ni foam based cobaltic oxide as an efficient catalyst for hydrogen peroxide electroreduction	Journal of Electroanalytical Chemistry	3.012	2017/788/ 74–82	通讯
12	The synthesis of 1×1 magnesium octahedral molecular sieve with	Journal of Electroanalytical Chemistry	3.012	2017/807/ 37–44	通讯

	controllable size and shape for aqueous magnesium ion battery cathode material				
13	Preparation of porous palladium nanowire arrays and their catalytic performance for hydrogen peroxide electroreduction in acid medium	Journal of Power Sources	6.395	2016/303/278–286	通讯
14	Electrochemical impedance analysis of urea electro-oxidation mechanism on nickel catalyst in alkaline medium	Electrochimica Acta	4.798	2016/210/474–482	通讯
15	Nickel nanowire arrays electrode as an efficient catalyst for urea peroxide electro-oxidation in alkaline media	Electrochimica Acta	4.798	2016/190/150–158	通讯
16	Facile preparation of three-dimensional Ni(OH) ₂ /Ni foam anode with low cost and its application in a direct urea fuel cell	New Journal of Chemistry	3.269	2016/40/8673–8680	第一
17	The optimal design of Co catalyst morphology on a three-dimensional carbon sponge with low cost, inducing better sodium borohydride electrooxidation activity	RSC Advances	3.108	2016/6/41608–41617	第一
18	Preparation of three-dimensional porous Cu film supported on Cu foam and its electrocatalytic performance for hydrazine electrooxidation in alkaline medium	Materials Science and Engineering B	2.552	2016/210/51–56	通讯

19	Highly porous nickel@carbon sponge as a novel type of three-dimensional anode with low cost for high catalytic performance of urea electro-oxidation in alkaline medium	Journal of Power Sources	6.395	2015/283/408–415	第一
20	Three-dimensional carbon- and binder-free nickel nanowire arrays as a high-performance and low-cost anode for direct hydrogen peroxide fuel cell	Journal of Power Sources	6.395	2015/300/147–156	第一
21	Platinum-modified cobalt nanosheets supported on three-dimensional carbon sponge as a high-performance catalyst for hydrogen peroxide electroreduction	Electrochimica Acta	4.798	2015/178/270–279	第一
22	A novel three-dimensional gold catalyst prepared by simple pulse electrodeposition and its high electrochemical performance for hydrogen peroxide reduction	RSC Advances	3.108	2015/5/3239–3247	第一
23	One-step synthesis of copper compounds on copper foil and their supercapacitive performance	RSC Advances	3.108	2015/5/36656–36664	通讯
24	Palladium dispersed in three-dimensional polyaniline networks as the catalyst for hydrogen peroxide electro-reduction in an acidic medium	RSC Advances	3.108	2015/5/94008–94015	通讯
25	Methanol	Journal of Solid	2.316	2015/19/	通讯

	electrooxidation on flexible multi-walled carbon nanotube-modified sponge-based nickel electrode	State Electrochemistry		3027–3034	
26	Facile synthesis of cobalt manganese oxides nanowires on nickel foam with superior electrochemical performance	Journal of Power Sources	6.395	2014/268/204–211	通讯
27	Cobalt nano-sheet supported on graphite modified paper as a binder free electrode for peroxide electrooxidation	Electrochimica Acta	4.798	2014/139/250–255	通讯
28	Nitrogen-doped graphene oxide/cupric oxide as an anode material for lithium ion batteries	RSC Advances	3.108	2014/4/64756–64762	通讯
29	Compositional dependence of the proton conductivity of anodic $ZrO_2-WO_3-SiO_2$ nanofilms at intermediate temperatures	Journal of the Electrochemical Society	3.259	2013/160/F1096–F1102	第一
30	Thickness dependence of proton conductivity of anodic $ZrO_2-WO_3-SiO_2$ nanofilms	Journal of Power Sources	6.395	2012/205/194–200	第一
31	Improved thermal stability of efficient proton-conducting anodic ZrO_2-WO_3 nanofilms by incorporation of silicon species	Journal of the Electrochemical Society	3.259	2011/158/C385–C390	第一
32	Study on the preparation of Mg–Li–Mn alloys by electrochemical codeposition from $LiCl-KCl-MgCl_2-MnCl_2$ molten salt	Journal of Applied Electrochemistry	2.235	2010/40/1387–1393	第一
33	Electrochemical	Chemistry Letters	1.801	2010/39/	第一

	formation of Mg-Li-Yb alloys at solid magnesium electrode from LiCl-KCl-YbCl ₃ melts at low temperature			90-91	
34	Electrochemical codeposition of Al-Li-Mg alloys at solid aluminum electrode from LiCl-KCl-MgCl ₂ molten salt system	Metallurgical and Materials Transactions B	1.642	2010/41B/691-698	第一
35	Electrochemical codeposition of typical α + β phases Mg-Li alloys from the molten LiCl-KCl-MgCl ₂ system	Rare Metals	1.189	2010/29/198-203	第一
36	Catalytic behavior of a palladium doped binder free paper based cobalt electrode in electroreduction of hydrogen peroxide	Journal of Power Sources	6.395	2015/273/1142-1147	第二
37	Electrodeposition of nickel sulfide on graphene-covered make-up cotton as a flexible electrode material for high-performance supercapacitors	Journal of Power Sources	6.395	2015/274/943-950	第二
38	Effect of sulfur and its compounds on the performance of graphite electrooxidation in molten carbonate	Journal of Power Sources	6.395	2015/274/71-76	第二
39	Preparation of nickel nanowire arrays electrode for urea electrooxidation in alkaline medium	Journal of Power Sources	6.395	2015/278/562-568	第二
40	Three-dimensional lamination-like P2-Na _{2/3} Ni _{1/3} Mn _{2/3} O ₂ assembled with two-dimensional	Electrochimica Acta	4.798	2014/148/195-202	第二

	ultrathin nanosheets as the cathode material of an aqueous capacitor battery				
41	The catalytic effect of CeO ₂ for electrochemical oxidation of graphite in molten carbonate	Electrochimica Acta	4.798	2014/135/270–275	第二
42	Co@MWNTs-Plastic: A novel electrode for NaBH ₄ oxidation	Electrochimica Acta	4.798	2015/156/102–107	第二
43	Ag supported on carbon fiber cloth as the catalyst for hydrazine oxidation in alkaline medium	Electrochimica Acta	4.798	2015/186/239–244	第二
44	A novel electrolyte composed of carbonate and CsVO ₃ –MoO ₃ for electrochemical oxidation of graphite	Electrochemistry Communications	4.396	2014/38/12–14	第二
45	High electrocatalytic activity of cobalt-multiwalled carbon nanotubes-cosmetic cotton nanostructures for sodium borohydride electrooxidation	International Journal of Hydrogen Energy	3.582	2014/39/9651–9657	第二
46	Low-cost and binder-free, paper-based cobalt electrode for sodium borohydride electro-oxidation	New Journal of Chemistry	3.269	2014/38/5376–5381	第二
47	Fabric-based flexible electrode with multi-walled carbon nanotubes@Ni network structure as a novel anode for hydrogen peroxide electrooxidation	RSC Advances	3.108	2014/4/17454–17460	第二
48	Anchoring CuO nanoparticles on nitrogen-doped reduced grapheme oxide	Journal of Electroanalytical Chemistry	3.012	2014/727/154–162	第二

	nanosheets as electrode material for supercapacitors				
49	Preparation of Mg-Yb alloy film by electrolysis in the molten LiCl-KCl-YbCl ₃ system at low temperature	Journal of Rare Earths	2.429	2010/28/128-133	第二
50	Electrochemical Codeposition of Quaternary Mg-Li-Ce-La Alloys from Molten Salt	Metallurgical and Materials Transactions B	1.642	2010/41B/1123-1128	第三
51	Plastic supported platinum modified nickel electrode and its high electrocatalytic activity for sodium borohydride electrooxidation	Journal of Energy Chemistry	2.594	2015/24/497-502	第三
52	A novel asymmetric supercapacitor with buds-like Co(OH) ₂ used as cathode materials and activated carbon as anode materials	Journal of Electroanalytical Chemistry	3.012	2015/741/93-99	第三
53	Electrocatalytic properties of carbon fiber cloth-supported flower-like Au nanostructures towards ethanol electrooxidation	Electrochimica Acta	4.798	2013/114/478-483	第三
54	High performance of Au nanothorns supported on Ni foam substrate as the catalyst for NaBH ₄ electrooxidation	Electrochimica Acta	4.798	2014/115/311-316	第三
55	An aqueous capacitor battery hybrid device based on Na-ion insertion-deinsertion in λ-MnO ₂ positive electrode	Electrochimica Acta	4.798	2014/148/237-243	第三
56	Synthesis of honeycomb-like NiS ₂ /NiO nano-multiple	Electrochimica Acta	4.798	2015/173/209-214	第三

	materials for high performance supercapacitors				
57	Preparation of $M_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ (M = Mg or Zn) and its performance as the cathode material of aqueous divalent cations battery	Electrochimica Acta	4.798	2015/182/971–978	第三
58	Preparation of nickel-cobalt nanowire arrays anode electro-catalyst and its application in direct urea/hydrogen peroxide fuel cell	Electrochimica Acta	4.798	2016/199/290–296	第三
59	Investigation of palladium nanoparticles supported on metallic titanium pillars as a novel electrode for hydrogen peroxide electroreduction in acidic medium	Electrochimica Acta	4.798	2017/250/251–258	第三
60	Au- and Pd-modified porous Co film supported on Ni foam substrate as the high performance catalysts for H_2O_2 electroreduction	Journal of Power Sources	6.395	2014/257/156–162	第三
61	Highly porous Fe_3O_4 -Fe nanowires grown on C/TiC nanofiber arrays as the high performance anode of lithium-ion batteries	Journal of Power Sources	6.395	2014/258/260–265	第三
62	Facile preparation of three-dimensional multilayer porous MnO_2 /reduced graphene oxide composite and its supercapacitive performance	Journal of Power Sources	6.395	2014/271/582–588	第三
63	Facile preparation of	Journal of	8.867	2013/1/	第三

	transition metal oxide-metal composites with unique nanostructures and their electrochemical performance as energy storage material	Materials Chemistry A		14246-14252	
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	催化过氧化氢电还原的三维 Pd-Ni 纳米线阵列催化剂的制备方法	申请	201610911506.7	2016.10.20	第一
2	催化 H ₂ O ₂ 电氧化的碳修饰泡沫碳负载 Ni 催化剂的制备方法	申请	201710088326.8	2017.02.17	第一
3	作为水系镁离子电池负极材料的水合铁钒氧化物的制备及应用方法	申请	201710183786.9	2017.03.24	第一
4	用于直接尿素燃料电池的泡沫镍负载 NiMoO ₄ @C 微米棒阵列阳极的制备方法	申请	201710725988.1	2017.08.22	第一
5	一种共电沉积变价锰直接制备镁锂锰合金的熔盐电解方法	授权	ZL200910072920.3	2011.09.14	第二
6	用于水系镁离子电池电极材料的钴锰酸钠的水热合成方法及水系电池的制备方法	授权	ZL201410384120.6	2016.01.27	第五
7	用于水系阳离子电池电极材料的铁锰酸钠的水热合成方法及水系电池的制备方法	授权	ZL201410384112.1	2015.12.30	第五
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	黑龙江省科学技术奖 (自然科学类)	二等	黑龙江省人民政府	2015 年	第三
2	黑龙江省高校科学技术奖	一等	黑龙江省高校科学技术奖励委员会	2015 年	第三
3	哈尔滨工程大学 2017 届学士学位论文工作优秀指导教师		哈尔滨工程大学	2017 年	第一

	4	哈尔滨工程大学 2009 届 优秀硕士学位论文		哈尔滨工 程大学	2009 年	第一
	5	哈尔滨工程大学 2007 届 本科生优秀毕业论文		哈尔滨工 程大学	2007 年	第一
博 士 后 工 作 的 研 究 计 划	博士后研究题目：甲烷和二氧化碳电催化转化制低碳烯烃的研究 （简述研究计划的可行性、先进性和创新性，理论和现实意义）					
	<p>1. 研究的理论和现实意义</p> <p>随着全球范围内富含甲烷(CH₄)的天然气水合物(可燃冰)、生物沼气等资源的大规模发现与开采,以储量相对丰富且价格相对低廉的天然气替代石油生产液体燃料和基础化学品成为各国科学家研究的重点。作为天然气主要成分的CH₄分子是非常稳定的有机小分子,它的选择活化和定向转化是公认的世界性难题。另外,随着人类社会的发展,化石燃料(煤、石油、天然气等)的大规模消耗导致了CO₂的排放量日益增长,从而引发了温室效应等一系列的全球环境气候问题。因此,面对当前严峻的环境形势,CO₂的减排和有效存储及转化具有非常重要的意义。近年来,可再生能源领域发展迅猛,但是太阳能、风能、潮汐能等可再生能源具有随机性、间歇性和波动性等特点,对电网的冲击较大而无法直接并入电网使用,造成了可再生能源的较大浪费。此外,随着核能的开发和利用,在局部地区或电力负荷低谷期存在电能过剩时,也急需将此部分电能存储或转化。因此,构建固体氧化物电解池(SOEC),以可再生能源或核能为能量,将CH₄和CO₂电催化转化为低碳烯烃(C₂-C₄)等化学品,具有极具潜力的理论和现实意义。</p> <p>CH₄经催化转化制备低碳烯烃具有很好的应用前景。由于CH₄中C-H键能高达434 kJ mol⁻¹,利用分子氧被认为是活化CH₄的有效途径。Keller和Bhasin开创性的工作带动了世界范围内高温条件下(>800 °C)甲烷氧化偶联制乙烯的热潮。经过多年的研究和开发,研究者筛选了数百种催化材料,但由于该过程中分子氧的引入,不可避免地导致CH₄及其产物的过度氧化,产生大量CO₂,降低了碳原子的利用效率。以CO₂替代分子氧作为氧源,在较高温度(>850 °C)和氧化物催化剂上将CH₄转化为低碳烯烃,但催化剂失活是尚未解决的关键科学问题,包括催化剂积炭、烧结、载体结构的坍塌、活性金属的价态变化、活性组分的流失等。</p> <p>申请人所在研究团队近期研究和开发了甲烷无氧直接转化制乙烯的新催化过程。CH₄在氧化硅晶格限域的单铁中心上催化活化,脱氢生成乙烯、苯和萘。当反应温度为1090 °C,CH₄的单程转化率高达48.1%,乙烯选择性为48.4%。与上述传统路线相比,该研究实现了CO₂的零排放,碳原子利用率达到100%。由于没有加入分子氧或者CO₂辅助C-H键活化,反应温度较高,因此,CH₄无氧直接转化制乙烯新过程面临的主要挑战是在保持CH₄转化率和低碳烯烃选择性的前提下尽可能降低反应温度。在电催化反应中,施加电势可以改变反应体系的能量,通过调控反应分子与催化剂表面的相互作用,进而调变催化反应的方向、速率和选择性。与传统催化转化路径相比,电催化转化可</p>					

降低反应温度、更有效地调控反应选择性和提高反应稳定性。固体氧化物电解池(SOEC)是由传导氧离子或质子的金属氧化物为电解质膜、阴极和阳极构成的全固态电催化反应器,具有电极反应速率快、无腐蚀漏液危险及易于集成放大等诸多优点,近年来在CO₂电催化还原方面得到了广泛研究。

本课题旨在发展CH₄和CO₂电催化制低碳烯烃反应新体系,如图1所示,构建工作温度在300~600 °C之间基于质子导体电解质膜的全固态固体氧化物电解池(SOEC),以CH₄和CO₂为反应物,阳极CH₄电化学脱氢高选择性生成低碳烯烃,产生的质子通过电解质膜传递到阴极,与CO₂发生电还原反应生成CO或烯烃,通过电催化途径显著降低CH₄无氧直接转化制乙烯的反应温度。优化催化剂组成和界面结构,创制高效CH₄和CO₂电转化催化剂。发展新型质子导体电解质材料和致密薄层电解质膜制备工艺,组装高性能膜电极和SOEC反应器,提高电能转化效率。结合电化学原位动态表征和理论计算研究,在原子和分子层次上揭示催化剂表面CH₄、CO₂分子的活化和转化机制,阐明催化剂电子结构与其催化活性和选择性之间的内在关联,获得针对目标产物进行选择活化和定向转化的理论依据。

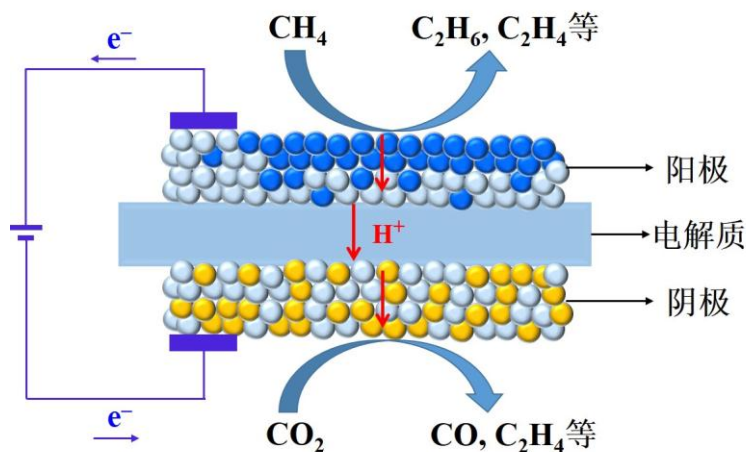


图1 固体氧化物电解池上CH₄和CO₂电催化转化示意图

2. 研究计划

(1) **催化剂和电解质膜制备:**以金属氧化物、碳酸盐或硝酸盐为前驱体,通过液相还原法、共沉淀法、固相法等方法制备催化剂和电解质膜材料粉体;采用X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)、能量色散X射线谱(EDX)和等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)等手段对催化剂和电解质膜粉体进行结构、组成和形貌表征。将阴极催化剂和质子导体经过球磨混合均匀,然后干压制片,在空气中高温烧结得到阴极支撑体;调配电解质浆料,控制浆料粘度,通过旋涂流延过程在阴极支撑体上制备超薄电解质膜,在空气中烧结得到致密超薄电解质膜;阳极采用浆料涂覆法制备,将阳极和质子导体机械混合后加入由乙基纤维素和松油醇配制的粘结剂制成浆料,然后涂覆于电解质上,再经高温烧结得到膜电极。采用XRD、XPS、HR-TEM、扫描电子显微镜(SEM)与电导率测试等手段对膜电极进行相组成、元

素分布、纳米颗粒尺寸、比表面以及电导率的表征，为优化电极制备参数提供帮助。

- (2) **SOEC 性能测试和产物分析：**将膜电极置于 SOEC 电解池中，保证阴极和阳极的气密性，降低电极和外电路的接触电阻。将电化学工作站与 SOEC 电解池连接，阳极通入 CH_4 ，阴极通入 CO_2 ，在恒电压模式下进行电化学反应性能测试，测试装置如图 2 所示。在 SOEC 电解池阴极和阳极出口分别连接在线色谱，分析产物组成，并计算产物的法拉第效率和反应选择性。采集电化学交流阻抗谱，解析其包含的基元电极过程，推测 CH_4 和 CO_2 在阳极和阴极的电化学反应过程。



图 2 SOEC 电解池装置图

- (3) **原位谱学研究 and 理论计算：**利用 X 射线吸收谱研究在电催化反应条件下催化剂的结构和化学态，申请人所在研究团队目前正在设计适用于高温电化学的原位 X 射线吸收谱研究装置(图 3)；以模型和实际催化体系得到的活性位结构建模，利用 DFT 计算阐明 CH_4 和 CO_2 在催化剂表面活化、转化过程和相应能垒；结合电化学原位动态表征、理论计算和实际电催化性能测试结果，理解金属-氧化物界面 CH_4 和 CO_2 分子 C-H、C-O 键活化转化和 C-C 偶联的电催化转化过程，提出相应反应机理，获得针对目标产物进行选择活化和定向转化的理论依据。

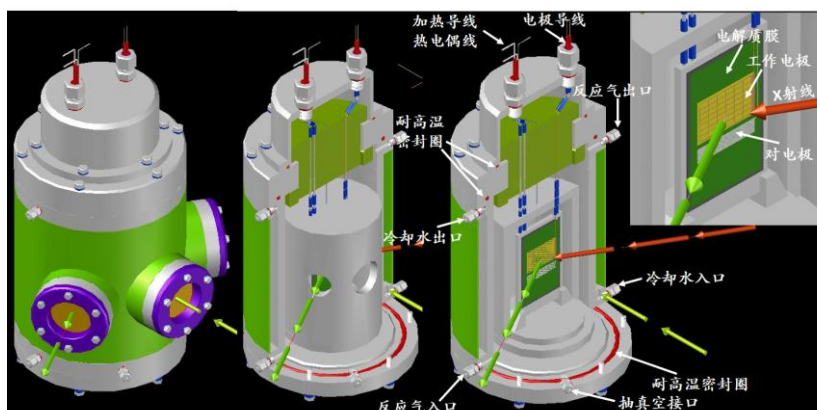


图 3 电化学 X 射线吸收谱原位池结构示意图

3. 可行性分析

前期研究工作基础扎实。申请人在日本攻读博士学位期间就开始专注于中温（200~400°C 温度范围内）高离子电导率固体电解质材料的研究工作，对于超薄质子传导电解质膜的研究，拥有丰富的实验经验和理论基础。申请人利用磁控溅射+阳极氧化法成功制备了具有高质子传导特性的固体电解质膜材料，熟练掌握了磁控溅射和阳极氧化的基本原理及可控性构筑，对阳极氧化过程中电化学氧化参数的选择及作用非常熟悉，研究结果发表在 *Journal of the Electrochemical Society* 160 (2013) F1096–F1102, *ECS Transactions* 50 (2013) 193–201, *Journal of Power Sources* 205 (2012) 194–200 和 *Journal of the Electrochemical Society* 158 (2011) C385–C390 期刊上。申请人已经有 10 余年从事电催化领域的研究经历，对 CO₂ 的电化学性质有着深刻认识，还对电催化反应机理的研究有着丰富的实验经验。此外，申请人所在研究团队在 CO₂ 电化学还原方面已经开展了五年多的研究工作，设计合成了金属-氧化物界面结构的碳载 Au-CeO_x 催化剂，其生成 CO 的法拉第效率和电流密度远高于 Au/C 催化剂。通过构筑 CeO_x/Au(111)模型催化剂，发现 Au-CeO_x 界面显著促进了 CO₂ 在 CeO_x 表界面的吸附与活化，以及水的存在帮助了 CeO_x 表面的还原与表面吸附 CO₂ 物种的稳定。DFT 计算进一步表明在后续的加氢过程中，Au-CeO_x 界面帮助稳定了关键中间物种 *COOH，从而促进了 CO 的生成和脱附(*J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 5652)。以上工作为本课题中镧系氧化物薄膜表界面的制备表征，尤其是表面结构和界面催化过程的关联打下了良好的研究基础。由此可见，本课题的研究计划是在前期研究结果的基础上提出的，因而在理论和实践上具有可行性。

申请人所在 502 组具备良好的实验条件。拥有多套 CO₂ 电催化反应研究平台，包括 H 型电解池(2 套)、高压恒流泵(2 台)、固体氧化物电解池(4 套)、在线微型色谱(3 台)、Autolab 302N 电化学工作站(5 台)等。用于催化剂和电解质膜制备的高温炉(4 台)、球磨机(1 台)、压片机(1 台)等。用于 X 射线吸收谱研究的自制系列低温电化学原位池等。此外，研究团队还具有如下研究手段：红外光谱仪(Bruker VERTEX 70v)，Raman 光谱仪(Jobin Yvon LabRAM HR 800)，高效液相色谱仪(Agilent 1200 Infinity)，核磁共振谱仪(Bruker Avance III 400)等，以上均为本课题的研究提供了坚实的实验条件保障。

4. 先进性和创新性

- (1) 本课题拟发展基于 SOEC 的 CH₄ 和 CO₂ 电催化转化新过程，在阳极进行 CH₄ 无氧偶联制低碳烯烃，显著降低反应温度，在阴极进行 CO₂ 高效电催化还原，同时与可再生能源或核能利用相结合，为 CH₄ 和 CO₂ 碳基小分子高效转化提供新途径。
- (2) 在 SOEC 新体系中，以 CH₄ 和 CO₂ 为反应物，采用基于气体扩散电极的全固态 SOEC 为反应器实现气相还原过程，具有反应物价格低廉，反应器电流密度高、结构紧凑和易于规模放大等

