

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：陈徐铎

研究组：DNL0603 组

学科专业：化学

合作导师：王峰 研究员

填表日期：2025 年 7 月 22 日

中国科学院大连化学物理研究所制

姓 名	陈徐铎		性 别	男
			民 族	汉
学历/学位	研究生/工学博士	授予博士学位时间	2025-01-05	
博士毕业院校	中国科学院大学	专 业	工业催化	
(拟)入站时间	2025-02-26	入站性质	☒ 统招统分 ☐ 在职人员	
学 习 经 历 从 本 科 起	起止年月	所在单位/专业		所获学位
	2014/9-2018/7	中国科学院大学/化学		理学学士
	2018/9-2025/1	中国科学院大连化学物理研究所/工业催化		工学博士
工 作 经 历	起止年月	所在单位		职务
	2025/3 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	水-油微液滴电荷转移促进机制及其性质研究		
	(限 800 字) 液滴界面化学反应及其促进作用的探索是前沿的研究方向。惰性的体相水被雾化破碎成带电微液滴后可显著加速化学反应，以及发生自发氧化还原过程。本论文围绕水-油微液滴界面存在的接触电致氧化还原反应，聚焦于带电微液滴在提高电荷转移效率中的作用机制，实现水相自发产氢与油相氧化裂解。主要研究结果如下： (1) 引入水-油体系可增厚微液滴界面的电荷层，促进界面电荷的有效转移，实现水-油微液滴界面接触起电并引发水、油两相分子的自发裂解反应。研究发现，水-油界面动态接触所伴随的电子转移能够使水分子自发裂解生成$\cdot\text{H}$和$\cdot\text{OH}$，其中$\cdot\text{H}$可自发化合生成H_2；而界面处持续生成的$\cdot\text{OH}$可引发油相中正十六烷的氧化裂解，生成CO_2以及C1-C2的短链烃类能源小分子。 (2) 开发了雾化条件下油相介导的水微液滴电子提取的方法，利用水-油界面电荷分离的雾化增强机制，实现了水-油微液滴界面接触电致自发产氢等氧化还原反应的活性调控。雾化过程中，液滴的破碎起电效应会产生不同电性的大、小液滴，带正电的微液滴中生成氧化性自由基$\cdot\text{OH}$，而带负电的气溶胶亚微液滴和体相中生成还原性自由基$\cdot\text{H}$。在电荷分离-相互中和机制的作用下，这两种自由基在雾化体系中同时存在，实现了常温下的正十六烷氧化裂解反应和水产氢反应，且产生的氢物种可以原位还原CO_2生成CO。 (3) 开发了一种基于微云水快速相变循环驱动的含氯废水化学选择性电解的方法，基于雾化过程中的电荷分离现象以及氧化性和还原性自由基分相存在的特性，实现了人造微云体系中1,2-二氯乙烷高选择性生成氯乙烯等电脱氯产物。微云水的快速相变可产			

入 站 前 期 及 入 站 后 科 研 情 况 简 介	生交变电压，其中水汽介导电子和离子转移至体相水中，促使二氯乙烷等氯代物在体相中发生还原脱氯反应。快速相变过程显著减轻了传质的限制，有效抑制了析氢反应以及氯代物完全脱氯等副反应的发生，使脱氯中间体无需依赖相间传质即可进入微液滴中，从而快速发生氧化脱氢反应。					
	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	国家资助博士后研究人员计划（B档）/微液滴驱动CH ₄ 与CO ₂ 定向偶联制备乙酸研究	中国博士后科学基金会	36万	2025-2027年	主持
	2	钯-载体界面可控催化糠酸酯选择性氧化偶联	大连化物所创新基金（青年基金）	100万	2020/08-2022/07	参与
	3	有机修饰原子级分散钯催化糠酸甲酯C-H键氧化偶联制备联呋喃二酯	国家自然科学基金面上项目	60万	2022/01-2025/12	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”。					
	序号	论文题目	期刊名	影响因子	发表年度/卷期/页码	排序
	1	Hydrocarbon degradation by contact with anoxic water microdroplets	Journal of the American Chemical Society	15.6	2023/145(39)/21538-21545	1
	2	Sprayed oil-water microdroplets as a hydrogen source	Journal of the American Chemical Society	15.6	2024/146(15)/10868-10874	1
	3	Microdroplet-mediated multiphase cycling in a cloud of water drives chemoselective electrolysis	Journal of the American Chemical Society	15.6	2024/146(43)/29742-29750	1
	其他论文发表情况					
	4	Pyrogenic carbon degradation by galvanic coupling with sprayed seawater microdroplets	Journal of the American Chemical Society	15.6	2024/146(12)/8528-8535	3

5	Native lignin isolation facilitated by cellulase desorption	ACS Sustainable Chemistry & Engineering	7.3	2025/13(17)/6286–6296	2
6	Synchronized C–H activations at proximate dinuclear Pd ²⁺ sites on silicotungstate for oxidative C–C coupling	ACS Catalysis	13.1	2021/11(6)/3455–3465	4
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	一种糠醛催化氧化偶联制备联呋喃二甲醛的方法	授权	CN114524786A	2024-03-12	2
2	一种制备 5,5'-二乙酰基-2,2'-联呋喃的方法	授权	CN116217523A	2025-03-04	3
3	一种糠酸甲酯催化氧化偶联的方法	授权	CN114524787A	2023-10-13	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“三好学生”	校级	中国科学院大学	2022-2023 年度	1
2	博士研究生国家奖学金	国家级	中华人民共和国教育部	2024 年	1
3	延长石油优秀博士生奖学金一等奖	所级	延长石油集团	2024 年	1
4	大连化物所优秀研究生奖	所级	大连化学物理研究所	2024 年	1
5	卢嘉锡优秀研究生奖	-	福建卢嘉锡科学教育基金会	2024 年	1
6	中国科学院大学优秀毕业生	校级	中国科学院大学	2025 年	1
博士后研究题目：微液滴驱动 CH ₄ 与 CO ₂ 定向偶联制备乙酸研究					

博士后的研究计划	(简述研究计划的可行性、先进性和创新性，理论和现实意义) 一、研究背景、内容及可行性分析 1. 研究背景 化石能源的大规模使用导致甲烷 (CH₄) 和二氧化碳 (CO₂) 等主要温室气体排放剧增,通过化学转化工艺将其资源化制备高附加值化学品,已成为实现碳中和目标的关键路径。然而,CH₄ 和 CO₂ 的高热力学稳定性使其活化及转化面临挑战。工业上通过高温高压条件驱动两者反应,但苛刻的操作环境易导致催化剂积碳或烧结失活。因此,如何在温和条件下实现 CH₄ 和 CO₂ 的绿色高效转化,已成为“双碳”目标下能源与环境领域的主要研究难点和热点之一。目前,已有相关研究聚焦于 CH₄ 和 CO₂ 偶联制备化学品,如乙醇和乙酸等。其中,乙酸作为重要的化工原料,在传统生产过程中主要依赖于甲醇羰基化法,需要使用有毒的羰基化试剂 CO,且需高温高压条件。若将 CH₄ 和 CO₂ 作为原料,直接偶联生成乙酸,则是一种原子利用率 100%且将温室气体转化为高附加值化学品的途径。目前有研究报道了辐射条件下水催化的 CH₄ 和 CO₂ 偶联制乙酸反应。在伽马射线辐照下,水分子分解产生羟基自由基 (•OH) 和水合电子 (e_{aq}⁻),可分别与 CH₄ 和 CO₂ 反应,生成甲基自由基 (•CH₃) 和二氧化碳自由基阴离子 (CO₂•⁻),进而偶联生成乙酸。 水作为辐射催化剂的性质与微液滴化学极为相似。微液滴是尺寸为微米级的液滴,其体积仅为千万亿分之一升,具有极大的比表面积。与各向同性的体相溶液不同,微液滴的界面具有各向异性,提供了一个独特的反应环境。因此当惰性的水从体相被破碎成微液滴后,将表现出奇特的反应性质,能够显著加速化学反应以及促使体相中的惰性反应发生。2019 年,斯坦福大学 Zare 课题组利用高速气流破碎体相水(气动雾化),在产生的直径小于 20 μm 的微液滴中发现了过氧化氢 (H₂O₂) 的自发生成。对此他们提出,微液滴水-气界面处的强电场 (~10⁹ V/m) 导致氢氧根离子发生自发电离,产生 •OH 和 e_{aq}⁻,最终 •OH 复合生成 H₂O₂。因此,微液滴界面处的水自发分解过程所产生的氧化性物种 •OH 和还原性物种 e_{aq}⁻,可能同样有助于 CH₄ 和 CO₂ 的活化转化。但该研究需要解决两个关键科学问题:(1) 如何在促进 CH₄ 活化的同时,使 CO₂ 稳定在 CO₂•⁻ 而不过度还原?(2) 如何调控微液滴反应过程中的关键自由基 (•CH₃ 和 CO₂•⁻) 的偶联?基于上述论述及本人的前期工作基础,本研究拟设计合适的微液滴气液界面环境,利用微液滴的自发氧化还原活性驱动目标分子活化,发展一种新的微液滴定向偶联策略。 2. 研究内容 本研究以实现 CH₄ 和 CO₂ 偶联制乙酸为研究目标,围绕如何促进微液滴中的自由基产生以及调控自由基定向偶联等关键科学问题,拟利用微液滴独特的界面性质并对其进行调控,以微液滴界面自发产生的具有氧化性的 •OH 和还原性的 e_{aq}⁻ 为关键活性物种,探索在温和条件下实现 CH₄ 和 CO₂ 高效偶联的新路径,为温室气体高值化利用提供新思路。具体研究内容如下: (1) 微液滴气液界面调控 通过添加油相组分、表面活性剂和电解质等,调变微液滴界面的化学组成、局部 pH 梯度、界面电场强度以及净电荷等关键参数;优化气相中 CH₄、CO₂ 与 Ar 等惰性气体的比例和体系压力,根据气体吸附动力学需求选择适配的雾化方式,如高压超声雾化(增强气体溶解)或鼓泡式雾化(维持界面稳定性);表征不同体系中微液滴的净电荷、界面电荷转移效率、自由基种类及生成效率等。 (2) 反应活性评价 以液相产物(乙酸、甲醇、甲酸等)为活性评价的主要指标,系统考察微液滴界面
----------	--

调控策略对反应活性的影响，多参数优化微液滴反应条件；结合微液滴净电荷、粒径分布等关键理化参数表征，构建“界面性质-反应活性”的构效关系模型，并揭示界面组成及性质对产物选择性的调控规律。

(3) 偶联反应路径及机理研究

采用高分辨质谱和飞秒红外等表征手段捕捉关键中间物种，并通过同位素标记方法追踪中间物种及碳氧来源，探究 CH_4 和 CO_2 在微液滴中的偶联反应机制与路径调控规律；结合密度泛函理论-从头算分子动力学（DFT-AIMD）模拟，聚焦界面电场驱动的吸附活化能垒及分子动态行为，解析界面处氢键网络重构与电子转移的协同作用机制，阐明微液滴特殊界面环境促进 C-C 偶联的过程。

3. 可行性分析

近年来，微液滴加速化学反应及自发氧化还原的研究取得了重要进展，气动雾化条件下的 CH_4 活化制甲醇以及 CO_2 活化制甲酸等过程均已被报道，本研究拟利用超声雾化条件下微液滴自发产生的氧化性自由基和还原性水合电子，分别对 CH_4 和 CO_2 进行活化。通过调变气液界面组成与结构，调控雾化过程中微液滴的电子转移效率，进而影响氧化还原活性，文献报道及本人前期研究结果表明本研究在理论和技术路线上可行。

本人在微液滴氧化还原反应方面具有相关研究基础，在微液滴制备、微液滴界面调控及表征、反应评估、机理研究等方面积累了一定的研究基础和工作经验，表现出较强的独立科研能力。本人前期探究了微液滴环境下长链烷烃的氧化降解过程，发现油-水界面调控可促进电子转移，有助于 $\cdot\text{OH}$ 和 e_{aq}^- 生成并分别富集于微液滴和体相中，同时 CO_2 可被高效还原为 CO ；此外，还探究了氯代烷烃的微液滴降解过程，发现 e_{aq}^- 具有选择性活化能力，相关工作均发表在 J. Am. Chem. Soc. 上。因此前期研究工作经历保障了该研究计划的实行。

本人从事博士后工作所在的科研团队在微液滴反应方面开展了大量研究工作，且本人所属实验室为国家重点实验室，具备完善的工作条件和优越的科研平台，可满足本研究在微液滴界面表征、超快光谱分析、反应评价、原位质谱检测等多方面的研究需求，为完成研究内容和实现研究目标提供了保障。

二、研究计划的先进性及创新性

(1) 本研究基于超声雾化诱导的电荷分离-中和机制，促进微液滴间的电子转移过程，驱动氧化性自由基和还原性自由基分别在带正电微液滴和带负电亚微液滴中富集，以此开发水微液滴体系中自由基活化介导的定向偶联反应，为温和条件下温室气体转化为高附加值化学品提供新的方式，具有创新性。

(2) 利用釜式反应器开展高压式或鼓泡式超声雾化反应，调变气液界面结构，深入研究气液微界面反应过程。相比于体相溶液，雾化引发剧烈相变过程（体相→微液滴→体相），自由基等反应物种发生相间传质的速度显著加快，有助于偶联反应发生，具有鲜明特色与创新性。

三、理论和现实意义

微液滴化学作为化学、材料科学、生物化学及环境科学的新兴交叉领域，其研究价值贯穿于温室气体转化、绿色合成、生命起源探索等重大科学命题。微液滴的界面特性（如电荷分离、界面电场）可突破宏观反应限制，使原本难以进行的氧化还原反应（如 $\text{CH}_4 \rightarrow \cdot\text{CH}_3$ ）在温和条件下自发发生，反应速率可达体相的上百至上百万倍。同时，微液滴体系主要使用水作为反应介质，减少了有机溶剂的使用需求，显现出绿色环保的优

	势。 本项目在方法上突破了传统合成方法中高温高压条件的局限，构建了一种温和、绿色的微液滴反应模式；在科学上，通过对微液滴体系中反应机制的深入研究，为更好地理解温室气体在温和条件下的活化与转化提供理论基础，从而推动能源与环境领域的科技进步。
本人承诺	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。 本人签字： 陈徐钢 2025 年 7 月 22 日