

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: 沈俞翔

研究组: 523 组

学科专业: 化学工程与技术

合作导师: 高敦峰

填表日期: 2025 年 7 月 17 日

中国科学院大连化学物理研究所制

姓 名	沈俞翔		性 别	男
			民 族	汉
学历/学位	博士		授予博士学位时间	2025. 1. 5
博士毕业院校	中国科学院大学大连化学物理研究所		专 业	物理化学
入站时间	2025. 1. 6		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	辽宁大学/应用化学		学士
	2018. 9–2025. 1	中国科学院大连化学物理研究所/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	金属@钙钛矿界面的原位构建及其 CO ₂ 电催化还原研究		
	(限 800 字)			
	固体氧化物电解器 (Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC) 在高温条件下将 CO₂ 高效电催化还原为 CO，是一种极具工业应用潜力的负碳技术。金属@钙钛矿界面作为 CO₂ 吸附活化位点，其较低的密度分布和较差的结构稳定性使 SOEC 的电解性能难以满足实际需求；此外，CO₂ 催化反应机理目前仍然缺乏清楚的解析。因此，本论文采用原位溶出策略在催化剂表面构建了高密度、高活性金属@钙钛矿界面以提升其 CO₂ 电解性能，通过优化反应界面的微观结构提升了 SOEC 电解稳定性，探究了活性界面尺寸对 CO₂ 电解性能的影响，并研究了 CO₂ 电解过程中催化活性位点的动态重构过程，主要结论如下： (1) 通过电极化溶出方式在 Sr₂Fe_{1.45}Ir_{0.05}Mo_{0.5}O_{6-δ} (SFIrM) 双钙钛矿催化剂表面原位构建了高密度的 IrFe@SFIrM 界面。IrFe@SFIrM 界面能够将更高比例的 CO₂ 吸附转化为碳酸盐中间体，表现出更优异的 CO₂ 催化反应活性，在 800 °C 和 1.6 V 下 SFIrM 阴极 SOEC 的 CO₂ 电解电流密度达到 1.46 A cm⁻²，较 Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} 电极性能提升 25.8%。通过氧化分散-电化学再生策略有效抑制 IrFe 合金纳米颗粒生长和团聚，保持存在高密度 IrFe@SFIrM 活性界面，从而提升了 SFIrM 阴极 SOEC 的 CO₂ 电解活性和稳定性。 (2) 通过拓扑离子交换策略原位自组装了 Ir@MnO_x/La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{0.9}Ir_{0.1}O_{3-δ} (LSCIr) 活性界面。Ir 单原子从 LSCIr 钙钛矿中溶出穿过 MnO_x 层形成 Ir@MnO_x/LSCIr 界面；客体 Mn 离子促进 Ir 离子溶出，使 Ir@MnO_x/LSCIr 界面密度从 6 263 μm⁻² 提升到 10 399 μm⁻²。Ir@MnO_x/LSCIr 界面具有更快的 CO₂ 电催化反应动力学，在 1.6 V 下 CO₂ 电解电流密度为 1.66 A cm⁻²，性能比 Ir@LSCIr 界面			

入 站 前 期 及 入 站 后 科 研 情 况 简 介	提升了 42%。拓扑离子交换过程和 MnO_x 层的保护作用抑制了电极表面 Sr 物种偏析以及 SrCO_3 物种的形成，提高了 $\text{Ir@MnO}_x/\text{LSCIr}$ 阴极的结构稳定性，使 SOEC 在 1.2 V 下稳定运行了 440 h。 (3) 通过拓扑离子交换策略原位构建了 $\text{CoFe@La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCC) 活性界面，客体 Fe 离子促进超过四分之一含量的 Co 离子溶出形成 CoFe@LSCC 界面，并保持了 LSCC 钙钛矿晶体结构稳定。CoFe@LSCC 活性界面具有优异的 CO_2 吸附活化能力和结构稳定性，其长度随 CoFe 合金纳米颗粒负载量的增加呈“火山型”趋势变化，当达到最大值为 $29.3 \mu\text{m} \mu\text{m}^{-2}$ 时，其在 1.6 V 下 CO_2 电解电流密度达到 1.73 A cm^{-2}，是同条件下 Co@LSCC 活性界面的 1.62 倍；在 150 h 稳定性测试中，其衰减速率仅为 Co@LSCC 活性界面的 28.3%。				
	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	高密度金属-氧化物界面原位构建及其 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 共转化性能研究	中国博士后科学基金会	24 万元	2024-12-27 至 2026-12-27 主持
	2	多级微纳结构阴极的纳米金属/钙钛矿界面体系构筑及其共电解 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 制化学品研究	国家自然科学基金委员会面上项目	64 万	2021-01-01 至 2024-12-31 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	Quantifying interface-dependent active sites induced by topotactic exsolution for CO_2 electrolysis	Journal of the American Chemical Society	15.6	2025, DOI: 10.1021/jacs.5c09067 1/13
	2	In situ self - assembled active and stable $\text{Ir@MnO}_x/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.9}\text{Ir}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ interfaces for CO_2 electrolysis	Angewandte Chemie International Edition	16.8	2024, 63(30): 202404861 1/11
	3	In situ electrochemical reconstruction of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.45}\text{Ir}_{0.05}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ perovskite cathode for CO_2 electrolysis in solid oxide electrolysis cells	National Science Review	23.2	2023, 10(9): nwad078 1/11

其他论文发表情况					
1	Suppressing surface segregation by introducing lanthanides to enhance high-temperature oxygen evolution reaction activity and durability	Journal of Physics: Energy	7	2025, 7(2): 025002	3/7
2	Iron-triggered exsolution of FeNi alloy nanoparticles via topotactic cation exchange on $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite for CO_2 electrolysis	Next Energy		2023, 1(2): 100024	3/10
3	Boosting electrocatalytic ethylene epoxidation by single atom modulation	Angewandte Chemie International Edition	16.8	2024, 63(20): e202402950	6/10
4	Promoting high-temperature oxygen evolution reaction via infiltration of $\text{PrCoO}_{3-\delta}$ nanoparticles	ACS Applied Energy Materials	6.4	2022, 5 (9), 11604-11612	7/10
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	一种离子交换法制备表面活性颗粒修饰的钙钛矿阴极的方法及其应用	申请	202411287311.0	2024 年 9 月 13 日	2/4 (导师第一)
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	博士研究生国家奖学金	国家级	教育部	2024 年度	1/1
2	中国科学院大学朱李月华奖学金	校级	中国科学院大学	2024 年度	1/1
3	中国科学院大学三好学生	校级	中国科学院大学	2018-2019 年度 2019-2020 年度	1/1
4	中国科学院大学优秀学生干部	校级	中国科学院大学	2018-2019 年度 2019-2020 年度	1/1

博士后研究题目：富碳天然气电热耦合重整制合成气

(简述研究计划的可行性、先进性和创新性，理论和现实意义)

CO₂ 和 CH₄ 作为大气中最主要的温室气体，全面控制其排放和转化利用对可持续发展至关重要。干重整 (DRM) 反应可将 CO₂ 和 CH₄ 转化成合成气 (式 1)，进而用于 Fischer-Tropsch 反应制取低碳烯烃等高附加值产品，具有重要的工业化价值^[1]。产生的 H₂ 可通过逆水煤气变换 (RWGS, 式 2) 反应将 CO₂ 进一步还原，因此理论上 1 摩尔 CH₄ 最高可以消耗 3 摩尔 CO₂ (式 3)，CH₄ 的还原效率为 3，该过程称为超干重整反应^[2, 3]。然而，由于 RWGS 反应平衡限制，H₂ 难以完全还原 CO₂，CH₄ 还原效率通常低于 1.5。将含有高 CO₂ 含量的天然气 (称为富碳天然气) 进行直接转化具有重要实际应用价值。我国南海天然气占海上天然气资源产出的 80%，组分中 CO₂ 含量在 20~80%，难以直接商用，CO₂ 分离过程又面临能耗增加、资源浪费等挑战。因此，探索富碳天然气的直接转化利用，具有科学、经济和环境多重意义。



固体氧化物电解池 (SOEC) 用于 CO₂ 电还原反应已经得到广泛关注^[4]。CO₂ 在 SOEC 阴极得电子被还原为 CO 和 O²⁻，O²⁻ 通过电解质传递到阳极，失去电子生成 O₂。由于 CO₂ 还原反应能垒较高，SOEC 电解 CO₂ 反应存在着单程转化率较低，产物单一的缺点，且容易发生积碳等副反应导致催化位点失活。通过在原料气中引入 H₂，利用 RWGS 反应将 CO₂ 还原为 CO 和 H₂O，可将阴极反应转变为能垒更低的电解水反应。H₂O 被电解再生成 H₂，推动 RWGS 反应平衡正向移动。该路径能够显著加快 SOEC 阴极反应动力学，提高 CO₂ 还原效率，抑制积碳生成，并将产物转变为应用价值更高的合成气^[5]。

基于以上研究，申请人提出将 DRM 反应与 SOEC 体系相耦合的策略，旨在实现富碳天然气的直接转化利用(图 1a)。具体反应过程如下：CO₂ 和 CH₄ 在 SOEC 阴极发生 DRM 反应，生成 CO 和 H₂；H₂ 通过 RWGS 反应与原料气中过量 CO₂ 反应生成 CO 和 H₂O；SOEC 作为高效膜反应器，将 H₂O 电解为 H₂ 和在阳极析出的 O₂。H₂O 被消耗再生成 H₂ 推动 RWGS 反应平衡向 CO₂ 还原方向移动，显著提高 CH₄ 还原效率和 CO₂ 转化比例，实现富碳天然气高效重整过程。该策略优化了 SOEC 阴极 CO₂ 还原反应路径，降低了同水平 CO₂ 转化所需消耗的能量 (图 1b)；通过 SOEC 电化学作用拉动 RWGS 反应平衡，提高 CH₄ 对 CO₂ 的还原效率，为富碳天然气的清洁转化提供了一种技术路径选择。

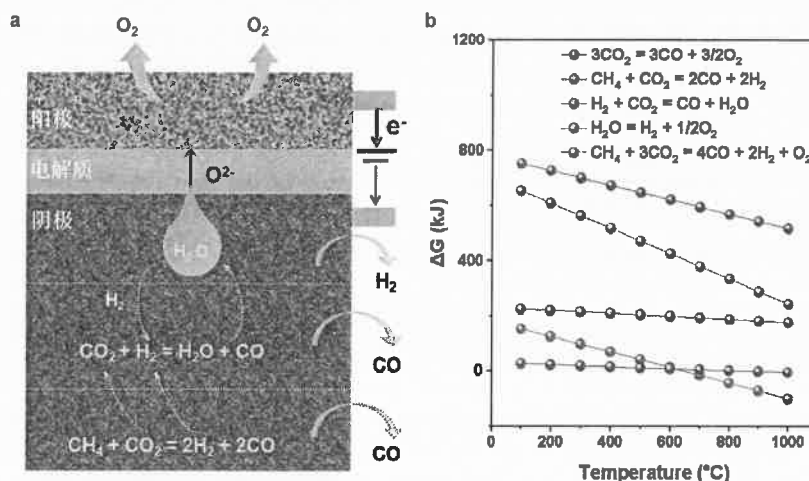
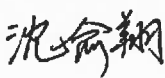


图 1 (a) SOEC 体系耦合 CO₂-CH₄ 超级干重整反应示意图及 (b) 各反应过程的吉布斯自由能变化。

	SOEC 体系耦合 CO₂-CH₄重整反应中包含 DRM-RWGS-电解水串联反应，阴极催化剂需要兼具电催化活性和热催化反应活性。因此需要将 SOEC 传统电极催化剂与热反应催化剂相结合，开发新型功能复合催化剂，以实现热催化和电催化性能的协同提升。钙钛矿氧化物是广泛研究的 SOEC 阴极材料和 DRM、RWGS 反应催化剂载体，具有优异的可掺杂能力和氧化还原稳定性^[6]。然而，由于晶体成相以及电极烧结过程中较高的制备温度，钙钛矿材料颗粒尺寸普遍偏大，比表面积小，限制了表面活性位点的数量，从而影响了整体电催化性能。构建金属-钙钛矿界面可以有效提高钙钛矿催化剂反应活性，界面处丰富的氧空位为 CO₂ 吸附和解离提供了活性位点^[7]。同时，钙钛矿部分包覆金属纳米颗粒形成镶嵌式结构，在强金属-载体相互作用（SMSI）下，纳米颗粒移动所需要克服的能垒显著提高，因而赋予金属-钙钛矿界面优异的抗烧结性能^[8]。SMSI 效应同样能够调控纳米颗粒的电子结构，增强其对 CH₄ 的吸附和活化能力，促进界面氧溢流过程，使 CH₂*等反应中间体被及时氧化消除，有效抑制 CH₄ 过度分解导致的积碳生成^[9]。此外，金属纳米颗粒在钙钛矿中的可逆溶出-溶解特性可实现金属-氧化物界面的原位再生，显著提高催化剂的耐用性。 综上，本研究通过制备高活性、高稳定性金属-钙钛矿界面结构，实现 SOEC 体系耦合 CO₂-CH₄ 高效共转化反应，在 CO₂:CH₄ ≥ 2 条件下直接催化转化制取合成气。研究内容包含新型阴极催化剂的设计与开发、SOEC 电解器件的构建与催化剂性能系统评估、反应机理的深入探究三个方面。借助原位谱学表征研究金属-氧化物界面结构的电子特性，探究 CH₄ 和 CO₂ 分子吸附活化过程；构建专一性活性位点，分析热反应和电反应基元步骤，明确串联反应的协同作用机制；结合原位电化学谱学分析、电子显微技术和密度泛函理论计算，分析反应中间物种的动态演变，阐明电子结构与催化活性和选择性之间的关联，深化构效关系认知，为 SOEC 体系耦合 CO₂-CH₄ 共转化反应提供理论和实验参考。 参考文献： [1] Zhang J, Li Y, Song H, et al. <i>Nat. Commun.</i>, 2024, 15: 8566. [2] Zhu Q, Zhou H, Wang L, et al. <i>Nat. Catal.</i>, 2022, 5: 1030-1037. [3] Lukas C. Buelens, Vladimir V. Galvita, Hilde Poelman, et al. <i>Science</i>, 2016, 354: 449-452. [4] Jang I, S. A. Carneiro J, Crawford J O, et al. <i>Chem. Rev.</i>, 2024, 124: 8233-8306. [5] Hou X, Jiang Y, Wei K, et al. <i>Chem. Rev.</i>, 2024, 124: 5119-5166. [6] Humayun M, Li Z, Israr M, et al. <i>Chem. Rev.</i>, 2025. DOI: 10.1021/acs.chemrev.4c00553 [7] Cao J, Ji Y, Shao Z. <i>Chem. Soc. Rev.</i>, 2024, 53: 450-501. [8] Xiao Y, Xie K. <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i>, 2022, 61: e202113079. [9] Wang H, Cui G, Lu H, et al. <i>Nat. Commun.</i>, 2024, 15: 3765.
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：  2025 年 7 月 23 日