

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： 陈宗威

研究组： 11T6 组

学科专业： 物理化学

合作导师： 吴凯丰

填表日期： 2018 年 3 月 30 日

中国科学院大连化学物理研究所制

姓 名	陈宗威	性 别	男
出生日期	1990年9月11日	民 族	汉族
学历/学位	博士/理学博士	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	2017年12月14日	入站性质	<input 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
	2008年9月 -2012年7月	中国地质大学(武汉)/应用化学	学士学位
	2012年9月 -2017年11 月	中国科学技术大学/物理化学	博士学位
工 作 经 历	起止年月	所在单位	职务
	2017年12月 至今	中国科学院大连化学物理研究所	博士后
博 士 学 位	博士论文题 目	无机半导体光催化微纳体系的飞秒瞬态吸收光谱研究	
	指导教师姓 名	罗毅/张群	

(限 800 字)

本论工作采用飞秒瞬态吸收光谱技术, 深入系统地研究了若干无机半导体光催化微纳体系的超快动力学行为和机制, 为相关材料体系的实用研发提供基础意义上的启迪和指导。本论文主要包括两大部分:

(一) 一元无机半导体体系的超快光谱与动力学研究

(1) 醇类分子/g-C₃N₄ 体系的空穴转移动力学

以空穴牺牲剂醇类分子吸附在 g-C₃N₄ 为模型体系, 我们采用飞秒瞬态吸收光谱技术, 通过一系列精心设计的比较和控制试验, 深入系统地研究了醇类分子/g-C₃N₄ 界面的空穴转移动力学过程和作用机制。首次在实验上证实了醇类分子与无机半导体材料所形成的界面发生的反向空穴转移 (RHT) 过程, 并定量给出了 RHT 过程的时间尺度 (约几百皮秒)。通过与质子化 g-C₃N₄ 的对比, 我们证实了甲氧基在空穴牺牲剂中的决定性作用。通过使用不同波长的激发光, 我们发现电子 - 声子耦合对光激发空穴转移动力学的重要作用。通过对比不同醇类分子所关联的 RHT 过程速率, 我们首次揭示了实际光催化应用中甲醇被广泛采用为空穴牺牲剂的物理内涵。

(2) ZnIn₂S₄ 超薄纳米片的缺陷态动力学

长期以来人们一直希望找到缺陷态结构与光催化活性的关系。以一种典型的一元无机半导体光催化材料 ZnIn₂S₄ 超薄纳米片为模型, 我们采用超快瞬态吸收光谱技术, 系统地探讨了缺陷态浓度与电子转移和电子空穴复合寿命之间的关系。我们发现在拥有更多 Zn 空位的 ZnIn₂S₄ 超薄纳米片中, 尽管电子转移的速度没有太大变化, 然而电子空穴复合的寿命却提高了近两倍, 从而大大提高了载流子的分离效率, 带来显著提升的催化性能。

(二) 二元无机半导体体系的超快光谱与动力学研究

(1) BiOCl/g-C₃N₄ 的界面电荷转移动力学研究

p-n 异质结体系中经常存在光生电荷转移方向的争论。对此, 我们选择了最常见的和存在争议的 BiOCl (p)/g-C₃N₄ (n) 体系, 系统地探讨了在这个复合体系中的光生电荷转移方向。我们发现光激发电子是由 BiOCl 的导带转移到 g-C₃N₄ 的导带, 而不是相反。此外, 该转移过程的时间尺度被确定为约 3 皮秒。

(2) Graphene/TiO₂ 的界面电荷转移动力学研究

通过超快光谱与动力学表征, 我们揭示了 CVD 控制生长的 Graphene/TiO₂ 体系中 TiO₂ 光激发电子的平均寿命与 Graphene 生长时间之间的关系。发现在 Graphene 生长的早期, TiO₂ 到 Graphene 的电子转移不占主导优势; 而在单层 Graphene 生长完成之后, 则开始出现光生电子从 TiO₂ 到 Graphene 的高效转移, 与相关催化性能表征互为印证。

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	光催化纳米材料体系表面缺陷态的超快光谱与动力学研究	国家自然科学基金面上项目	80.4万	2017/01-2012/12	项目参与人
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	Experimental Identification of Ultrafast Reverse Hole Transfer at the Interface of Photoexcited Methanol/Graphitic Carbon Nitride System	Angewandte Chemie International Edition	11.99	DOI:10.1002/anie.201713102 inpress	1
2	Defect-Mediated Electron-Hole Separation in One-Unit-Cell ZnIn ₂ S ₄ Layers for Boosted Solar-Driven CO ₂ Reduction	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY	13.86	2017, 139(22), 7586-7594	1 共一作
3	Determining the Charge-Transfer Direction in a p-n Heterojunction BiOCl/g-C ₃ N ₄ Photocatalyst by Ultrafast Spectroscopy	ChemPhotoChem		2017, 1(8), 350-354	1
4	Graphene Grown on Anatase-TiO ₂ Nanosheets: Enhanced Photocatalytic Activity on Basis of a Well-Controlled Interface	The Journal of Physical Chemistry C	4.54	2018, 122(11), 6388-6396	1 共一作

进站前期科研情况简介

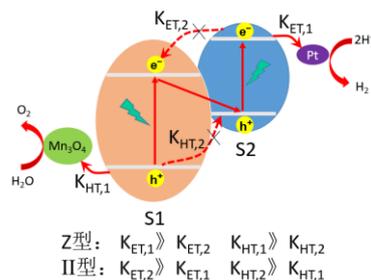
5	Visible-Light Photoexcited Electron Dynamics of Scandium Endohedral Metallofullerenes: The Cage Symmetry and Substituent Effects	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY	13.86	2015, 137(27), 8769–8774	5
6	Rupturing C ₆₀ Molecules into Graphene-Oxide-Like Quantum Dots: Structure, Photoluminescence, and Catalytic Application	SMALL	8.64	2015, 11(39), 5296–5304	6
7	Bringing Light into the Dark Triplet Space of Molecular Systems	PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS	4.12	2015, 17(19), 13129–13136	9
8	Rapid determination of estrogens in milk samples based on magnetite nanoparticles/polypyrrole magnetic solid-phase extraction coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry	Journal of Agricultural and Food Chemistry	3.15	2011, 59 (16), 8543–8549	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
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	光华奖学金	校级	中国 科学 技术 大学	2017	1
博士后研究题目：基于动力学调控的 g-C ₃ N ₄ /量子点 Z 型光催化水分解研究						

(简述研究计划的可行性、先进性和创新性，理论和现实意义)

目前，广泛应用的II型异质结光催化材料虽然可以实现电子-空穴的有效分离，然而同时也减弱了光催化剂的氧化还原能力。在大自然中，绿色植物通过光合作用把二氧化碳和水转化为氧气和碳水化合物方法给了人们解决这个矛盾的启示。光合反应的过程中，载流子的流动方向类似英文字母Z的形状，因此也被称为Z型光催化剂，这种Z型的光催化反应不仅可以实现电子空穴对在空间的完全分离，同时也保持了光催化剂本身的氧化还原能力不变。

早期的Z型光催化剂设计主要采用的是所谓的“试错筛选”模式，具有一定的盲目性。典型的研究方式就是设计并合成一系列样品，然后在相同条件下测试样品的光催化性能，最后根据性能反推出Z型工作原理。这种研究方式虽然可以间接证实Z型光催化反应的发生，但是却没办法保证Z型电荷转移机理是体系中的唯一机理。究其原因，困难主要来源于多相表/界面结构和电荷转移过程的复杂性。以不含氧化还原中间体的Z型光催化剂体系为例，如图所示，当两种半导体S1和S2相互接触时，到底是形成Z型光催化体系还是常规的II型半导体异质结体系完全依赖于动力学的调控。只有当载流子转移动力学满足 $K_{ET,1} \gg K_{ET,2}$ 且 $K_{HT,1} \gg K_{HT,2}$ 时，才能最大程度抑制副反应的发生，确保体系中的Z型电荷转移机理是唯一机理。同时我们也注意到，Z型构型光催化体系在光催化过程中的微观作用机制目前基本上处于不成熟的半经验状态，目前我们虽然可以利用紫外可见吸收谱、荧光激发/发射谱、荧光上转化谱等常规测量手段给出半定性或定性的 $K_{ET,1}$ 与 $K_{ET,2}$ 、 $K_{HT,1}$ 与 $K_{HT,2}$ 的相关关系，然而这些信息依然是碎片化的，因此我们亟待利用新的更先进的技术并针对更合理设计的模型催化剂开展能提供更大信息量的、能域和时域并重的定量化机理的研究。



典型的不含氧化还原中间体Z型光催化剂设计图

以超快光谱为代表的实时表征技术融入光催化机理方面的研究，已经逐渐成为光催化研究领域的一个新潮流。飞秒瞬态吸收光谱通过实时检测载流子的分离、转移和复合过程，对于从微观机理层面设计和优化光催化剂起着关键的指导作用。目前国内外的许多研究组（譬如美国拉斯莫斯国家实验室 Klimov 研究组、美国埃默里大学连天泉研究组、美国加州大学圣克鲁兹分校张金中研究组等）都选择将量子点（常见的有 CdS、CdSe、CdTe 等）作为典型半导体，通过瞬态吸收光谱的方式来系统研究界面载流子分离、转移、界面电荷转移态的形成和载流子复合过程，通过对相关谱学和动力学数据的解读，获得相关材料在表/界面、尺寸、配体长度效应等方面作用机理的深入认识。值得注意的是，通过广泛的调研，我们发现通过对量子点的超快动力学进行调控，把前人所用的各种量子点调控（例如改变量子点的尺寸和配体长度等）的技术应用到研究量子点/半导体体系，尽量抑制光催化副反应的发生，从而构建高效的Z型光催化体系水全分解的研究，目前还鲜见报道。

本人在博士后期间拟利用常规半导体光催化剂 $g-C_3N_4$ 与其他窄带隙量子点（例如 CdSe, CdTe 等）形成复合体系作为模型体系，构建高效Z型光催化水分解体系。之所以选择 $g-C_3N_4$ 作为研究对象，是因为 $g-C_3N_4$ 是一种性能优异的可见光全分解水催化剂，通过设计和制备几种不同类型的 $g-C_3N_4$ /量子点杂化模型体系，结合体系的超快瞬态吸收光谱，调控量子点到 $g-C_3N_4$ 的电子转移与 $g-C_3N_4$ 到量子点空穴转移，定量地测试出电荷转移的速率和效率，揭示Z型光催化水分解体系内在的物理机制，为相关基于Z型光催化体系的设计提供理论上的指导和启迪。

