

姓名	李冠娜	性别	女	出生年月	1983.02	
出生地	河南	婚姻状况	已婚	政治面貌	党员	
国籍	中国	从事专业	催化, 计算化学			
现工作单位及职位	埃因霍芬工业大学, 博士后					
人事关系所在单位	大连化学物理研究所					

学习及工作经历:

(从大学开始填, 内容包括时间、单位、学位、所学专业、从事专业、专业技术职务情况, 时间段要连续, 准确到月份)

- 博士后 (03/2013 – 08/2016)
埃因霍芬工业大学
无机材料化学
- 博士 (10/2011 – 03/2013; 10/2009 – 9/2010)
埃因霍芬工业大学
化学
- 博士 (09/2007 – 09/2011)
中国科学院大连化学物理研究所
物理化学
- 硕士 (09/2006 – 08/2007)
中国科学院大连化学物理研究所
物理化学
- 研究生课程 (09/2005 – 07/2006)
中国科技大学
- 本科 (09/2001 – 07/2005)
郑州大学化学系 国家理科基地班
化学

如内容较多, 本栏目填不下时, 可另纸接续 (下同)。

主要学术成就、科技成果及创新点:

• 甲烷低温活化制甲醇的理论研究

天然气（主要成分为甲烷）相对于煤和石油等不可再生能源，其更加清洁且全世界范围内的储备非常丰富。人们一直在探求如何实现甲烷气态分子高活性高选择性地一步直接转化为液态化学品。其中，甲烷低温直接氧化制甲醇是最理想的转化路线之一，但是同时也是催化学家面对的最大挑战。甲烷分子 C-H 键能高，极难被活化。而且其氧化产物比甲烷分子本身更加活泼，产物在反应条件下很容易深度氧化而降低选择性。

研究者发现Cu/ZSM-5分子筛可以模拟甲烷单加氧酶低温活化甲烷制甲醇。但是传统Cu/ZSM5催化剂中活性位只占全部铜含量的约5%，且活性位的分布和结构、甲烷活化的反应机理尚不清楚。因为，我对Cu/ZSM-5分子筛中铜物种的结构和分布进行了详细的分析，建立了一种评价分子筛骨架外物种分布和稳定性的从头算热力学方法。通过该方法评价了所有可能存在的铜物种在催化剂活化条件下的热力学稳定性。结果发现在实验合成条件下有两种铜物种最为稳定。除了此前实验表征指认的双核Cu₂O物种，我从理论上首次预测了ZSM-5分子筛也可以稳定新型的三核Cu₃O₃²⁺物种。随后我又首次对这两种物种活化甲烷分子的活性和机理进行了系统的考察，从理论上提出了高效活化C-H的[O^{•-}]自由基机理。而且我发现三核铜物种具有更好的甲烷制甲醇的活性和选择性。

在以上工作的基础上，我又从理论上对Cu/MOR分子筛中大量可能存在的Cu活性物种进行了稳定性和热力学分析，结果发现，在实验条件下我们首次报道的新型三核Cu₃O₃²⁺也可以稳定存在。在理论结果的基础上，我们与实验合作方紧密配合，成功的合成出了以单一三核铜物种为主的Cu/MOR分子筛，理论模型完美解释了实验光谱。理论预测被实验所证实，而且其甲醇产物的收率比此前文献报道的Cu/ZSM5分子筛高出了一个数量级。

该部分工作报道在 *J. Catal.*, **2016**,338:305-312; *Nat. Commun.*, **2015**, 6:7546

• 葡萄糖异构化的机理研究及催化剂的设计优化

生物质是一种清洁易得且可持续的能源。第二代生物质主要开发利用植物秸秆中蕴含的丰富的木质素和纤维素，将其降解转化为高附加值的化学品和生物油。纤维素降解的关键步骤之一是如何高选择性地将其重要组成部分-葡萄糖-转化为通用的平台化合物分子。如何实现从葡萄糖可控合成 5-Hydroxymethylfurfural 平台化合物(HMF)，是生物质转化领域内研究者共同关心的催化问题之一。

目前最具代表性的催化剂是 Sn/BEA 微孔分子筛。研究者曾对比了几种类型的 Sn/分子筛体系，结果显示 Sn/BEA 显示出最优的葡萄糖异构化生成果糖（葡萄糖制 HMF 的决速步，果糖经过三步脱水过程可得 HMF）的催化性能。为了深入理解该反应的反应机理和分子筛拓扑结构、孔道尺寸对反应性能的影响，我对四种典型的微孔分子筛（Sn/BEA, Sn/ZSM5, Sn/MOR, Sn/MWW）模型进行了系统的葡萄糖异构化机理研究。研究结果表明骨架上引入 Sn 离子 Lewis 酸中心后，四种微孔分子筛活化葡萄糖、催化反应决速步骤-分子内 C2→C1 氢迁移-的能力十分接近。但

是差别体现在糖分子扩散进入分子筛孔道的吸附过程和产物从活性位脱附的能垒与分子筛的拓扑结构和孔道尺寸有直接关联。Sn/BEA 分子筛的孔道尺寸与糖分子的动力学直径吻合，既能保证反应物充分接触孔道内部的 Sn 活性位，同时又能提供有比较好的限域效应。因此 Sn/BEA 相比其他几种体系有更好的催化性能。

另外，反应机理的研究还发现，孤立 Sn Lewis 酸催化葡萄糖分子内氢转移的活化能比较高。但是，如果能在 Sn Lewis 酸中心的周围适当引入质子传输媒介，比如 SiOH 缺陷位或者水溶剂分子，则可大大降低其反应能垒，促进反应发生。这是因为 SiOH 和水分子非常容易的将葡萄糖 C2 位 OH 基团的质子转移到 C1=O 羰基末端，与 Lewis 酸中心形成协同效应，可以实现氢转移和 C1=O 质子化同时完成。而且，羰基的质子化也促进了电荷在 C2-C1 双中心的转移，可以为 C2→C1 的氢迁移起到拉动效应。因此我们首次明确提出了 Lewis 酸和质子供体的协同效应。目前我们的反应机理已经逐步被实验所证实。

受到这部分工作的启发，为了提高糖分子接触活性中心的机率，我又设计了新型的开放氧化物催化剂。我们锁定了水合氧化钨 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为模型进行研究。这是因为该材料独特的固载水分子的性质，这恰好符合我提出的水分子协同质子转移的机理要求。研究结果与我的预期一致： $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 表面的水分子和溶剂分子一起为葡萄糖反应中的质子转移和分子内氢转移步骤提供了优良的质子传输通道，具有葡萄糖异构化催化活性。

在此基础上，我又进一步通过掺杂其他过渡金属的方法对该体系进行了性能优化。通过一系列对比研究，最后发现 Ti^{4+} 和 Nb^{5+} 掺杂的 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与纯 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相比具有更好的催化葡萄糖异构化的性能。进一步结构分析确认杂原子的引入可以调变活性中心的微环境：配位不饱和的杂原子 Lewis 酸中心展现出更好的结构柔性和更强的 Lewis 酸性，因此提高了活性位的催化性能。该理论工作提出的优化方案已经指导实验合作者开发此种新型催化剂。

相关工作论文发表在 *ChemSusChem*, **2016**, 9:1-10; *ACS Catal.*, **2016**, 6:4162-4169; *ChemCatChem*, **2015**, 7 (7):1152-1160; *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4 (8):2241-2250

• Fe/ZSM-5 中铁物种分布及其催化性能的研究

众所周知，分子筛体系中引入过渡金属阳离子，可以对其化学和催化性质进行灵活的调变，使之具有更加广阔的应用前景。比如，在高硅铝比的 ZSM-5 分子筛中引入铁离子可以使之具有分解 N_2O 、低温活化甲烷的能力，还可以实现一步法氧化苯直接得到苯酚，产物选择性高达 99%。Fe/ZSM-5 在催化学科中有如此重要的应用，但对于该催化剂活性中心的结构和反应机理的研究上仍然存在很多争议。

铁离子可以以多种形式存在分子筛的孔道中。常见的有孤立的铁离子，单核、双核、多核和低聚的铁团簇，已经比较大的氧化铁颗粒。这种结构的多样性和复杂性导致实验表征往往得到的是各种结构的平均信息，难以对特定体系的活性中心进行明确的指认。为了解决这个问题，我建立了一种可以综合评价各种铁物种在分子筛中的稳定性的方法。这种方法可以使我们筛选出在特定的反应温度和气氛下最稳定存在的铁物种和它在分子筛中最有可能的落位。研究表明在贫氧和富氧气氛下铁主要以双核 $[\text{FeOFe}]^{2+}$ 和 $[\text{FeO}_2\text{Fe}]^{2+}$ 形式分别存在，少

量水气氛条件下则以羟基化的 $[\text{OHFeOFeOH}]^{2+}$ 为主。孤立的 Fe^{2+} 离子优先稳定在高对称性的六元环中。这种评价分子筛中活性物种结构的方法已经扩展到其他体系，并被其他研究者采用。

在以上结果的基础上，我又对 $\text{Fe}/\text{ZSM-5}$ 催化苯氧化制苯酚和分解 N_2O 的反应机理进行了详细的考察。结果表明在苯氧化反应中，活性 α -氧的生成基本不受铁离子落位的影响，但是 Fe^{2+} 活化苯的活性对分子筛的拓扑结构有一定选择性。这主要是因为分子筛的局部限域效应对反应有促进作用。与此不同，在双核铁物种上苯氧化的反应能垒均比 Fe^{2+} 的要低。但是，由于双核物种均含有桥氧基团，生成的苯酚很容易进一步解离形成苯酚盐键合在分子筛骨架上。由于这个副反应很容易发生且不可逆，导致反应在双核铁物种上不能实现催化循环。同时，苯酚的形成也是产生积碳的主要前驱体，致使催化剂最终失活。

相反，在催化分解 N_2O 反应中，虽然孤立铁离子活化首个 N_2O 分子的活性很高，但是其进一步催化 N-O 解离的能力十分有限，导致在单一活性位上直接生成 O_2 比较困难。反之，双核铁物种解离 N_2O 的能力显著高于孤立铁离子。而且随着 N_2O 解离，骨架外氧原子的增加会导致活性位结构发生改变和重构，也导致体系的自选多重度发生变化，出现多种自选交叉的双态反应机理。DFT结合微观动力学分析进一步表明，反应的反应级数和决速步随着温度的变化而改变。在低温时 N_2O 分解是决速步，但是随着温度的升高， O_2 的生成逐渐变为决速步，而再进一步升高温度时，由于 N_2O 的吸附比较困难， N_2O 分解重新成为速控步。

该部分研究结果表明，苯氧化制苯酚反应需要可控合成高分散的孤立铁离子，而含有骨架外桥氧中心的双核铁物种则对 N_2O 分解有利。这部分结果与实验表征得到的数据吻合，且完整解释了实验观察到的Fe负载量与活性之间的关系。相关工作发表在：*ACS Catal.*, **2015**, 5:7024-7033; *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117 (1):413-426; *J. Catal.*, **2013**, 308:386-397; *J. Catal.*, **2013**, 301:77-82; *J. Catal.*, **2011**, 284 (2):194-206

• 手性光学活性光谱的理论模拟

为了理解手性反应机理，特别是在化学和生物催化领域，直接观测构型和构象转变至关重要。目前传统方法仍然很难探测到这些变化，只有动力学模拟方法可以起到一定作用。手性光学活性光谱，尤其是振动光学活性光谱，包括电子圆二色 (ECD)、振动圆二色 (VCD) 和拉曼光学活性光谱 (ROA)，是检测手性分子构型和构象行为的有效途径。其中 ROA 是研究水溶液体系中生物分子构型和构象转变的理想工具。

我采用 DFT 计算与实验方法相结合，对多种手性小分子的手性光谱进行了谱图解析。利用拉曼光学活性光谱我研究了不对称反应的手性转移效应。理论计算对实验光谱进行了归属，分析了不同手性分子 ROA 活性差别的原因。从蒾烯环氧化进而水解生成的手性碳中心引起 ROA 光谱显著变化，发现 ROA 活性的手性离域效应、电偶极矩磁偶极矩极化率张量 β (G') 对 ROA 信号起决定作用。

研究了L-脯氨酸构象和ROA光谱随pH值的改变。发现 $\sim 940\text{ cm}^{-1}$ 处谱峰的 g_5 与手性 $\text{C}\alpha$ 之间耦合的ROA活性可以作为判断环构象的特征信号。与 COOH/COO^- (g_1) 基团相关的贡献反映了分子电荷密度分布随pH值的变化。同时研究了D-葡萄糖酸内酯分子的手性光谱与构象之间的关

系。羟基朝向对结构稳定起重要作用。

我将 ECD、拉曼和 ROA 手性光谱同时应用于分子柔性构象的灵敏性分析，对理论上稳定构象在 ROA 平均谱图上显示出的特征峰进行了指认。对不同取代基以及不同取代位置的 Aldo1 产物的 ECD 光谱进行了系统的对比。发现产物的吸收峰受到硝基吸电子效应和它与苯环共轭效应的影响、环己酮基团上的手性中心对化合物的谱峰形状有重要贡献。

以上工作可以看出，理论计算在解释手性光谱、理解手性信号产生的本质、指认柔性手性分子多构象对手性光谱的贡献等方面有不可取代的重要作用。发表论文有：*J. Raman Spectrosc.*, **2012**, *43* (4):503-513; *Chirality*, **2012**, *24* (9):731-740; *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115* (4):972-981; *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115* (8):1340-1349; *PhysChemChemPhys*, **2010**, *12* (12):3005-3013; *Sci. China, Ser. B*, **2009**, *52* (5):552-558

主要论著目录:

(1. 论文作者、题目、期刊名称、年份、卷期、页、总引次数、他引次数、期刊影响因子; 2. 著作: 著者、书名、出版社、年份)

目录列表最后请注明论文总引次数、他引次数、期刊影响因子的查询截止时间和查询数据库。

• SCI 收录学术论文:

1. **G Li**, EA Pidko*, EJM Hensen*

A Periodic DFT Study of Glucose to Fructose Isomerization on Tungstite ($WO_3 \cdot H_2O$): Influence of Group IV–VI Dopants and Cooperativity with Hydroxyl Groups
ACS Catal., **2016**, 6:4162-4169 (IF=9.312)

2. **G Li**, P Vassilev, M Sanchez-Sanchez, JA Lercher, EJM Hensen*, EA Pidko*

Stability and reactivity of copper oxo-clusters in ZSM-5 zeolite for selective methane oxidation to methanol
J. Catal., **2016**, 338:305-312 (IF=6.921)

3. C Yue, **G Li**, EA Pidko, J Wiesfeld, M Rigutto, EJM Hensen*

Dehydration of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural Using Nb-doped Tungstite
ChemSusChem, **2016**, 9:1-10 (IF=7.116)

4. C Liu, **G Li**, EJM Hensen,* EA Pidko*

Nature and Catalytic Role of Extraframework Aluminum in Faujasite Zeolite: A Theoretical Perspective
ACS Catal., **2015**, 5:7024-7033 (IF=9.312)

5. WNP van der Graaff, **G Li**, B Mezari, EA Pidko, EJM Hensen*

Synthesis of Sn-Beta with Exclusive and High Framework Sn Content
ChemCatChem, **2015**, 7 (7):1152-1160 (IF=4.556)

6. S Grundner, MAC Markovits, **G Li**, M Tromp, EA Pidko, EJM Hensen, A Jentys, M Sanchez-Sanchez, JA Lercher*

Single-site trinuclear copper oxygen clusters in mordenite for selective conversion of methane to methanol
Nat. Commun., **2015**, 6:7546 (IF=11.470)

7. GA Filonenko, D Smykowski, BM Szyja, **G Li**, J Szczygiel, EJM Hensen, EA Pidko*

Catalytic Hydrogenation of CO_2 to Formates by a Lutidine-Derived Ru-CNC Pincer Complex: Theoretical Insight into the Unrealized Potential
ACS Catal., **2015**, 5 (2):1145-1154 (IF=9.312)

8. **G Li**, EA Pidko*, EJM Hensen*

Synergy between Lewis acid sites and hydroxyl groups for the isomerization of glucose to fructose over Sn-containing zeolites: a theoretical perspective

Catal. Sci. Technol., **2014**, 4 (8):2241-2250 (Inside front cover, IF=5.426)

9. Q Guo, FT Fan, D Ligthart, **G Li**, ZC Feng, EJM Hensen*, C Li*

Effect of the Nature and Location of Copper Species on the Catalytic Nitric Oxide Selective Catalytic Reduction Performance of the Copper/SSZ-13 Zeolite

Chemcatchem, **2014**, 6 (2):634-639 (IF=4.556)

10. **G Li**, EA Pidko, RA van Santen, C Li*, EJM Hensen*

Stability of Extraframework Iron-Containing Complexes in ZSM-5 Zeolite

J. Phys. Chem. C, **2013**, 117 (1):413-426 (IF=4.772)

11. **G Li**, EA Pidko, IAW Filot, RA van Santen, C Li*, EJM Hensen*

Catalytic properties of extraframework iron-containing species in ZSM-5 for N₂O decomposition

J. Catal., **2013**, 308:386-397 (IF=6.921)

12. JY Wang, **G Li**, XH Ju, HA Xia, FT Fan, JH Wang, ZC Feng, C Li*

Identification of Fe-2(μ -O) and Fe-2(μ -O)(2) sites in Fe/ZSM-35 by in situ resonance Raman spectroscopy

J. Catal., **2013**, 301:77-82 (IF=6.921)

13. Q Guo, ZC Feng, **G Li**, FT Fan, C Li*

Finding the "Missing Components" during the Synthesis of TS-1 Zeolite by UV Resonance Raman Spectroscopy

J. Phys. Chem. C, **2013**, 117 (6):2844-2848 (IF=4.772)

14. S Qiu, **G Li**, P Wang, GQ Jia, ZC Feng, C Li*

Hydrogen bonding in homochiral dimers of hydroxyesters studied by Raman optical activity spectroscopy

J. Raman Spectrosc., **2012**, 43 (4):503-513 (IF=2.671)

15. S Qiu, **G Li**, SM Lu, BK Huang, ZC Feng, C Li*

Chiral Sulfur Compounds Studied by Raman Optical Activity: tert-Butanesulfinamide and its Precursor tert-Butyl tert-Butanethiosulfinate

Chirality, **2012**, 24 (9):731-740 (IF=1.886)

16. ML Guo, **G Li**, FT Fan, ZC Feng, C Li*

Enhancement of the visible light absorption intensity of microporous vanadosilicate AM-6

Chem. Commun., **2012**, 48 (97):11892-11894 (IF=6.834)

17. ML Guo, ZC Feng, **G Li**, JP Hofmann, EA Pidko, P Magusin, Q Guo, BM Weckhuysen, EJM Hensen*, FT Fan, C Li*

"Extracting" the Key Fragment in ETS-10 Crystallization and Its Application in AM-6 Assembly

Chem. Eur. J., **2012**, 18 (38):12078-12084 (IF=5.731)

18. J Zhao, X Shi, **G Li**, XL Wang, C Li*, QH Yang*

Zinc and cadmium coordination polymers assembled with 2,2'-bipyridine and bithiophenedicarboxylic acid: Effect of metal ions on the conformation of ligand

Inorg. Chim. Acta, **2012**, 383:185-189 (IF=2.046)

19. Q Guo, KJ Sun, ZC Feng, **G Li**, ML Guo, FT Fan, C Li*

A Thorough Investigation of the Active Titanium Species in TS-1 Zeolite by In Situ UV Resonance Raman Spectroscopy

Chem. Eur. J., **2012**, 18 (43):13854-13860 (IF=5.731)

20. **G Li**, EA Pidko, RA van Santen, ZC Feng, C Li*, EJM Hensen*

Stability and reactivity of active sites for direct benzene oxidation to phenol in Fe/ZSM-5: A comprehensive periodic DFT study

J. Catal., **2011**, 284 (2):194-206 (IF=6.921)

21. **G Li**, GQ Jia, QA Gao, ZC Feng, C Li*

Effect of Substituted Groups on the Electronic Circular Dichroism of Aldo Is: A Combined Experimental and Time-Dependent DFT Study

J. Phys. Chem. C, **2011**, 115 (4):972-981 (IF=4.772)

22. S Qiu[§], **G Li**[§], P Wang, J Zhou, ZC Feng, C Li*

pH-Dependent Chirality of L-Proline Studied by Raman Optical Activity and Density Functional Theory Calculation

J. Phys. Chem. A, **2011**, 115 (8):1340-1349 (§equal contribution) (IF=2.693)

23. S Qiu[§], **G Li**[§], P Liu, CH Wang, ZC Feng, C Li*

Chirality transition in the epoxidation of (-)-alpha-pinene and successive hydrolysis studied by Raman optical activity and DFT

PhysChemChemPhys, **2010**, 12 (12):3005-3013 (§equal contribution) (IF=4.493)

24. GQ Jia, S Qiu, **G Li**, J Zhou, ZC Feng, C Li*

Alkali-hydrolysis of D-glucono-delta-lactone studied by chiral Raman and circular dichroism spectroscopies

Sci. China, Ser. B, **2009**, 52 (5):552-558 (IF=1.695)

25. R Yu, T Ren, KJ Sun, ZC Feng, **G Li**, C Li*

Shape-Controlled Copper Selenide Nanocubes Synthesized by an Electrochemical Crystallization Method

J. Phys. Chem. C, **2009**, 113 (25):10833-10837 (IF=4.772)

26. FT Fan, ZC Feng, **G Li**, KJ Sun, PF Ying, C Li*

In situ UV Raman spectroscopic studies on the synthesis mechanism of zeolite X
Chem. Eur. J., **2008**, *14* (17):5125-5129 (IF=5.731)

• **Book chapter**

G Li, EJM Hensen, EA Pidko*

Computational Chemistry of Catalytic Biomass Conversion

Book chapter in “Homogeneously Catalyzed Transformations, Acrylics from Biomass, Theoretical Aspects, Lignin Valorization and Pyrolysis Pathways” edited by Marcel Schlaf, Z. Conrad Zhang, Springer, **2015**.

本人共发表 SCI 收录论文 26 篇，撰写出版书籍章节一篇。

截止目前论文总引用次数：326；他引次数：241

数据来源

Google Scholar: <https://scholar.google.pl/citations?user=X3K1YAUAJ&hl=pl>

ResearcherID: <http://www.researcherid.com/rid/J-6874-2015>

期刊影响因子的查询截止时间：2015 年

查询数据库: <http://www.journal-database.com/>

主持(参与)科研项目及申请专利:

(项目来源、项目名称、经费、个人在其中的作用)

- 荷兰科学组织 VENI 创新基金 (Project Leader)
项目名称: 甲烷芳构化和催化剂失活机理的理论研究
研究经费: 25 万欧元
该项目是荷兰科学组织 (NWO) 的三个重点科研项目之一, 旨在支持特别优秀的青年博士研究者开展自己独立的科研项目, 每年入选率约 12-15%
<http://www.nwo.nl/en/research-and-results/programmes/Talent+Scheme/awards/veni+awards/veni+awards+2016>
- 欧盟-日本科技局联盟专项基金 NOVACAM (参与)
项目名称: Novel cheap and abundant materials for catalytic biomass conversion
研究经费: 66 万欧元
本人负责研究糖分子转化的反应机理和新催化剂的理论设计, 同时配合其他实验工作者, 为其提供理论模拟支持。
http://cordis.europa.eu/project/rcn/109118_en.html
- 欧盟第七框架基金 NEXT Gas-to-Liquid (参与)
研究经费: 51.5 万欧元
本人主要负责研究甲烷低温活化的反应机理
http://cordis.europa.eu/project/rcn/93080_en.html
- 中荷战略联盟专项基金 PSA (参与)
研究经费: —
本人受该项目支持在埃因霍芬工业大学攻读博士学位。从事的研究方向为过渡金属掺杂的高硅分子筛催化性能的理论研究
<https://www.psa-catalysis.com/>
- 国家自然科学基金 (参与)
项目名称: 催化新材料、新反应和新研究方法的探索研究
项目经费: 450 万
本人主要负责催化材料的拉曼和 ROA 光学光谱的理论模拟

获科技奖情况：

(项目名称、奖项、获奖时间、本人在其中的作用及排名、获奖总人数)

获各类荣誉奖情况：

- 2011 大连化学物理研究所延长石油优秀博士生奖学金 二等奖
- 2010-2011 中国科学院三好学生标兵
- 2008-2009 中国科学院三好学生
- 2005-2006 中国科学院三好学生

受聘后拟开展研究工作的计划和思路（包括研究方向、内容和目标）：

围绕申请加入课题组目前的重点研究方向，结合自己的学习和研究背景，以理论研究与实验工作紧密配合为宗旨，拟就以下三个方向开展科研工作：

- 催化 CO_2+H_2 反应机理的理论研究

在能源和环境问题比较突出的背景下， CO_2 催化加氢制甲醇是多相催化领域研究的热门方向。该反应可以直接将捕获到的 CO_2 温室气体进行转化，而且产物甲醇是生产高附加值化学品和液态清洁燃料的重要原材料，因此此项技术是解决 CO_2 减排的有效途径之一，具有能源、环保、经济等重要意义。目前已经工业化应用的 CO_2+H_2 催化剂是 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系，但是该反应体系中 CO_2 的转化率和甲醇的选择性存在此消彼长的趋势，产物收率较低。认识催化剂的结构、催化反应的机理、现有催化剂的改良和新型催化剂的开发是研究者致力回答的几个关键问题。

对于多相催化体系，因其成分比较复杂，催化剂的形貌和结构受不同合成条件的影响大，活性位的表征和机理的确认一直是困扰催化剂优化和开发新型催化体系的主要难点。在这种背景下，理论模拟能够起到不可替代的、从原子水平对催化剂结构和反应机理进行研究的重要作用。因此，我计划从该反应入手，采用密度泛函理论方法，对催化剂的表面结构、活性位的特征与催化活性之间的关系进行深入和系统的研究，从理论上就如何提高 CO_2+H_2 反应性能进行积极尝试。与实验工作密切配合，理论工作能够对实验现象和结果进行合理的分析和解释。同时，理论模拟还能够理解反应的本质，进而设计其他新型催化体系，为实验研究者提供有价值的体系优化的方案或思路。

- 手性光学活性光谱的理论模拟

手性是生命过程的基本特征。随着人们对手性分子，特别是生物和药物手性分子的广泛重视，确定手性分子立体构型，发展更为灵敏的新型手性表征方法是物理化学家和生物学家共同关心的研究方向之一。手性光学活性光谱，特别是电子圆二色（ECD）、振动圆二色（VCD）和拉曼光学活性（ROA）光谱，因其对手性的灵敏性，被广泛用于手性分子的绝对构型和构象分析。其中 ROA 光谱特别适合于水溶液中手性分子的检测，这一特性使得它相对于其他光谱在研究手性分子构型方面，特别是生物分子在生理条件下的构型和构象，有独特优势。

ROA 光谱可以提供非常丰富的振动谱峰，包含大量与分子构型和构象相关的信息。但是由于 ROA 谱峰众多，特别是柔性构象的手性分子，多种构象同时存在，加上溶剂效应的影响，给 ROA 谱峰归属和结构解析带来了极大困难。实验表征与量化计算相结合已经是目前光谱研究中采用的主要手段。因此在手性光谱模拟方面，我计划按照以下思路展开：首先重点考察如何在计算 ROA 光谱时正确地描述体系溶剂效应对信号的影响。ROA 实验中最常见的溶剂为水，这导致我们必须对溶质-溶剂之间的分子间氢键相互作用进行精确的描述。但到目前为止，溶剂效应

仍然是 ROA 光谱计算中最具挑战性的课题。在这个问题上我初步计划挑选几个有代表性的体系,采用分子动力学与 QM/MM 相结合的方法对溶剂-溶质相互作用进行深入研究。此外,对于柔性手性分子而言,它们在纯液相或水溶液中可以同时存在多种构象。ROA 实验获得的是各种构象的谱峰相互叠加后的结果。因此,我将用分子动力学方法结合 DFT 计算,考察柔性分子构象与 ROA 光谱之间的关联,为深入解析 ROA 谱图提供理论依据。

另外,ROA光谱虽然已经基本上实现了常规条件下的检测,但由于它检测的是散射光左右圆偏振或入射左右圆偏振光散射强度的差谱,使得它的信号比拉曼光谱弱 10^{-3} ,而且谱图采集需要更高的样品浓度和更长时间的信号收集周期。因此如何提高ROA光谱的信号强度也是研究的重点。我将探索如何通过巧妙的设计一些模型体系,通过共振增强效应,来改善或者提高ROA光谱的信噪比和信号强度。

- 纳米氧化物粒子水氧化催化剂及其反应机理的理论研究

利用太阳能光催化分解水制备氢气和氧气,将太阳能转化储存为氢能是获得清洁无污染高能密度能源,取代目前传统的化石能源结构的最理想途径。太阳能中43%的能量分布在可见光区域,而紫外区域只占4%左右。因此,开发稳定高效的对可见光相应的半导体光催化材料是实现太阳能清洁利用的关键步骤。光催化分解水包括产氢和产氧两个半反应。要实现可见光完全分解水,提高相对较复杂的产氧半反应效率是改善光催化分解水活性的重要途径。因此,我将通过理论模拟手段筛选和设计优良的可见光响应的纳米氧化物光催化产氧催化剂,研究如何提高光生电荷的分离和传输,为最终实现光催化完全分解水提供可能的解决方案。

要实现这一目标,选择合适的半导体材料并能够从分子层次上深入理解光催化分解水的反应机理是必经之路。因此我初步计划对纳米氧化物的形貌、结构、电子性质、不同晶面光生电子-空穴对的动力学传输机制,固液界面处光催化分解水的反应机理进行系统深入的理论研究,通过计算模板剂对表面能的影响,可以指导实验可控合成暴露特定晶面的纳米光催化剂。通过杂原子掺杂、制造缺陷位等,对材料的物理化学性质进行分子层次裁剪修饰,灵活调变半导体材料的电子结构,价带导带位置和性质,进而改进其光催化分解水的活性。通过筛选对一类氧化物的性质进行评价,采用统计和标度的方法可以预测和大规模筛选高效光催化材料。材料模拟再进一步结合光催化分解水机理的理论研究,我希望可以发展一些改良型或创新型的具备可见光响应的纳米氧化物或复合型氧化物光催化分解水材料。

总之,催化基础国家重点实验室有非常雄厚的科研条件,大量在国际上处于领先地位的科研成果,这些资源蕴含着非常多的契机和优良便利的条件开展理论研究工作。我希望能够把理论研究方面的发展完善起来,将来能在催化领域的多个研究方向,比如纳米材料、手性催化、表面催化、太阳能光催化等方向开辟理论与实验密切合作的特色研究,为实验室的发展贡献一份力量。

所需科研条件：

（包括科研经费、实验室面积、仪器设备、人员等，并简要说明所需条件的必要性和预算依据）

家庭基本情况（主要包括配偶、子女等）：

申请人已婚，爱人目前在荷兰从事博士后工作。

其它说明及希望研究所协助解决的问题