附件2-1

江苏省高等学校

大学生创新创业训练计划项目申报表

（创新训练项目）

|  |  |
| --- | --- |
| 推荐学校： | 南京晓庄学院（盖章） |
| 项目名称： | 表面等离激元增强卟啉的电催化性能 |
| 项目类型： | □ 重点项目☑ 一般项目□ 校企合作基金项目 |
| 所属一级学科名称： | 化 学 |
| 所属重点领域： |  |
| 项目负责人： | 卢 锦 |
| 联系电话： | 18014354659 |
| 指导教师： | 周 钺 |
| 联系电话： | 18551626585 |
| 申报日期： | 2022年5月10日 |

江苏省教育厅 制

二○二二年四月

填表说明

一、申报表要按照要求逐项认真填写，填写内容必须实事求是表述准确严谨。空缺项要填“无”。

二、格式要求：表格中的字体采用小四号宋体，单倍行距；需签字部分由相关人员以黑色钢笔或签字笔签名。

三、项目类型为重点项目、一般项目和校企合作基金项目等。

四、项目来源：1. “A”为学生自主选题，来源于自己对课题的长期积累与兴趣；“B”为学生来源于教师科研项目选题；“C”为学生承担社会、企业委托项目选题。2. “来源项目名称”和“来源项目类别”栏限“B”和“C”的项目填写；“来源项目类别”栏填写“863项目”、“973项目”、“国家自然科学基金项目”、“省级自然科学基金项目”、“教师横向科研项目”、“企业委托项目”、“社会委托项目”以及其他项目标识。

五、所属重点领域：**省级重点项目选填**，如果属于重点领域的则填报。具体包括10类：泛终端芯片及操作系统应用开发、重大应用关键软件、云计算和大数据、人工智能、无人驾驶、新能源与储能技术、生物技术与生物育种、绿色环保与固废资源化、第五代通信技术和新一代IP网络通信技术、社会事业与文化传承。

六、表格栏高不够可增加。

七、填报者须注意页面的排版。

|  |  |
| --- | --- |
| **项目名称** | 表面等离激元增强卟啉的电催化性能 |
| **项目所属****一级学科** | 化学 | **项目所属****二级学科** | 物理化学 |
| **项目类型** | （ ）重点项目 （√）一般项目 （ ）校企合作基金项目 |
| **所属重点领域** | （省级重点项目选填） |
| **项目来源** | **A** | **B** | **C** | **来源项目名称** | **来源项目类别** |
|  | √ |  | 表面等离激元增强的高性能卟啉型电化学传感器研究 | 国家自然科学基金项目 |
| **项目实施时间** | **起始时间**： 2022年05月 **完成时间**： 2024年05月 |
| **项****目****简****介**(限200字） | 本项目拟采用共价键合的方式将金属卟啉分子组装在金属纳米结构表面；通过金属纳米结构的局域表面等离激元共振(LSPR)效应产生的高能载流子，调控卟啉对小分子电化学反应的催化活性，并对其内在的调控机制进行探究。 |
| **申请人或申请团队** |  | 姓名 | 年级 | 学号 | 所在院系/专业 | 联系电话 | QQ邮箱 |
| 主持人 | 卢锦 | 2020 | 20050217 | 环境科学学院/应用化学 | 18014354659 | 2789557060@qq.com |
|  |  |  |  |  |  |
| 成员 | 杨琛 | 2019 | 19050947 | 环境科学学院/应用化学 | 18051138983 | 740465630@qq.com |
| 尹雯欣 | 2020 | 20050523 | 环境科学学院/应用化学 | 15751853978 | 1434346288@qq.com |
| 皇杨伟 | 2020 | 20050430 | 环境科学学院/环境工程 | 17368122171 | 2958721415@qq.com |
| **指 导 教 师** | 第一指导教师 | 姓名 | 周钺 | 单位 | 环境科学学院 |
| 年龄 | 31 | 专业技术职务 | 讲师 |
| 主要成果 | 1. Bo Zheng\*,**Yue Zhou**, Zhaorui Pan, Guangxiang Liu\*, Leiming Lang\*, Highly efficient and self-supported 3D carbon nanotube composite electrode for enhanced oxygen reduction reaction. ***RSC Advances* 2021**, *11* (61), 38856-38861.
2. Bo Zheng\*, **Yue Zhou**, Chuan Yu, Shaoxian Liu, Zhaorui Pan, Xiaofeng Wang, Guangxiang Liu\*, Leiming Lang\*, Zn-induced defect engineering to activate bimetallic NiCo alloy@nitrogen-doped graphene hybrid nanomaterials for enhanced oxygen reduction reaction. ***Journal of Materials Science* 2020**, *55* (32), 15454-15466.
3. **Yue Zhou**, Xue-Wei Liao, Jing Han, Ting-Ting Chen, Chen Wang\*, Ionic current rectification in asymmetric nanofluidic devices. ***Chinese Chemical Letters* 2020**, *31* (9), 2414-2422.
4. **Yue Zhou**, Yi Shi, Feng-Bin Wang\*, Xing-Hua Xia\*, Oriented self-assembled monolayer of Zn(II)-tetraphenylporphyrin on TiO2 electrode for photoelectrochemical analysis. ***Analytical Chemistry*** **2019**, *91* (4), 2759-2767.
5. **Yue Zhou**, Yong-Fang Xing, Jing Wen, Hai-Bo Ma\*, Feng-Bin Wang\*, Xing-Hua Xia\*, Axial ligands tailoring the ORR activity of cobalt porphyrin. ***Science Bulletin*** **2019**, *64* (16), 1158-1166.
6. Xiao-Ping Zhao, **Yue Zhou**, Qian-Wen Zhang, Dong-Rui Yang, Chen Wang\*, Xing-Hua Xia\*, Nanochannel–ion channel hybrid device for ultrasensitive monitoring of biomolecular recognition events. ***Analytical Chemistry*****2019,** *91* (1), 1185-1193.
7. Yi Shi, **Yue Zhou**, Dong-Rui Yang, Wei-Xuan Xu, Chen Wang, Feng-Bin Wang, Jing-Juan Xu, Xing-Hua Xia\*, Hong-Yuan Chen, Energy level engineering of MoS2 bytransition-metal doping for accelerating hydrogen evolution reaction. ***Journal of the American Chemical Society*****2017,** *139* (43), 15479-15485.
 |
| **一、申请理由**（包括自身具备的知识条件、自己的特长、兴趣、已有的实践创新成果等）项目申请人卢锦是南京晓庄学院环境科学学院应用化学专业的二年级学生，在读期间已系统学习了无机化学、有机化学、分析化学等专业基础理论课程，培养了良好的化学学科核心素养，建立了完整的学科知识体系；此外，申请人在读期间已修无机化学实验、有机化学实验、分析化学实验等基础实验课程，熟练掌握了化学实验的基本操作与技能，具备良好的动手能力。项目申请人对化学学科充满兴趣和喜爱，大一下学期主动申请加入周钺老师课题组，在老师和高年级同学的指导下独立开展一定的电催化方向的研究工作，为项目的开展奠定了良好的基础。项目负责人拥有出色的交流合作与团队领导能力，能够很好地带领团队协作完成项目的研究。项目的主要参与人均为南京晓庄学院环境科学学院应用化学或环境工程专业的二、三年级学生，在读期间已学习相应的化学理论与实验课程，具备开展科学研究的理论基础与实践技能。 |
| **二、项目方案****1、项目研究背景**（国内外的研究现状及研究意义、项目已有的基础，与本项目有关的研究积累和已取得的成绩，已具备的条件，尚缺少的条件及方法等）卟啉是一类典型的分子型催化剂，在一定的界面组装模式下，卟啉的电催化活性主要取决于卟啉自身的结构与性质，而卟啉分子结构的多样性与高度可修饰性也是电催化与电化学传感研究的重点。通常认为，卟啉通过其金属中心与底物发生相互作用，催化底物的电化学转化，因此，更换卟啉的金属中心是一种最为直接的调节卟啉催化活性的方法。以卟啉催化氧气还原反应为例，人们根据金属中心对氧气吸附能力的强弱，将一系列金属卟啉划分为强吸附(中心金属为Fe, Mn, Cr)和弱吸附(中心金属为Co, Ni, Cr)两类，其分别能够催化氧气发生四电子以及两电子还原 [1,2]；另一方面，卟啉环的共轭性质使得中心金属离子的电子态密度与能级易受到卟啉大环结构以及周边取代基的影响，因此，改变卟啉环结构也是一种常用的调控卟啉电催化性质的方法 [3]。例如，Wang等发现，在钴酞菁外环引入的4个-NH2推电子基团，能够显著提高碳纳米管表面单分散钴酞菁分子催化CO2发生六电子还原为CH3OH的稳定性 [4]。此外，受生命体中氨基酸残基调控卟啉中心反应活性的启发，人们也尝试从轴向配体的角度，提高卟啉的催化性能。由于轴向配体直接作用于卟啉的中心金属离子，这种方法也受到了很好的成效，如Cho等通过叠氮化反应，在碳纳米管与铁酞菁之间引入吡啶轴向配体，所制备的FePc-Py-SWCNTs材料表现出与Pt基催化剂相媲美的催化氧还原性能 [5]。Xia等基于Au电极表面的模型体系，研究了不同轴向配体对钴卟啉催化氧还原活性的调控作用，揭示了钴卟啉催化活性与轴向配体结合强度之间的关系，并从理论计算的角度对轴向配体的内在作用机制进行了阐述 [6]。近期研究表明，外场刺激也能够改变卟啉的催化性质，例如，受光合作用中叶绿素高效吸收光能的启发，Wang等研究发现，以金(III)卟啉为结构单元的MOFs，在光照条件下催化CO2还原的过电位降低了130 mV，结合理论计算，作者认为这是由于金卟啉的激发三重态能够有效地捕获并稳定卟啉产生的光电子，并将其用于催化反应 [7]。近年来，等离激元增强效应介导的化学反应(Plasmon Mediated Chemical Reaction, PMCR)的研究受到人们的广泛关注。等离激元是金属表面自由电子的集体震荡，与外界光场之间存在很强的相互作用，据文献描述，表面等离激元可以通过三种机制促进化学反应的发生，分别是电磁场增强、热载流子注入以及热效应增强[8]。这其中，热载流子介导催化反应的机理，与光催化反应中光生载流子参与光化学反应的机制相近，但两者在能量分布、存在寿命等多个方面存在差异 [8]。作为激发金属材料产生热载流子的两种方式之一，局域表面等离激元共振效应(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)是金属纳米结构表面一种特殊的“光-质”相互作用，其能够将光能高效地集中在纳米结构表面，而通过LSPR激发产生的高能载流子则被普遍应用于PMCR的研究中。例如，高能载流子能够调控半导体材料的光催化活性，譬如，Moskovits等利用金纳米棒阵列在光照下产生热载流子的特性，显著提高了TiO2材料在可见光照射下催化水分解的能力，该工作象征着该研究方向的里程碑 [9]；同时，高能载流子也能够调控材料的电催化活性，Xia等利用金纳米棒LSPR激发产生的热电子注入到MoS2半导体材料中，提高了MoS2的费米能级，从而使得材料电催化氢气析出的性能得到大幅提升 [10]。除调控材料的催化活性外，高能载流子还能够对纳米结构表面吸附分子的反应活性产生影响，例如，在表面等离激元增强拉曼光谱的研究中，Schlücker等发现银纳米颗粒在光照下产生的热电子能够将表面吸附的4-硝基苯硫酚还原为4-氨基苯硫酚 [11]；同时，热载流子也能够改变分子的电化学反应性质，Xia等在对金纳米结构电催化性质的研究中发现，金纳米颗粒在光照下产生的热空穴可以有效加速葡萄糖发生电化学氧化的动力学过程，使其氧化电流信号得到增强 [12]。从以上分析可以看出，LSPR激发产生的高能态载流子，不论对邻近半导体材料，还是对表面吸附分子而言，都是一种有效调控其反应活性的手段，并且LSPR激发产生的热电子以及热空穴，分别在不同类型的(电)化学氧化以及还原反应中发挥重要作用。然而，迄今为止，关于等离激元如何调控卟啉分子的催化性能还未见报道，作为一类重要的分子型催化剂，探究LSPR激发产生的高能态载流子对其催化活性的调控作用及其中内在的作用机制具有重要的意义。**参考文献：**[1] Masa, J.; Ozoemena, K.; Schuhmann, W.; Zagal, J.-H. Oxygen reduction reaction using N4-metallomacrocyclic catalysts: fundamentals on rational catalyst design. *J. Porphyr. Phthalocya.* **2012**, *16*, 761-784.[2] Osmieri, L.; Monteverde Videla, A.-H. A.; Ocón, P.; Specchia, S. Kinetics of oxygen electroreduction on Me-N-C (Me= Fe, Co, Cu) catalysts in acidic medium: insights on the effect of the transition metal. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 17796-17817.[3] Zagal, J.-H.; Koper, M.-T. Reactivity descriptors for the activity of molecular MN4 catalysts for the oxygen reduction reaction. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2016**, *55*, 14510-14521.[4] Wu, Y.-S.; Jiang, Z.; Lu, X.; Liang, Y.-Y.; Wang, H.-L. Domino electroreduction of CO2 to methanol on a molecular catalyst. *Nature* **2019**, *575*, 639-642.[5] Cao, R.-G.; Thapa, R.; Kim, H.-J.; Xu, X.-D.; Kim, M.-G.; Li, Q.; Park, N.-J.; Liu, M.-L.; Cho, J. Promotion of oxygen reduction by a bio-inspired tethered iron phthalocyanine carbon nanotube-based catalyst. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2076.[6] Zhou, Y.; Xing, Y.-F.; Wen, J.; Ma, H.-B.; Wang, F.-B.; Xia, X.-H. Axial ligands tailoring the ORR activity of cobalt porphyrin. *Sci. Bull.* **2019**, *64*, 1158-1166.[7] Yang, D.-R.; Yu, H.-D.; He, T.; Zuo, S.-W.; Liu, X.-Z.; Yang, H.-Z.; Ni, B.; Li, H.-Y.; Gu, L.; Wang, D.; Wang, X. Visible-light-switched electron transfer over single porphyrin-metal atom center for highly selective electroreduction of carbon dioxide. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3844.[8] Zhang, Y.-C.; He, S.; Guo, W.-X.; Hu, Y.; Huang, J.-W.; Mulcahy, J.-R.; Wei, W.-D. Surface-plasmon-driven hot electron photochemistry. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2927-2954.[9] Mubeen, S.; Lee, J.; Singh, N.; Kramer, S.; Stucky, G. D.; Moskovits, M. An autonomous photosynthetic device in which all charge carriers derive from surface plasmons. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 247-251.[10] Shi, Y.; Wang, J.; Wang, C.; Zhai, T.-T.; Bao, W.-J.; Xu, J.-J.; Xia, X.-H.; Chen, H.-Y. Hot electron of Au nanorods activates the electrocatalysis of hydrogen evolution on MoS2 nanosheets. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7365-7370.[11] Xie, W.; Schlücker, S. Hot electron-induced reduction of small molecules on photorecycling metal surfaces. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7570.[12] Wang, C.; Nie, X.-G.; Shi, Y.; Zhou, Y.; Xu, J.-J.; Xia, X.-H.; Chen, H.-Y. Direct plasmon-accelerated electrochemical reaction on gold nanoparticles. *ACS Nano* **2017**, *11*, 5897-5905.**2、项目研究目标及主要内容****(1) 研究目标**i. 以共价键合的方式将卟啉分子定向组装在金属纳米结构表面；ii. 以卟啉催化的小分子电极反应过程为模型体系，阐明金属纳米颗粒表面等离激元对卟啉电催化活性的调控效应及其内在作用机制。**(2) 主要研究内容**基于纳米结构表面配体置换与卟啉共价组装技术，实现卟啉在纳米结构表面的定向组装；通过金属纳米结构的局域表面等离激元共振(LSPR)效应产生的高能载流子，调控卟啉对小分子电化学反应的催化活性，并对其内在的调控机制进行探究。**3、项目创新特色概述**本项目拟通过研究金属纳米结构的表面等离激元与卟啉分子之间的相互作用，提高分子型催化剂卟啉的电催化活性，其创新性体现在：1. 通过改变金属纳米结构表面的配体种类，调整卟啉在表面的成键方式，实现了表面分子构象可控的功能性金属纳米结构的制备；
2. 阐明金属纳米结构的表面等离激元调控卟啉电催化活性的内在“光-质”作用规律，为提高分子型催化剂的反应活性提供了新的思路。

**4、项目研究技术路线**1. **卟啉在金属纳米结构表面的定向组装**

基于配体置换(Ligand Exchange)原理,采用与金属结合能力较强的巯基自组装单层分子，取代金属纳米结构表面的保护剂分子；利用自组装单层分子末端的连接基团与金属卟啉之间发生特定的共价反应，实现卟啉在纳米结构表面的共价组装。本项目拟采用两种不同的巯基自组装分子，其连接基团分别是羧基(氨基)以及吡啶官能团，分别通过羧基(氨基)与卟啉之间的酰胺化缩合、以及吡啶N原子与金属卟啉的中心金属离子之间的轴向配位反应，将卟啉共价组装在金属纳米结构表面。1. **等离激元调控卟啉催化小分子的电极反应活性**
* **模型反应探究**

选择具有代表性的卟啉催化小分子电极反应，包含小分子氧化反应(谷胱甘肽、L-抗坏血酸、多巴胺、尿酸、NO、NO - 2等)、小分子还原反应(O2、H2O2、CO2等)两类，以金属纳米结构负载的卟啉分子作为电极反应催化剂，分别测量并比较LSPR发生前后小分子的电极反应活性，探究金属纳米结构的表面等离激元对卟啉电催化氧化/还原反应的影响。* **作用机制探讨**

在上述研究的基础上，通过改变激发光源性质、引入载流子猝灭剂、热效应探究、活化能测试等手段，对等离激元的内在作用机制进行探讨。LSPR增强的电催化过程对入射光的波长具有选择性，通常在入射光的频率与金属纳米结构的LSPR特征吸收频率相吻合时，催化效果最佳(Nordlander, P., et al. *ACS Nano* 2014, 8, 7630-7638)。因此，在控制光强不变的条件下，改变电催化过程中激发光的频率，观察催化电流随入射光频率的变化关系，并与金属纳米结构的吸收光谱进行比较，便可以判断催化电流的变化是否由金属纳米结构的LSPR效应造成。另一方面，在一定的光强范围内，LSPR增强的催化电流与入射光的强度呈正比(Wu, J.-B., et al. *Nano Lett.* 2019, 19, 1371-1378)，因此，在特定频率光照射下，考察催化电流与光强的关系，也是验证LSPR增强电催化过程的有效手段之一。LSPR激发产生的热载流子会在飞秒至皮秒的时间尺度内快速复合，使得其利用效率较低(Tian, Z.-Q., et al. *Nat. Rev. Chem.* 2018, 2, 216-230; Nordlander, P., et al. *Nat. Nanotechnol.* 2015, 10, 25-34)。研究表明，通过外界引入猝灭剂分子，将热电子或热空穴及时猝灭，可以有效提高载流子的利用效率。因此，本项目拟在研究LSPR调控卟啉催化小分子的电化学反应过程中，引入特定的猝灭剂分子，观察催化电流的变化，进一步验证反应机理。此外，本项目将通过测定不同反应温度下卟啉对小分子反应的催化活性，考察并区分热效应对催化过程的影响；并通过测定LSPR发生前后反应活化能的变化，探究热载流子对卟啉催化小分子电极反应动力学的影响。* **影响因素考察**

分别从金属纳米结构、卟啉分子两方面出发，考察影响等离激元调控卟啉电催化活性的因素：纳米结构的金属种类、尺寸、微观形貌特性对于LSPR激发产生热载流子的能级、寿命、量子产率等具有影响，而热载流子的性质直接决定了其对卟啉电催化活性的调控效果。因此，本项目拟从上述角度，优化等离激元对卟啉电催化过程的调控效果，为高灵敏度卟啉型电化学传感器的构建铺垫基础。卟啉的中心金属离子种类对卟啉的分子轨道能级分布、催化活性以及卟啉对光电子的捕获能力等具有影响。据文献报道(Wang, X., et al. *Nat. Commun.* 2019, 10, 3844)，一些重金属(Au、Co、Cu等)离子配位的卟啉分子，其强自旋-轨道耦合作用产生的激发三线态能够有效地捕获、稳定光电子，并将其用于促进对吸附分子的(电)催化反应。因此，本项目拟通过更换中心金属离子的方式，调控卟啉对光电子的束缚能力，使得卟啉催化的电极反应在时间尺度上与LSPR激发产生热载流子的过程相匹配，提高卟啉对LSPR热载流子的利用效率。**5、研究进度安排**  **2022.05~2022.06** 查阅文献，进一步细化实验方案； **2022.07~2023.02** 金属纳米结构的制备；采用两种共价组装模式实现卟啉分子在金属纳米结构表面的定向组装；  **2023.03~2024.03**研究金属纳米结构表面等离激元对卟啉电催化小分子电极反应的调控作用，分析其内在“光-质”相互作用的机制；**2024.04~2024.05**总结并归纳研究课题的总体进程和结果，完成项目的结题报告。**6、项目组成员分工** **卢锦：**与指导老师协调项目的总体进展，并进行项目总结，撰写论文和研究报告；表面等离激元调控机制的考察； **尹雯欣：**金属纳米结构的制备与表征；样品表征数据的整理与作图； **皇杨伟：**卟啉在金属纳米结构表面的定向组装；电化学数据的整理与作图； **杨琛：**表面共价结合卟啉分子的电催化活性考察；表面等离激元促进电催化反应影响因素的探讨。 |
| **三、学校提供条件**（包括项目开展所需的实验实训情况、配套经费、相关扶持政策等）南京晓庄学院环境科学学院目前拥有X-射线多晶粉末衍射仪（配有程序升温原位测试装置）、氮气吸附脱附仪、热重分析仪、电化学工作站、光催化仪、红外光谱仪、紫外可见分光光度计，荧光光谱仪、拉曼光谱仪、气相色谱仪、高效液相色谱仪等多种大型仪器。学校在人力、物力、实验场地等可满足本课题的需要。本校不具备的测试项目可委托 “南京大学生命分析国家重点实验室”，以及南京大学分析测试中心进行。 |
| **四、预期成果**1. 以两种不同模式实现卟啉分子在金属纳米结构表面的定向共价组装；
2. 以卟啉催化的小分子电极反应为模型，阐明金属纳米结构表面等离激元对卟啉电催化活性的调控作用与调控机制；
3. 发表省级以上学术论文1篇。
 |
| **五、经费预算** |
| **总经费（元）** | **6000** | **财政拨款/企业资助（元）** |  | **学校拨款（元）** |  |
| **注：**总经费、财政拨款、学校拨款按照规定金额填写，校企合作项目企业资助金额不少于5000元。 |
| 具体包括：1、调研、差旅费：**500**元；用于外出调研、测试的差旅费用；2、试剂、耗材与分析测试费：**4000** 元；用于购置实验用药品与低值耗材，以及样品的测试与表征费用；3、资料购置、打印、复印、印刷等费用：**500** 元；用于打印、复印与购买文献；4、论文版面费、申请专利费等：**1000**元；用于论文的准备与发表。 |
| **六、导师推荐意见**本项目为国家自然科学基金-青年科学基金项目的子课题，有很好理论和研究基础。项目的研究目标明确、研究内容具体详实、研究方案清晰合理，具有很强的可行性。申请本项目的研究团队有较好的专业基础知识和实验动手能力，对从事研究性学习和科学研究工作有较高的热情和兴趣，相信他们能够认真参加本项目的训练，并通过训练达到预期目标。同意该项目任务书。 签名： 年 月 日 |
| **七、院系推荐意见**院系负责人签名： 学院盖章： 年 月 日 |
| **八、学校推荐意见：** 学校负责人签名： 学校公章  年 月 日 |