

中国科学技术大学优秀博士学位论文推荐表

作者姓名	刘友文	学号	BA14019055	出生年月	1990.07	民族	汉
院系名称	化学系	联系电话	18805691233	毕业去向	华中科技大学		
指导教师	谢毅, 肖翀		获博士学位日期		本次申请		
一级学科名称	化学		二级学科名称		无机化学		
本科毕业院校	中国地质大学(武汉)		硕士毕业院校		硕博连读		
承担主要社会工作	无						
获奖情况	研究生(博士)国家奖学金(2015年9月) 研究生(博士)国家奖学金(2016年10月) 中国科学技术大学优秀毕业生(2016年3月) 中国科学院院长奖(2017年6月)						
学位论文题目	二维固体的电荷、自旋属性调控及其电解水应用						
学位论文研究方向	二维固体						
学位论文评阅专家	田玉鹏	周虹屏	蒋阳	张卫新	王文中		
学位论文答辩专家	田玉鹏	周虹屏	蒋阳	张卫新	王文中		
论文答辩日期	2017.5.23		论文答辩结果 (通过票数/不通过票数)			5/0	
学位论文中文摘要							
<p>本论文选取具有电催化水分解潜力的非贵金属无机固体为研究对象,着眼于非贵金属电催化性能制约因素,紧扣无机固体催化剂与电催化性能构效关系中最本质的物性(晶格、电荷与自旋),通过在二维原子级薄片上构筑不同缺陷(空位,扭曲,掺杂)以期实现电催化剂三制约因素的协同增强。在此基础上对二维限域缺陷对无机电催化剂物性的调控机制进行深入研究,并揭示对电催化性能的增强机制。本论文旨在发展一种较为普适的构筑二维限域缺陷的方法,通过先进表征给出其精细结构,提出增强电催化性能的调控机制,为实现高性能电催化电极提供理论指导和材料基础。本论文的主要内容包括以下三个方面:</p> <p>1.由于CoSe₂中钴离子具有最优的电子排布,被认为有望成为贵金属基水氧化电催化剂的替代品。但是,由于暴露的电催化活性位点的不足,使得块材CoSe₂的固有电催化活性并没有达到理论预期值。本文提出采用构建原子级厚度CoSe₂薄片的策略克服其固有活性位点不足的缺陷以提高CoSe₂电催化析氧的活性。正电子湮没和X射线吸收精细结构谱测试结果表明,CoSe₂原子级薄片上面形成有一定的Co空位。进而经过第一性原理计算结果表明CoSe₂薄片上的钴空位能够扮演着电催化水氧化的活性位点,使其在碱性环境下电催化电流密度为10 mV cm⁻²时的过电位低至0.32 V,大大优于块材参照物以及已报道的大部分钴基电催化剂。基于CoSe₂原子级薄片优异的水氧化催化性能,使其有望成为贵金属基电催化剂的高效替代品。更重要的是,本工作通过构建空位限域的二维原子级结构的有效策略为未来探索设计更为高效的新型电催化剂提供了很好的指导。</p> <p>2.通过改性液相剥离的方法制备了具有1 nm厚的Co₃S₄纳米片。通过高角环形暗场像(HAADF)可视化地观察到合成的薄片的原子排布,从而得出所合成的超薄纳米片只暴露出八面体配位的Co³⁺。另外,通过变温电子顺磁共振(EPR)得出,随着Co₃S₄纳米片厚度减小为原子级,其Co³⁺的电子排布由低自旋转(t_{2g}⁶e_g⁰)变为高自旋(t_{2g}⁴e_g²)。然而由于高自旋中的电子在简并轨道中的不对称占据会导致分子的几何构型发生畸变(姜-泰勒扭曲)。同样从HAADF照片中可以看出八面体配位结构存在着轻微扭曲,而根据前人文献报道,扭曲结构对提高水氧化性能有着至关重要的作用。基于这种原子/自旋尺度上的协同调</p>							

控, Co_3S_4 纳米片在中性条件下表现出 0.31 V 的超低过电位, 这也是目前无机非贵金属电催化剂中的最好性能。从无机固体的晶格出发, 实现其晶格与自旋属性的耦合调控以协同优化电催化剂活性位点与反应能垒为后续进一步设计出高效电催化剂提供了新思路。

3. 电化学手段实现清洁析氢是我们探索新型可持续能源存储与转化的基础, 因此也备受关注。尽管第一过渡系金属二硫属化合物在电催化析氢方面表现出极大的潜力, 但是对其活性位点与反应动力学的优化研究并不充分。在此, 我们提出了通过异相自旋掺杂二维超薄片协同优化电催化析氢的活性位点与催化能垒。具体地, 我们将异相锰的自旋引入到二硒化钴纳米片中, 通过异相自旋周围局域的库伦相互作用与姜泰勒失配造成二维原始晶格的微小无序, 面内无序结构为电催化析氢提供了额外的活性位点。另外, 异相自旋掺杂调控原始晶格电子结构, 有利于吸附氢原子形成氢气分子并析出, 也就是降低了其反应能垒。基于活性位点和反应能垒的协同调控, 构建的 $\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{Se}_2$ 超薄片表现出优异的析氢性能, 具体为超低的起始过电位 174 mV, 超小的 Tafel 斜率 36 mV/dec 以及大的交换电流密度 $68.3 \mu\text{A cm}^{-2}$ 。其综合的电催化性能也优于目前报道的大部分非贵金属电催化剂。在本工作中提出的活性位点与电催化能垒的协同调控的策略也为后续的设计更为高效的电催化剂提供了一个思路。

攻读博士期间与博士学位论文相关的代表性成果 (限列 10 项)

发表学术论文数	6	本人第一论文数 (含导师第一本人第二)	6	专利及其它成果数	0
序号	成果名称	作者排名	期刊名称	发表时间	收录情况
1	Low Overpotential in Vacancy-Rich Ultrathin CoSe_2 Nanosheets for Water Oxidation	1	Journal of the American Chemical Society	2014.10	SCI一区 IF 13.308
2	Heterogeneous Spin States in Ultrathin Nanosheets Induce Subtle Lattice Distortion To Trigger Efficient Hydrogen Evolution	1	Journal of the American Chemical Society	2016.03	SCI一区 IF 13.308
3	Ultrathin Co_3S_4 Nanosheets that Synergistically Engineer Spin States and Exposed Polyhedra that Promote Water Oxidation under Neutral Conditions	1	Angewandte Chemie International Edition	2015.07	SCI一区 IF 11.709
4	Promoting Photo-generated Holes Utilization in Pore-rich WO_3 Ultrathin Nanosheets for Efficiently Oxygen-evolving Photoanode	1	Advanced Energy Materials	2016.10	SCI一区 IF 15.23
5	Vacancy Engineering for Tuning Electron and Phonon Structures of Two-Dimensional Materials	1	Advanced Energy Materials	2016.08	SCI一区 IF 15.23
6	Electric Field Driven Dual Vacancies Evolution in Ultrathin Nanosheets Realizing Reversible Semiconductor to Half-metal Transition	共同第一作者 排名第二	Journal of the American Chemical Society	2015.11	SCI一区 IF 13.038