

中国科学技术大学优秀博士学位论文推荐表

作者姓名	刘琴	学号	BA13231024	出生年月	1987. 11	民族	汉
院系名称	国家同步辐射实验室	电话	15256530979	毕业去向	中国科学技术大学		
指导教师	宋礼		获博士学位日期	2016. 11. 28			
一级学科名称	核科学与技术		二级学科名称	同步辐射光源及应用			
本科毕业院校	安庆师范大学		硕士毕业院校	硕博连读			
承担主要社会工作	无						
获奖情况	1. 2015 年国家奖学金 2. 2016 年中科院院长奖 3. 2016 年优秀学生国际交流资助计划 4. 2016 年博士后创新支持计划						
学位论文题目	稳定金属相 1T-MS ₂ (M=Mo/W) 的液相合成及光电催化性能的研究						
学位论文研究方向	Solution Synthesis and Photo/Electro Catalytic properties of Stable Metallic 1T-MS ₂ (M=Mo/W)						
学位论文评阅专家	巫翔	李越	黄伟	孙喆	张国斌		
学位论文答辩专家	张国斌	武晓君	李越	熊亦敏	孙喆		
论文答辩日期	2016. 06. 03	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>层状材料独特的结构有利于通过插层、剥离、杂化等途径来调控其本征物性，尤其当厚度接近原子尺度，对其表面态的修饰将带来丰富的科学内涵、优异的物理化学性质及广阔的应用前景。过渡金属硫属化合物 (transition metal chalcogenides, TMDs) 作为层状材料典型的代表受到广泛关注。本论文从 TMDs 的相结构调控入手，主要探索稳定的金属相 1T-MS₂ (M=Mo/W) 的结构设计、液相合成及其相关光电性能，发展了自下而上的水热/溶剂热方法合成具有稳定金属相的 1T-MS₂ (M=Mo/W) 及其 1T 异质结结构，并对合成反应机理、产物的原子结构和光/电催化性能进行了深入研究，相关结果有望为未来设计和制备高效能源转换材料提供新的思路。</p> <p>本论文开展的主要研究内容和取得的研究结果如下：</p> <p>1、发展了自下而上的一步水热法合成出具有稳定金属相的铵根插层 1T-WS₂ 纳米带，并探讨了其特异结构与性能的构效关系。研究表明，过量含有氨基的硫源是形成插层结构的关键。原子分辨扫描透射电镜 (HAADF-STEM) 和同步辐射 X 射线吸收精细结构谱证明钨-钨键重构和钨-硫键形成扭曲八面体，呈现出钨-钨键键长为 2.77 Å 之字形链状超晶格结构，从而表现出奇特的金属电输运特性和丰富的拉曼光散射行为，密度泛函理论从理论上证实了实验观察结果。这种由下而上的铵根插层并稳定金属相 1T-WS₂ 合成策略可以拓展到其他稳定金属相 1T-TMD 的合成如 1T-MoS₂，1T-MoSe₂ 和 1T-WSe₂ 等，将为基础科学研究领域和电子学、光学和催化等实际应用领域提供丰富的材料基础。</p> <p>2、通过改进水热合成方法制备了克量级金属相 1T-MoS₂ 纳米片，利用 HAADF-STEM 和 EXAFS 手段证明了 Mo-Mo 键长收缩为 2.72Å 而形成之字形链状超晶格结构，Mo-S 键形成了扭曲的八面体配位环境而表现出 1T 相，与密度泛函计算结果一致。光解水产氢实验结果表明 1T-MoS₂ 具有优异的光催化性能，这主要是源于更有效的电子空穴分离效率和更多的反应活性位点。这种自下而上的稳定金属相 1T-MoS₂ 的大规模合成方法为原位合成具有紧密界面的 1T 相异质结催化剂和光催化剂提供了可能性；同时，这种由过量含有氨基的硫源合成铵根插层结构的方法有望推广到其他具有类似结构的稳定金属 1T 相的层状过渡金属硫属化合物 (例如 MoSe₂ 和 WSe₂ 等) 的高效合成上，从而为其在电子学、光学、催化和其他相关领域的潜在应用提供了机会。</p> <p>3、通过溶剂热方法在 CdS 纳米棒上原位生长了 1T-MoS₂，测试结果表明当负载量仅为 0.2 wt% 时，相对于纯 CdS，CdS@1T-MoS₂ 异质结的产氢速率提高了 39 倍。同时，稳态和时间分辨的光致发光光谱及超快吸收光谱进一步证明了助催化剂 1T-MoS₂ 的存在使得 CdS 纳米棒上的光生电子快速地被转移，从而显著抑制了电子空穴的复合。该方法具有普适性，借助该方法我们也成功合成了 TiO₂@1T-MoS₂ 异质结，实现了显著增强的光催化产氢性能。这些工作提供了一种可以在半导体表面原位生长金属相 1T-MoS₂ 异质结的新方法，这种非 Pt 的高效廉价助催化剂的引入显著提高了光催化性能，为设计高效光催化体系提供了机遇。</p> <p>4、发展了原位合成方法在单壁碳纳米管薄膜表面原位生长稳定的 1T-MoS₂ 纳米补丁，实现了二硫化钼电催化剂形貌上纳米化，物相上金属相化以及和高导电衬底紧密结合的多重协同调控作用。理论计算表明，与单壁碳纳米管薄膜紧密结合的 1T-MoS₂ 与纯的 1T-MoS₂ 相比较而言，碳纳米管可以将电子有效地转移到 1T-MoS₂ 上，使得其与 *H 的结合能降低，表面产生的 H₂ 更容易释放。电化学析氢测试结果表明，该 1T-MoS₂/SWNT 复合材料具有优异的电催化析氢反应性能：其起始过电位约为 40 mV；塔菲尔斜率仅为 36mVdecade⁻¹；同时，表现出优异的化学稳定性。多种表征结果证实 1T-MoS₂ 纳米补丁超小的尺寸 (约为 5nm) 可以暴露出更多的活性边缘和面内催化活性位点，同时碳管与 1T-MoS₂ 的紧密接触有效降低了转移电阻，两者协同作用带来优异的电催化性能。这种在碳管膜上原位生长 1T-MoS₂ 纳米补丁的策略为进一步提高催化剂的性能创造了可能。</p>							

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		本人第一论文数 (含导师第一本人第二)		专利及其它成果数	
序号	成果名称	作者排名	期刊名称	发表时间	收录情况
1	Stable Metallic 1T-WS ₂ Nanoribbons Intercalated with Ammonia Ions: The correlation between Structure and Electrical/Optical Properties	一作	Advanced Materials	2015 年 7 月 14 日	SCI 一区 IF 18.960
2	Gram-Scale Aqueous Synthesis of Stable Few-layered 1T-MoS ₂ : Applications for Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution	一作	Small	2015 年 8 月 31 日	SCI 一区 IF 8.315
3	Stable metallic 1T-WS ₂ ultrathin nanosheets as promising agent for near-infrared photothermal ablation cancer therapy	一作	Nano Research	2015 年 9 月 19 日.	SCI 一区 IF 8.893
4	Ultrathin carbon layer coated MoO ₂ nanoparticles for high-performance near-infrared photothermal cancer therapy	一作	Chemical Communication	2016 年 2 月 29 日	SCI 一区 IF 6.567
5	In-situ Integrating Metallic 1T-MoS ₂ /CdS Heterostructure for Promoted Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution	一作	ChemCatChem	2016 年 7 月 28 日	SCI 二区 IF 4.724
6	Metallic 1T-WS ₂ nanoribbons as highly conductive electrodes for supercapacitors	共同一作	RSC Advances	2016 年 5 月 12 日	SCI 二区 IF 3.289
7	Synthesis Progress of layered TMOC-based intercalation structures	一作	Acta. Chim. Sinica.	2015 年 7 月 7 日	SCI 二区 IF 1.843
9					
10					