

博士学位论文中文摘要格式

(非中文撰写的博士学位论文填写)

一、作者姓名：罗雨婷

二、论文题目：二维材料电催化剂：从机理研究到大电流密度析氢

三、关键词：二维材料；电催化剂；电解水产氢；活性位点；大电流密度

四、论文摘要及主要内容（包括论文摘要、研究框架、主要内容、研究结论等，不超过 10000 字）

一、论文摘要：

当前人类对化石能源的过度使用导致了严重的环境污染，人们迫切希望发展可持续的新能源技术。氢能具有能量密度高、可再生、清洁等优点，通过电解水制备氢气可将光能、风能等间歇式能源存储起来，这为发展未来可持续能源提供了一种有前景的技术方案。电解水制氢的问题是价格高，因此开发可替代贵金属铂的廉价、高效电催化剂是该领域的核心问题。发生在气-固-液三相界面的电化学过程具有复杂性，使得对电催化产氢的机理理解和催化剂的理性设计非常有挑战性。二维材料是一类具有明晰结构且横向/高度比巨大的薄层材料，通过优化其电子结构可展现出较好的电解水制氢催化活性和稳定性。在本论文中，我们将使用二维材料作为模型催化剂进行电催化产氢的机理研究并理性设计高效大电流析氢催化剂。取得的主要结论如下：

(1) 发现了一种新型高活性析氢催化位点。二硫化钼是标志性

的二维材料电催化剂，目前已发现的析氢催化活性位点包括硫空位、边缘钼位点、1T 相、适当拉应力应变的硫空位。开发了一种氢气等离子体还原法可以在单层二维材料上制备金属单原子，并且以二硫化钼为例证明了该方法的普适性。通过高分辨透射电子显微镜技术和微型电化学器件技术，识别了二硫化钼上的一种新型的催化活性位点——钼单原子/二硫化钼。统计了产生的钼单原子的负载密度为 $4.35 \times 10^{13} \text{ atoms cm}^{-2}$ ；定量表征了钼单原子/二硫化钼单片催化剂的塔菲尔斜率为 36.4 mV dec^{-1} ，在酸性条件下超电势为 260 mV 时可产生 400 mA cm^{-2} 电流密度。实验结果表明钼单原子位点具有高的电析氢本征催化活性。理论计算表明钼单原子与氢原子的轨道杂化赋予了其超高的催化活性。

(2) 提出了一种提高碱性电解水反应动力学的策略。以二硫化钼电催化剂为例，分析了碱性条件下电解水反应动力学缓慢是由水解离步骤导致的。发展了一种将过渡金属化合物，例如 Co(OH)_2 、 Ni(OH)_2 ，空间限域在二维材料范德华力相互作用的层间的制备方法，证明了该方法的普适性。提出了将过渡金属氢氧化物限域在二维材料层间提高碱性电解水反应动力学的策略，这样的复合结构 Co-Ex-MoS_2 展现出更高的催化活性，塔菲尔斜率从 MoS_2 催化剂的 91 mV dec^{-1} 减小到 Co-Ex-MoS_2 复合催化剂的 53 mV dec^{-1} 。我们的实验及理论计算结果表明复合催化剂中，氢氧化钴能极大地提高水解离步骤的反应速率；二硫化钼促进了氢生成步骤的反应速率，两者共同促进了电解水产氢的反应动力学。

(3) 揭示了电场和物质场对电催化活性的影响。通过调控电催化剂的二维阵列排列方式,改变了催化电极的电场和物质场分布,并基于此研究了这两个场对电析氢催化性能的影响。分析了催化剂二维阵列几何参数会影响氢气泡的脱附尺寸及分布密度,从而改变了催化电极表面的传质过程。定量实验表明传质能力对催化剂在大电流密度下的性能有显著影响,通过优化传质能力,相同组分催化剂达到电流密度 1000 mA cm^{-2} 所需的超电势可减少 27%。场分析理论计算揭示了二维阵列几何参数及氢气泡在催化剂表面的附着会对电极表面的电场分布产生显著影响,从而提高催化剂反应速率。实验结果表明了合理的场调控能够有效地提高电催化性能,且对不同二维阵列排布的电催化剂具有普适性。

(4) 发展了一种协同催化剂表面化学和微观形貌实现高效大电流密度析氢的策略。构建了三种模型电催化剂,研究了催化剂的表面化学组成和微观形貌对大电流密度下产氢催化性能的影响。结果表明了同时优化催化剂的表面化学与微观形貌是设计适用于大电流密度电催化剂的有效策略。基于此制备出一种 $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{C}$ 异质结催化剂,其在酸性和碱性电解液中都具有很好的催化活性,超电势分别为 227 mV 和 220 mV 可产生 1000 mA cm^{-2} 的产氢电流密度。实验结果及理论计算表明催化剂优异性能主要由增强的传质能力和加快的反应动力学共同决定。将这一催化剂设计策略拓展到二硫化钼矿物催化剂和其它廉价催化剂材料体系中。

本论文利用二维材料电催化剂,对电催化产氢反应中的重要科学

问题进行了研究，包括发现新催化活性位点，提高反应动力学，控制电场及物质场的分布，发展大电流密度的高效催化策略，基于以上理解设计出了适用于工业大电流密度的矿物电催化剂和其它廉价电催化剂。

二、研究框架：

本论文的研究框架及内容之间的逻辑是首先在单片二维二硫化钼材料的层面上对其电化学反应机理进行深入理解；然后设计具有高反应活性和快速反应动力学的电催化剂；阐明电场和传质对电催化性能的作用机制；发展出一系列在工业大电流密度下性能优异的电催化材料，实现了其廉价、规模制备，并验证其在电解水制氢设备中的实际应用（图 1）。论文成果加深了对表面化学和材料微纳结构与其催化性能这一构效关系的理解，所制备的高性能催化剂有望在解决碳中和这一人类社会面临的重大挑战方面发挥作用。

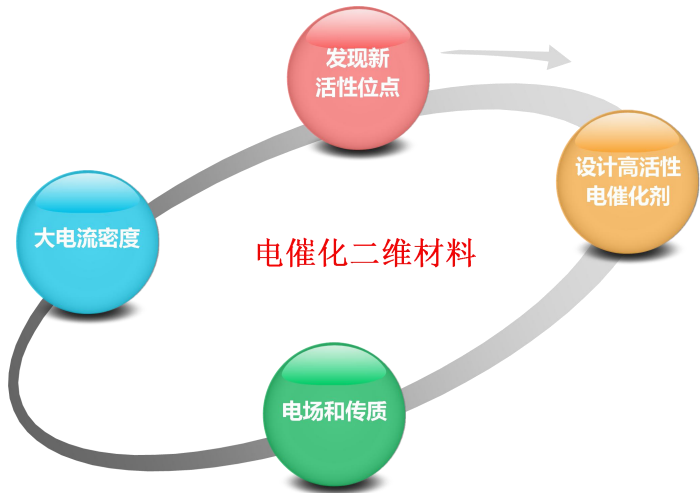


图 1. 论文研究框架和内容之间的逻辑示意图

三、主要内容:

本论文的主要内容分为四个部分阐述 (图 2)。

3.1 发现并量化了一种二维 MoS_2 上的 Mo 单原子新活性位点

通过结合场效应晶体管器件的原理与电化学反应体系, 构建了基于单片二维 MoS_2 的电化学制氢微反应器。该设计的优点在于参与反应的催化剂面积和活性位点数量精确可知, 是研究催化反应机理、发现新活性位点、并定量测量本征活性的理想平台。基于此器件结构, 可以研究单片二维 MoS_2 的活性位点并量化其活性位点的性能。

将这样的二维 MoS_2 进行氢气等离子体处理, 得到了负载同源金属单原子的二维材料, 其清晰的结构可用作催化机理的研究。球差电镜表征结果表明, 在保持单层二维材料结构完整的同时, 可获得负载在二维材料上密度较高的不同种金属单原子 (例如: 钼、钨等, $10^{13} \text{ atoms cm}^{-2}$)。

微型电化学反应器的测试表明: 钼单原子/单层二硫化钼中钼单原子位点是一种二硫化钼电催化剂的新型活性位点。它具有很小的 Tafel 斜率 (36.4 mV dec^{-1}) 和低的过电位 ($260 \text{ mV @} 400 \text{ mA/cm}^2$), 是目前报道 MoS_2 基催化剂材料中的最好性能之一。理论计算结果表明了钼单原子/单层二硫化钼上的氢吸附能接近 0 eV , 具有优异的氢吸附/脱附动力学。

这项工作提供了一种制备、研究单原子/二维材料模型催化剂的普适方法。同源钼单原子是自 2005 年学者首次使用 MoS_2 作为 HER 电催化剂以来, 在其中发现的第五种活性位点, 对设计高性能二维

MoS₂ 电催化剂具有指导意义。

3.2 设计了具有层间限域效应的二维 MoS₂ 高效电催化剂

通过两步合成的方法，制备了将氢氧化钴纳米颗粒限域在二维 MoS₂ 层间的电催化剂材料。首先通过扩散平衡的方法将锂插层入二维 MoS₂ 层间；随后在弱碱环境下，Co²⁺ 水热置换 MoS₂ 层间的锂并形成氢氧化钴，最终形成一种 2D/0D 异质结构电催化剂材料。该方法具有普适性，适用于其它 3d 过渡金属，例如 Ni。

相比于单一的二硫化钼或氢氧化钴纳米片，该异质结催化剂可以显著降低碱性电解水产氢所需要的过电势（起始过电势为 15 mV），并展现出良好的稳定性（使用 20 小时性能无明显衰退）。密度泛函理论计算表明：碱性析氢反应中二硫化钼具有较慢的水解离步骤反应动力，而氢氧化钴恰好能弥补这一不足。限域在层间的氢氧化钴和二硫化钼 2D 材料共同赋予了催化剂好的催化活性和稳定性，氢氧化钴和二硫化钼共同加速了碱性电解水产氢反应动力学。

该工作提供了一种新的设计碱性电解水产氢催化剂的策略，对理解碱性电解水产氢反应、发展碱性电解水产氢催化剂具有一定的指导意义。原理上，这一策略还可以扩展到其它二维材料和其它插层材料，以制备适用于其他电催化反应体系的高效催化剂。

3.3 提出了少即是多的“马赛克催化剂”设计概念，阐明了电场和传质对电催化性能的作用机制

通过设计二维阵列“马赛克催化剂”——催化活性区域以周期性

方式分布在非活性区域上，研究了电化学催化界面电场和传质对电催化性能的作用机制。

从大量实验结果表明：电场强度分布以及大电流密度下传质行与马赛克催化剂的活性区域的覆盖率密切相关。减少催化活性区域的覆盖率，能够有效改变电场强度分布，电场进而使电催化性能提高。传质行为也受覆盖率影响，进而改变大电流密度下的电催化性能。因为这两个原因，可以少即是多的“马赛克催化”效应。进一步研究表明，改变催化剂材料（PtS）或者催化反应（电催化产氧），“马赛克催化”效应普遍存在。

在此基础上提出了马赛克催化剂的概念，以“少即是多”的策略，在催化剂用量减少的前提下、实现了催化剂性能的提升，为理解催化反应机理提供了全新的视角。

3.4 大电流密度电催化设计的普适策略和大规模制备二维电催化剂

基于以上深入的机理理解，我们接下来着眼于设计出适用于工业大电流密度条件下的电催化剂，最终实现廉价、高效、可大规模应用二维电催化剂的制备和应用。

我们提出了协同材料微纳层次结构设计和表面化学调控的策略。以二硫化钼/碳化钼异质结催化剂为例来验证这一策略的有效性。通过水热反应加 CVD 的两步方法制备了由纳米片组装的微米球形貌的二硫化钼/碳化钼异质结材料。我们还制备具有相同层次结构的二硫化钼材料和平面结构的铂催化材料，以对比研究表面化学、层次微纳

结构对大电流密度电催化性能的影响。

实验结果表明，二硫化钼/碳化钼电催化剂实现了大电流密度下 ($>1000 \text{ mA/cm}^2$) 的稳定电解水制氢。在酸性体系下，达到 1000 mA/cm^2 的电流密度所需过电压仅为 227 mV ；在碱性体系下，达到 1000 mA/cm^2 的电流密度所需过电压仅为 220 mV ；此外，该催化剂在中性体系下亦具有良好的性能，表现出不依赖于电解液 pH 值的优异电解水性能。进一步测试表明该催化剂在大电流密度下具有良好的稳定性，表现出很好的实用前景。

特别是，我们定义了一个新的评价指标 R ($R = \Delta \eta / \Delta \log |j|$ ，其中 η 为过电势， j 为电流密度)，用于全面评价电催化材料在很宽电流密度范围内的性能，克服了传统 Tafel 斜率只适用于评价小电流下材料性能的不足。

原位实验观测和 DFT 计算揭示了二硫化钼/碳化钼催化剂的作用机理。其一，催化剂的微纳结构设计有利于大电流密度下的快速传质。其二，在不同电化学环境下，催化剂表面具有不同的氧修饰化学成分，使得该催化剂在各种 pH 环境下均表现出优异的性能。以上研究结果对理解电催化分解水过程中的基础科学问题和高效电解水催化剂的设计具有重要指导意义，相关设计策略有望进一步拓展至其他材料体系和电催化反应中。

我们进一步将以上策略与规模制备层状二维材料的 iMAGE 方法结合，实现了基于钼矿自然资源的价廉、高性能 HER 催化材料的低成本、规模化制备，其成本仅为试剂级 MoS_2 的 1%、商用 Pt 催化剂

的 0.01%。所得二维 MoS_2 基催化材料不仅大电流制氢性能优于 Pt ，而且具有良好的稳定性，因此具有极高的实用价值。

我们还将协同表面化学调控和设计层次微纳结构的策略应用到其它的二维材料体系中，验证了该策略的普适性。制备出一系列廉价的高性能电催化剂，例如负载在二维二氧化钼上的镍基电催化剂、矿物二维二硫化钼电催化剂等。该工作为设计高性能制氢和许多其他电化学反应催化剂提供了普适规律，并提出了制备廉价、高效、可大规模应用的二维电催化剂的方法。

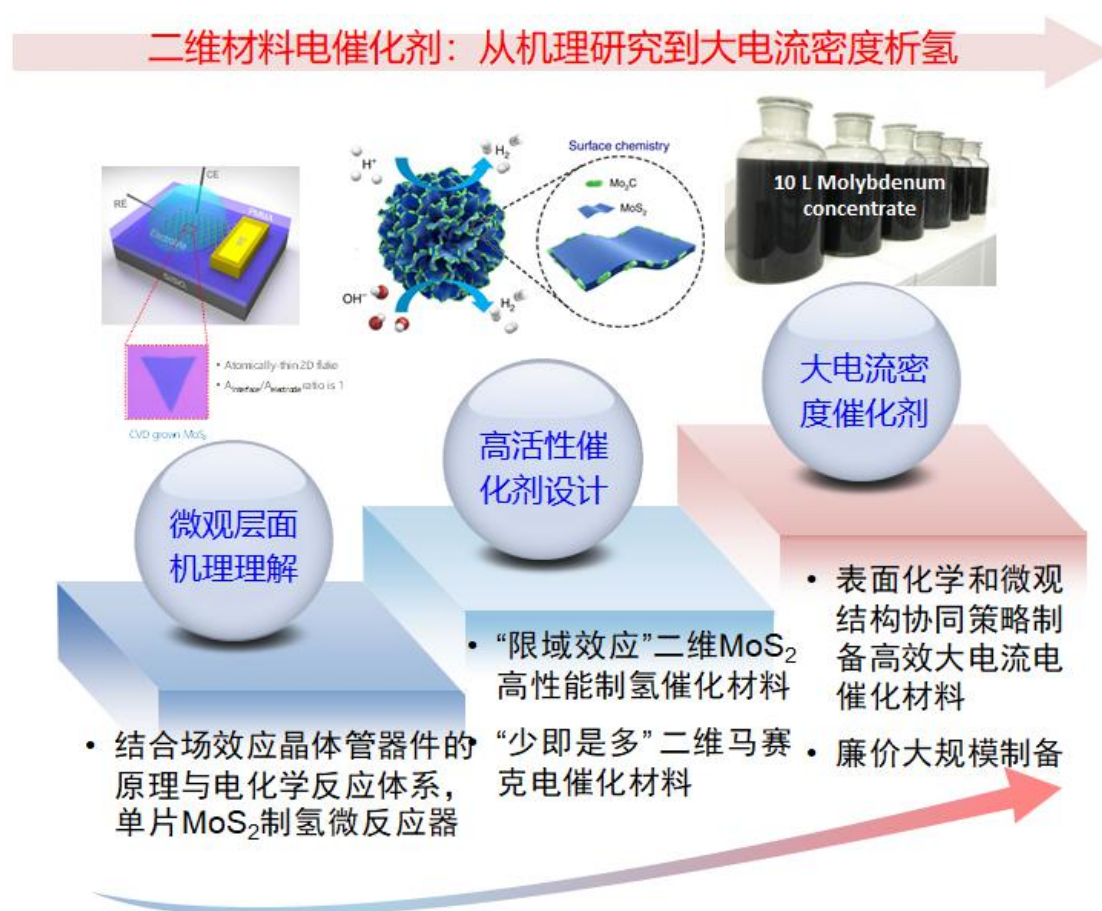


图 2. 本论文主要研究内容

四、研究结论

本论文以二维材料为模型电催化剂研究了电化学产氢领域的关键科学技术问题，包括新型催化活性位点的发现，电场和传质场的精细调控，理性设计适用于工业相关大电流密度工况条件的电催化剂，廉价矿物二维材料电催化剂的宏量制备和应用。主要结论如下：

(1) 发现了一种新型电催化活性位点，具有能与贵金属铂媲美的电催化产活性，是继 2009 年发现二硫化钼具有电催化产氢活性以来报道的第五种活性位点。开发了一种低温氢等离子体还原法，实现了单层二维材料晶体上金属单原子模型电催化剂的普适性制备。

(2) 制备了基于二维 MoS_2 的高性能碱性电解水制氢催化材料，并通过限域效应显著提升了催化剂的稳定性；进一步阐明了原子间轨道杂化提升催化活性的机制。

(3) 揭示了电场和传质场对电催化性能的作用机制。调控了电催化剂所处的电场和传质场；揭示了两个场对电催化性能的机制；在此基础上提出了马赛克催化剂的概念，以“少即是多”的策略，在催化剂用量减少的前提下、实现了催化剂性能的提升，为理解催化反应机理提供了全新的视角。

(4) 论证了一种发展高效的大电流密度电催化剂的创新方法。提出了一种协同表面化学和微观形貌设计适用于工业相关大电流密度电催化剂的策略，该催化剂在大电流密度下 ($>1000 \text{ mA/cm}^2$) 展现出超过贵金属铂催化剂的性能；进一步利用价廉、我国储量丰富的钼矿资源，制备出高性能、大电流制氢二维电催化材料。