

中国科学院大连化学物理研究所
优秀博士后支持计划申请表

申请人： 李振宇

研究组： DNL2105 组

学科专业： 化学工程

合作导师： 汪国雄

填表日期： 2022 年 4 月 29 日

中国科学院大连化学物理研究所制

姓 名	李振宇	性 别	男
出生日期	19910305	民 族	蒙古族
学历/学位	博士	授予博士学位时间	20211221
博士毕业院校	吉林大学	专 业	材料物理与化学
(拟)入站时间	20220112	入站性质	<input checked="" type="checkbox"/> 统招统分 <input type="checkbox"/> 在职人员
E-Mail		联系电话	
学 习 经 历 从 本 科 起	起止年月	所在单位/专业	所获学位
	201009-201407	内蒙古大学/化学工程与工艺	学士
	201509-201807	内蒙古大学/无机化学	硕士
	201809-202112	吉林大学/材料物理与化学	博士
工 作 经 历	起止年月	所在单位	职务
	202201-至今	中国科学院大连化学物理研究所	博士后
博 士	博士论文题目	间隙硼原子对贵金属催化剂的结构调控与性能优化	
	指导教师姓名	李晓天	

学位论文摘要

贵金属在有机合成, 碳碳偶联, 加氢, 电催化等多相催化反应中处于重要的地位。为了提高贵金属催化剂的性能, 轻合金元素 (C、H、O、N 和 B) 和过渡金属元素作为改性剂被加入到贵金属催化剂晶格间隙中, 从而调控贵金属的晶相和电子结构。与过渡金属元素相比, 轻合金元素硼 (B) 具有以下几点特异性: 第一、B 原子由于原子半径小使其很容易的溶解在贵金属的晶格间隙中, 而过渡金属倾向于替换贵金属母体晶格内的原子。第二、贵金属-过渡金属形成的合金是由贵金属元素的 d 轨道和过渡金属的 d 轨道主导其电子相互作用, 与此不同的是, 贵金属和 B 形成的合金采用贵金属的 d 轨道和 B 的 (s, p) 轨道杂化主导其电子相互作用。这些特异性可能带来新奇的效应。因此, 研究间隙 B 原子对贵金属催化剂的结构调控和性能优化具有重要意义。本论文以电催化析氢反应为研究模型反应, 通过固相反应实现了固定原子比的贵金属-B 间隙化合物的精准合成, 并结合理论和实验研究阐明了贵金属晶格间隙内的 B 原子连接模式、B 浓度、B 有序、贵金属晶相、B (s, p)-贵金属 (d) 轨道杂化度与催化性能之间的关系。

本论文的主要研究内容如下:

1、我们结合理论和实验研究了 Pd-B 合金催化剂, 揭示了 B 在 Pd 晶格间隙位置的有序排列对优化近表面电子结构和表面析氢催化的重要性。我们理论计算了间隙 B 原子的分布和浓度对 Pd 母体的 d 带电子结构 (如 d 带宽度、d 带中心) 和表面析氢催化性质的调控作用, 理论结果表明次表面位置的 Pd:B 原子比为 2:1 时, Pd-B 合金模型具有合适的 (s, p)-d 轨道杂化和最优的近表面电子结构, 有利于析氢电催化反应 (HER)。基于理论结果, 我们利用了一种固相合成方法, 制备了高结晶度和高纯度的 Pd₂B 间隙化合物, 证实了 Pd₂B 间隙化合物具有有序的 B 原子排列结构和上述优化的电子结构。该 Pd₂B 催化剂实现了类似 Pt 的 HER 催化活性, 并具有超过了七天的催化稳定性。

2、我们在固相合成策略的基础上, 通过调整实验参数 (温度、前驱体比例和加热时间) 实现了包括 Pd₂B、Pd₅B₂ 和 Pd₆B 在内的 Pd-B 间隙化合物的精准合成。我们研究了 Pd、Pd₆B、Pd₅B₂ 和 Pd₂B 的电催化产氢活性, 结果表明随着 Pd 晶格间隙内 B 浓度的增加催化剂的 HER 催化性质随之提升。我们结合理论和实验结果证明了 Pd₂B 的高催化性能主要来自以下几个方面: 首先、Pd (d)-B (s, p) 之间的强轨道杂化导致 Pd₂B 的 d 带中心与 Pd、Pd₅B₂ 和 Pd₆B 相比明显下降, 这表明被吸附 H* 中间产物与催化剂的结合作用更弱, 使被吸附分子更容易活化和解离。第二、随着 Pd 宿主晶格间隙位置的 B 浓度增加, Pd-B 键长按照 Pd、Pd₆B、Pd₅B₂ 和 Pd₂B 的顺序缩短, Pd₂B 中较短的 Pd-B 键长使得 Pd-B 键相互作用得到优化, 确保了催化过程中 Pd 原子的稳定性, 使 Pd₂B 获得了优异的催化性能。据此, Pd-B 间隙化合物的催化性能是由 Pd 主晶格中 B 的浓度以及 B (s, p)-Pd (d) 轨道杂化程度共同决定。

3、我们利用了固相合成方法, 合成了间隙化合物硼化铑 (RhB), 该结构含有不对称应变的 hcp Rh 亚晶格。我们通过理论计算研究了在 RhB 中形成非常规的 hcp-Rh 亚晶格的可能因素 (晶格膨胀、不对称应变和 B 相关的电子效应), 计算结果表明一维 B 链中 B 原子间的共价相互作用是在 RhB 间隙化合物中产生不对称应变和实现 hcp Rh 亚晶格稳定存在的主要原因。电催化 HER 结果表明 RhB 在过电位为 15 mV 时产生 10 mA/cm² 的电流密度, 与 Pt 作为电催化剂时的电流密度相似, 证实了 RhB 具有类 Pt 的 HER 催化性能。RhB 的 ΔG_{H^*} 绝对值与 Pt 接近, 证实了 RhB 理论上也具有优异的 HER 性能。进一步的计算结果阐明了 RhB 间隙化合物中 Rh (d)-B (s, p) 轨道杂化诱导了最佳的电子结构, 使其成为具有优异催化性能的 HER 电催化剂。

1、主持或参与项目情况：					
序号	项目名称	项目来源	项目金额	起止年度	角色
1	铈基载体负载金催化剂的制备机器催化氧化甘油性能的研究	内蒙古科技厅	15 万	201701-201912	参与
2	紫外光固化法制备碳包覆超小金属氧化物应用于锂离子电池负极材料	国家自然科学基金委青年基金项目	25 万	201901-202112	参与
2、代表性论文（5 篇以内）					
注：“作者排序”中，如为通讯作者请填写“C”。					
序号	论文题目	期刊名	影响因子	发表年度/卷期/页码	排序
1	Realization of interstitial boron ordering and optimal near-surface electronic structure in Pd-B alloy electrocatalysts	Chemical Engineering Journal	16.4	2021/419/129-568	1
2	PdCoNi alloy nanoparticles decorated, nitrogen-doped carbon nanotubes for highly active and durable oxygen reduction electrocatalysis	Chemical Engineering Journal	16.4	2021/411/128-527	1
3	Hydroxyl-rich ceria hydrate nanoparticles enhancing the alcohol electrooxidation performance of Pt catalysts	Journal of Materials Chemistry A	14.1	2018/6/2318	1
4	Roles of hydroxyl and oxygen vacancy of CeO ₂ ·xH ₂ O in Pd-catalyzed ethanol electro-oxidation	SCIENCE CHINA Chemistry	10.0	2022/65(5)/87-7-884	1
5	Asymmetrically strained hcp rhodium sublattice stabilized by 1D covalent boron chains as an efficient electrocatalyst	Chemical Communications	6.2	2021/57/5075-5078	1

进站前期及进站后科研情况简介

其他论文发表情况					
1	Crystal phase-selective synthesis of intermetallic palladium borides and their phase-regulated (electro)catalytic properties	Catalysis Science & Technology	6.1	2022/12/1038-1042	1
2	Promoted absorption performance of subordinate Mg sites in pinhole MgO nanosheets with rich oxygen vacancies	Environmental Functional Materials			1
3	Screening and Understanding Lattice Silicon-Controlled Catalytically Active Site Motifs from a Library of Transition Metal-Silicon Intermetallics	Small	14.3	2022/18/2107371	4
4	Germanium-regulated adsorption site preference on ruthenium electrocatalyst for efficient hydrogen evolution	Chemical Communications	6.2	2021/57/3889-3892	4
5	Understanding enhancing mechanism of Pr ₆ O ₁₁ and Pr(OH) ₃ in methanol electrooxidation	Journal of Rare Earths	4.307	2022/40/85-92	2
6	Graphene-Quantum-Dots-induced facile growth of porous molybdenum doped Ni ₃ S ₂ nanoflakes as efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting	Electrochimica Acta	7.221	2019/304/487-494	4

7	High-density nickel phosphide nanoparticles loaded reduced graphene oxide on nickel foam for enhanced alkaline and neutral water splittin	Electrochimica Acta	7.221	2020/362/137 172	7
3、专利情况：					
序号	专利名称	授权/申请	授权/申请号	起始日期	排序
1	一系列纯相有序的钨硼金属间化合物、制备方法及其应用	申请（二审建议）	202011071 215.4	20201107	1
4、获奖情况：					
序号	奖励名称	奖励等级	授奖单位	奖励年度	排序
1	内蒙古自治区奖学金	自治区	内蒙古自治区	2018	1
2	内蒙古自治区优秀毕业生	自治区	内蒙古自治区	2018	1
3	内蒙古大学优秀毕业生	校级	内蒙古大学	2018	1
4	内蒙古大学优秀毕业论文	校级	内蒙古大学	2018	1
5	吉林大学学业奖学金	校级	吉林大学	2018	1
6	吉林大学学业奖学金	校级	吉林大学	2019	1
7	吉林大学学业奖学金	校级	吉林大学	2020	1
8	吉林大学学术业绩奖学金	校级	吉林大学	2021	1
博士后研究题目：间隙轻原子对 Cu 催化剂的结构调控与性能优化					

博士 后 工 作 的 研 究 计 划	<p style="text-align: center;">(简述研究计划的可行性、先进性和创新性，理论和现实意义)</p> <p>可行性：(1) 在前期工作中，申请人利用固相合成策略已经成功实现了包括间隙硼化物、间隙硅化物和间隙锆化物在内的 20 余种新型多相催化材料的精准合成。在此过程中，申请人熟练掌握了间隙化合物的合成技术、晶相调控方法和晶体结构分析技能。(2) 申请人很好的掌握了专业内的基本理论、基本技能以及专业知识，能够创造性的解决问题，并且能熟练使用英文进行学术论文写作。同时，申请人也掌握了催化装置的搭建、反应器件的搭建和催化剂性能的评估测试等技能。此外，申请人积极主动的学习了第一理论计算方法，掌握了理论计算的基本操作和使用，并能将理论计算和自己的实验相结合，从催化剂表面/界面反应机理出发来探究间隙轻合金原子对电子结构调控与催化性能优化的影响。因此，申请人对科研工作中催化机理的探究将有深刻的理解。(3) 申请人近年来一直开展基于过渡金属-轻合金元素为主题的金属间化合物、间隙化合物和电子化合物的合成化学和能源催化转换研究，主要包括新型催化材料的设计合成、理论计算化学及其在(电)催化领域(CO₂电还原、水裂解技术、醇氧化、氧还原、N₂还原、甘油等生物质催化转化和铃木偶联反应)的应用研究。在研究过程中取得了一些有意义的研究成果，研究成果以学术论文的形式在 Chem. Eng. J. (2 篇)、J. Mater. Chem. A (1 篇)、Chem. Commun. (1 篇)、Sci. China Chem. (1 篇)、Catal. Sci. Technol. (1 篇) 等国际知名期刊上发表 14 篇，其中第一作者 6 篇。。</p> <p>先进性和创新性：本项目具有以下创新点。1、材料设计的创新：在 Cu 母体晶格间隙中引入轻合金原子 (B/Si/Ge) 形成 Cu-B/Si/Ge 等间隙化合物，不仅实现了 Cu 基间隙化合物表面催化活性位点的局部环境和电子/几何结构平衡、而且 Cu 基间隙化合物在催化过程中保持结构稳定。2、研究理念的创新：针对 Cu 基合金催化材料在催化过程中催化活性位点不明确、合金原子分布和浓度难以精准控制；Cu 与其它过渡金属形成合金会消耗 Cu 催化剂原始的催化活性位点等问题。对 Cu 基间隙化合物而言，轻原子仅是占据金属 Cu 的间隙位点且有序排列，在不消耗 Cu 原始的催化活性位点的基础上调控 Cu 的电子结构。与 Cu-过渡金属合金 (<i>d-d</i> 轨道杂化) 不同的是，Cu-B/Si/Ge 间隙化合物是由 <i>d-s,p</i> 轨道之间相互作用主导其轨道杂化。因此，Cu 基间隙化合物集合金效应和 <i>d-s,p</i> 轨道杂化效应于一身，以上效应可以为 Cu 催化剂带来新奇的几何效应和电子效应，以优化催化性能。</p> <p>理论和现实意义：1、通过探索新型电催化剂来提高 CO₂ 电还原的催化活性和稳定性。发展新型材料合成方法，研制出性能优异的新型 Cu 基间隙化合物催化剂以加快实现 CO₂ 电催化技术的工业生产进程。2、开发表面活性位点均一的轻合金元素-Cu 基间隙化合物催化剂，实现对 C₂ 产物的单一选择性。3、通过实验和理论建模进一步加深对电还原 CO₂ 催化机理的理解，为设计和优化新型催化剂结构开拓了理论指导的视角，也为进一步提高催化活性、产物选择性和催化稳定性的催化剂理性设计奠定了扎实的理论基础。</p>
--	---

本人承诺：申请表所填内容均真实可靠。对因虚报、伪造等行为引起的后果及法律责任均由本人承担。

本人
承
诺

本人签字：李振宇

2022年5月9日