

基于自旋态的精细调控实现高效电解水催化产氧

本报讯 优化过渡金属氧化物的催化性能实现高效电解水，是当前能源化学领域的一个研究难点；调控电子强关联过渡金属氧化物的自旋态，是凝聚态物理领域的一个经典课题。当二者相遇，是否会碰出“火花”？近日，中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室周仕明课题组、曾杰课题组与南开大学物理学院胡振芃课题组密切合作，在钙钛矿氧化物中为它们创造了相遇机会并成功捕获到它们碰撞出的“火花”。相关成果发表在5月17日出版的《自然·通讯》上。

当前，能源紧缺和环境污染这两大世界性问题激发了人们对新型可再生清洁能源的迫切需求，而通过光或电催化分解水是有效的解决途径之一。水的分解涉及到两个重要的半反应，即阴极析氢反应和阳极产氧反应。相比析氢反应，产氧反应具有更为缓慢的动力学过程，从而要求提供高于理论分解电压的过电压来加速两极反应，导致了严重的电能损耗。一些贵金属氧化物如IrO₂和RuO₂能有效降低反应活化能垒，提升反应速

率，但昂贵的价格限制了它们在电解水工业中的大规模应用。因此，开发价格低廉的高效产氧催化材料是一项极为重要且富有挑战性的课题。在这方面，储量丰富、种类繁多的过渡金属氧化物具有突出的应用前景。研究表明，过渡金属氧化物的电解水催化性能与其晶体结构及电子结构密切相关。特别是对具有钙钛矿结构的过渡金属氧化物而言，电催化产氧性能与其过渡金属离子的3d电子中eg轨道有效填充数紧密相连。当eg轨道的有效电子填充数约为1.2时，其催化性能达到最好。作为一种典型的电子强关联体系，钙钛矿过渡金属氧化物往往呈现出各种奇特的电子态，其晶格、电荷、自旋和轨道各自由度之间相互关联。并且，这些自由度之间的相互作用在能量上相当，其电子态易受到各种外加场如磁场、电场、温场、压力场等影响，因而表现出电子态的外场可控性，这为研究人员调控钙钛矿过渡金属氧化物的电子态提供了思路。

基于此，周仕明课题组、曾杰课题组和

胡振芃课题组通力合作，在LaCoO₃体系的自旋态转变与电解水催化性能优化之间搭上了桥梁。通过改变LaCoO₃纳米颗粒的尺寸，研究人员能够精细控制其自旋态转变行为，成功实现了Co离子eg轨道有效电子填充数从1.0到1.3的调控。特别是当颗粒尺寸在约80 nm时，其eg轨道电子数约为1.2，此时产氧催化性能达到了最优，并与其他报道的具有eg1.2电子组态高效催化剂的性能相当。同行评议对该工作给予了高度评价，认为“该工作委实有趣，采用的调控催化性能策略简单明了，为通过改变材料的电子结构进而优化其电解水催化性能提供了新的思路”。

值得一提的是，该工作的三位通讯作者周仕明、曾杰和胡振芃不仅是中国科大的本科学生，在微尺度物质科学国家实验室攻读博士期间还是室友。虽然他们的研究方向不同，但多年的学术交流和讨论促成了本次化学与物理、实验与理论交叉的大胆尝试。

（微尺度物质科学国家实验室 科研部）

具有太阳光全谱吸收特征和高效电荷分离能力的三元硫化物纳米异质结构研制取得新进展

本报讯 近日，合肥微尺度物质科学国家实验室俞书宏教授课题组与江俊教授课题组合作，在一维硫化物异质纳米棒的设计合成及太阳能转换应用方面取得了新进展。高效利用太阳能需要半导体材料在光转换过程中可以同时吸收太阳辐射的不同光谱范围并且能有效地分离光激发电子和空穴。为了实现这一目标，研究人员基于胶体化学转换方法成功制备了一种独特的三元[ZnS-CdS-Cu²⁺-xS]-ZnS-硫化物异质纳米棒，即一个ZnS纳米棒上镶嵌多个CdS-Cu²⁺-xS复合纳米节点鞘。所制备的三元硫化物异质纳米棒可有效吸收太阳光的紫外、可见和近红外区域。在三元体系中选择性复合CdS-Cu²⁺-xS，可以构筑PN结从而导

致CdS-Cu²⁺-xS形成type-II异质结构类型，使得三元体系中电荷载流子分别从ZnS和Cu²⁺-xS的导带流向CdS的导带位置，而空穴会集中在Cu²⁺-xS的价带，实现了电子和空穴的空间分离。太阳能吸收的增强和载流子的有效分离，显著提升了这种新颖的三元硫化物异质纳米棒在太阳能转换应用中的性能。

这种无贵金属参与的硫化物异质纳米结构，为传统半导体的光电应用提供了新的材料设计思路。该成果近期以VIP Paper发表在《德国应用化学》，并被选为Front Cover。论文发表后受到了学术媒体的广泛关注。

此前，研究人员还通过连续化学转化策略，成功构筑了一种独特的一维胶体三元多节点鞘硫化物-（硫化物/金属）异质纳米棒，其

中金属纳米颗粒选择性修饰在分段节点鞘上，并以此实现了从type-I到type-II的结构转换。光催化产氢效率的提高，说明了所设计的独特三元结构-[ZnS-(CdS/metal)]-ZnS-[ZnS-(CdS/metal)]-ZnS在电荷分离和电子传输方面具有显著的优势。其中电子从一种半导体传输到两种互不接触的材料，从而形成两个富电子活性中心。该设计策略为利用适当组分进行能带工程调控与进一步增强其协同功能提供了新的视角，为合理设计光电功能化的纳米体系提供新的思路。

相关工作的共同第一作者为博士后庄涛涛、博士生刘研和硕士生李毅。

（合肥微尺度物质科学国家实验室 化学与材料科学学院 科研部）

“吃豆人”机理：多尺度理论模拟揭示石墨烯切割的奥秘

本报讯 近日，合肥微尺度物质科学国家实验室李震宇教授等在金属纳米粒子切割石墨烯的机理研究中取得重要进展，首次揭示了金属纳米粒子在石墨烯切割中扮演“吃豆人”的角色，石墨烯中碳-碳键的断裂依赖于多个金属原子的协同合作，因此在不同类型的石墨烯边缘碳原子被蚀刻的难易程度显著不同。“吃豆人”机理很好地解释了之前实验上令人困惑的切割动力学问题。该研究成果于5月24日发表在国际权威化学杂志Angew. Chem. Int. Ed.上，第一作者为博士生邱宗阳。

在二维材料的很多应用中，需要先将它们切割成特定的形状。虽然石墨烯可以在强氧化或者高能等离子体环境中进行切割，但是为了保证石墨烯样品的质量，人们希望切割能在更加温和的条件下进行。其中一种可能的途径是使用金属纳米粒子作为催化剂，在氢气中进行切割。为了使切割过程更加可控，需要对其中的微观机理有深入的了解。之前在对强氧化环境下石墨烯切割的研究中被广泛接受的“拉链”机理，依赖于单个氧原子作为尖兵来切断石墨烯中的碳-碳键。显然这种基于单原子的“拉链”机理无法解释纳米粒子切割实验中观测到的诸多依赖于纳米粒子尺寸的效应。因此，金属纳米粒子催化的石墨烯切割应当存在新的机理。为此，李震宇教授及其合作者采用多尺度模拟的方法，先在高温下使用反应力场进行分子动力学模拟得到定性的物理图像，再在实验温度下进行统计采样(metadynamics)确定反应路径，然后通过高精度第一性原理计算进行验证，最后从动力学蒙特卡罗模拟中得到切割动力学。

研究表明，金属纳米粒子与石墨烯接触时，石墨烯边缘的碳-碳键被附近的金属原子弱化直至切断，形成的悬挂碳原子

处于多个金属原子包围中，在悬挂键断裂后被吞入金属纳米粒子内部。这一过程类似吃豆人游戏中的吃豆过程，因此相关的机理被称为“吃豆人”机理。被蚀刻的碳原子最后扩散到金属纳米粒子表面，在那里与氢反应形成碳氢化合物分子后进入气相。在“吃豆人”机理中，致密的锯齿型石墨烯边缘的碳-碳键最难被打断。但是，一旦一条完整的锯齿型边缘碳链中有一个碳-碳键被打开，其所在位置便形成一个开放的局部环境，进而使得周边的碳原子很容易被蚀刻掉。这样，像多米诺骨牌一样，第一个碳-碳键的断裂将触发整条锯齿型边缘碳链的蚀刻，从而使得石墨烯和金属纳米粒子接触的界面向前推进。

如果考虑单位时间内被蚀刻掉的碳原子的总数目，需要考虑两个因素：一个是蚀刻沟道的宽度，正比于金属纳米粒子半径；另外一个因素是沟道的长度，由纳米粒子移动的快慢决定。根据触发机制，蚀刻过程的大部分时间都花费在等待锯齿型边缘第一个碳-碳键被打开。金属纳米粒子越大，石墨烯-金属界面就越长，可以被触发的碳-碳键数目越多，从而等待时间也就越短，纳米粒子移动速度越快。最后，总的切割速率正比于纳米粒子半径的平方。这一结果解释了实验上切割速率正比于纳米粒子表面积的观测结果，同时指出切割过程中最关键的步骤并非发生在纳米粒子表面而是在金属-石墨烯的界面。

李震宇教授研究组近年来一直关注石墨烯切割机理，除了金属纳米粒子切割以外，对之前强氧化环境下基于“拉链”机理的石墨烯切割也进行了深入的研究，相关研究成果发表在J. Am. Chem. Soc.、J. Chem. Phys.等杂志上。

（合肥微尺度物质科学国家实验室 科研部 量子信息与量子科技前沿创新中心）

预聚束太赫兹自由电子激光技术原理与设计研究取得进展

本报讯 自2015年中期以来，在陆亚林教授领导下，成立了国家同步辐射实验室“先进THz技术课题组”，该课题组结合国家同步辐射实验室的技术特长，集中实验室关键技术力量，充分发挥团队作用，围绕“紧凑型THz电子辐射源”这一主题，开展理论研究及关键技术发展，并在近期取得了系列研究进展。

在连续波THz辐射方面，该课题组利用其发现的特异Smith-Purcell效应，提高电子束与辐射之间的能量转换效率，进而提出了一种可基于成熟电子源技术来产生W量级辐射功率、频率可到1.5 THz的奥罗管辐射源方案。论文发表于Applied physics letters，该光源具备低成本、便携式的特点。

为得到更高功率的连续波THz辐射源，该课题组提出一种THz尾场辐射自由电子激光谐波产生技术，可基于技术成熟的、可移动的高压直流电子枪产生kW量级的THz辐射源。论文发表于Optics letters。

在辐射频率可连续调谐的THz源方面，该课题组在其掌握的激光脉冲堆积技术及高品质电子脉冲串产生技术的基础上，通过采用高次谐波增强技术提出了一种紧凑型（全长3米左右）、高功率（MW级脉冲功率）、频率大范围连续可调谐（0.5-5.0 THz）的预聚束THz自由电子激光辐射源方案。该论文发表于Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves。

为克服基于微波电子枪的辐射源在产生低频率（0.5 THz以下）、高重复频率、小型化光源方面的限制，该课题组采用激光脉冲串激发光阴极直流电子枪产生非相对论性电子脉冲串，通过调节电子脉冲重复频率、选择性激发慢波结构的不同高阶模式，并利用非相对论电子束速度可调的特性，提出一种辐射频率0.1-1.0 THz可调的小型化、高重复频率辐射源。论文发表于Optics Express。

同时，相关研究技术已经申请五项中国发明专利。该课题组正在继续深化相关关键原理和技术的研究，为未来在合肥规划、发展与建设位于低能量区的自由电子激光器大型科学装置提供关键原理和技术储备。（国家同步辐射实验室 科研部）

万立骏校长与研究生代表座谈

本报讯 5月19日下午，学校在218楼二楼会议室召开研究生座谈会，校长万立骏院士就同学们关心的学习生活问题、研究生教育发展问题，与30多位研究生代表进行了亲切的交流。张淑林副校长，党政办、研究生院、校团委负责人等参加了座谈会。

座谈中，同学们从学习生活到科学研究，从专业兴趣、研究方向到未来发展，从职业规划到人生理想，从校园建设到学校发展，大家畅所欲言，积极建言献策。万立骏校长认真听取了每一位同学的发言，对大家所关心的问题一一答疑解惑，对同学们就学校发展提出的意见和建议，以及体现出的责任与担当表示赞赏和感谢。

会上，张淑林副校长对同学们提出的关于研究生培养相关工作的意见和建议表示感谢，学校将督促相关部门做好各项改进工作，完善服务与管理，努力为大家营造更好的学习、科研和生活环境。

在总结讲话中，万立骏校长结合自己的成长经历以及培养学生的体会，向大家提出了三点希望：第一，希望同学们在学习中不断发现自己的兴趣所在，在未来道路的选择上把握好自己的人生方向；第二，希望同学们树立远大的理想，承载使命，勇攀高峰；第三，希望同学们发挥主人翁精神，一如既往地关心学校的建设与发展。最后，万立骏校长寄语同学们：会学习、会工作、会生活才是最理想的人生！（校团委 研究生院 党政办）

杨小牛副校长来校访问

本报讯 5月16日，中科院长春应用化学研究所副所长杨小牛、研究生部主任刘靖宇一行来我校访问交流。我校党委书记许武参加座谈交流。座谈会由副校长张淑林主持。

会上，双方就共建学院管理机制、研究生招生及培养、科研合作等具体问题进行了深入探讨，达成了广泛共识。此次交流活动不仅增进了双方的战略互信，夯实了合作基础，也为今后科教融合工作迈出了实质性步伐、开创了良好局面。

中科院长春应用化学研究所始建于1948年，现已发展成为集基础研究、应用研究和高技术创新研究及产业化于一体，在国内外享有崇高声誉和影响的综合性化学研究所。现有3个国家重点实验室，1个国家级分析测试中心，2个中科院重点实验室和1个中科院工程化研发平台。

（所系结合领导小组办公室）

三星奖学金颁奖典礼举行

本报讯 5月18日下午，学校举行第十四届三星奖学金颁奖典礼。校党委副书记蒋一，颁奖嘉宾、三星南京研究所金基镐常务副一行4人，以及全体获奖同学参加了典礼。

本次我校共有13名同学获奖，其中，本科生10人，每人奖学金5000元人民币；硕士生2人，每人奖学金7000元人民币；博士生1人，奖学金10000元人民币。

颁奖典礼后，我校软件学院校友、三星南京研究所吴海花高级工程师与获奖同学进行了交流。

（学生工作部）