



**中国科学院大学**  
University of Chinese Academy of Sciences

## 博士学位论文评阅书

论文题目 碳基电还原  $\text{CO}_2$  催化剂反应活性中心研究

作者姓名 刘松

学位类别 工学博士

学科（专业） 工业催化

研究所（院系） 大连化学物理研究所

中国科学院大学制

## 学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

## 评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	9
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	13
3	创新成果	论文成果创新性,对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	38
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度,专门知识的系统性、深入性	10%	9
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	14
6	论文写作	论文结构、撰写规范性;文字表达准确、清晰和流畅性;引文严谨、规范性	10%	9
总体评价			总分	92

注:“分数”栏每项均按百分制整数评分,各项满分均为100分。评分分为四档:大于等于90分为优秀;大于等于75分小于89分为良好;大于等于60分小于74分为一般;小于60分为差。

对学位论文的学术评语：(请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页)

论文题目：碳基电还原  $\text{CO}_2$  催化剂反应活性中心研究

作者姓名：刘松

$\text{CO}_2$ 电还原反应(ORR)利用可再生能源将 $\text{CO}_2$ 转化为化学品的材料<sup>过程</sup>具有显著的战略意义和实用前景。该论文以碳基材料为研究对象，通过分析炭棒在石墨棒中掺杂氮元素对 $\text{CO}_2$ 电还原的调控规律，进一步引入双金属合金，阐明了Fe-N<sub>4</sub>位点为 $\text{CO}_2$ 电还原活性位，而Fe颗粒为竞争性析氢反应的活性位。利用四羧基酞菁铜为模型材料，通过电化学原位表征发现N<sub>4</sub>为活性中心。该工作量较大，创新性较强，写作规范，逻辑性强，是一篇优秀的学位论文。建议进一步掺杂在碳基材料上，将 $\text{CO}_2$ 电还原为C<sub>2</sub>产物可研究。

是否同意组织学位论文答辩  
(请在相应栏内划“√”)

☒ 同意答辩

☐ 修改后答辩

☐ 不同意答辩

## 学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

## 评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	9
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	13
3	创新成果	论文成果创新性, 对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	38
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度, 专门知识的系统性、深入性	10%	9
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	13
6	论文写作	论文结构、撰写规范性; 文字表达准确、清晰和流畅性; 引文严谨、规范性	10%	9
总体评价			总分	92

注: “分数”栏每项均按百分制整数评分, 各项满分均为 100 分。评分分为四档: 大于等于 90 分为优秀; 大于等于 75 分小于 89 分为良好; 大于等于 60 分小于 74 分为一般; 小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

论文题目：碳基电还原  $\text{CO}_2$  催化剂反应活性中心研究

作者：刘松

$\text{CO}_2$  电化学还原( $\text{CO}_2\text{RR}$ )转化为高附加值的化学品或液体燃料是近年来的研究热点。开展高效电催化剂的设计、催化活性中心结构和反应机理的研究，选题具有重要的理论价值和潜在的应用前景。

调节氮掺杂石墨烯(NG)中的三聚氰胺与半胱氨酸的比例，发现  $\text{CO}_2\text{RR}$  活性与氮的结构存在严重的依赖性，NG 吡啶氮物种增加生成 CO 的法拉第效应大幅度提高，生成 CO 的电流密度增加了 36.3 倍。同时通过磷酸专一性毒化吡啶氮和  $\text{H}_2$  处理改变吡啶含量来进行验证，发现活性与吡啶氮含量之间的对应关系。

Fe 基催化剂的  $\text{CO}_2\text{RR}$  也存在着结构依赖性，包裹催化剂和碳纳米管催化剂  $\text{CO}_2\text{RR}$  与 Fe 含量的关系是先升高后降低。DFT 计算和穆斯堡尔表征结果表明： $\text{Fe-N}_4$  位点有利于中间物种  $\text{CO}_2$  和  $\text{COOH}$  的吸附能的降低。

四氨基酞菁镍的单原子活性中心通过  $\pi$ - $\pi$  键，酰胺键和 C-C 键的作用嫁接到碳纳米管上的催化剂，研究发现，反应活性中心镍的价态为零价镍。

以上研究结果具有明显的创新性。

该博士论文总体来说，工作量大，工作较为系统，论文书写文字通顺，推理合理，表明作者有较扎实的理论基础和实验技能，具备独立进行科研工作的能力。建议组织博士论文答辩。

是否同意组织学位论文答辩  
(请在相应栏内打“√”)

☒ 同意答辩

☐ 修改后答辩

☐ 不同意答辩



学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见（请在相应栏内划“√”）
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是（具体说明存在的问题）
	√ <input type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	95
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	92
3	创新成果	论文成果创新性，对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	98
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度，专门知识的系统性、深入性	10%	92
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	94
6	论文写作	论文结构、撰写规范性；文字表达准确、清晰和流畅性；引文严谨、规范性	10%	92
总体评价			总分	95

注：“分数”栏每项均按百分制整数评分，各项满分均为 100 分。评分分为四档：大于等于 90 分为优秀；大于等于 75 分小于 90 分为良好；大于等于 60 分小于 75 分为中；小于 60 分为差。

**对学位论文的学术评语：**（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

该生的博士论文围绕电还原 CO<sub>2</sub> 碳基催化剂的开发和反应活性中心的解耦开展，选题新颖，相关工作能够推动 CO<sub>2</sub> 转换和利用之工作的快速发展，具有十分重要的科学意义和应用价值。

作者系统地综述了国内外相关领域的大量文献，针对 CO<sub>2</sub> 化学性质相对惰性，电还原 CO<sub>2</sub> 产物复杂多样选择性差，及析氢竞争反应严重使其在水相条件下的高效转化难于完成的问题，设计和开发出了氮掺杂石墨烯和 Fe/Ni-N-Cs 等系列高效的碳基电催化剂，研究和解耦这些催化剂的反应活性中心和反应机理。取得了较好的成绩。

论文工作量较大，书写较规范，文笔流畅，数据可靠，结论正确。相关工作在 Angew Chem Int Ed、AFM 等本领域主流学术刊物发表论文 9 篇（包括合作论文），申请专利项。综上所述，表明该生掌握了坚实的理论基础知识和系统的专业知识，具备了独立从事科研工作的能力。该论文是一篇非常优秀的博士论文，完全达到了博士论文的要求，同意该生参加博士学位论文答辩，建议授予工学博士学位。

几点建议，供作者参考：

- 1、文献综述部分，图的标题需要把引用的文献标上。
- 2、每章的引言的部分不用再说能源的大背景了，这些在文献综述中已经阐述了，建议直接切入主题，然后写自己如何做的。

<p>是否同意组织学位论文答辩 (请在相应栏内划“√”)</p>	<p><input type="checkbox"/> √ 同意答辩</p> <p><input type="checkbox"/> 修改后答辩（论文需通过小的修改后答辩）</p> <p><input type="checkbox"/> 修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅）</p> <p><input type="checkbox"/> 不同意答辩</p>
--------------------------------------	---

## 学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

## 评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	9
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	13
3	创新成果	论文成果创新性,对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	37
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度,专门知识的系统性、深入性	10%	8
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	13
6	论文写作	论文结构、撰写规范性;文字表达准确、清晰和流畅性;引文严谨、规范性	10%	7
总体评价			总分	87

注:“分数”栏每项均按百分制整数评分,各项满分均为100分。评分分为四档:大于等于90分为优秀;大于等于75分小于89分为良好;大于等于60分小于74分为一般;小于60分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

论文题目：碳基电还原  $\text{CO}_2$  催化剂反应活性中心研究

作者姓名：刘松

见附录

是否同意组织学位论文答辩

（请在相应栏内划“√”）

☒ 同意答辩

☐ 修改后答辩

☐ 不同意答辩

## 刘松同学博士论文评审意见

本论文选题与当前温室效应、环境问题和自然界中碳循环结构的破坏密切相关，具有重要的理论意义和应用价值。该论文从  $\text{CO}_2$  分子结构特点、电化学还原反应的基本理论、反应体系、反应机理、影响因素（催化剂为重点）等方面详细分析了目前国内外  $\text{CO}_2\text{RR}$  技术的研究现状和面临的主要难题，对文献的调研比较全面，问题分析透彻。论文的选题以  $\text{CO}_2\text{RR}$  的活性中心对吸附中间体的吸附活化方式为切入点，开展反应活性中心和反应机理的深入研究，很有实际意义。所研制的碳基催化剂材料对  $\text{CO}_2\text{RR}$  为  $\text{CO}$  具有高选择性和高稳定性，该工作为后续的相关研究提供了具有参考价值的研究策略。

通过  $\text{H}_2$  热处理和磷酸毒化法调节吡啶氮含量并关联活性变化，最终确定活性位点是吡啶氮的研究方法是本论文的一个亮点。第四章中用  $\text{CO}_2\text{RR}$  制备合成气具有工业应用前景。论文通过两步法构建了  $\text{Ni}$  单原子催化剂，并原位实验研究  $\text{Ni}$  活性位点的价态动态变化，提出  $\text{Ni}^+$  是  $\text{CO}_2$  活化的活性中心、而不是催化剂本身的  $\text{Ni}^{2+}$  的独特观点。

本论文的不足主要体现在以下三方面：第一，引文与章节研究内容不一致。第四章引言明确提出“合理控制  $\text{CO}_2\text{RR}$ ，得到比例可控的  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  具有重要的工业应用意义”。但正文中始终研究  $\text{CO}$  的产率和生成速度以及  $\text{TOF}$ ，对  $\text{H}_2$  的产率等根本没有相关数据和结果，只是在  $\text{DFT}$  计算中给出活性位点对  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的吸附能，说明该章节的题目并不合适，建议修改。此外，作者只计算了  $\text{Fe-N}_4$  活性位的吸附能，对其他活性位也没有相关计算结果，也没有引进文献进行解释，本章

节的工作比较粗糙，建议进一步细化；第二，文字描述与对应的图或表的内容不尽一致，如图 1.8 的 CO<sub>2</sub>RR 反应路径示意图与相应文字描述并不一致；P25，“增加了 CO<sub>2</sub>RR 的选择性”？应该是对 CO<sub>2</sub>RR 某一种或几种产物的选择性；P26，图 1.24a 看不出电流密度较低，TOF 计算公式的参数符号与相应的说明不一致；图 4.13 中是 Fe-0.3 对 CO 的选择性最高，而正文却描述为 Fe-0.1 具有较高的 CO 选择性.....；第三，错别字较多，部分电位的书写中缺失“-”，易于引发歧义；图 16 的说明与图 15 完全相同.....，因此，建议作者认真修改和校稿。

本论文结构合理，条理清晰；实验设计合理，验证实验方法比较巧妙，具有较强的创新性，实验结果较为正确和可靠；论文结果具有较好的指导意义，反映出刘松同学具有扎实的专业基础知识和实验技能，具备独立从事科研工作的能力。因此，同意组织博士学位论文答辩。

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	<input type="checkbox"/> √否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	94
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	90
3	创新成果	论文成果创新性, 对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	94
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度, 专门知识的系统性、深入性	10%	90
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	92
6	论文写作	论文结构、撰写规范性; 文字表达准确、清晰和流畅性; 引文严谨、规范性	10%	90
总体评价			总分	92.3

注：“分数”栏每项均按百分制整数评分，各项满分均为 100 分。评分分为四档：大于等于 90 分为优秀；大于等于 75 分小于 90 分为良好；大于等于 60 分小于 75 分为中；小于 60 分为差。

**对学位论文的学术评语：**

利用可再生电能将  $\text{CO}_2$  还原成高附加值的化学品或燃料，为缓解能源危机提供了一条有效的途径，具有重要的战略意义。论文选择碳基电还原  $\text{CO}_2$  催化剂反应活性中心作为研究内容，具有重要的学术价值。

论文立足于高效电催化剂的设计开发，围绕反应活性中心和反应机理展开研究，得到如下研究结果：（1）通过调节合成前驱体中三聚氰胺与半胱氨酸的比例，以高温热解法成功制备了含有不同类型氮物种掺杂了的氮掺杂石墨烯（NG）材料，发现随着 NG 材料中吡啶氮物种增多，在  $-0.5 \text{ V vs. RHE}$  时  $\text{CO}_2\text{RR}$  生成 CO 的法拉第效率（FE）从 NG-0.57（吡啶氮含量 0.57%）上的 6.2% 增加到 NG-0.89（吡啶氮含量 0.89%）上的 87.6%，同时生成 CO 的电流密度增加了 36.3 倍。计算结果表明，催化剂上的吡啶氮位点可以降低  $\text{CO}_2$  和中间物种  $^*\text{COOH}$  的吸附能，是  $\text{CO}_2\text{RR}$  生成 CO 的活性中心。（2）通过调节三聚氰胺、半胱氨酸和铁盐的前驱体中 Fe 的含量，通过高温热解制备了一系列含有不同 Fe 颗粒的催化剂。实验发现，随着 Fe 含量的升高，Fe 颗粒明显负载于石墨烯上，并且使得  $\text{CO}_2\text{RR}$  中的产  $\text{H}_2$  活性升高。结合穆斯堡尔谱与 DFT 计算，Fe-N4 位点更加有利于中间物种  $^*\text{CO}_2$ 、 $^*\text{COOH}$  的吸附能以及  $^*\text{CO}$  脱附能的降低，是  $\text{CO}_2\text{RR}$  的主要位点，而 Fe 颗粒可以降低  $^*\text{H}$  吸附能，是 HER 的主要位点；通过调节合适的 Fe 颗粒与 Fe-N4 位点，可以得到可调节的  $\text{CO}/\text{H}_2$ 。（3）以具有特定配位构型的四氨基酞菁镍为单原子活性中心，借助于  $\pi$ - $\pi$  键、酰胺键和 C-C 键的作用，分别将其负载到碳纳米管上，得到三种具有不同键合强度的催化剂，发现，反应真正的活性中心是  $\text{Ni}^+$  而不是催化剂上的  $\text{Ni}^{2+}$ 。

上述研究结果具有创新性。

论文达到了博士学位论文的要求，同意参加答辩。

图 4.11 是吸附等温线，不是 BET 谱图。

<p>是否同意组织学位论文答辩</p> <p>（请在相应栏内划“√”）</p>	<p><input type="checkbox"/> √ 同意答辩</p> <p><input type="checkbox"/> 修改后答辩（论文需通过小的修改后答辩）</p> <p><input type="checkbox"/> 修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅）</p> <p><input type="checkbox"/> 不同意答辩</p>
---	---

## 学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

## 评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	
3	创新成果	论文成果创新性, 对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度, 专门知识的系统性、深入性	10%	
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	
6	论文写作	论文结构、撰写规范性; 文字表达准确、清晰和流畅性; 引文严谨、规范性	10%	
总体评价			总分	96

注: “分数”栏每项均按百分制整数评分, 各项满分均为 100 分。评分分为四档: 大于等于 90 分为优秀; 大于等于 75 分小于 89 分为良好; 大于等于 60 分小于 74 分为一般; 小于 60 分为差。

刘松 博士论文详细评阅意见：

二氧化碳电化学还原制备高附加值的化学品和燃料，具有重要的科学意义。该论文主要研究高效电催化剂的设计开发及其反应活性中心和反应机理。取得了一些科学价值的研究结果。通过调节合成前驱体中三聚氰胺与半胱氨酸的比例，经高温热解制备了含有不同氮物种掺杂的石墨烯催化剂，研究表明该催化剂上的吡啶氮位点可以降低  $\text{CO}_2$  和中间物种  $^*\text{COOH}$  的吸附能，是  $\text{CO}_2\text{RR}$  生成  $\text{CO}$  的活性中心。通过调节合成前驱体中三聚氰胺、半胱氨酸和铁盐的比例，经高温热解制备了含铁颗粒的催化剂， $\text{Fe-N}_4$  位点有利于降低中间物种  $^*\text{CO}_2$ 、 $^*\text{COOH}$  以及  $^*\text{CO}$  的脱附能，是  $\text{CO}_2\text{RR}$  的主要位点，而铁颗粒可以降低  $^*\text{H}$  吸附能，是 HER 的主要位点，通过调节铁颗粒和  $\text{Fe-N}_4$  位点，可以调节  $\text{CO}/\text{H}_2$  比例。以四氨基酞菁镍微单原子活性中心，借助  $\pi$ - $\pi$  键、酰胺键和 C-C 键作用，分别将其负载在碳纳米管上得到三种不同催化剂。研究表明一价镍是活性中心，催化剂的电荷传输能力影响  $\text{CO}_2\text{RR}$  的选择性。

该论文的研究结果具有创新性，作者发表了多篇有影响的学术论文并申请了相关专利，表明作者具备了独立从事科研的能力。论文撰写规范、文字表达清晰、结论合理，建议组织答辩。

关于论文修改的建议如下：

1. 论文排版尽量避免空白面
2. 第 126 页，[9] ...徐金铭， and 黄延强...。应该删除 and。