



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 氧化物负载贵金属单原子的金属-载体强相互作用

作者姓名 韩冰

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%	
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	94

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：氧化物负载贵金属单原子的金属-载体强相互作用

作者姓名：韩冰

论文以单原子催化剂为研究对象，特别专注单原子与氧化物载体之间的金属-载体强相互作用（SMSI），提出单原子催化剂与载体之间存在 SMSI 效应，这一研究对于认识和扩展 SMSI 概念具有重要意义。研究了 Pt 单原子和 TiO_2 载体之间的 SMSI 作用。证实了 Pt 纳米粒子与 TiO_2 存在的 SMSI 状态，在此基础上确认 Pt 单原子与 TiO_2 也存在 SMSI 状态，包括通过氧化-还原处理实现表面吸附特性的可逆调变和界面电荷转移；发现单原子 Pt 发生 SMSI 需要的还原处理条件更苛刻。表征结果证实在高温处理后 Pt 单原子存在载体表面，并作为活性中心催化加氢反应。研究了 Rh/ TiO_2 催化体系在 CO_2 加氢反应中的性能。Rh 纳米粒子在高温处理后被 TiO_x 包裹失去催化甲烷化反应活性，导致反应选择性的调控，实现高 CO 选择性。相同条件下单原子不会发生包裹过程并因此主导催化反应，反应主要以逆水气变换为主。这一结果为调控 CO_2 加氢反应的选择性提供了新思路。最后还考察了 ZnO 负载的 Rh 单原子催化剂和 CeO_2 负载的 Rh 单原子催化剂，高温处理这些催化剂促进单原子与载体之间的电子转移，同时增强了催化剂的热稳定性。在 CO 氧化反应性能较佳。这些研究丰富了单原子 SMSI 在调控催化剂性能上应用，结果具有创新性。论文研究内容丰富、数据分析合理、研究层次清晰、论文书写规范；符合博士学位论文要求，推荐进行博士学位论文答辩。

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%	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%	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%	36
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%	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	90

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：氧化物负载贵金属单原子的金属-载体强相互作用

作者姓名：韩冰

单原子催化剂是当今催化领域的一个研究热点。金属载体强相互作用 (SMSI) 对单原子催化剂有着至关重要的影响。韩冰同学以单原子催化剂的 SMSI 为研究对象，极具创新性。在博士攻读期间，取得了^{许多}重要成果：

1) 发现 Pt 单原子-TiO₂ 之间存在 SMSI，并以~~此~~^此提高了 3-硝基苯乙炔加氢的选择性。

2) 调控 Rh₁/TiO₂ 的 SMSI 状态实现 CO₂ 加氢选择性改变。

3) 成功制备高活性、高稳定性 Rh₁/ZnO ~~催化剂~~。与 Rh₁/CeO₂ 催化剂，这些催化剂表现出较好的低温 CO 氧化活性。

该论文选题前沿，撰写规范，数据详实，思路清晰，达到博士论文要求。建议：组织答辩。

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%	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%	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%	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%	8
总体评价			总分	90

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：氧化物负载贵金属单原子的金属-载体强相互作用

作者姓名：韩冰

单原子催化是近几年多相催化的研究热点。韩冰同学的论文主要研究了单原子和载体之间的相互作用机制以及调控反应性能。阐明了Pt/TiO₂催化体系中单原子与载体发生SMSI与相应的纳米催化体系的异同；通过选择合适的高温退火将Rh/TiO₂体系中Rh NPs 覆盖，只留Rh单原子，从而调控了CO氧化反应的活性。发现Rh/TiO₂以及Rh/CeO₂在CO氧化反应中具有更好的活性及抗烧结能力。这些结果对于理解单原子催化的本质具有很好的启发性。

论文取得了创新性的成果，写作规范，工作量。同意答辩。

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%	14
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%	35
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	90

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： 氧化物负载贵金属单原子的金属-载体强相互作用

作者姓名： 韩冰

单原子催化剂是一种新颖高效的多相催化剂。本文研究了金属单原子与多种氧化物载体的相互作用，并将单原子催化剂应用在若干具有重要意义的反应中。论文对单原子催化剂结构的表征较为详细，对单原子催化剂在催化反应中的结构-效果关系构建令人信服。该论文文献调研充分，工作量大，研究深入，数据讨论略有瑕疵，建议修改后答辩。

该论文的不足：

1. 为便于观察，CO 吸附于催化剂表面的 FTIR 谱图应只放含有化学吸附 CO 而不含游离态 CO 的谱图。例如图 4.3 中多个 FTIR 谱线相互交叠，难以分辨 Rh NP 表面化学吸附的 CO 峰面积与 Rh SA 表面化学吸附的 CO 峰面积之比。在我看来，500 °C 还原后的 Rh/TiO₂ 表面存在更多的 Rh NP 化学吸附 CO 信号，与作者的结果讨论恰恰相反。
2. 图 3.7c 中，催化剂经过 300 °C 氧化处理后，Pt⁰ NP 的化学吸附峰重新出现。但为什么氧化处理没有将 Pt⁰ NP 转化为 Pt_{ox} NP？
3. 图 3.7d 中，500 °C 还原处理后的 Pt SA 化学吸附 CO 峰位置从 2095 cm⁻¹ 位移至 2079 cm⁻¹。作者将波数变化解释为 TiO₂ 载体向 Pt SA 转移电子，但为什么这一转移电子的现象没有在 Pt NP 上被观察到？
4. 表 3.1 中，Pt/TiO₂ 经 600 °C 还原处理后，Pt 结合能为 70.4 eV，与经 250 °C 还原处理的 Pt/TiO₂ 中 Pt 结合能一致。但是根据前文的研究内容判断，600 °C 还原处理这一条件足以使催化剂中的 Pt NP 和 Pt SA 均发生 SMSI 效应。那么伴随 SMSI 效应而产生的 TiO₂ 载体向 Pt SA 和 Pt NP 转移电子，为什么没能改变 Pt 的结合能呢？

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)
	√ 否

评阅意见

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。

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%	93
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%	93
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%	95
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	96
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%	91
总体评价			总分	93

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： 氧化物负载贵金属单原子的金属-载体强相互作用

作者姓名： 韩冰

深入认识金属-载体相互作用对理性调控负载型单原子催化剂的性能具有重要意义。该论文研究了氧化物负载的 Pt、Rh 贵金属单原子催化剂中金属-载体强相互作用的内在机制，并利用贵金属单原子-氧化物载体强相互作用对催化反应性能进行调控，选题具有重要的科学意义，取得的创新性研究成果如下：

（1）通过多种表征手段揭示了 Pt 单原子-TiO₂ 载体之间以及 Pt 纳米颗粒-TiO₂ 载体之间强相互作用的形成机制，并借助单原子、纳米颗粒分别与载体在不同还原温度下发生强相互作用的特点，选择性包裹 Pt 纳米颗粒，从而提高了催化剂在加氢反应中的选择性；（2）利用金属-载体强相互作用，通过选择性包裹 Rh 纳米颗粒，以 Rh 单原子为活性中心，提高了 CO₂ 加氢为 CO 的选择性及催化剂稳定性；（3）利用 Rh 单原子与 ZnO 载体之间的相互作用制备了 ZnO 纳米线负载的 Rh 单原子催化剂，该催化剂在 CO 氧化反应中具有优异的活性及稳定性；（4）研究了 Rh/CeO₂ 单原子催化剂的低温 CO 氧化活性、催化剂稳定性及反应机理，探讨了其应用于汽车尾气消除催化剂的前景。

该论文对本领域的文献进行了较全面的综述，书写较为规范，逻辑结构清晰，数据、图表齐备，分析合理，结论可信，达到了博士学位论文的要求。该同学已经具备了独立从事科学研究的能力，建议组织对该论文的答辩，并授予博士学位。

建议从以下几个方面对该论文进行改进：（1）表示变量的符号应当使用斜体；（2）建议在第五章中增加一些关于金属-载体相互作用的讨论。

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