

附件 6



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 金属-载体强相互作用在 CO_x 加氢反应中的催化作用
机制研究

作者姓名 张亚茹

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%	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%	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%	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%	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	93

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：金属-载体强相互作用在 CO_x 加氢反应中的催化作用机制研究

作者姓名：张亚茹

费托合成与 CO_2 加氢是资源化利用的两大重要途径。金属-载体强相互作用的形成可以间接调节 CO 和 H_2 的吸附能力，进而改善其催化性能。张同学在攻读博士学位期间，围绕金属-载体相互作用在上述两种反应中的作用开展深入研究，取得多个重要成果：

1) 通过改变 Ru/TiO_2 的负载比还原温度，实现 TiO_x 覆盖度的调节。并发现费托反应中 CO 和醇类发生在 TiO_x 覆盖层，并进一步揭示了 Ru 的尺寸和 SMBI 变化共同调节了选择性。

2) 研究了 Ru/TiO_2 负载比的焙烧处理对 $\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 界面的形成机理，同时也研究了 Ir/TiO_2 负载比还原后， TiO_x 覆盖层对 CO_2 加氢选择性的影响。

本论文选题新颖，数据详实，逻辑严谨，达到博士学位要求。论文发表表明作者具有较扎实的理论基础，建议继续完善。

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%	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%	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%	10
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 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：金属-载体强相互作用在 CO_x 加氢反应中的催化作用机制研究

作者姓名：张亚茹

该论文详细研究了金属-载体强相互作用对费托合成以及 CO_2 还原这两个重要过程的影响，并探究了金属-载体强相互作用的形成机制。论文取得的具体成果如下：（1）通过改变催化剂的还原处理温度调节 Ru/TiO_2 催化剂的金属-载体强相互作用，发现 450°C 下还原的催化剂在费托合成反应中的活性最高，并提出 Ru/TiO_x 为 CO 的解离活化位点；（2）通过 Ru/TiO_2 催化剂的金属负载量的改变，调节 Ru 的粒径尺寸，进而影响其金属-载体强相互作用，发现在费托合成中粒径较小的 Ru 的 TiO_x 覆盖层协助下更倾向于发生碳链增长反应，而粒径大的则倾向于生成甲烷；（3）通过改变 Ru/TiO_2 催化剂制备过程中的焙烧温度，可有效调控 RuO_x 与 TiO_2 之间的界面结构，并以此研究了存在界面时金属-载体强相互作用的形成机制；（4）通过改变 Ir/TiO_2 催化剂的还原温度对金属-载体强相互作用进行调控，实现了 CO_2 加氢产物由 CH_4 到 CO 的可控调节。

该论文文献调研充分，工作量大，研究深入，结论合理，具有较强的创新性，论文写作规范，满足博士学位论文答辩要求，建议组织答辩。

论文中存在的问题及不足：除活性和选择性外，催化剂的寿命与稳定性也是费托合成以及 CO_2 还原过程中非常重要评价指标，但该论文中鲜有考察金属-载体强相互作用对催化剂的稳定性的影响。若能通过金属-载体强相互作用调节活性与选择性的同时，提高催化剂的稳定性，将十分有意义。

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%	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%	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%	10
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	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%	9
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。

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：金属-载体强相互作用在 CO_x 加氢反应中的催化作用机制研究

作者姓名：张亚茹

张亚茹同学以博士论文围绕 CO/CO_2 加氢反应的
选择性控制，系统深入研究了 Ru/TiO_2 和 Ir/TiO_2
催化剂的不同预处理温度/气氛对界面结构的形貌
以及对产品选择性的影响。发现 Ru/TiO_2 在 450°C
还原表现出远优于文献报道的加氢活性，其原因
为表面 TiO_x 覆盖层不在界面与 CO 解离过程。这是一
新机制，具有很好的创新性。

论文工作量，研究深入，创新性高。论文
规范，逻辑严谨，结论可信。

同意给该博士论文答辩。

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 checked="" type="checkbox"/> 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%	96
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%	95
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%	97
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%	95
总体评价			总分	95

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： 金属-载体强相互作用在 CO_x 加氢反应中的催化作用机制研究

作者姓名： 张亚茹

开发高性能的费托合成及 CO₂ 加氢催化剂对于解决当前人类社会的能源与环境问题具有重要意义。利用金属-还原性氧化物载体体系的金属-载体强相互作用，有望改善催化剂在 CO_x 加氢反应中的性能。该论文研究了 TiO₂ 负载的 Ru、Ir 体系中金属-载体强相互作用的形成机制及其对 CO_x 加氢反应的催化作用机制，选题具有重要的科学意义，取得的创新性研究成果如下：（1）发现将 Ru/TiO₂ 催化剂的还原温度由 200℃ 提高到 600℃ 可以调控其费托反应活性呈火山型变化趋势，表明改变还原温度能够调节金属 Ru 表面 TiO_x 的覆盖度，进而影响催化剂对 C-O 的解离能力，调控费托反应活性；（2）发现 Ru/TiO₂ 催化剂中较小尺寸的 Ru 粒子在费托反应中具有较高的长碳链烃类选择性，表明改变金属 Ru 颗粒的尺寸能够调节 Ru 与 TiO₂ 间的相互作用，进而影响催化剂中 Ru 的还原程度，调控费托反应选择性；（3）通过升高 Ru/TiO₂ 催化剂的焙烧温度来形成更多的 Ru-O-Ti 界面，从而促进还原条件下 Ru 与 Ti 的共同还原以及金属-载体强相互作用的形成；（4）发现改变 Ir/TiO₂ 催化剂的还原温度可以实现其在 CO₂ 加氢反应中产物选择性由 CH₄ (<300℃) 到 CO (>600℃) 的转变，表明通过改变还原温度来调节 Ir 与 TiO₂ 间的相互作用，能够调控 Ir 纳米颗粒的表面暴露量，从而影响反应历程。

该论文文献综述全面，写作规范，逻辑严谨，数据较为丰富，分析较为深入，结论可信，成果创新性强。作者掌握了相关研究领域的理论基础和实验研究方法，具备了独立从事科研工作的能力。同意组织对该论文的答辩。

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%	
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。

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：金属-载体强相互作用在 CO_x 加氢反应中的催化作用机制研究

作者姓名：张亚茹

基于金属-载体强相互作用控制金属催化的活性和选择性是催化调控的一个有效途径，这一研究对于优化 C1 催化化学过程和深入理解 SMSI 效应这一催化中的重要概念均具有重要意义。论文研究了 Ru/TiO_2 催化剂的还原处理条件，获得高活性的费托合成催化剂；发现还原温度的改变能够实现不同的金属-载体强相互作用，导致费托反应的活性呈现火山型变化的趋势。发现 Ru 粒径大小影响 Ru 表面 TiO_x 覆盖层，小尺寸 Ru 更容易形成包裹层，抑制了 CH_x 加氢甲烷化，表现出较高的碳链增长能力。在 RuO_2 - TiO_2 界面催化体系中通过焙烧处理实现 RuO_2 铺展在 TiO_2 表面并形成更多的 Ru-O-Ti 界面，促进了 SMSI 状态的形成。最后研究了 Ir/TiO_2 催化剂的还原处理对 SMSI 状态的影响，在高温还原处理条件下 Ir 表面被 TiO_x 覆盖，导致 CO_2 加氢反应转变为 CO ，而低温处理金属 Ir 主导催化过程实现甲烷化过程。以往的 SMSI 研究更多聚焦于催化剂界面结构的研究，本论文将这一重要效应用于催化反应的调控，这些发现有很强的创新性。论文研究内容聚焦，研究方法系统，论文成果丰富；数据分析合理、研究层次清晰、结果讨论清楚，是一个优秀的博士论文。推荐进行博士论文答辩。

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