



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 缺陷氧化物负载的铂族贵金属催化剂的制备和催化性能研究

作者姓名 商庆浩

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%	8
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%	39
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%	8
总体评价			总分	91

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：缺陷氧化物负载的铂族贵金属催化剂的制备和催化性能研究

作者：商庆浩

利用氧化物中的缺陷位点与负载金属的强相互作用，来提高活性金属的分散度和贵金属利用效率，选题具有重要的理论价值和潜在的应用前景。

由此制备的单原子催化剂 $\text{Pd1/Al}_2\text{O}_3$ ，与传统纳米催化剂相比，前者在肉桂醇选择性氧化反应中表现出优异的活性和选择性。研究表明：部分正价单原子 Pd 具有较高的活化分子氧的能力，而且在此活性位点上分子氧生成单线态氧物种 $^1\text{O}_2$ ，生成肉桂醛目标产物。

浸渍法制备的高分散 $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂，其具有优异的苯加氢性能。研究发现，配位不饱和的 Al^{3+} 与 Ru 间的强相互作用，成功的使得 Ru 以单原子和亚纳米团簇形式分散。

水热制备的 Pt/CeO_2 催化剂，在水汽变换反应中表现出优异的活性和稳定性，研究发现水热法制备的 CeO_2 中存在大量缺陷位点，导致了 Pt 以单原子或亚纳米团簇形式分散，CO 优先吸附在此活性点上经 COOH 中间物生成 CO_2 和 H_2 ；将此水热法应用于其他的贵金属(Pd、Ru、Rh 和 Ir)高分散催化剂的制备，此法具有普适性。

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%	8
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%	9
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
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%	8
总体评价			总分	88.5

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）

本论文围绕高分散（单原子或亚纳米）负载贵金属催化剂的制备及其催化应用展开，取得如下成果：

1. 选择富含不饱和五配位铝的氧化铝作为载体，通过适当方法制备氧化铝负载单原子钯（Pd₁/Al₂O₃）催化剂，考察其活化分子氧氧化肉桂醇反应性能，并结合特定表征手段，探索具体的反应机理。

2. 拓展不饱和五配位铝氧化铝作为载体制备高分散催化剂的应用，制备单原子与亚纳米混合的 Ru/Al₂O₃ 催化剂，将其应用于选择性加氢反应中，考察其催化性能。

3. 选择功能广泛、富含缺陷位的 CeO₂ 作为载体，制备高分散 Pt 催化剂。通过与其它制备方法和载体上制备的 Pt 催化剂对比，分析其高分散的原因。将催化剂应用于催化水煤气变换反应，考察其催化性能和构效关系。并借助合适的表征手段，探索反应机理。

论文选题合理，紧紧围绕高分散的亚纳米及单原子催化剂的制备与性能展开，系统研究了单原子/亚纳米催化剂高活性的原因，对于高分散催化剂的研制与开发具有重要的借鉴意义。研究内容丰富，结构合理，结论可靠，所得结论具有创新性。研究的不足之处在于后两部分的机理研究部分稍显薄弱。另外，探针反应的选择稍显随意，从氧化制加氢，到水汽变换，看不出选择的思路。特别是水汽变换反应中单原子催化剂的研究很多。另外，整个研究、包括第一章前言部分都是按照高分散催化剂的制备的思路展开，但是论文题目是“缺陷氧化物负载的铂族贵金属催化剂的制备和催化性能研究”，改成“铂族金属单原子/亚纳米催化剂的制备和催化性能研究”也许更恰当一点。

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（论文需通过小的修改后答辩）

☐修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅）

☐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%	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%	7
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	12
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	85

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）

制备高分散金属纳米粒子催化剂及研究催化剂的构效关系是催化领域的重要研究内容之一。论文围绕氧化物负载高分散贵金属催化剂的制备和催化性能开展了研究工作，选题具有重要的学术和应用价值。论文取得的主要创新性结果包括：

（1）通过等体积浸渍法制备了单原子 Pd1/Al₂O₃ 催化剂，研究发现 Al³⁺+penta 位点的存在有利于单原子的形成。在肉桂醇选择性氧化制肉桂醛的反应中，Pd1/Al₂O₃ 表现出高催化活性。催化机理研究表明以单原子状态分散的部分正价态的 Pd 具有更高的分子氧活化能力。

（2）以富含缺陷的 Al₂O₃ 为载体通过等体积浸渍法制备了高分散 Ru/Al₂O₃ 催化剂，在苯加氢反应中其催化活性远高于商业 Al₂O₃ 载体上负载的 Ru 催化剂。研究表明这主要归因于 Al₂O₃ 载体中不饱和配位的 Al³⁺+penta 与 Ru 之间存在强相互作用形成单原子和亚纳米团簇。

3) 通过同步水热法制备了具有 Pt 亚纳米团簇的 Pt/CeO₂ NRs 催化剂，在水煤气变换反应中表现出优异的催化活性和稳定性。研究表明 Pt 亚纳米团簇和富含缺陷位 CeO₂ NRs 之间存在强相互作用，使 CeO₂ 具有高含量的表面氧物种，从而获得高催化活性。

作者对本领域的研究背景做了较全面的文献综述，论文写作规范、逻辑性强，说明作者有扎实的基础和独立科研能力，建议进行博士论文答辩。

需要注意的问题：

- （1）论文115页第二行“有点”改为“优点”。
- （2）摘要和结论的表述不能相同。

<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 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%	98
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%	90
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%	90
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	91

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）

提高金属活性组分的原子利用率，特别是贵金属的利用效率一直是研究热点。论文围绕缺陷氧化物上高分散贵金属催化剂的制备和应用，制备了单原子Pd1/Al2O3、单原子和亚纳米混合分散的Ru/Al2O3 以及亚纳米Pt/CeO2 NRs 催化剂，分别研究了它们在肉桂醇氧化、苯加氢和水煤气变换反应中的催化性能，建立了催化剂微观结构与其催化性能间的构效关系，揭示了催化剂优异性能的微观机制，获得了如下创新性的结果：

- （1） 不饱和配位的Al3+penta锚定单原子Pd及Rh，调变电子结构，调控催化性能；
- （2） 同步水热法制备了粒径分布均匀的Pt/CeO2催化剂，该催化剂在水煤气变换反应中表现出优异的催化活性和稳定性。并对CeO2 载体上同步水热制备高分散催化剂的方法进行了拓展。

论文写作规范，条理清晰。数据量大，分析合理，结论可信。表明商庆浩同学在所研究领域掌握了坚实宽广的基础理论和系统深入的专门知识，具备了独立从事科学研究工作的能力。论文达到了博士论文学术水平，建议组织博士学位论文答辩。

<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）
	√ 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%	34
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%	12
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	84

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）

高分散负载型贵金属催化剂的制备及应用是催化科学领域重要的研究课题，也是非常具有挑战性的课题。提高催化剂中贵金属分散度，不仅可以提高贵金属活性组分的原子利用率，降低催化剂成本，而且可以使催化剂具有良好的量子尺寸效应和电子性能，表现出独特的催化性质。因此，研究高分散负载型贵金属催化剂的制备方法及其与催化性质之间的构效关系，对于高性能催化材料开发和应用具有重理论意义和应用价值。

论文制备了具有较多缺陷位点的 Al_2O_3 和 CeO_2 ，并以此为载体合成了负载型 Pd、Pt、Rh 等贵金属催化剂，采用多种表征技术如 XRD、HAADF-STEM、CO-DRIFT、MAS NMR、XPS 以及 Raman 等对催化剂表面贵金属的分散度、催化剂的织构和物理化学性质进行了表征，并同催化性质相关联，讨论了构效关系，取得了非常有意义的研究结果。

论文研究内容系统，理论分析合理，实验结果可信，论文撰写较为规范，标明作者掌握了相关研究工作的方法和技能，具备独立从事科研工作的能力。论文达到了博士学位论文的要求。

论文存在的需要探讨的问题如下：

1. “挥发诱导自组装法”制备的 Al_2O_3 载体具有丰富不饱和五配位铝物种的原因是什么？同样，多孔纳米棒 CeO_2 载体上的缺陷位是如何产生的？哪些因素对载体上缺陷位的数量有影响？

2. 第三章中（表 3.1），改变 Pd 负载量， $\text{Pd}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上肉桂醇氧化的转化率变化情况不同： Pd 负载量降低十倍， $\text{Pd}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的肉桂醇氧化转化率下降约 1 倍，而 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上几乎不变。为什么？

3. P56-P57 中，X 射线吸收精细结构光谱讨论中，“Pd-Pd 配位键”的描述是非准确？一般情况下“Pd-Pd”之间的化学键应属于金属键；

4. 图 3.14 的中文图题不准确；

5. 建议将第三章和第四章中制备的高缺陷 Al_2O_3 载体的表示符号统一，体现全文整体性；

6. 建议各章图表大小尺寸保持一致；

7. 图 5.16 不能被分在两页 P95 和 P96。

<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 checked="" 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>
---	--