

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 燃烧催化剂耐硫性能调变及

内在影响机制研究

作者姓名 丁 亚

学位类别 工学博士

学科（专业） 化学工程

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%	92
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%	93
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%	89
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%	87
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：燃烧催化剂耐硫性能调变及内在影响机制研究

作者姓名：丁 亚

是否同意组织学位论文答辩 (请在相应栏内划“√”)	<input checked="" type="checkbox"/> 同意答辩	<input type="checkbox"/> 修改后答辩	<input type="checkbox"/> 不同意答辩

论文题目：燃烧催化剂耐硫性能调变及内在影响机制研究

作者姓名：丁亚

催化燃烧是消除和减少 VOC 排放的重要途径之一。论文针对催化燃烧催化剂，以甲烷和 SO_2 为模型化合物，制备研究钙钛矿型复合金属氧化物以及复合金属氧化物负载贵金属催化剂的催化燃烧活性和耐硫稳定性，选题具有重要的科学和实际价值。

论文详细综述了燃烧催化剂的研究进展和存在不足，在此基础上，提出了本文的研究思路和研究内容，通过研究取得如下具有创新性的结果：

1. 分别合成制备出的 A 位和 B 位掺杂的钙钛矿结构 LaMnO_3 催化剂，在少量掺杂时，可保持单相钙钛矿结构，一定程度提高催化剂的活性和耐硫稳定性。采用柠檬酸刻蚀 LaMnO_3 催化剂表面，催化剂的甲烷催化燃烧活性和抗硫性能都得到较大改善。认为前者是刻蚀增加了表面含氧量、 Mn^{4+} 离子和比表面积所致，后者是催化剂表面 La 增加，抑制 SO_2 在活性位点的吸附量。

2. 在预处理和新鲜制备的负载型 Pd/CZ 催化剂上，均证实了 SO_2 对 CH_4 催化燃烧具有活化作用，可保持较长时间的高活性。阐释了活化机制。

3. 在 Pd/CZ 催化剂中引入 Nb 物种，Nb 的加入增加了催化剂的总酸量，有效地促进了催化剂的 CH_4 的催化燃烧活性；Nb 减弱了催化剂表面 Ce 与 Pd 的相互作用， $\text{Nb}^{III}\text{-O-Ce}^{IV}(\text{Zr}^{IV})$ 的界面结构提高了催化剂的还原性。对于先负载 Pd 的 Nb/Pd/CZ 催化剂，Nb 的负载量小于 10wt% 时效果最佳，且可以通过还原法有效恢复失活催化剂的活性。

论文的文献综述比较全面，论文的撰写较规范、数据可信，结论合理。表明作者较好掌握了化工专业基础知识和专门知识，具备了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。同意进行博士论文答辩，并建议授予工学博士学位。

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%	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%	91
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%	92
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	91
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	92.4

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：燃烧催化剂耐硫性能调变及内在影响机制研究

作者姓名：丁 亚

催化燃烧具有起燃温度低和完全燃烧温度低的优点，是脱除 VOC 的有效方法之一，其技术关键是高性能耐硫催化剂。该论文以 CH₄ 和 SO₂ 为模型化合物，研究了钙钛矿型复合氧化物催化剂和铈锆复合氧化物负载的 Pd (Pd/CZ) 催化剂在催化燃烧中的活性和耐硫稳定性，研究了金属离子掺杂和柠檬酸刻蚀对 LaMnO₃ 钙钛矿型催化剂的活性和稳定性的影响，研究了 Pd/CZ 催化剂上 SO₂ 对 CH₄ 催化燃烧的促进作用，研究了 Nb 的引入对催化剂的进一步促进及其作用机制。论文选题具有重要应用价值和理论意义。

论文研究发现对 LaMnO₃ 结构催化剂分别在 A 位和 B 位进行离子掺杂，可以一定程度提高其催化活性以及耐水和耐硫稳定性，柠檬酸刻蚀可以提高催化剂表面氧含量、Mn⁴⁺/Mn³⁺ 比和比表面积，从而显著提高催化剂活性。研究了 Pd/CZ 催化剂的催化燃烧性能，发现 SO₂ 对 CH₄ 催化燃烧具有促进作用。表征分析结果表明 Pd 颗粒在催化剂表面以亚纳米尺寸均匀分散，SO₂ 优先与 Ce 作用形成硫酸盐，在 Pd-载体界面形成新的活性位点，促进 CH₄ 的解离吸附，而且 SO₂ 处理使催化剂表面氧空位增加。发现稳定的表面硫酸盐积累和适当的酸强度和酸强度有助于 SO₂ 的吸附动态平衡。Nb 的引入有助于进一步提高催化剂的活性和耐硫稳定性。上述研究结果具有创新性。

论文工作量大、方案合理、数据可信、论述严谨、结论正确。表明作者具有扎实的理论基础和专业知

识，具有独立从事科研的能力。论文达到博士学位论文要求。

是否同意组织学位论文答辩 (请在相应栏内划“√”)	<input checked="" type="checkbox"/> 同意答辩	<input type="checkbox"/> 修改后答辩	<input type="checkbox"/> 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%	16
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%	16
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：燃烧催化剂耐硫性能调变及内在影响机制研究

作者姓名：丁 亚

丁亚博士围绕兼具优良活性和耐硫稳定性的燃烧催化剂的开发，以 CH_4 和 SO_2 为模型化合物，首先研究了 A/B 位掺杂及柠檬酸刻蚀对钙钛矿型复合氧化物催化剂的催化燃烧性能和耐硫稳定性的影响，其次研究了铈锆复合氧化物负载贵金属 Pd 的催化剂（Pd/CZ）的性能以及 Nb 助剂掺杂方式和掺杂量对 $\text{Pd/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 催化剂活性和耐硫稳定性的影响规律及作用机理。

论文思路清晰，数据可靠，分析全面，结论严谨，已达到博士毕业条件，建议授予博士学位。

论文中有如下问题建议修改或思考：

1. P24 最后一段倒数第 2 行，“铈基催化剂的在 SCR 催化剂的耐硫性中也有着较好的表现”表达不清；
2. P37 表 3.1 中随着 CA 和 EG 量的增加，产物比表面积逐渐降低，故不清楚 CA 和 EG 加入的意义；此外，1:1:1 的配方作为最优选择依据，应增加更低 CA 和 EG 含量及不添加的对比实验；
3. P43 第一段第 2 行，LMCO-55 的 Co 掺杂量不是 55%，而是 50%，后续第三段和 P49 中表达同样需要修改；
4. P61 前一节中结果表明 LMO-60 效果最优，后一节也是考察 LMO-60 稳定性，为何 4.3.6 节中单独使用 LMO-30，使用 LMO-60 应该更具有逻辑性；
5. P64 表 4.4 中后 3 个样品的孔径尺寸不应该是 3.4nm 附近，应该同样是 18nm 左右，因为没有 3.4nm 以下的吸附点，且 3.4nm 处很可能是假峰；
6. P101 表 6.4 中格式错误。

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%	85
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%	85
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%	80
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%	85
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	80
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%	80
总体评价			总分	81.75

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。

丁亚博士论文评议:

挥发性有机化合物 (VOCs) 组分复杂, 且往往含硫。开发在含硫气氛中兼具优良催化活性与较强抗硫中毒性能及活性易恢复的催化剂, 探索催化剂硫中毒机理, 是亟待研究和解决的重要课题。该论文针对以上问题展开研究, 通过对典型催化剂的改性, 结合多种表征手段, 详细的研究了催化剂活性及稳定性改善的原因, 取得以下成果: (1) 制备了钙钛矿结构的 LaMnO_3 催化剂, 并通过离子掺杂提高了催化剂活性和稳定性; (2) 通过较温和的柠檬酸刻蚀法, 较大的改善了 LaMnO_3 催化剂的活性, 且一定程度上抑制了因 SO_2 在活性位点 Mn 上吸附导致的催化剂失活; (3) 研究了 $\text{Pd/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 催化剂上 SO_2 对甲烷催化燃烧的活化作用机理以及抗硫中毒机制; (4) 在 $\text{Pd/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 催化剂中进一步引入 Nb 物种, 提高了催化剂表面氧空位含量与总酸量, 从而提高了催化活性。并且研究了 Nb 与 Pd 的引入顺序对催化剂耐硫性能的影响, 证实 Nb 的加入可以影响 Pd 在催化剂上的分散度, 进一步影响 SO_2 与催化剂的作用及催化剂的耐硫性能。

该论文文献调研充分, 工作量大, 研究内容全面, 结论合理, 具有一定的创新性, 论文写作比较规范, 满足博士学位论文答辩要求, 建议组织答辩。

论文存在的问题及建议:

- (1) 论文第 7 页中叙述, 不同形貌的 Co_3O_4 在负载 Pd 后活性均大幅度提升。然后随后又叙述到除立方状之外其他三种形貌的催化剂在负载 Pd 后催化活性均有下降, 与前文内容矛盾。
- (2) 论文第 13 页 1.4.3, 对于非负载型催化剂的晶体迁移模型团聚机理中叙述“由于晶体沿载体表面的迁移……”, 非负载型催化剂中应不存在载体。
- (3) 论文第 2 章实验部分内容过于简单, 针对第 6 章中涉及到的催化剂没有明确的制备方法描述。
- (4) 论文第 37 页表 3.1, 数据采集不完全。作者应继续减少 CA 与 EG 的用量, 直至比表面积不再增加, 此时三者的比例为最优比例。
- (5) 论文第 41 页, 作者应明确析出的 CeO_2 晶相对催化过程有无促进作用。
- (6) 论文第 43 页, 应提供催化剂经元素分析后的结果来判断最终 Co 的掺杂量。
- (7) 论文第 4 章 4.2 节, 通过硬模板法改性效果并不明显, 作者也并未展开深入研究, 建议删去。
- (8) 论文第 56 页, ICP 反应的应是材料整体 (表面与体相之和) 的元素含量, 并不是体相的元素含量。
- (9) 论文第 83 页, 表面羟基被消耗后的结果应是 B 酸而不是 L 酸降低。
- (10) 论文第 106 页, 表面 Ce^{4+} 被还原为 Ce^{3+} 的峰变宽不足以说明催化剂的可还原性提高。作者应判断 Nb 引入后, 表面 Ce^{4+} 的还原温度有无降低。为避免 Pd 的干扰, 可只引入 Nb。
- (11) 论文第 107 页, 表 6.5 中并未给出有 CO 化学吸附测得的 Pd 的分散度数据。
- (12) 论文第 108 页, 图 6.15 与图 6.6 中 Pd/CZ 的红外谱图不一致且差别较大。

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：燃烧催化剂耐硫性能调变及内在影响机制研究

作者姓名：丁 亚

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%	90
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%	87
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%	85
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	85
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%	85
总体评价			总分	86

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：燃烧催化剂耐硫性能调变及内在影响机制研究

作者姓名：丁 亚

博士生丁亚的论文《燃烧催化剂耐硫性能调变及内在影响机制研究》在综述国内外文献基础上，研究钙钛矿型复合金属催化剂以及铈锆复合金属氧化物负载 Pd 催化剂结构与其甲烷催化燃烧活性及抗 SO₂ 稳定性的关系，论文选题具有理论和实际意义。

对 LaMnO₃ 结构进行金属离子掺杂，发现少量 Ce 取代 La 或部分 Co 取代 Mn 均可获得较高的甲烷催化燃烧活性及耐 SO₂ 稳定性；用柠檬酸处理 LaMnO₃ 可选择性刻蚀表面 Mn，使表面氧和比表面积增加，活性和稳定性得到改善；SO₂ 对 Pd/CeZr 催化剂的甲烷催化燃烧性能具有促进作用；Pd/CeZr 中掺杂 Nb 可提高甲烷催化燃烧活性，但其耐硫稳定性与 Nb 和 Pd 的负载顺序有关。这些研究工作和结果具有创新性。

论文目标明确，结构完整，分析合理，结论可信，反映作者掌握了该领域基础理论和专门知识，具有独立从事科研工作能力，论文达到博士学位论文要求。

以下问题供参考。

- (1) 结论或小结是对全文或章节的总结，其中的内容应该已在文中讨论，建议将论文中个别小结中出现的图放到正文中进行描述或讨论；
- (2) 论文标题中最好直接标明研究的对象（甲烷和 SO₂）；
- (3) 文字表达及打印错误尚需仔细检查。

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