

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 锰基催化剂的制备及其臭氧分解性能研究

作者姓名 张磊

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%	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%	88
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%	91
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%	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%	89
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：钨基催化剂的制备及其脱氢性能研究

作者姓名：张磊

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

论文题目： 锰基催化剂的制备及其臭氧分解性能研究

作者姓名： 张磊

臭氧( $O_3$ )是一种强氧化性气体,对人类健康有很大危害。催化分解是最具应用前景的臭氧脱除技术。论文针对锰基催化剂,制备出不同价态锰氧化物以及在二氧化锰中引入缺陷,研究其组织结构及其臭氧分解性能之间的构效关系。选题对发展性能优良的臭氧脱除催化剂具有重要的科学意义和实际意义。

通过研究取得如下具有创新性的结果:

1. 合成制备出一维纳米棒状的 $\gamma$ - $MnOOH$ 中间体,经不同温度和气氛条件焙烧制得同样形貌的 $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ 和 $Mn_3O_4$ ,并通过氢还原在 $MnO_2$ 中引入氧缺陷得到 $MnO_2$ -H-200。结果表明 $MnO_2$ -H-200的臭氧催化分解性能优于 $MnO_2$ ,说明氧缺陷浓度的提高有利于改善催化性能;不同价态锰氧化物 $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ 和 $Mn_3O_4$ 的氧缺陷浓度相当,但其催化臭氧分解性能差别很大,证明了表面氧缺陷含量和配位性质均对催化性能有显著影响。同时阐释了催化剂的失活机制。

2. 通过Co、Cu和Ce对 $MnO_2$ 催化剂的掺杂改性,制备了 $MMnO_x$ 复合金属氧化物。结果表明Co离子能进入锰氧化物品格中,增加 $CoMnO_x$ 表面氧缺陷浓度提高,有利于臭氧分解中间氧物种的脱附,进而提高催化剂臭氧分解性能和耐水性能。

3. 采用浆料涂覆法制备了蜂窝陶瓷负载 $CoMnO_x$ 的整体催化剂,在臭氧浓度15 ppm,温度90℃条件下运行670 h,再在80℃运行400 h后,其臭氧转化率均维持在99%以上。

论文的文献综述全面,撰写规范、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%	95
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%	95
总体评价			总分	91.75

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。

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： 锰基催化剂的制备及其臭氧分解性能研究

作者姓名： 张磊

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

2012年12月

张磊博士论文评议:

臭氧是大气主要污染物之一,研究高活性,高稳定性的臭氧分解催化剂具有重要的应用和科学意义。该论文以开发高活性和高稳定性的臭氧分解催化剂为目标,以锰基催化剂为主要研究对象。通过优化催化剂制备条件,掺杂等方法来调节锰氧化物的价态及表面氧缺陷,从而使催化剂有好的臭氧分解活性。通过 XRD, XPS, TEM,  $O_2$ -TPD 等表征方法研究了臭氧催化分解性能与催化剂微观结构间的构效关系。该论文主要取得以下成果:(1)研究了不同制备方法对于以乙酸锰为锰源的氧化锰纳米棒的形貌和价态的影响;(2)通过改变  $\gamma$ - $MnOOH$  的焙烧条件来改变 Mn 的价态和表面氧缺陷的浓度,证明了催化剂的活性除了与氧缺陷含量有关,氧缺陷的性质也尤为重要;(3)利用 XPS,  $O_2$ -TPD, IR 等手段研究了反应过程中催化剂的失活机理;(4)通过杂原子的掺杂,增加了催化剂的比表面积,提高了催化剂氧缺陷的浓度和稳定性;(5)通过优化浆料涂覆法制得了稳定性和活性优异的  $CoMnO_x/Al_2O_3/monolith$  催化剂。

作者对该课题背景掌握充分,对于臭氧催化分解研究中存在的问题有比较深刻的认识。研究充分,结论合理,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建议:

- (1) 在第 3 章通过调节催化剂的制备条件,得到了不同价态的一维纳米氧化锰,但是并未对不同影响因素进行深入的研究。后面三部分工作中催化剂的制备方法也与第一部分工作不同,尤其是第 4 章中制备的催化剂形貌和稳定性均不如第 3 章,请解释改变制备方法的原因。
- (2) 第 5 章中催化剂耐水性研究部分,通过热重证明了一部分水分子以化学吸附的形式存在于催化剂表面,建议通过更详细的研究例如 IR 来确认水的化学吸附物种。

## 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%	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%	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%	90
总体评价			总分	90.5

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 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： 锰基催化剂的制备及其臭氧分解性能研究

作者姓名： 张磊

博士生张磊的论文《锰基催化剂的制备及其臭氧分解性能研究》在综述国内外文献基础上，通过合成和表征不同结构特征的氧化锰及其锰基复合金属氧化物，研究催化剂结构与其臭氧分解性能间的关系，论文选题具有理论和实际意义。

通过合成 $\gamma$ - $\text{MnOOH}$  制备得到不同价态氧化锰一维纳米棒以及氢还原  $\text{MnO}_2$  得到的  $\text{MnO}_2\text{-H-200}$  并用于臭氧催化分解，发现氧缺陷浓度和性质均显著影响催化性能，催化剂表面吸附的氧物种不能及时脱附是催化剂失活的主要原因；采用氧化还原法制备的  $\text{CoMnOx}$  催化剂表面含有丰富氧缺陷，有利于提高臭氧分解性能和耐水性能；采用浆料涂覆法制备的  $\text{CoMnOx}$  整体催化剂在试验条件下显示很好的臭氧分解性能和稳定性。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。

以下意见供参考

- 1) 若能对氧缺陷的具体结构特征、整体催化剂的耐水性能等做进一步的阐述会更好；
- 2) p47 中对图 3.9b 的描述与图中的结果有偏差。

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%	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%	9
总体评价			总分	89

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：张磊博士通过合成 $\gamma$ -MnOOH中间体制得不同价态的纳米棒状氧化锰臭氧催化分解催化剂，并研究了催化剂表面氧缺陷浓度对其催化性能的影响。此外，还采用氧化还原沉淀法制备了MMnO<sub>x</sub>（M=Co、Cu和Ce）复合氧化物催化剂，对其催化性能和机理进行研究。

作者姓名：张磊

张磊博士通过合成 $\gamma$ -MnOOH中间体制得不同价态的纳米棒状氧化锰臭氧催化分解催化剂，并研究了催化剂表面氧缺陷浓度对其催化性能的影响。此外，还采用氧化还原沉淀法制备了MMnO<sub>x</sub>（M=Co、Cu和Ce）复合氧化物催化剂，对其催化性能和机理进行研究。

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. P43 关于乙酸根阴离子的影响作用需进一步深入思考，在已有 2 mL（约 0.03mol）HAc 的反应体系中引入 0.01 mol CH<sub>3</sub>COONa 后导致其产物的明显变化，这种变化是否为醋酸根离子的影响？
2. P47 图 3.9a 中的失重峰明显在 250℃，而不是 300℃。
3. P49 第一段图号对应错误。
4. P52 碱性条件下 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 不稳定是否会对实验造成影响？此外，反应在无氧条件下会生成何种产物？

答辩委员会意见：

（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：锰基催化剂的制备及其臭氧分解性能研究

强氧化性臭氧对人类健康和动植物生长有很大危害，须安全有效去除。催化分解是去除臭氧的有效技术之一，其核心是高性能催化剂。该论文以乙酸锰为前体制备了棒状 $\gamma$ - $\text{MnOOH}$ ，经热解制备了三种不同价态的锰氧化合物，研究其臭氧分解性能，通过氢气处理和金属掺杂调控 $\text{MnO}_2$ 表面缺陷进一步提高其催化性能，将所制备的 $\text{CoMnO}_x$ 活性组分用于制备整体催化剂，并考察了催化剂的活性和稳定性。论文选题具有重要应用价值和理论意义。

论文采用氧化还原沉淀法制备了 $\gamma$ - $\text{MnOOH}$ 纳米棒，在不同温度和气氛中热解制备了 $\beta$ - $\text{MnO}_2$ 、 $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ，考察了其在臭氧分解中的催化活性，其中 $\beta$ - $\text{MnO}_2$ 的活性最高。 $\beta$ - $\text{MnO}_2$ 经 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 氢气处理后活性进一步提高，表征结果表明氢气处理没有改变 $\beta$ - $\text{MnO}_2$ 的结构和形貌而使表面氧缺陷增多。DFT计算结果表明催化剂的活性与锰氧化合物表面氧缺陷的数量和性质有关。失活催化剂的表征结果显示臭氧分解中间物种 $\text{O}_2^*$ 的强吸附会导致催化剂失活。掺杂Co、Cu和Ce物种对锰氧化合物进行改性，发现 $\text{CoMoO}_x$ 的活性最高，Co的掺入Mn-O键变弱，可能有利于 $\text{O}_2^*$ 的脱附。以 $\text{CoMoO}_x$ 为活性组分制备了 $\text{CoMoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{monolith}$ 催化剂，所制备的整体催化剂机械强度和催化剂活性稳定性良好。上述研究结果具有创新性。

论文工作量大、文献综述全面、数据可信、分析合理、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“√”)

☒ 同意答辩

☐ 修改后答辩

☐ 不同意答辩