



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 一体式再生燃料电池双效氧催化剂/电极的制备及性能研究

作者姓名: 方达晖

学位类别: 工学博士

学科专业: 化学工程

研究 所: 中国科学院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 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%	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%	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

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： 一体式再生燃料电池双效氧催化剂/电极的制备及性能研究

作者姓名： 方达晖

见附页

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
------------------------------	--	--------------------------------	--------------------------------

一体式再生燃料电池具有能量密度高、长期储存无放电损失、可深度放电、储能容量不受电池自身大小限制等优点，可应用于多种领域。一体式再生燃料电池的功能由燃料电池和水电解池两个组件完成，而双效氧催化剂的性质直接影响到燃料电池和水电解的性能。因此，高性能双效氧催化剂的研制与开发至关重要。本论文针对一体式再生燃料电池依赖 Pt 和 Ir 等储量极少的贵金属元素的双效氧催化剂的问题，从双效氧催化剂的制备方法和构效关系入手，首先利用贵金属诱导还原策略，在商业 Ir black 表面修饰超小 Pt 纳米点，构建出具有优良双效活性和稳定性的 Pt@Ir 型双效氧催化剂；然后利用水修饰乙二醇法来进一步提高 Pt@Ir 型双效氧催化剂中的 Pt 含量并保证了 Pt 的多孔结构。该催化剂具有更大的电化学活性面积，有利于反应物质的传输；此后，本文又再次利用贵金属诱导还原策略，构筑了 IrO_x@Pt 催化剂，在商业 Pt black 表面点缀高度分散的亚纳米 IrO_x 可以发挥 Pt 与 IrO_x 之间的协同催化作用，使得 IrO_x@Pt 催化剂同时具有优于商业化 Pt black 和 Ir black 的活性，以及较优的稳定性；并且本文将此高效催化剂的简单制备方法扩展到双效氧电极的构筑中，制备出 CCM 型 IrO_x@PtCo NTAs 有序化双效氧电极，并且显示出相对较好的性能。本论文研究结果为提高双效氧催化剂中贵金属组分的利用率，降低使用贵金属的成本提供了设计思路和参考，具有较为重要的科学价值。论文选题具有很好理论意义和实用价值。

该论文工作量大，逻辑性强，排版合理，结论可信。达到博士论文答辩要求，建议答辩。

建议：

- 1、IrO_x@PtCo NTAs 有序化双效氧电极的催化性能仍有待提高，建议在未来的工作中采用有效的方法优化其性能之后，再考察该类型电极的实用性。
- 2、一些小问题建议修改：Table 1.1 的排版需要优化；方程式中所使用的字体与正文中明显不同，建议二者保持一致；图 2.2-2.4、3.2、4.2-4.4、5.6-5.10 中的文字很不清晰，建议优化。

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	10%	9
2	文献综述	15%	13
3	创新成果	40%	38
4	基础理论和 专门知识	10%	9
5	科研能力	15%	14
6	论文写作	10%	9
总体评价		总分	82

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：一体式再生燃料电池双效氧催化剂/电极的制备及性能研究

作者姓名：方达晖

开发催化性能优异的双效催化剂，降低贵金属使用量和提高其活性对加快一体式再生燃料电池具有重要意义。论文针对该方向开发了 Pb/Ir 基的新型结构双效催化剂，项目具有重要的理论意义和实用价值。论文数据翔实，分析正确，结论合理，达到博士论文要求。撰写的部分存在一些小的笔误，建议修改。
(1) 各章中评价方法基本都类似，因而除第一部分，其余章节中分析时，不再说明用什么样的方法评价电极什么样的性质。
(2) 在文中多次用到亚纳米和纳米的概念，是否能找到文献支持这种说法或是命令。
(3) 章节中具体阐述时多用的是核壳结构描述，而在题目中是，是否要统一。
(4) 有关 TEM 图有缺金选区衍射图，希望说明核壳结构最好能标注。

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%	<i>98</i>
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%	<i>96</i>
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%	<i>95</i>
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%	<i>98</i>
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	<i>95</i>
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%	<i>88</i>
总体评价			总分	<i>95</i>

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：一体式再生燃料电池双效氧催化剂/电极的制备及性能研究

作者姓名：方达晖

该论文在总结大量文献基础上，针对提出贵金属离子还原策略，扬弃了几种不同种类的Pt-Ir二元双效氧催化剂，该各种物性指标表征和催化活性评价，展示了优异的科研研究和稳定性。

整体论文工作量很大，结构层次清楚，数据部分合理而有深度，体现研究，语言比较规范，是一篇优秀的博士论文，建议通过。

论文如下几处小问题，建议适当加工修改：

- 1) 对研究进展的研究是薄弱的，是本论文研究设想和对相关研究的描述，是“将来时”，不是“过去时”；也未提到国内外研究动态。
- 2) 小结和结论过于简单不突出，建议精炼。
- 3) 文献参考与格式规范：统一缩进？上下标题？

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% 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% 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% 93
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15% 95
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	93.6

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：一体式再生燃料电池双效氧催化剂/电极的制备及性能研究

作者姓名：方达晖

双效氧电极是一体式再生燃料电池的关键技术，是国际上研究的热点课题之一。博士论文“一体式再生燃料电池双效氧催化剂/电极的制备及性能研究”通过创新合成方法构建了三种类型 Pt-Ir 二元双效氧催化剂，尝试了把所制备的双效氧催化剂应用到有序化双效氧电极中，选题具有一定的理论与实际意义。

论文制备了 Pt@Ir 型双效氧催化剂，由于 Ir 载体对表层 Pt 纳米点的分散和稳定作用以及电子效应，使得起 ORR 作用的 Pt 组分利用率和稳定性得到提高，双效活性和稳定性优于商业 Pt black 与 Ir black 混合物 Pt₅₀Ir₅₀。制备了 50% 高质量分数的纳米多孔 Pt 包覆 Ir black 型双效氧催化剂 Pt₅₀@Ir₅₀，依靠纳米多孔 Pt 高的比表面积和低传输阻力，提高了催化剂的双效活性和稳定性。制备了 IrOx@Pt 双效氧催化剂，表现出较高的 ORR、OER 活性，明显优于商业 Ir black 和商业 Pt black 催化剂。作为催化剂的应用，制备了 CCM 型 IrOx@PtCo NTAs 有序化双效氧电极，在全电池测试中，电流密度为 500 mA cm⁻² 时，燃料电池模式放电电压为 0.59 V，电解模式电压为 1.88 V。

上述结果具有一定的创新性。

论文文献资料掌握全面，所用资料、实验结果和计算可靠，写作规范，逻辑性好，表现出具有扎实的理论技术、良好的科研素质与较强的研究能力。论文达到博士论文水平，同意参加博士论文答辩，并建议授予博士学位。

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%	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	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：一体式再生燃料电池双效氧催化剂/电极的制备及性能研究

作者姓名：方达晖

本论文选题具有重要的学术研究价值和
基础理论意义，文献资料掌握全面、
分析合理，设计制备了多种 OER/ORR 双
功能电催化剂，Pt 与 Ir 间的电子转移
对性能的影响机制对于本领域
研究具有重要的参考价值。建议工作
可以考虑对阳极或阴极晶面或形貌的
调控。

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% 94
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% 91
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度, 专业知识的系统性、深入性	10% 91
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15% 92
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

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: 一体式再生燃料电池双效氧催化剂/电极的制备及性能研究

作者姓名: 方达晖

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

对方达晖博士论文《一体式再生燃料电池双效氧化剂/电极的制备和性能研究》的学术评语：

再生燃料电池(URFC)具有能量密度高、长期存储无自放电损失、储能容量不受自身大小的限制等优点，但是其大规模应用受限于成本和寿命问题，尤其依赖于与Pt和Ir等贵金属双效氧催化剂。因此开发合适的双效氧催化剂是URFC这一领域关键的课题。该论文作者为了提高贵金属Pt的利用率，通过贵金属诱导还原策略首次以水为还原剂，在商业Ir black表面修饰超小Pt纳米点来构建Pt@Ir型双效氧化剂，并以此为理论指导，通过水修饰乙二醇方法制备出了纳米多孔Pt包覆Ir black的双效氧化剂Pt₅₀@Ir₅₀，表现出良好的活性及稳定性。为了进一步提高Pt含量的同时发挥Pt与Ir组分的协同催化作用，在商业Pt black表面点缀亚纳米IrO_x构筑IrO_x@Pt双效催化剂，表现出最优的双效活性与稳定性，并与PtCo纳米管相组合，制备了IrO_x@PtCo NTAs双效氧电极，在全电池条件下具有较高的电压效率。

该论文选题新颖，实验设计合理，逻辑结构清晰，文字表达流畅，书写规范，图标清晰，反应本文作者掌握了本专业扎实的基础理论知识和操作技能。综上，论文达到了博士学位论文要求，建议组织答辩。

论文尚存在一些小问题及建议：

- 1) P32 作者在实验部分制备了Pt₁₆@Ir₈₄、Pt₄@Ir₉₆和对比样Pt₅₀Ir₅₀(物理混合)，为什么没有制备样品Pt₅₀@Ir₅₀与Pt₅₀Ir₅₀进行比较呢？图2.5中，为什么Pt₄Ir₉₆的(111)峰的强度明显比Pt₁₆@Ir₈₄的尖但是二者的晶粒尺寸都为3.4 nm?
- 2) P42 作者用高分辨透射电镜图区别了Pt和Ir的(111)晶面的晶格间距，但是0.22 nm和0.23 nm很接近，很有可能存在误差；另外论文中的电镜图看起来较模糊，建议调一下对比衬度。建议作者给出高分辨SEM或其它表征说明Pt纳米点高度分散在Ir团聚体表面而不是在Ir团聚体里面。
- 3) P45 作者全文中说水是还原剂，并采用贵金属诱导还原机理将贵金属离子还原为贵金属，应给出实验论证并详细阐述机理，因为文献中提到的贵金属诱导还原机理适用于有机溶剂体系(十八胺)。
- 4) P70 作者在第二部分制备的多孔性Pt能否用氮吸附测试证明其多孔性？另外建议作者解释一下多孔Pt的形成原因。
- 5) 论文结论部分应该对工作展望及创新性进行描述。