



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 基于 X-射线晶体学和电子晶体学探索分子筛

定向合成及生长机制

作者姓名 闫娜娜

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<br>(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% | 94            |
| 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% | 92            |
| 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% | 95            |
| 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：**基于 X-射线晶体学和电子晶体学探索分子筛定向合成及生长机制

**作者姓名：**闫娜娜

分子筛是重要的功能新材料，在催化合成、化工吸附等行业具有广泛应用。研究分子筛合成新方法，探索分子筛生长机制与微观结构的关系，对于新型分子筛的定向设计与合成至关重要。选题具有重要的科学意义和应用价值。

论文通过 X-射线粉末结构精修结合模拟退火的方法，确定了二异丙胺、异丙胺、环己胺、正丁胺等不同模板剂合成的 APO-34 分子筛中模板剂落位及其主客体化学关系。采用 X-射线粉末结构精修，确定了已知 DNL-6 样品中模板剂与骨架的作用关系，定向合成了 9 种新模板剂导向的 DNL-6 纯相样品。提出了包括三个步骤的 RSS 方法，即精修已知样品、总结模板剂结构特点、寻找适合的模板剂定向合成。采用 RSS 方法，用二丙胺等五种商业有机胺模板剂，在非氟体系下定向合成了 SAPO-42；铜交换的 SAPO-42 催化剂在 NH<sub>3</sub>-SCR 反应中表现出了优异的活性和高温水热稳定性。利用电子晶体学方法解析不同形貌 ZSM-57 的孪晶现象；揭示了这种形貌差异的主要原因，在于两种碱金属离子体系下不同 ZSM-57 晶化路线。

上述研究成果具有创新性。

论文文献综述全面，研究目标明确，思路清晰，工作量大，实验数据分析合理，讨论充分，结论可信。达到了博士学位论文的要求。表明作者具有扎实的基础理论与专业知识，具备独立从事科学研究工作的能力。同意答辩，并建议授予博士学位。

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

## 评阅意见

| 评 价 要 素 |           |   | 权重  | 具体得分<br>(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% | 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% | 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% | 95            |
| 5       | 科研能力      | 论文体现科研潜质与独立科研能力                         | 15% | 93            |
| 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% | 88            |
| 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）

研究分子筛模板剂的导向作用和定向设计合成开发是分子筛领域研究的重要课题和难点，该论文通过研究分子筛中模板剂的落位及其与骨架主客体的关系，并实现定向分子筛合成，选题具有重要的理论学术意义和指导实际分子筛合成应用。

论文利用X-射线晶体学和电子晶体学方法，以SAPO-34、SAPO-42、DNL-6和ZSM-57分子筛为对象，研究了分子筛中模板剂的落位及其与骨架主客体的关系；并探讨了ZSM-57分子筛孪晶结构和生长路线。总结提出了‘RSS’合成策略方法，可成功指导分子筛模板剂的选择与定向分子筛合成，取得了很好的研究成果。研究具有很好的创新性。

论文对已有文献总结分析全面，研究目标明确，研究工作量大有难度；论文结构层次清楚，数据分析合理，结论可信；语言表达流畅，撰写规范。论文反应了作者具有扎实的基础理论和专业知识、具有独立从事科研的能力。达到博士论文的水平，是一篇优秀的博士论文。建议进行博士论文答辩。

如下小问题建议参考和修改：

论文摘要中第3点（II页）的倒数第2行，经800°C高温‘老化’，似乎表述不妥。一般‘老化’指低温处理称‘老化’，这里可用高温‘处理’为宜。

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| 是否同意组织学位论文答辩<br><br>（请在相应栏内划“√”） | <input checked="" type="checkbox"/> 同意答辩<br><br><input type="checkbox"/> 修改后答辩（论文需通过小的修改后答辩）<br><br><input type="checkbox"/> 修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅）<br><br><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<br>(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% | 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% | 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  | 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：**基于 X-射线晶体学和电子晶体学探索分子筛定向合成及生长机制

**作者姓名：**闫娜娜

分子筛材料在吸附和催化等领域获得了广泛应用。通过结构解析实现分子筛的定向设计合成，是分子筛领域长期以来的重要研究方向。

本论文利用X-射线晶体学和电子晶体学方法，研究分子筛中模板剂与骨架间的主客体化学，解析分子筛的微观结构，探索分子筛的定向设计合成及生长机制。取得结果如下：

采用X-射线粉末结构精修结合模拟退火的方法确定了不同模板剂合成的SAPO-34中模板剂的构象和落位。

通过理解已知DNL-6样品的X-射线粉末结构精修结果，实现了DNL-6的定向合成，并提出定向合成策略**RSS**方法，首先精修已知的样品（**Refine**），然后总结模板剂的结构特点（**Summarize**），最后寻找适合的模板剂开展定向合成（**Search**）。

将**RSS**方法成功应用到SAPO-42的定向合成中。实现以五种不同模板剂导向的SAPO-42的合成。将铜交换的SAPO-42催化剂用于NH3-SCR反应，表现出了良好的催化活性。

通过电子晶体学解析了ZSM-57分子筛中的孪晶结构，并结合多种表征方法半原位监测了晶体生长路线。

论文结果具有创新性。论文中实验方案可行、研究手段先进、数据详实可靠，结果分析合理。表明作者具有独立从事科研工作的能力和成果归纳总结能力，达到博士学位要求，建议进行博士学位答辩。

|   |  |
|---|--|
| <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 checked="" type="checkbox"/>同意答辩      <input type="checkbox"/>修改后答辩      <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<br>(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% | 94            |
| 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% | 94            |
| 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% | 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% | 90            |
| 总体评价    |           |   | 总分  | 92.9          |

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：**

发展分子筛合成新方法，实现分子筛的定向设计合成，是分子筛领域长期以来的重要研究方向。论文选择基于 X-射线晶体学和电子晶体学探索分子筛定向合成及生长机制作作为研究内容，选题具有重要的学术价值。

论文利用 X-射线晶体学和电子晶体学方法，研究分子筛中模板剂与骨架间的主客体化学，解析分子筛的微观结构，得到如下研究结果：（1）结合 X-射线粉末结构精修及模拟退火，研究了四种不同模板剂合成的 SAPO-34（拓扑结构：**CHA**）分子筛中模板剂的落位。（2）基于已知 DNL-6（**RHO**）分子筛的 X-射线粉末结构精修结果，实现了 DNL-6 的定向合成策略（**RSS**）。选取了其他十四种模板剂来定向合成 DNL-6，其中九种模板剂可以得到结晶性较好的 DNL-6 纯相样品。（3）采用 **RSS** 方法，以“对称结构”二丙胺（DPA）和其他四种“非对称结构”有机胺作为模板剂在无氟体系中定向合成了 SAPO-42（**LTA**）分子筛。以丁胺基乙醇（BAEA）为模板剂合成的 Cu-SAPO-42-BAEA 催化剂在 NH<sub>3</sub>-SCR 反应显示了高的反应活性。经 800 °C 高温老化 16 h 后，该催化剂低温段活性提高，高温段仍然保持百分之百转化。（4）通过电子晶体学解析了 ZSM-57（**MFS**）分子筛中的孪晶结构，并结合晶化过程研究揭示其生长机制。不同阳离子体系合成的 ZSM-57-Na 和 ZSM-57-K，分别具有粗糙五边片状和致密五角棱台形貌。ZSM-57-Na 样品孪晶晶筹为 20-50 nm，而 ZSM-57-K 样品孪晶晶筹较大，约 150 nm。此外，结合多种表征手段揭示 ZSM-57-Na 和 ZSM-57-K 具有不同的晶化路线。ZSM-57-Na 初始生长阶段主要遵循经典生长路线，后续长大过程主要遵循非经典生长路线。而 ZSM-57-K 在整个生长过程中，均是由经典生长机制主导的。

上述研究结果具有创新性。

论文达到了博士学位论文的要求，同意参加答辩。

论文中 PXRD patterns 和 PXRD results 应该统一。

|   |   |
|---|---|
| <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<br>(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% | 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% | 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  | 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：**基于 X-射线晶体学和电子晶体学探索分子筛定向合成及生长机制

**作者姓名：**闫娜娜

本论文以 X-射线晶体学和电子晶体学为主要表征手段，针对分子筛合成过程中出现的热点问题，系统研究了分子筛中模板剂与骨架间的主客体化学，解析了分子筛的微观结构和生长机制，基于此发展出适用于已知结构分子筛的定向合成方法，分别在 DNL-6 和 SAPO-42 分子筛的合成中得以成功应用。论文选题具有重要的科学意义和很好的应用背景，上述结果对分子筛的合成设计具有很强的指导意义，论文主要创新点如下：

- 1) 采用 X-射线粉末结构精修结合模拟退火的方法，明确了四种不同模板剂合成的 SAPO-34 分子筛中模板剂的具体构象和落位。
- 2) 通过理解已知结构 DNL-6 分子筛的 X-射线粉末结构精修结果，阐述清楚现有模板剂的落位与作用，并据此挑选 9 种结构功能相似的模板剂实现了 DNL-6 的定向合成，开辟了一种 RSS（Refine, Summarize, Search）的定向合成方法，该方法具有很强的创新性。
- 3) 采用 RSS 方法，以“对称结构”二丙胺（DPA）和其他四种“非对称结构”有机胺作为模板剂在无氟体系中定向合成了 SAPO-42（LTA）分子筛。通过电子晶体学解析了 ZSM-57（MFS）分子筛中的孪晶结构，并结合晶化过程研究揭示了其在不同阳离子导向下的晶化生长机制。

论文整体内容丰富，构思条理清晰，创新性强。文中论述表达清楚，推论科学合理，反映作者具有扎实的晶体学理论基础和分子筛合成方面的专业知识，具备独立从事科研的能力，达到博士毕业论文要求，同意组织论文答辩。建议课题组后期可以推广 RSS 方法在其他拓扑结构分子筛合成过程的应用。

|   |   |
|---|---|
| <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 checked="" type="checkbox"/> 同意答辩      <input type="checkbox"/> 修改后答辩      <input type="checkbox"/> 不同意答辩</p> |
|---|---|