

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%	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%	10
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	87

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）

新型储氢材料的研究与开发一直是氢能研究领域中的前沿和热点课题。该论文针对化学储氢方式中无机与有机储氢材料存在的问题，创新性地提出了一种对有机氢化物进行“金属取代”的储氢材料设计策略，开发了一类新型金属有机氢化物储氢材料体系，并对材料的组成结构、热力学性质及充放氢性能进行了深入研究，研究结果对有机氢化物储氢材料的探索与开发具有重要的指导意义。论文选题意义重大，创新性较强，写作规范，逻辑性较好。具体意见如下：

（1）论文中重要的创新思想是，通过金属取代的方式，从热力学角度降低环状有机化合物与氢反应的反应焓，采用理论计算的方法研究了不同取代金属及反应途径对热力学焓值的影响，并利用量热学方法测定及计算了相关过程的反应焓。从计算方法上，作者应该适当的给出理论计算的原理、方法和过程；从实验方法上，作者应该给出热力学性质测了的操作过程和计算过程。尤其，这两方面，应该给出热力学参数计算和测量的误差。此外，文中多出给出了脱氢焓等热力学性质的数值，这些数值应该要说明是理论计算结果还是实验测定结果。还有，论文中得到的热力学性质应该尽量换算到标准状态下，这样才能更准确的进行分析与讨论。

（2）论文中采用球磨的方式合成苯酚钠、环己醇钠及其他杂环有机氢化物，有没有尝试过其他合成方法？球磨合成条件对储氢性能有何影响？如果不自己合成这些样品，而使用纯度较高的苯酚钠、环己醇钠等商品化试剂，对该体系的储氢性能是否有影响？

（3）作者是对脱氢和加氢过程分开研究的，好像没有讲清楚是否是在同一个反应体系或条件下进行脱氢和加氢，也没有明确指出脱氢与加氢的循环性能。这些问题需要作者进一步思考。

是否同意组织学位论文答辩 （请在相应栏内划“√”）	<input type="checkbox"/> √同意答辩 <input type="checkbox"/> 修改后答辩（论文需通过小的修改后答辩） <input type="checkbox"/> 修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅） <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%	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%	40
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%	15
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	98

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）

本论文作者通过碱(土)金属替代苯酚-环己烷、金属替代氮杂环化合物等创新探索，获得了一些有新意的成果，主要创新点如下：

1. 合成了新型的碱(土)金属替代的苯酚-环己烷盐，显著降低了脱氢焓值（降幅~22%），获得 150°C 的脱/加氢循环。理论计算发现金属给电子能力的增强有助于降低脱氢焓值。
2. 发现了溶液中的高效加氢催化剂，并对苯酚钠-环己醇钠在溶液中的加氢路径进行了揭示和阐述。
3. 合成了多种新型金属替代的氮杂环化合物，解析了其晶体结构。通过降低金属电负性，获得脱氢焓值的大幅降低。咔唑锂的焓值为 33.7kJ/mol-H₂，与传统储氢合金焓值接近，容量达 6.5wt.%，有望达到美国能源部制定的 2020 储氢应用标准。

论文针对氢存储瓶颈的现状开展学术研究，选题具有重要的科研推动意义和同行启发意义。作者勇于突破常规储氢材料的思维桎梏，发挥课题组在金属氨基、硼基、氨硼烷基储氢材料方面的优势，取得了材料合成与表征方面的一系列创新性成果。论文写作规范，逻辑性强，学术水平上乘。

论文尚存在的一些不足之处如下：

1. P4 中 Zuttile 应为 Züttel。
2. P5 中，A。。。 （稀土金属或碱土金属）。。。 ，括号内应加上“或过渡金属如 Ti、Zr、V 等”
3. P5 中，“吸放氢的可逆性由 B 控制”，应为“可逆性和反应活性由 B 控制”。
4. P14， 方程（1-8）和（1-9）右侧碳环应为单键。
5. P22，单位最好用国际标准单位的 nm，β 无单位，V 的 3 应该上标。
6. P29，质谱设备型号应加以说明。
7. 第二章实验部分 C80 量热仪的介绍中，应增加对加氢反应热、吸附热、脱附热的具体测试方法的说明。
8. P32，lhkl 中，hkl 应为下标。
9. P38，HOMO 和 LUMO 分别对应的电子密度分布状态应加以说明，如有相关计算结果也应在论文（或附录中）加以说明。此外，HOMO-LUMO 能隙与电负性、ΔH 之间的关联关系，因为论文只有 Na 的孤立计算结果，无 Mg、Ca、Li、K 等结果支持，缺乏普遍意义。如果先前有论文曾做类似研究，最好加以引用佐证。
10. P71，图 4.5，一个小建议（不妥可忽略），吡咯等常温液相的化合物，可否尝试滴在载玻片上，-80 度冰箱冷冻后，迅速取出测试，中间转运过程可放入液氮杯中待测。
11. P86，图 4.23，加氢 DSC 测试所用氢压应予以说明。

综上所述，论文已达到优秀博士论文水准，推荐小修后答辩，并授予理学博士学位。

<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>
---	--

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%	100
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%	100
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	92.5

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）

本论文首先全面总结了储氢材料的研究现状，表明作者对本领域有着深刻理解，围绕需要解决的两个关键问题，提出了无机材料与有机材料结合的研究思路，即利用金属的供电子性质调变有机储氢材料的热力学性能，形成了一类全新的金属有机氢化物储氢材料，立题有新意。不足之处：开头第一段距离主题过远，属于科普知识，建议删除，直接介绍储氢材料。作者进而实施的化合物合成与表征，能够针对机理开展研究，说明作者具备了研究所需的理论基础和实验技巧以及很好的分析能力，并对未来发展做了很好的展望，说明作者具有科研素养。在对结果的总结中，建议作者加上现有材料的比较，以衬托结果的重要性，目前的写法，只是给出作者研究的数据，作为读者，更希望看到研究成果的重要性，而这只能通过对标于最前沿的性能数据和材料体系才能体现出来。论文结构合理，文笔流程，叙述简练。论文总体优秀，达到博士论文要求，建议经过小修后提交答辩。

是否同意组织学位论文答辩 （请在相应栏内划“√”）	<input type="checkbox"/> 同意答辩 <input checked="" type="checkbox"/> √修改后答辩（论文需通过小的修改后答辩） <input type="checkbox"/> 修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅） <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)
	√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%	95
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	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：

安全高效的储氢介质是氢能大规模应用的瓶颈，发展新型、高效和价廉的储氢介质是非常重要的。论文选择新型金属有机氢化物储氢材料的研发作为研究方向，选题具有重要的理论意义和潜在的应用背景。

论文提出了对有机氢化物进行“金属取代”这一策略，开发出一类新型的金属有机氢化物储氢材料体系。以苯酚-环己醇体系为目标底物，利用碱（土）金属取代羟基上的活泼氢，合成的苯酚盐-环己醇盐体系。储氢性能测试结果表明，苯酚钠-环己醇钠体系可以在商业催化剂的作用下于 150 °C 内完成加氢脱氢循环，其理论储氢容量为 4.9 %。为克服因传质导致的固态物质加脱氢动力学缓慢的问题，将苯酚钠-环己醇钠在水溶液中进行加脱氢反应。结果表明，5% Ru/三氧化二铝在室温低压下即可催化苯酚钠完成加氢反应，转化率可达 99% 以上，产物为环己醇和氢氧化钠。在碱溶液中，环己醇脱氢反应在 100 °C，5% Pt/C 作用下转化率和选择均高于 99%，产物为苯酚钠。将金属取代策略推广至氮杂环化合物体系，通过金属氢化物与氮杂环反应合成了 6 种金属氮杂环化合物，解析了其中 3 种钠盐的结构。储氢性能测试结果表明咪唑锂可在 100 °C 加氢为全氢咪唑锂，后者在 200 °C 下实现脱氢，该体系理论储氢容量为 6.5 wt. %。上述储氢介质具有热力学可控调变、材料选择范围广、储氢量高、材料价格低廉和易合成等优势。

上述结果具有创新性。论文写作规范，逻辑性强，数据可信，结论合理。在本领域的专业杂志上发表多篇论文和申请多项专利，达到理学博士学位的要求。

1、发表论文部分，有的论文题目首字母大写，有的小写。请统一格式。

2、参考文献格式，最好杂志名称和卷数用斜体，年代用黑体。

3、用苯酚作为储氢介质有一个明显的缺点，是分子量小，容易随着氢气挥发出来，具有较大毒性和味道，还可能毒化后面反应的催化剂。因此可否考虑用联苯二酚 [1,1'-biphenyl]-2,2'-diol 代替。其分子量大，和金属结合后应该更加稳定。

4、参考文献部分，有的论文题目首字母大写，有的小写。请统一格式。

<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</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%	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%	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	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 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）

评审意见：

于洋博士针对储氢之一课题，针对如何在保证氢存储密度的前提下尽可能的降低脱氢焓变这一科学问题，展开了不同的体系探索。其着重利用金属取代策略，开发了苯酚-环己醇盐体系以及 N-杂环金属储氢体系，并对具体储氢体系涉及的脱氢键焓变、过程热力学和动力学过程展开了有针对性的讨论。论文前期文献调研充分，书写认真，逻辑分析缜密。针对论文以下问题及建议。此外提出一些格式上需要注意的小错误。

问题：

1. 请明确摘要中“有机氢化物”这一概念具体是指？或在正文中加入相关的描述以及其在储氢领域的含义/定义。
2. 相比于不含金属盐的有机氢化物（加氢产物），当其羟基的氢原子被更大质量的钠等取代，体系中每摩尔分子释放的 H_2 将会减少 1 摩尔，同时 Na 等离子的取代会增加储氢有机分子的摩尔质量，体系的（质量）储氢密度理论上会降低。权衡利弊，相比于金属取代后带来的脱氢键焓的降低，损失的氢释放能量能否弥补因为更高脱氢焓变所需的能量？此外，关于脱氢焓变的降低，能否从催化剂的高效改进方面入手？
3. P23 页，该论文提到了“利用金属多变的供电子性质”，这里更为确切的是利用金属取代有机储氢底物环上的-OH 或者-NH 结构中的 H 原子，形成了供电子能力更强的-O^{δ-}（-O⁻）或者-N^{δ-}（-N⁻）物种。同样的讨论还涉及 P24 的描述“利用电负性较小的碱（土）金属为强的供电子基”。
4. 苯酚-环己醇盐体系中 Na 能否被替换为 Li, Be, 如果可行则可以得到更高的储氢密度？如果不合适，是因为后者更高的脱氢键焓（从第三章 Table 3.2 给出的数据，似乎差别不大），还是储氢底物不容易制备？
5. 储氢密度是一个很重要的指标参数。关于第二部分工作，苯酚-环己醇盐体系要在水溶液体系下操作，这样岂不是进一步的降低了储氢容量？

建议：

1. 建议在摘要描述部分，在对苯酚-环己醇盐体系的结果描述时，明确商业催化剂种类、实验条件和储氢结果（储氢质量密度以及体积密度）、循环次数及衰减情况。
2. 1.2.2 部分建议参考之后的小结的讨论，增加相关化学储氢的容量的相关数据，从而突出化学储氢的优势。

错误点：

1. P6, 反应 1-1 和 1-2 的反应焓分别是 36 和 47 kJ mol⁻¹-H₂，之后的-H₂ 是什么意思？反应式的焓变没有-H₂ 部分，因为反应可以放出多个氢气分子，显然反应不是一步完成，平均值没有意义。此外，格式方面，kJ 与 mol 之间有个中圆点，全文大部分此类单位都没有。两个元素间的化学键不是简单的一个短横线。
2. P14 反应式 1-8 和 1-9 错误。

<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>
---	---