

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%	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%	9
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%	8
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：（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）

本论文针对合成气直接转化双功能催化剂中分子筛的作用原理，采用固体核磁共振技术对其展开了较为系统的研究，选题具有重要的科学意义。论文对国内外合成气催化转化的发展、固体核磁共振技术原理及其在分子筛催化中的应用领域进行了文献调研，掌握了相关领域的发展态势，并提出了本论文的构想。论文选取了 MOR 和 Zn/ZSM-5 作为研究对象，对分子筛的酸性位特点、反应中可能的中间体和产物在分子筛上的吸附行为，以及合成气转化中 C-C 偶联机理进行了研究，并取得了如下主要结果：

1. 甲醇、乙烯酮、水在 MOR 分子筛不同孔道内具有优先吸附的特点，如甲醇优先吸附在 12 元环而乙烯酮则优先吸附在 8 元环内的酸性位上，水优先吸附在 8 元环和 12 元环的交界处。
2. 以氕代乙腈作为探针分子的吸附实验表明，MOR 两种孔道内的酸性质及结构不同，且两种孔道内乙腈分子的运动行为亦明显不同，这可能是 MOR 两种不同孔道在反应中具有不同催化活性的原因所在。
3. Zn 离子交换的 ZSM-5 的 Zn 物种结构和组成采用多种方法进行了系统的表征和分析，证实了 Zn 是以 $[\text{Zn-O-Zn}]^{2+}$ 和 $[\text{O}^--\text{Zn}^{2+}-\text{O}]$ 结构存在，该催化剂对合成气直接转化具有很高的乙烷选择性。利用外原位核磁共振技术，捕捉到了亚甲基、甲酰基向乙基和乙酰基的演化过程，这为 Zn/ZSM-5 催化合成气转化中第一个 C-C 键的形成提供了实验证据。此外，实验结果表明，不同拓扑结构的分子筛经 Zn 离子交换后均有类似的结构，在催化合成气转化中均能高选择性生成乙烷。

上述实验结果为合成气直接转化反应催化剂的优化设计提供了重要的科学指导，所发展的核磁共振研究方法可应用于其他分子筛催化作用原理的研究中。论文写作规范，数据量大，分析合理，已经达到了博士论文的要求，建议组织答辩并申请博士学位。

<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 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%	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%	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 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）

龚科博士论文：

“论文合成气直接催化转化反应中分子筛的固体核磁共振研究”

论文采用固体核磁共振等实验方法，研究了合成气催化转化中 MOR 分子筛不同孔道的酸性和甲醇、乙烯酮等分子的吸附选择性，以 Zn/ZSM-5 为模型催化剂探索了碳-碳偶联机理，论文选题具有重要的理论意义和应用前景。

主要研究结果如下：

（1）利用变温超极化 ^{129}Xe NMR 和二维 ^{129}Xe EXSY 实验研究了 MOR 分子筛的孔道结构，发现十二元环和八元环边袋交界处存在一个新的吸附位点；比较研究了甲醇、水和乙烯酮的吸附选择性，发现甲醇优先吸附在十二元环孔道、水优先吸附在八元环和十二元环孔道的交界处、乙烯酮优先吸附在八元环孔道。

2，以乙腈为探针分子，采用多核多维 NMR 实验结合理论计算，研究了 H-MOR 分子筛二种孔道的酸性及不同酸位上硅、铝物种的结构信息，归属了二种孔道的 B 酸位和酸的比例；区分出了与不同孔道酸位相关的 Si 物种和两种 Lewis 酸位；采用 ^1H - ^{15}N S-REDOR 实验研究了十二元环孔道中两种吸附乙腈的运动性。

3，利用多核多维固体核磁实验方法原位研究了 Zn/ZSM-5 催化剂合成气转化为乙烷的反应机理，归属了表面碳物种，观测到了反应中从 C1 物种向 C2 物种的转化，为第一个 C-C 键的生成提供了实验证据。结合 TMP 探针吸附的 ^{31}P NMR、XAFS 和 XRF 等表征技术，确认了催化剂中存在的 $[\text{Zn-O-Zn}]^{2+}$ 和 $[\text{O}^{2-}\text{-Zn}^{2+}\text{-O}^{2-}]$ 高分散 Zn 物种为合成气转化的活性位点。

论文工作量大，研究工作系统、深入，采用的实验方法先进，实验结果表述清楚、详尽，谱线归属和结果分析合理，研究结果有创新性。论文书写规范，符合博士论文要求。同意答辩。

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（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%	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%	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%	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%	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	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 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）

金属氧化物-分子筛（OX-ZEO）双功能复合催化剂在合成气高效转化利用中显示了优异的性能，具有极佳的应用前景。论文针对复合催化剂的重要组成部分分子筛，选择固体核磁共振谱学为主要研究手段，结合其它多种实验表征手段、理论计算和催化性能测试，对分子筛的孔道结构、吸附性质、吸附分子行为、参与反应的机理等进行了深入探索。论文对已有的文献资料做了较好的总结，选择了丰富的且合适的固体核磁共振方法进行研究，特色非常鲜明。选择对孔道结构和吸附性质非常敏感的 ^{129}Xe 核磁共振谱学，比较了甲醇、乙烯酮等合成气转化可能中间体在 MOR 分子筛的吸附选择性，发现甲醇会优先选择吸附在十二元孔道，乙烯酮则优先吸附于八元环孔道，并结合其它数据分析得到后者是合成气转化反应的中间体。选择乙腈作为探针分子，借助多核固体核磁共振谱学，结合理论计算和数值模拟，研究了 MOR 分子筛不同孔道的酸性以及主客体相互作用，发现在 MOR 十二元环孔道中存在两种吸附状态的乙腈，二者运动性差异显著，来源是空间位阻，该限域效应与不同孔道的反应性能直接相关。通过包括准原位固体核磁共振谱学在内的多种方法，研究了不同含量 Zn 离子交换的 ZSM-5 催化剂的结构及其在合成气转化反应中的机理，发现活性位点是 Zn-ZSM-5 分子筛孔道中高分散的 Zn 物种。论文选择的都是关键前沿问题（如探索甲醇或乙烯酮是相关催化反应中间体），挑战性很强，其丰富的研究成果对于发展催化领域的固体核磁共振方法、深入理解分子筛催化剂的构效关系和发展 C1 化学具有重要的科学意义。论文写作较为规范，实验数据可靠且非常丰富，语言逻辑性强，结论合理，体现了论文作者扎实的学科知识基础和科学研究能力。总的说来，是一篇优秀的博士学位论文。

以下的一些细节问题或建议供作者参考：

1: P2, 应该先在文字中提到图，再出现图，而不是反过来。图 1.1 先于文字提到这张图就出现了，类似的情况还有图 1.4、图 1.12、图 1.13、图 1.15、图 1.16、图 1.18、图 1.22、图 1.23、图 3.1、图 4.1、图 5.2 等，第一章最多，以后第三到五章也都有，频次较多，不再一一列出。

2: P13、P19 定义和使用四极耦合常数 C_Q ，P80 则使用 Q_{CC} 表示四极耦合常数。论文中应统一起来。此外，如果使用 Q_{CC} ，其中的 CC 不应作为下标。

3: P29, ^{17}O NMR 也可以用于 O-H 距离测量并实现 B 酸的酸性测试，如“Natural Abundance ^{17}O DNP NMR Provides Precise O-H Distances and Insights into the Brønsted Acidity of Heterogeneous Catalysts”, Frederic A. Perras, Zhuoran Wang, Pranjali Naik, Igor I. Slowing, and Marek Pruski* Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 9165-9169。该文献借助 DNP 提升信噪比，因此不需要 ^{17}O 同位素标记即可实现。所以已经可以算作是一种普适的方法。相关内容建议加入表 1.1。

4: P48, 表 2.2 和 2.3 下方的英文注释（如：^a Same CP acquisition parameters are used for the first ^1H - ^{15}N CP and second ^{15}N - ^1H CP）应有对应的中文解释。

5: P67, MOR 吸附乙烯酮再吸附不同压力 Xe 的 ^{129}Xe NMR 谱图好像没有展示 (?) 这应该算是一个比较重要的数据, 即使是为了论文实验数据的完整性, 也应该列出该数据。另外, 附录第七章的 ^{129}Xe NMR 研究磷改性 Mo/ZSM-5 也如此。建议补充全 ^{129}Xe NMR 数据。

6: P68, 图 3.8 中 MOR+MeOH-4, -8, -12 等中的 4、8、12 代表的是不同的甲醇吸附量, 而 MOR+Ketene-1, -2 中的 1、2 则代表两种不同的吸附方法。这样标记很容易给人造成误解, 建议修改表示方法。另外这两种不同的吸附方法, 哪种吸附的量, 还是差不多 (但是谱图差别较大)? 这里建议至少应给出定性说明 (因为 MeOH 的含量对谱图影响很大)。最后, 该数据以及图 3.7 好像没有标注核磁共振实验温度 (是否不需要?)

7, 第五章制备 Zn/ZSM-5, 其方法为离子交换, 让 Zn 离子取代 B 酸位。在高低不同 Zn 含量下, Zn 离子存在形式不同。这里能否用 NMR 加以验证? 比如用标记的 ^{67}Zn 制备样品, 采用 DQ NMR 的方法证实 Zn-O-Zn 环境? 此外, 能否添加一个结构示意图, 目前版本中, 第五章一个结构示意图也没有。另外 Zn 含量高时乙烷选择性高, 这和 Zn 有关, 但和 B 酸位的减少有无关系? 可以设计一些实验验证。另外是否可能存在 Zn 和 B 酸位的协同作用? 可否加一些讨论?

8: 更小的一些问题。P49, 表 2.3 中 t_1 的 1 应该下标 (正体); us 应该是 μs ; P85, 第 4 行多了一个换行; P94, 图 5.4 图释中文 “Zn k 边” 应为 “Zn K 边”; P98, 第一段, CP 是交叉极化 cross polarization 在第一章已经给出了, 不需要重新再解释。

<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%	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%	9
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%	36
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%	9
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	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 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）

氧化物-分子筛的复合催化剂在费托合成反应中表现出突破 AFS 分布的低碳烃类选择性，是近百年费托合成研究中的一项重大进展。显然分子筛催化在该反应中充当重要角色，对其结构和催化性能的研究将对反应机理的认识和高性能催化剂的研发都具有十分重要的理论和实际意义。在众多研究方法中，固体 NMR 已经成为了一种研究分子筛多相催化反应的有力工具。该论文结合固体 NMR 探针分子技术以及多维固体 NMR 技术，对氧化物-分子筛复合催化体系的一些重要科学问题中进行了研究，取得的创新性研究成果包括：（1）利用原位 ^{129}Xe 探针分子技术揭示了甲醇、水和乙烯酮等客体分子在丝光分子筛不同孔道中的选择性吸附；（2）利用氙代乙腈探针分子确定了丝光分子上八圆环和十二圆环中的酸性位的强度、比例等，并对吸附后探针分子的运动性进行了深入研究；（3）结合探针分子和固体 NMR 技术揭示了 Zn/ZSM-5 催化剂上合成气转化中的碳-碳偶联机制。

该论文的选题科学、紧扣学科前沿，具有重要理论和实际意义。文献综述全面，引用合理。论文工作系统深入，实验数据可靠。论文书写规范。作者具有扎实的理论基础知识，较强的实验技能和独立开展科研的能力。该论文已经达到博士学位要求的水平，建议组织博士论文答辩。

建议：（1）第四章的氙代乙腈和三甲基磷探针分子吸附实验中，都观测到较强的化学位移为 6.1ppm 吸附水分子的信号。建议考虑水分子占据酸位对酸位定量定性表征准确度的影响；（2）在很多一维谱、二维图谱中没有标注峰的化学位移，为了增强可读性，建议标注。

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%	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%	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%	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%	96
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	98
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	96

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）

龚科同学的博士学位论文以研究合成气在 OX-ZEO 催化剂上直接转化的基础科学问题为主要目标，利用固体核磁共振技术研究了分子筛在该反应体系中的重要作用。论文选题合适，合成气转化制取低碳烯烃/芳烃等化合物是面向国民经济主战场为实现石油替代路线的非常重要的研究方向。针对催化剂的表征和反应机理的研究可以为应用研究提供理论基础，有助于加快更优异催化剂的研发。论文有如下三大创新点：（1）发现 MOR 分子筛对不同分子具有独特的吸附选择性，这对理解催化反应机理提供了重要的基础；（2）深入探究了 MOR 分子筛两种孔道酸性的差异以及对限域分子运动性的影响，这为理解不同孔道的反应性能差异提供了理论指导；（3）结合 NMR、XRF、EXAFS 等多种表征手段研究了合成气的转化机理，明确了反应的活性位点以及观测到 C1 物种向 C2 活性物种转变的过程，为第一个 C-C 键的生成提供了实验证据。论文文献调研详细，从合成气的机理、固体核磁共振原理以及在分子筛催化中的应用几个方面总结了该领域的发展和最新进展。论文研究内容丰富，思路清晰，研究手段先进，取得了预期的结果，是一篇优秀的博士学位论文。在论文中发现几处文字表述错误，已在文中高亮标记，建议修改补充，具体详见论文标注。

<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>
---	--