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 基于分子筛体系的CO_x加氢反应催化剂设计与研究

作者姓名 杨晓丽

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	□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%	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%	95
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%	93
总体评价			总分	94

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：基于分子筛体系的 CO_x 加氢反应催化剂设计与研究

作者姓名：杨晓丽

该论文选题具有重要的科学研究和潜在应用意义。论文对文献资料的总结深入、全面，在 K_{80}-Pt/Al 催化剂的设计、制备和性能上取得了重要的创新结果。

此外，论文在 MFI 分子筛晶内嵌入高分散 Pt、ZnCrOx-ZSM-5 复合催化剂上一步合成芳烃等诸多研究内容上也都取得了非常重要的进展和创新性结果。

论文写作规范、逻辑性好，所得的科学认识深入，是一篇难得的优秀博士论文。

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	□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%	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%	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%	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	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：基于分子筛体系的 COx 加氢反应催化剂设计与研究

作者：杨晓丽

催化转化 CO_2 芳烃对于 CO_2 资源利用和和减排具有重要意义，开展逆水煤气变换以及合成气制芳烃的分子筛基催化剂的研究，选题具有重要的理论价值。

K 助催化的 Pt/L 催化剂在 CO_2 的吸附，甲酸盐中间体的生成以及 CO 的脱附表现较好的性能。K_{80}-Pt/L 催化剂在 500°C CO_2 转化率为 27%，CO 选择性为 100%，研究发现，分子筛的孔道包封作用作用提高了 Pt 颗粒的稳定性。

络合 Pt 的 Schiff-SiO_2 为硅源，干凝胶转化法制得 Pt@MFI，其 Pt 的晶粒大小分布在小于 1nm 的范围内。分子筛的包封作用提高了其高温稳定性和择型催化剂的反应性能。

$ZnCrO_x$ 和 ZSM-5 复合催化剂具有较好的呵呵产能器转化为芳烃的性能。研究发现，该催化过程是经由 CH_3OCH_3 的中间体。

Na-Fe-ZrO_2/ZSM-5 也具有较好的合成气转化为芳烃的催化性能，研究发现，该催化过程是经由烯烃中间体。

以上研究结果具有明显的创新性。

该博士论文总体来说，工作量大，工作较为系统，选题针对国家需求突出，论文书写文字通顺，推理合理，表明作者有较扎实的理论基础和实验技能，具备独立进行科研工作的能力。建议组织博士论文答辩。

是否同意组织学位论文答辩（请在相应栏内打“√”）	□ √ 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	□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%	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%	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%	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	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 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：基于分子筛体系的 CO_x 加氢反应催化剂设计与研究

作者姓名：杨晓丽

利用可再生 H_2 实现 CO_2 的资源化利用是近年来研究的热点，其中高效催化剂是实现该过程的关键。深入理解反应机理和设计、制备高效催化剂是该领域的重点研究内容。该论文围绕 CO_2 还原制 CO 和 CO 加氢制芳烃这两个重要反应展开。取得的主要研究结果有：设计合成了一种 L 分子筛负载的 Pt 催化剂用于 CO_2 还原，添加适量钾助剂可促成 Pt-O(OH)-K 界面活性位点的生成，在 500°C 即可获得 100%CO 选择性。制备了 ZnCrOx-ZSM-5 复合催化剂用于合成气制芳烃，获得了较高的芳烃选择性，并对反应机理进行了研究，确认反应中间产物二甲醚在 ZnCrOx 催化剂上生成，随后扩散至分子筛上生成芳烃。制备了 Na-Fe-ZrO_2/ZSM-5 催化剂用于合成气制芳烃，结合 SSITKA 等表征技术发现分子筛不仅通过提高 Fe 物种的碳化程度来促进烯烃生成，而且还有利于 CO 与烯烃耦合生成芳烃。第四章研究内容与本论文主题契合度较低，建议调至博士论文第六章。

论文文献资料齐全，实验数据可靠，结论可信，文献引用符合规范。该学位论文反映出作者具有良好的专业基础知识和独立从事科研的能力，达到博士论文的要求，建议组织博士学位论文答辩。

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	□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%	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%	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%	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：基于分子筛体系的 CO_x 加氢反应催化剂设计与研究

作者姓名：杨晓丽

该论文工作量巨大，涉及多种催化剂和多个催化反应过程，可见该论文调阅了大量的文献资料，归纳整理清晰，有一定的创新性，写作规范，具有很强的逻辑性，对各个反应的机理分析透彻，具有很高的研究价值和意义。

存在的问题：

1. 论文书写中还存在笔误等问题，需进一步认真刊正。
2. 论文中的 Kx-Pt/L 催化剂在 RWGS 反应中的催化性能与文献中最好水平仍有差距，这个催化剂的优势？
3. Pt@MFI-a 和 Pt@MFI-b 催化剂给出了变温稳定性结果，那么催化稳定性呢？

同意答辩。

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	□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%	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%	92
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	92.4

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：基于分子筛体系的 CO_2 加氢反应催化剂设计与研究

作者姓名：杨晓丽

CO_2 节能减排已成为全国关注的焦点。论文选择基于分子筛体系的 CO_2 加氢反应催化剂设计研究内容，具有重要的学术价值。

论文以 Zeolite 分子筛为载体，K 为助剂，制备了高分散度的 K-Pt/Zeolite 催化剂。500℃ CO_2 转化率为 27.4%，CO 选择性达 100%。以含 Pt 物种的 Schiff-SiO2 为前驱体，干胶法制备了 Pt@MFI 催化剂，Pt 簇尺寸小于 1nm。在 ZnCrOx 和 ZSM-5 复合催化剂上实现了一步高选择性制芳烃，CO 转化率为 16%，芳烃选择性为 74%。将 Na-Fe-ZrO2/ZSM-5 用于低温制芳烃，CO 转化率大于 50%，芳烃选择性大于 36%。上述研究结果具有创新性。论文达到博士学位论文要求，同意组织答辩。

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	□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%	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%	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，专门知识的系统性、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%	93
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：基于分子筛体系的 CO_x 加氢反应催化剂设计与研究

作者姓名：杨晓丽

CO_x 加氢合成液态烃类化学品已成为 CO_x 催化加氢领域极具挑战性的研究热点课题。本文就 CO_2 加氢的逆水煤气变换反应（RWGS）和合成气一步制芳烃反应的催化剂设计和制备展开了系统研究，得到如下主要结果：

① 成功设计和制备了高性能 RWGS 反应的 K_x-Pt/L 催化剂和具有优异稳定性能和择型反应性能的 Pt@MFI 催化剂。

② 构建了合成气一步高选择性制芳烃 ZnCrOx/ZSM-5 复合催化剂，该催化剂在 CO 转化率为 16% 时，烃类产物中芳烃占比可高达 74%。该催化剂上 CO 能加氢生成二甲醚，二甲醚再进一步反应生成芳烃。

③ 实现了 Na-Fe-ZrO2/ZSM-5 复合催化剂上合成气一步制取芳烃，该催化剂上 CO 加氢生成烯烃中间体，烯烃再进一步芳构化生成芳烃。

（接反面）

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

(接上页)

论文选题具有重要意义，文献综述较为全面，论文写作规范、条理清楚，结果创新性强。上述工作表明该同学具有较强科研工作能力，较为扎实理论知识和较高水平专业知识。

综上所述，该论文已达到博士研究生论文标准，建议组织答辩。

论文的部分问题讨论：

① 文中为什么采用 CO_2 经 RWGS 反应和费托合成反应的两步反应制芳烃，而未进行 CO_2 加氢直接制芳烃过程研究有所说明。

② 在⑥MFI催化剂体系应用于 RWGS 反应效果如何？

③ 1分子中包含的 K 在 RWGS 反应中扮演什么角色？与没有 K 助剂作用有何区别？

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	□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%	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%	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%	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%	8
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： 基于分子筛体系的 CO_x 加氢反应催化剂设计与研究

作者姓名： 杨晓丽

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

CO_2作为主要温室气体之一，其减排已经成为社会可持续发展的重要任务。虽然热催化转化 CO_2 一直是备受争议的课题，但是对于一些特殊场合仍有重要应用价值，而且从基础研究的角度，探讨 CO_2 分子的活化转化机理也具有重要科学意义。论文作者在分析总结了前人的研究成果及存在的问题和挑战之后，针对逆水气变换及合成气一步法制备芳烃这两个过程，从分子筛基催化剂的制备、表征和反应机理等方面展开研究，并取得了如下主要结果：

（1） 研制了高分散的 K_x-Pt/L 分子筛催化剂，并与 Pt/ZSM-5 对比，结果显示 K_{80}-Pt/L 具有最优的 RWGS 性能，在 500℃ 时，CO_2 转化率 27.4%，CO 选择性为 100%。通过表征，作者认为 L 分子筛的孔道或笼结构对金属粒子具有封装限制作用，在 500℃ 反应后仍能保持 1.5nm 尺寸；此外，由 X-射线吸收谱和 X 光电子能谱结果，认为 K 的添加促进形成 Pt-O(OH)-K 界面位点的产生，由量热吸附和原位红外光谱表征结果提出该位点就是活性位，CO_2 吸附生成表面碳酸氢盐，再进一步与 H 原子反应生成甲酸盐活性中间物种。

（2） 发展了以络合 Pt 的 Schiff-SiO_2 为硅源制备高分散的 Pt@MFI 催化剂，以硝基苯、3-甲基-硝基苯加氢反应以及肉桂醇和巴豆醇氧化脱氢反应作为探针，表明这类催化剂对底物具有择形作用。

（3） 采用 ZnCrOx 与 ZSM-5 混合的复合催化剂，实现合成气一步法制芳烃。结果显示，双功能催化剂的混合方式、分子筛的形貌和酸性质对产物分布有显著影响；B 酸位点是 CH_3OCH_3 转化的主要位点，而 Lewis 酸位点是进一步生成芳烃的主要位点，从而指出增加 Lewis 数量是提高 OX-ZEO 过程中芳烃选择性的有效方法。

（4） 采用 Na-Fe-ZrO_2-ZSM-5 复合催化剂，实现合成气一步法制芳烃。结果显示，反应条件包括温度、压力和空速以及混合方式对催化性能有显著影响。由 SSITKA 实验结果显示，CO 在发生加氢同时还参与烯烃耦合反应。Na-Fe-ZrO_2 主要催化生成烯烃作用，烯烃进一步在 ZSM-5 发生脱氢芳构化反应生成芳烃，且 Lewis 酸位点是主要的芳构化活性位。

上述研究结果对 CO_2 转化催化剂的设计研制具有重要的参考价值。

论文研究中采用了多种催化表征技术，对催化剂的结构和性质进行了研究，并对获得的数据进行了合理的解释，说明作者掌握了催化研究相关的技能和基础理论知识。在博士论文期间以第一作者和共同一作发表了七篇学术论文，并申请了多项专利。这些说明作者具有独立科研能力。

论文中还有几处文字错误和编排不规范之处，如图和图标（caption）不在同一页上，建议修改。

为此，建议组织答辩，申请博士学位。