



中国科学院大学  
University of Chinese Academy of Sciences

# 博士学位论文修改说明

(外审)

论文题目：催化材料结构及合成气催化反应机理  
的固体核磁共振理论计算研究

作者姓名：\_\_\_\_\_刘正茂\_\_\_\_\_

指导教师：\_\_\_\_\_包信和 研究员/院士\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_侯广进 研究员\_\_\_\_\_

学位类别：\_\_\_\_\_理学博士\_\_\_\_\_

学科专业：\_\_\_\_\_物理化学\_\_\_\_\_

培养单位：\_\_\_\_\_中国科学院大连化学物理研究所\_\_\_\_\_

## 目录

1. 第一位外审专家.....	3
1.1. 学术道德评价.....	3
1.2. 评阅意见.....	3
1.3. 对学位论文的学术评语.....	4
1.4. 具体修改说明.....	4
2. 第二位外审专家.....	6
2.1. 学术道德评价.....	6
2.2. 评阅意见.....	6
2.3. 对学位论文的学术评语.....	7
2.4. 具体修改说明.....	8
3. 第三位外审专家.....	13
3.1. 学术道德评价.....	13
3.2. 评阅意见.....	13
3.3. 对学位论文的学术评语.....	14
3.4. 具体修改说明.....	14
4. 第四位外审专家.....	15
4.1. 学术道德评价.....	15
4.2. 评阅意见.....	15
4.3. 对学位论文的学术评语.....	16
4.4. 具体修改说明.....	16
5. 第五位外审专家.....	18
5.1. 学术道德评价.....	18
5.2. 评阅意见.....	18
5.3. 对学位论文的学术评语.....	19
5.4. 具体修改说明.....	19

# 1. 第一位外审专家

## 1.1. 学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见
是否发现存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

## 1.2. 评阅意见

评价要素		权重	具体得分 (百分制)
论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	90
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
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%	86
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%	88
科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	88
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%	85
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。

1.3.对学位论文的学术评语

<p><b>对学位论文的学术评语：</b>（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）</p> <p>催化材料结构与性能关系的建立对于新催化体系的研发具有重要意义，固体核磁共振（NMR）作为研究催化材料微观结构的重要手段，可以提供原子尺度的结构和动力学信息，而复杂 NMR 实验参数的解析离不开理论计算的辅助。该论文工作以理论计算为主，结合固体 NMR 实验表征数据，研究了催化材料的结构、主客体相互作用、分子运动性及催化反应机理，取得具有创新性的研究成果包括：（1）利用理论计算确定了层状氢氧化钇材料的结构，发现 89Y 的化学位移各向异性（CSA）与 Y 的配位环境存在关联，CSA 对于结构的变化更为敏感；（2）通过理论计算结合固体 NMR 实验，阐明了分子筛限域孔道中几种客体分子（乙腈、三甲基磷、三基金苯）与分子筛的主客体相互作用及运动性，有助于理解分子筛酸性位的性质、分布以及客体分子的活化转化；（3）结合固体 NMR 实验，用理论计算系统研究了 OXZEO 双功能催化剂催化合成气转化过程，提出了氧化物表面 C-C 键形成的可能催化反应机理；研究了 Ga2O3 催化合成气反应过程中，H2 活化生成表面 Ga-H 物种的机制。</p> <p>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。文献综述较为全面，引用合理。论文工作较为系统深入，实验数据可靠。论文书写规范，具有逻辑性。这一切表明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。</p> <p>参考文献的格式如大小写、上下标等存在较多问题，需要仔细更正。</p>	
是否同意组织学位论文答辩	修改后答辩（论文需通过小的修改后答辩）

1.4.具体修改说明

<p>非常感评阅专家对我博士论文提出的批评建议。针对专家提出的意见和问题，我已进行修改，说明如下：</p> <p><u>1. 参考文献的格式如大小写、上下标等存在较多问题，需要仔细更正。</u></p> <p><b>修改说明：</b>论文写作过程中，因 Word 软件问题，导致对参考文献应用样式时，格式未按预期显示，现已修正，并更正了少数其他文献信息错误，修改的条目编号包括：6、7、8、9、10、14、16、18、35、36、3840、41、49、50、51、53、55、56、57、60、65、66、67、71、71、74、77、79、83、84、86、88、89、90、91、93、95、107、110、113、114、128、129、131、132、133、134、</p>
--

135、136、144、146、148、153、155、160、163、164、167、175、181、187、  
192、194、196、204、207、224、227、229、230、232、237、240、247、249、  
250、252、254、256、258、259、260、261、269、278、280、282。

## 2. 第二位外审专家

### 2.1. 学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见
是否发现存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

### 2.2. 评阅意见

评价要素		权重	具体得分 (百分制)
论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	95
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
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
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
科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	90
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%	85
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。

## 2.3.对学位论文的学术评语

**对学位论文的学术评语：**（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）

固体核磁共振是重要的研究材料在原子层次局域结构和相互作用的手段，以其为主要手段，已经得到了丰富的结构、运动方面的信息。然而，固体核磁共振谱峰归属往往比较困难，特别是针对表面结构复杂的多相催化材料；此外单靠实验也难对反应机理有全面的认识。理论计算不仅能为谱峰归属提供支持，也能从微观尺度上深入理解结构和反应机理。本论文以理论计算方法为主，结合固体核磁共振实验，深入探究了层状氢氧化钇、硅铝分子筛、金属氧化物等重要催化材料的结构和性质。在辅助谱峰归属的同时，尝试关联核磁共振参数与物质原子、分子层次的结构、相互作用，并结合催化性能研究提出了重要多相催化过程可能的反应机理，取得了一系列成果。研究结果充分显示固体核磁共振实验需要和理论计算相结合，也体现了论文作者突出的理论水平和分析能力。论文对本领域内文献总结非常全面，研究思路明确，内容相当丰富，写作较为规范，体现了论文作者较为扎实的学科知识基础，且已经具备独立从事科研工作的能力，建议作为博士学位论文安排答辩。

论文写作规范方面可以进一步改善，例如包括以下的小问题需要注意：

论文作者主要是进行了理论计算研究。相关的实验数据的实验条件、来源等应该更详细地给出，目前论文中的信息不太全（如实验数据在多大的磁场下获得，MAS 转速是多少，弛豫延迟多长等关键实验信息）

图释给出的信息不全，比如图 2-16，红色线和黑色线各是什么？（一个小问题：在图 2-16a、b 图中在 300 ppm 附近有个小的负峰，是什么？）

文献格式应该进一步规范。如引用德国《应用化学》杂志时，应该统一引用；一般引用国际版 Angewandte Chemie International Edition，而不能有时候引用国际版有时候引用德文版（如文献 116, 232, 252, 257）。部分杂志名称引用时杂志名所有字母均大写，或者只有第一个首字母大写（和绝大部分文献的杂志名所有首字母大写不一致），应该修正，如文献 8, 16。文献 148 没有引用全。

参考文献位置奇数页的页眉显示：“作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与其他相关学术成果参考文献”。这部分实际上就是“参考文献”，这个是否合适？类似问题应该还有，建议可以全文再仔细检查一下。

是否同意组织学位论文答辩

修改后答辩（论文需通过小的修改后答辩）

2.4.具体修改说明

非常感评阅专家对我博士论文提出的批评建议。针对专家提出的意见和问题，我已进行修改，说明如下：

1. 论文作者主要是进行了理论计算研究。相关的实验数据的实验条件、来源等应该更详细地给出，目前论文中的信息不太全（如实验数据在多大的磁场下获得，MAS 转速是多少，弛豫延迟多长等关键实验信息）

**修改说明：**已在相关图片的描述中加入采样参数等关键信息，涉及的图片包括：图 2-3，图 2-13，图 2-15，图 3-5 ，图 3-6 ，图 3-8 ，图 3-11，图 3-12，图 3-13，图 3-21，图 3-23，图 4-4 ，图 4-5 ，图 4-6 ，图 4-15，图 4-16，图 4-24，图 4-25

2. 图释给出的信息不全，比如图 2-16，红色线和黑色线各是什么？（一个小问题：在图 2-16a、b 图中在 300 ppm 附近有个小的负峰，是什么？）

**修改说明：**图 2-16 中，红线为旋转边带的拟合结果，黑线为实验结果，在图片右上角图例中有说明。图 2-16a、b 中，300ppm 的小负峰是由拟合误差导致的，由于旋转边带拟合计算量较大，所以可以实现的精度有限，导致存在误差，但其对于提取的 CSA 参数的影响可以忽略。

3. 文献格式应该进一步规范。如引用德国《应用化学》杂志时，应该统一引用；一般引用国际版 Angewandte Chemie International Edition，而不能有时候引用国际版有时候引用德文版（如文献 116, 232, 252, 257）。部分杂志名称引用时杂志名所有字母均大写，或者只有第一个首字母大写（和绝大部分文献的杂志名所有首字母大写不一致），应该修正，如文献 8, 16。文献 148 没有引用全。

**修改说明：**十分抱歉，文献库中少部分文献信息存在错误，另由于对参考文献部分应用样式时 Word 软件出现问题，导致大量文献格式未正常显示，经过检查，已经对参考文献中以下几种类型的错误进行修改：

1) 杂志版本不统一，包括：

修改前	修改后
[116] CHEN Y, GONG K, JIAO F, et al. C-C Bond Formation in Syngas Conversion over Zinc Sites Grafted on ZSM-5 Zeolite[J]. Angewandte Chemie, 2020, 132(16): 6591-6596.	[116] CHEN Y, GONG K, JIAO F, et al. C-C Bond Formation in Syngas Conversion over Zinc Sites Grafted on ZSM-5 Zeolite[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(16): 6529-6534.
[232] TEDSREE K, KONG A T S, TSANG S C. Formate as a Surface Probe for Ruthenium Nanoparticles in Solution <sup>13</sup> C NMR	[232] TEDSREE K, KONG A T S, TSANG S C. Formate as a Surface Probe for Ruthenium Nanoparticles in Solution <sup>13</sup> C NMR



Spectroscopy[J]. Angewandte Chemie, 2009, 121(8): 1471-1474.	Spectroscopy[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(8): 1443-1446.
[252] YAN S C, OUYANG S X, GAO J, et al. A Room-Temperature Reactive-Template Route to Mesoporous ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> with Improved Photocatalytic Activity in Reduction of CO <sub>2</sub> [J]. Angewandte Chemie, 2010, 122(36): 6544-6548.	[252] YAN S C, OUYANG S X, GAO J, et al. A Room-Temperature Reactive-Template Route to Mesoporous ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> with Improved Photocatalytic Activity in Reduction of CO <sub>2</sub> [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(36): 6400-6404.
[257] LEZCANO-GONZÁLEZ I, VIDAL-MOYA J A, BORONAT M, et al. Identification of Active Surface Species for Friedel-Crafts Acylation and Koch Carbonylation Reactions by in situ Solid-State NMR Spectroscopy[J]. Angewandte Chemie, 2013, 125(19): 5242-5245.	[257] LEZCANO - GONZÁLEZ I, VIDAL - MOYA J A, BORONAT M, et al. Identification of Active Surface Species for Friedel - Crafts Acylation and Koch Carbonylation Reactions by in situ Solid - State NMR Spectroscopy[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(19): 5138-5141.

2) 杂志名称大小写存在问题, 包括:

修改前	修改后
[8] FRAISSARD J. <sup>129</sup> Xe NMR of xenon adsorbed on zeolites: Relationship between the chemical shift and the void space[J]. CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 1987, 136(3): 5.	[8] DEMARQUAY J, FRAISSARD J. <sup>129</sup> Xe NMR of xenon adsorbed on zeolites: Relationship between the chemical shift and the void space[J]. Chemical Physics Letters, 1987, 136(3-4): 314-318.
[16] HEERIBOUT L, SEMMER V, BATAMACK P, et al. Brønsted acid strength of zeolites studied by <sup>1</sup> H	[16] HEERIBOUT L, SEMMER V, BATAMACK P, et al. Brønsted acid strength of zeolites studied by <sup>1</sup> H

NMR: scaling, influence of defects[J]. Microporous and mesoporous materials, 1998, 21(4-6): 565-570.	NMR: scaling, influence of defects[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1998, 21(4-6): 565-570.
3) 页码缺失或错误, 包括:	
修改前	修改后
[8] FRAISSARD J. $^{129}\text{Xe}$ NMR of xenon adsorbed on zeolites: Relationship between the chemical shift and the void space[J]. CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 1987, 136(3): 5.	[8] DEMARQUAY J, FRAISSARD J. $^{129}\text{Xe}$ NMR of xenon adsorbed on zeolites: Relationship between the chemical shift and the void space[J]. Chemical Physics Letters, 1987, 136(3-4): 314-318.
[10] XU J, ZHENG A, WANG X, et al. Room temperature activation of methane over Zn modified H-ZSM-5 zeolites: Insight from solid-state NMR and theoretical calculations[J]. Chemical Science, 2012, 3(10): 2932.	[10] XU J, ZHENG A, WANG X, et al. Room temperature activation of methane over Zn modified H-ZSM-5 zeolites: Insight from solid-state NMR and theoretical calculations[J]. Chemical Science, 2012, 3(10): 2932-2940.
[14] ZHENG A, HUANG S J, LIU S B, et al. Acid properties of solid acid catalysts characterized by solid-state $^{31}\text{P}$ NMR of adsorbed phosphorous probe molecules[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(33): 14889.	[14] ZHENG A, HUANG S J, LIU S B, et al. Acid properties of solid acid catalysts characterized by solid-state $^{31}\text{P}$ NMR of adsorbed phosphorous probe molecules[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(33): 14889-14901.
[90] VAN SANTEN R A, MARKVOORT A J, FILOT I A W, et al. Mechanism and microkinetics of the Fischer–Tropsch reaction[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(40): 17038.	[90] VAN SANTEN R A, MARKVOORT A J, FILOT I A W, et al. Mechanism and microkinetics of the Fischer–Tropsch reaction[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(40): 17038-17063.
[91] VAN SANTEN R A, GHOURI M	[91] VAN SANTEN R A, GHOURI

M, SHETTY S, et al. Structure sensitivity of the Fischer–Tropsch reaction; molecular kinetics simulations[J]. Catalysis Science & Technology, 2011, 1(6): 891.	M M, SHETTY S, et al. Structure sensitivity of the Fischer–Tropsch reaction; molecular kinetics simulations[J]. Catalysis Science & Technology, 2011, 1(6): 891-911.
[110] SU J, ZHOU H, LIU S, et al. Syngas to light olefins conversion with high olefin/paraffin ratio using ZnCrO <sub>x</sub> /AlPO-18 bifunctional catalysts[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 1297.	[110] SU J, ZHOU H, LIU S, et al. Syngas to light olefins conversion with high olefin/paraffin ratio using ZnCrO <sub>x</sub> /AlPO-18 bifunctional catalysts[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 1-8.
[113] CRAXFORD S R. On the mechanism of the Fischer-Tropsch reaction[J]. Transactions of the Faraday Society, 1946, 42: 576.	[113] CRAXFORD S R. On the mechanism of the Fischer-Tropsch reaction[J]. Transactions of the Faraday Society, 1946, 42: 576-580.
[148] WANG B, LEE C W, CAI T X, et al. Benzene Alkylation with 1-Dodecene over H-Mordenite Zeolite[J]. 5.	[148] WANG B, LEE C W, CAI T X, et al. Benzene alkylation with 1-dodecene over H-mordenite zeolite[J]. Catalysis letters, 2001, 76(1): 99-103.
[153] BORONAT M, MARTÍNEZ C, CORMA A. Mechanistic differences between methanol and dimethyl ether carbonylation in side pockets and large channels of mordenite[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(7): 2603.	[153] BORONAT M, MARTÍNEZ C, CORMA A. Mechanistic differences between methanol and dimethyl ether carbonylation in side pockets and large channels of mordenite[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(7): 2603-2612.
[187] LI J R, KUPPLER R J, ZHOU H C. Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks[J]. Chemical Society	[187] LI J R, KUPPLER R J, ZHOU H C. Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks[J]. Chemical Society

Reviews, 2009, 38(5): 1477.	Reviews, 2009, 38(5): 1477-1504.
[204] PORTSMOUTH R L, DUER M J, GLADDEN L F. <sup>2</sup> H NMR studies of single-component adsorption in silicalite: a comparative study of benzene and p-xylene[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1995, 91(3): 559.	[204] PORTSMOUTH R L, DUER M J, GLADDEN L F. <sup>2</sup> H NMR studies of single-component adsorption in silicalite: a comparative study of benzene and p-xylene[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1995, 91(3): 559-567.
[207] PORTSMOUTH R L, GLADDEN L F, DUER M J. <sup>2</sup> H NMR studies of binary adsorption in silicalite[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1995, 91(5): 963.	[207] PORTSMOUTH R L, GLADDEN L F, DUER M J. <sup>2</sup> H NMR studies of binary adsorption in silicalite[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1995, 91(5): 963-969.

4) 上下标、斜体未正常显示，由于较多不一一列举。

4. 参考文献位置奇数页的页眉显示：“作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与其他相关学术成果参考文献”。这部分实际上就是“参考文献”，这个是否合适？

**修改说明：**十分抱歉，论文的页眉由域自动生成，由于 Word 软件问题，在制作双盲版本中删除致谢页时，前一页的页眉出现异常，未能及时发现，现已修改为“参考文献”。

### 3. 第三位外审专家

#### 3.1.学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见
是否发现存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

#### 3.2.评阅意见

评价要素		权重	具体得分 (百分制)
论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	85
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
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
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
科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	92
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%	94
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。

### 3.3.对学位论文的学术评语

**对学位论文的学术评语：**（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）

固体核磁共振是研究固体功能材料微观结构和动力学特性的强有力工具，该论文核磁共振结合理论计算对氧化物和分子筛的多个方面性质展开研究。具体包括：

（1）利用  $^{89}\text{Y}$  NMR 化学位移，化学位移各向异性确定了 LYH-X (X=Cl、Br、NO<sub>3</sub>) 的空间群和其微观局域结构的变化。

（2）借助乙腈，三甲基膦和三甲基苯探针分子 NMR 方法研究了几类分子筛的结构和主体客体相互作用，确定了限域环境中探针分子的吸附状态和运动性。

（3）利用原位 NMR 方法捕捉了 OXZEO 双功能催化剂催化合成气转化反应过程中间体，提出了氧化物表面 C-C 键形成的可能反应机理。

综上，论文写作规范，数据翔实，分析合理。所以，这是一篇相当优秀的博士论文，系列研究成果将有助于拓展 NMR 方法在固体功能材料领域中的应用。

建议：

该论文三个独立工作都完成得非常好，但作为一本博士毕业论文，工作间的关联性和它们之间的逻辑关系尚未体现出来。

是否同意组织学位论文答辩	同意答辩
--------------	------

### 3.4.具体修改说明

非常感评阅专家对我博士论文的肯定和建议，我会在后续修改中增加体系之间关系的过渡性描述。
---

## 4. 第四位外审专家

### 4.1. 学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见
是否发现存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

### 4.2. 评阅意见

评价要素		权重	具体得分 (百分制)
论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	90
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
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%	92
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
科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	90
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

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。

### 4.3.对学位论文的学术评语

**对学位论文的学术评语：**（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）

本论文利用 DFT 理论计算研究多类材料的结构和性质，从原子层次上解析了核磁共振参数与物质结构、相互作用及分子运动性之间内在关联的本质，进一步应用于催化化学反应研究，基于理论计算的结构信息提出了可能的反应机理，获得了中间体结构及反应能量变化，取得了一系列成果。总体而言，论文选题合理，具有较好的创新性。文献总结全面，理论方案设计合理，工作量较大，取得了较好的结果。论文写作规范，逻辑性强，是一篇优秀的博士论文。

论文第 3 章计算探针分子吸附到酸性位的工作需要考虑出现 “Al pair” 的情况，此外论文存在一些格式上的问题，例如：p56，图 3.8 中 2D  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$  HETCOR 缺失了 F2 维的说明。P56 中关于低场，高场的顺序描述反了，应为：12 元环中  $^{29}\text{Si}$  信号位于低场，8 元环中  $^{29}\text{Si}$  信号位于高场。

是否同意组织学位论文答辩

同意答辩

### 4.4.具体修改说明

非常感评阅专家对我博士论文提出的批评建议。针对专家提出的意见和问题，我已进行修改，说明如下：

1. 论文第 3 章计算探针分子吸附到酸性位的工作需要考虑出现 “Al pair” 的情况

**修改说明：**对于 H-MOR 的工作，实验已经对 Al 信号进行了明确归属，计算主要关注  $^1\text{H}$  信号的归属， $\{^1\text{H}\}-^{29}\text{Si}-^1\text{H}$  CP HETCOR 谱图表明 Si (2Al) 位点相对较少，所以 Al pair 相关信号不占主导，且计算较为复杂，故没有计算 Al pair 附近的 B 酸位点。

对于 H-ZSM-5 的工作，由于我们实验选择的是高硅铝比（140）的 H-ZSM-5 分子筛材料，所以出现 Al pair 的可能性很小，并且 H-H DQ 实验也没有发现 Al pair 的存在，所以计算时没有考虑。

2. 此外论文存在一些格式上的问题，例如：p56，图 3.8 中 2D  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$  HETCOR 缺失了 F2 维的说明。P56 中关于低场，高场的顺序描述反了，应为：12 元环中  $^{29}\text{Si}$  信号位于低场，8 元环中  $^{29}\text{Si}$  信号位于高场。



**修改说明：**相关内容已经修改，图 3-8 中加入了 F2 维的说明，P56 关于 Si 信号的描述改为“12 元环中  $^{29}\text{Si}$  信号位于低场，8 元环中  $^{29}\text{Si}$  信号位于高场”。

# 5. 第五位外审专家

## 5.1.学术道德评价

( 一票否决)

评价要素	评价意见
是否发现存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

## 5.2.评阅意见

评价要素		权重	具体得分 ( 百分制)
论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	90
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
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
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
科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	90
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	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。

5.3.对学位论文的学术评语

<p><b>对学位论文的学术评语：</b>（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）</p> <p>固体核磁技术是一种高效、精确、有力的表征手段，可以获得固体材料及表面的丰富信息，在多相催化领域应用广泛。本论文充分利用固体核磁技术对多种固体材料和催化剂进行系统研究，论文选题兼具理论和应用意义。</p> <p>论文工作主要取得以下研究结果：</p> <p>1. 基于 89Y 固体核磁共振技术并结合理论计算方法，对层状氢氧化钇材料 LY H-X 进行了深入的表征分析，发现 89Y 的化学位移各向异性（CSA）与 Y 的配位环境存在关联，而且对于结构变化更加敏感，从而证明了 NMR 与理论计算相结合可以作为研究固体材料结构变化的有力工具；</p> <p>2. 利用理论计算结合固体核磁表征技术研究了几种分子筛材料和探针分子的主客体相互作用规律：MOR 分子筛和乙腈分子、MFI 分子筛分别和三甲基膦、1, 2, 4-三甲基苯分子。发现利用探针分子可以精确定位分子筛的酸性位点，可以获得探针分子在分子筛孔道中的吸附构型以及运动扩散信息，分子筛酸性位会影响探针分子的吸附和运动扩散性质。</p> <p>3. 系统性地研究了合成气在金属氧化物催化剂上的催化转化过程，提出了氧化物表面 C-C 键形成的可能反应机理；重点研究了 ZnGa2O4 和 Ga2O3 两种氧化物催化剂，揭示了 ZnGa2O4 晶面对产物选择性的调变机制，提出了 Ga2O3 表面活化氢分子的活性位的微观结构模型。</p> <p>上述研究结果具有创新性。</p> <p>论文工作量大、数据翔实、分析透彻、结论可信，论文写作思路清晰、结构完整、讨论深入，达到了博士论文水平，同意答辩。</p>	
是否同意组织学位论文答辩	同意答辩

5.4.具体修改说明

非常感评阅专家对我博士论文的肯定。
-------------------

博士生签字：刘正茂

2022 年 11 月 17 日

### 指导教师对学位论文的修改说明评价

评阅专家的意见合理，该博士生已经按照专家的意见进行了相关修订。

导师（签字）：侯健

2022 年 11 月 17 日