

2017年度国家自然科学基金推荐项目公示内容

一、项目名称

环境友好固体酸催化剂活性中心结构与性能的核磁共振研究

二、推荐意见

中国科学院武汉物理与数学所邓风研究员领导的科研团队长期致力于固体核磁共振谱学技术的发展及其在多相催化中的应用研究,建立了石油化工中广泛使用的环境友好固体酸催化剂活性中心结构和性能表征的系列核磁共振新方法,解决了固体酸催化中若干关键的科学问题。开创性地提出了通过探针分子的核磁共振化学位移实验值来定量测量固体酸催化剂酸强度的新方法,实现了酸强度从传统的“定性测量”到“定量测量”。建立了用于研究活性中心相互作用研究的两种二维双量子相关核磁共振实验新方法,利用该技术首次揭示了固体酸催化剂中不同酸中心协同作用机制,解决了关于沸石分子筛催化活性增强原因的长期争议。本项目针对固体酸催化剂的结构与反应性能这一核心科学问题开展了系统、深入的研究,在国际上形成了鲜明的特色。该成果受到国际同行的广泛认可与高度关注,例如所发展的酸强度定量测量方法被美国劳伦斯国家重点实验室主任、加州大学伯克利分校Omar M. Yaghi教授等在内的国内外学者广泛使用,用于新型固体催化剂的结构和性能研究。所发展的二维双量子相关核磁共振实验新方法被国际著名固体核磁共振专家、英国皇家学会院士 C.P. Grey认为是“研究固体酸催化剂酸位空间临近性的两种有效方法之一”。在国际重要刊物发表学术论文140余篇,并被权威刊物Chem. Rev., Chem. Soc. Rev., J. Am. Chem. Soc., Angew. Chem. Int. Ed.等广泛引用。该研究成果显示了明显创新性和高的学术水平,为推动核磁共振波谱学、催化化学、材料化学等学科发展有重要意义,同时符合国家经济发展的重大需求和可持续发展战略,已获得湖北省自然科学一等奖。推荐该项目为2017年度国家自然科学基金二等奖。

三、项目简介

申报项目属物理化学领域。固体酸催化剂(包括沸石分子筛、金属氧化物、杂多酸等)由于具有环境友好、反应条件温和、选择性高等优点,逐渐成为传统高污染、高腐蚀液体酸催化剂(如HF、H₂SO₄)的替代催化剂,已经在石油化工中广泛用于燃油和大宗化学品的生产。然而由于缺乏在原子分子水平上表征固体酸催化剂活性中心的有效手段,在一定程度上制约了高性能固体酸催化剂的研发。本项目以阐明固体酸催化剂活性中心结构和反应性能的关系为目标,建立和发展了若干固体核磁共振(NMR)实验新方法,解决了固体酸催化中若干关键的科学问题:

1. 建立了通过探针分子的NMR化学位移实验值来定量测量固体酸催化剂Bronsted和Lewis酸强度的新方法，实现了酸强度从传统的“定性测量”到“定量测量”。本项目提出的探针分子NMR新方法已广泛被国内外学者用来研究新型固体催化剂的表面酸性。

2. 发展了用于固体酸催化剂中“酸中心”（活性中心）的空间邻近性和相互作用研究的二维双量子相关NMR实验新方法，揭示了沸石分子筛催化剂中Bronsted和Lewis酸中心协同作用的机制，解决了关于脱铝沸石分子筛催化活性增强原因的长期争议。

3. 利用所发展NMR实验和理论计算方法确定了几类具有重要工业应用价值固体酸催化剂（沸石分子筛、杂多酸和金属氧化物）的活性中心结构、酸强度、催化性能和反应机理，为新型固体酸催化剂的设计提供了实验依据。

本项目研究瞄准国际学科发展前沿，研究成果不仅推动了固体酸催化和固体核磁共振学科基础研究的发展，而且对于石油化工中固体催化剂的设计具有参考重要价值。本项目的8篇代表性论文被SCI他引435次。研究成果发表在*J Am Chem Soc*, *Angew Chem Int Ed*, *J Phys Chem*等化学领域权威杂志上。研究论文被*Chem Rev*、*Chem Soc Chem*、*J Am Chem Soc*、*Angew Chem Int Ed*等杂志大篇幅引用并高度评价。项目完成人应邀为国际磁共振大会（ISMAR）、国际实验磁共振大会（ENC）、国际催化大会（ICC）等国际重要会议做邀请报告16次。项目组应邀为*Acc Chem Res*、*Phys Chem Chem Phys*、*Annual Reports on NMR Spectroscopy*、*Solid State NMR*撰写综述论文4篇。本项目获2014年湖北省自然科学一等奖。完成人2人获得国家杰出青年基金，1人获得国家优秀青年基金。

四、客观评价

1. 德国斯图加特大学 M. Hunger 教授在 *J Phys Chem C* 上发表的文章中利用我们提出的吡啶探针分子酸强度测量方法确定了新型固体酸催化剂的酸性特征。

on acidic protons of $H_3PW_{12}O_{40}$. According to recent DFT calculations of Zheng et al.,²⁴ the shift values of $C_5D_5NH^+$ ions of 12–13 ppm correspond to Brønsted acid sites on solid acids with a proton affinity of about 1108 kJ/mol. This proton affinity is about 209 kJ/mol lower than the proton affinity of acid sites in H-Form zeolites.²⁴ The DFT calculations of Zheng et al. indicate that a smaller 1H NMR shift of $C_5D_5NH^+$ ions formed on solid acids corresponds to a higher acid strength and vice versa.²⁴ It must be stressed that in this case a complete proton

(24) Zheng, A.; Zhang, H.; Chen, L.; Yue, Y.; Ye, C.; Deng, F. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 3085–3089.

根据郑等人的 DFT 计算结果[24]，吡啶离子 1H 12-13 ppm 的化学位移可以推算出固体酸的质子亲和能为 1108 kJ/mol，比分子筛低 209 kJ/mol。郑等人的计算结果表明了小的 1H NMR 化学位移代表着大的酸强度，反之亦然[24]

2. 日本东京大学的 K. Domen 教授在 *Angew Chem* 上发表的文章中利用我们提出的三甲基氧膦（TMPO）酸强度测量方法确定 $Nb_xW_{(10-x)}$ 催化剂的酸强度。

evaluated to $H_0 = -6.6$.^[6g] Based on theoretical calculations, Zheng et al. proposed that a ^{31}P chemical shift of adsorbed TMPO above $\delta = 86$ ppm can be attributed to superacidity of the solid acid ($H_0 < -12$).^[16] Therefore, it could be considered that mesoporous $\text{Nb}_x\text{W}_{(10-x)}$ oxides have a range of acid strength between $-12 \leq H_0 < -6.6$. The total acid amounts were also estimated from the NMR peaks assigned to

[16] A. Zheng, H. Zhang, X. Lu, S. B. Liu, F. Deng, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4496–4505.

根据理论计算，郑等人提出了吸附态三甲基磷氧的 86 ppm 化学位移来自固体超强酸[16]，因此，介孔 $\text{Nb}_x\text{W}_{(10-x)}$ 氧化物的酸强度应在 $-12 \leq H_0 < -6.6$ 。

3. 美国加州大学伯克利分校 O. Yaghi 教授在 *J Am Chem Soc* 上发表的文章中借助我们提出的三甲基磷氧酸强度测量方法确定了金属有机框架材料 MOF-808 的酸性。

trimethylphosphine oxide probe molecules.²⁰ Trimethylphosphine oxide (TMPO) was chosen as a trialkylphosphine oxide probe because of its suitable size for diffusion in MOF pores. The ^{31}P NMR chemical shift of TMPO molecules adsorbed on Brønsted acid sites is known to shift downfield with increasing acid strength.^{20c} Spectra of TMPO adsorbed on MOF-808-P and MOF-808-xSO₄ samples are shown in Figure S10. For MOF-808-P, two resonances assigned to adsorbed TMPO appeared at 62 and 56 ppm and a third resonance assigned to free TMPO trapped in the MOF pores appeared at 43 ppm.^{20c} The same

(20) (a) Baltusis, L.; Frye, J. S.; Maciel, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7119. (b) Haw, J. F.; Zhang, J.; Shimizu, K.; Venkatraman, T. N.; Luigi, D.-P.; Song, W.; Barich, D. H.; Nicholas, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12561. (c) Zheng, A.; Huang, S.-J.; Liu, S.-B.; Deng, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14889.

三甲基氧磷(TMPO)被选为探针分子因其合适的分子尺寸适合扩散到 MOF 孔道中。吸附三甲基氧磷 ^{31}P NMR 化学位移越低场表明酸性越强。[20c]三甲基氧磷吸附在 MOF-808-P 和 MOF-808-xSO₄ 的 ^{31}P NMR 图谱如图 S10 所示。对于 MOF-808-P，两个酸性位对应的吸附化学位移为 62 和 56 ppm，另一个信号位于 43 ppm，归属为囚禁在 MOF 孔道上的三甲基氧

4. 英国牛津大学 S. Tsang 教授在 *J Am Chem Soc* 上发表的文章中借助我们提出的三甲基磷氧酸强度测量方法定量标定了氧化锌纳米颗粒的表面酸性。

they can report on various microenvironments of solid surfaces.^{26–28} In particular, use of the ^{31}P nucleus, with its 100% natural abundance and wide chemical shift range over 430 ppm, has been shown to be a sensitive and reliable technique capable of providing qualitative (type and strength) and quantitative (concentration) information on the discrete acid sites in various acid catalysts.²⁶ Even though this method is ppm can be initially assigned as the interactions between TMP and surface LA sites. The formation of a TMP-LA complex can be realized by the coordination of the P atom to a LA center; therefore, the lower the electron density on a LA site, the stronger the binding energy between TMP and LA site.⁴³ The

(26) Zheng, A.; Huang, S.-J.; Liu, S.-B.; Deng, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14889–14901.

(43) Chu, Y.; Yu, Z.; Zheng, A.; Fang, H.; Zhang, H.; Huang, S.-J.; Liu, S.-B.; Deng, F. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 7660–7667.

^{31}P 核具有 100%的丰度和大的化学位移变化范围 (430ppm)，被证实是提供各种催化剂酸位定性 (酸种类和酸强度) 和定量 (酸浓度) 信息的一种灵敏的，可靠的方法。[26]

三甲基磷(TMP)与 Lewis 酸配合物是通过磷原子与 Lewis 中心的配位形成的。Lewis 酸中心的电荷密度越低，TMP 和 Lewis 酸位之间的相互作用越强。[43]

5. 美国纽约州立大学石溪分校 C.P. Grey 教授 (现为剑桥大学化学系教授) 在 *Micropor Mesopor Mater* 上发表的文章中评述了我们的 ^1H - ^1H 双量子实验工作。

rated by a distance <6 Å per unit cell (u.c.). More recently, Deng et al. showed that ^1H - ^1H double quantum NMR experiments could be used to examine the proximity between Brønsted acid sites and the protons associated with extra-framework species [33]. This approach provides a second method for investigating proximity between acid sites, since the extra-framework sites are often associated with Lewis acidity.

[33] S. Li, A. Zheng, Y. Su, H. Zhang, L. Chen, J. Yang, C. Ye, F. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (2007) 11161.

最近，邓等人展示了 ^1H - ^1H 双量子实验能够测定 B 酸位与非骨架铝关联的质子之间的空间临近性[33]。这一方法提供了第二条研究酸性位临近性的途径，因为非骨架铝通常与 Lewis 酸位相关联。

6. 荷兰代尔夫特理工大学 U. Hanefeld 教授在 Chem Commun 上发表的文章中评述了我们有关脱铝分子筛 B 酸和 L 酸协同机制的工作。

as Al into the framework of these materials. The influence of the Brønsted acid sites on the Lewis acid sites (and vice versa) in the thus obtained materials has long been a topic of debate. In particular, possible synergy was and is a focus of interest. A recent study on dealuminated HY zeolite supports the notion that synergy does indeed exist, demonstrating interactions between Al induced Brønsted and Lewis acid sites.⁴ While

4 S. Li, A. Zheng, Y. Su, H. Zhang, L. Chen, J. Yang, C. Ye and F. Deng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 11161–11171.

B酸和L酸位相互之间的影响，长期存在着广泛的争论。特别是，是否存在协同作用一直是研究热点。最近的研究持脱铝HY分子筛中确实存在着协同效应，证实B酸和L酸位之间存在相互作用[4]。

7. 葡萄牙阿威罗大学 L. Mafrá 教授在 Annu Rep NMR Spectro 上发表综述性文章中引用和评述了我们的二维双量子 NMR 方法及其在分子筛中应用的工作。

Recently, the application of 2D ¹H and ²⁷Al DQMAS NMR techniques in combination with theoretical calculations has proved the proximity of Brønsted/Lewis acid sites in dealuminated zeolites and has allowed to propose the reaction mechanism depicted in Fig. 4.19.^{124–127} The use of 2-¹³C-acetone as a NMR probe molecule^{124,125,127} demonstrated an enhancement of the Brønsted acid strength, strongly supporting that its origin is the proximity of Lewis/Brønsted acid sites. The methodology used is illustrated in Figs. 4.20–4.25^{124–127} for zeolite H-Y (framework Si/Al = 2.8 molar ratio in the parent zeolite and Si/Al = 3.5 after dealumination, determined by ²⁹Si NMR). This is based on the use of 2D

124. Li S, Zheng A, Su Y, Zhang H, Chen L, Yang J, Ye C, Deng F. Brønsted/Lewis acid synergy in dealuminated HY zeolite: a combined solid-state NMR and theoretical calculation study. *J Am Chem Soc* 2007;129:11161.

125. Li S, Huang S-J, Shen W, Zhang H, Fang H, Zheng A, Liu S, Deng F. Probing the spatial proximities among acid sites in dealuminated H-Y zeolite by solid-state NMR spectroscopy. *J Phys Chem C* 2008;112:14486.

126. Yu Z, Zheng A, Wang Q, Chen L, Xu J, Amoureux J-P, Deng F. Insights into the dealumination of zeolite HY revealed by sensitivity-enhanced ²⁷Al DQ-MAS NMR spectroscopy at high field. *Angew Chem Int Ed* 2010;49:8657.

最近，二维 ¹H 和 ²⁷Al 双量子 NMR 结合量子化学计算证实了脱铝分子筛中 B 酸/L 酸空间临近性，并提出了如图所示脱铝反应机制[124-127]。通过丙酮探针分子的方法，证明了源于 L 酸 B 酸空间相临近，致使 B 酸位酸性的增强。所使用的方法显示在图 4.20-4.25 中[124-127]。

8. 捷克科学院 J. Dědeček 教授在 Catal Rev Sci Eng 上发表综述性文章中评述了我们的 ²⁷Al 双量子方法及其在分子筛中的应用工作。

this method has been reported to date. Nevertheless, the development of pulse sequences with enhanced sensitivity (25) and the availability of ultra-high-field MAS NMR spectrometers presents the possibility of employing ²⁷Al (2Q) MAS NMR for characterization of the Al distribution in Si-rich zeolites. Extra-framework cations, such as H⁺, D⁺, Li⁺, balancing the AlO₄ negative charge and monitored by (2Q) MAS NMR, could act as probes to monitor the presence of close Al atoms in the zeolite (26). However, the double quantum experiment

25) Yu, Z.W.; Zheng, A.M.; Wang, Q.A.; Chen, L.; Xu, J.; Amoureux, J.P.; Deng, F. Insights into the Dealumination of Zeolite HY Revealed by Sensitivity-Enhanced Al-27 DQ-MAS NMR Spectroscopy at High Field. *Angewandte Chemie International Edition* 2010, 49(46), 8657–8661.

26) (a) Li, S.H.; Zheng, A.M.; Su, Y.C.; Zhang, H.L.; Chen, L.; Yang, J.; Ye, C.H.; Deng, F. Brønsted/Lewis Acid Synergy in Dealuminated HY Zeolite: A Combined Solid-State NMR and Theoretical Calculation Study. *Journal of the American Chemical Society* 2007, 129(36), 11161–11171; (b) Li, S.H., Huang, S.J.; Shen, W.L.; Zhang, H.L.; Fang, H.J.; Zheng, A.M.; Liu, S.B.; Deng, F. Probing the Spatial Proximities Among Acid Sites in Dealuminated H-Y Zeolite by Solid-State NMR Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C* 2008, 112(37), 14486–14494.

尽管如此，发展灵敏度增强的脉冲方法[25]以及使用超高场NMR谱仪，使得²⁷Al双量子MAS NMR实验技术可以用来表征富硅分子筛中的铝分布。而对于平衡骨架铝负电荷的H⁺、D⁺、Li⁺等离子，可以通过双量子技术来监测其是否与铝原子相临近[26]。

五、代表性论文目录

| 序号 | 论文专著 名称/刊名 /作者 | 影响 因子 | 年卷页码 (xx年xx卷 xx页) | 发表时间 年月日 | 通讯作者 | 第一作 者 | 国内作 者 | SCI 他 引 次 数 | 他 引 总 次 数 | 知 识 产 权 是 否 归 国 内 所 有 |
|----|---|----------|-------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--|-------------------------|-----------------------|---|
| 1 | Relationship between H-1 chemical shifts of deuterated pyridinium ions and bronsted acid strength of solid acids, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, Zheng AM; Zhang HL; Chen L; Yue Y; Ye CH; Deng F | 3.187 | 2007,111, 3085-3089 | 2007/3/29 | Feng Deng | Anmin Zheng | Zheng AM; Zhang HL; Chen L; Yue Y; Ye CH; Deng F | 24 | 25 | 是 |
| 2 | Theoretical predictions of P-31 NMR chemical shift threshold of trimethylphosphine oxide absorbed on solid acid catalysts, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, Zheng AM; Zhang H; Lu X; Liu SB; Deng F | 3.187 | 2008, 112, 4496-4505 | 2008/4/17 | Feng Deng, Shang-Bin Liu | Anmin Zheng | Zheng AM; Zhang H; Lu X; Liu SB; Deng F | 35 | 35 | 是 |
| 3 | Acid properties of solid acid catalysts characterized by solid-state P-31 NMR of adsorbed phosphorous probe molecules, PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS | 4.449 | 2011,13, 14889-14901. | 2011/6/25 | Feng Deng, Shang-Bin Liu | Anmin Zheng | Zheng AM; Huang SJ, Liu SB; Deng F | 51 | 51 | 是 |

| | | | | | | | | | | |
|---|---|--------|------------------------|------------|--------------------------------------|------------|---|-----|-----|---|
| 4 | Bronsted/Lewis acid synergy in dealuminated HY zeolite: A combined solid-state NMR and theoretical calculation study, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Li SH; Zheng AM; Su YC; Zhang HL;Chen L; Yang J; Ye CH; Deng F. | 13.038 | 2007, 129, 11161-11171 | 2007/9/12 | Feng Deng | Shenhui Li | Li SH; Zheng AM; Su YC; Zhang HL;Chen L; Yang J; Ye CH; Deng F | 102 | 113 | 是 |
| 5 | Probing the spatial proximities among acid sites in dealuminated H-Y zeolite by solid-state NMR, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, Li SH; Huang SJ; Shen WL; Zhang HL; Fang HJ; Zheng AM; Liu SB; Deng F | 4.509 | 2008, 112, 14486-14494 | 2008/9/18 | Feng Deng, Shang-Bin Liu | Shenhui Li | Li SH; Huang SJ; Shen WL; Zhang HL; Fang HJ; Zheng AM; Liu SB; Deng F | 34 | 36 | 是 |
| 6 | Insights into the Dealumination of Zeolite HY Revealed by Sensitivity-Enhanced Al-27 DQ-MAS NMR Spectroscopy at High Field, ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION, Yu ZW; Zheng AM; Wang QA; Chen L; Xu J; Amoureux JP; Deng F | 11.709 | 2010, 49, 8657-8661 | 2010/11/8 | Feng Deng, Jean-Paul Amoureux | Zhiwu Yu | Yu ZW; Zheng AM; Wang QA; Chen L; Xu J; Deng F | 39 | 46 | 是 |
| 7 | Location acid strength and mobility of the acidic protons in Keggin 12-H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ : A combined solid-state NMR spectroscopy and DFT quantum chemical calculation study, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL | 13.038 | 2005, 27, 18274-18280 | 2005/12/28 | Feng Deng, Jun Yang, Matthew Neurock | Jun Yang | Yang J; Ma D; Zheng AM; Zhang MJ; Ye CH; Deng F | 67 | 73 | 是 |

| | | | | | | | | | | |
|----|--|--------|----------------------|------------|-----------|---------------|--|-----|-----|---|
| | SOCIETY, Yang J; Janik MJ; Ma D; Zheng AM; Zhang MJ; Neurock M; Davis RG; Ye CH; Deng F | | | | | | | | | |
| 8 | Understanding the High Photocatalytic Activity of (B, Ag)-Codoped TiO ₂ under Solar-Light Irradiation with XPS, Solid-State NMR, and DFT Calculations, J. Am. Chem. Soc., Feng ND., Wang Q., Zheng AM., Zhang ZF., Fan J., Liu SB., Amoureux JP., Deng F. | 13.038 | 2013, 135, 1607-1616 | 2013/01/30 | Feng Deng | Ningdong Feng | Feng ND., Wang Q., Zheng AM., Zhang ZF., Fan J., Liu SB., Deng F | 83 | 87 | 是 |
| 合计 | | | | | | | | 435 | 466 | |

补充说明（视情填写）：

承诺：上述论文专著用于推荐国家自然科学奖的情况，已征得未列入项目主要完成人的作者的同意。知识产权归国内所有，且不存在争议。

六、主要完成人情况表

1、姓名：邓风

排名：1

行政职务：国重室主任

技术职称：研究员

工作单位：中国科学院武汉物理与数学研究所

完成单位：中国科学院武汉物理与数学研究所

对本项目主要学术贡献：项目负责人，提出本项目基于固体核磁共振实验研究环境友好固体酸催化剂活性中心结构与性能研究的关键学术思想，负责组织、指导研究和论文撰写，对重要科学发现点1、2、3均做出了创造性贡献，参见代表性论文：1、2、3、4、5、6、7、8。在该项研究中的工作量占本人工作量的80%。

曾获国家科技奖励情况：无

2、姓名：郑安民

排名：2

技术职称：研究员

工作单位：中国科学院武汉物理与数学研究所

完成单位：中国科学院武汉物理与数学研究所

对本项目主要学术贡献：为重要科学发现点1的主要贡献者。建立了通过探针分子的NMR化学位移实验值来定量测量固体酸催化剂的酸强度的方法，是代表性论文 1、2、3的第一作者。本人在该项目研究中的工作量占本人工作量约80%。

曾获国家科技奖励情况：无

3、姓名：李申慧

排名：3

技术职称：研究员

工作单位：中国科学院武汉物理与数学研究所

完成单位：中国科学院武汉物理与数学研究所

对本项目主要学术贡献：为重要科学发现点2的主要贡献者。发展了研究固体酸催化剂“酸中心”空间邻近性和相互作用探测的二维 ^1H - ^1H 双量子方法，提出了脱铝分子筛中存在着的B酸L酸协同机制，是代表性论文4、5的第一作者。本人在该项目研究中的工作量占本人工作量约80%。

曾获国家科技奖励情况：无

4、姓名：杨俊

排名：4

技术职称：研究员

工作单位：中国科学院武汉物理与数学研究所

完成单位：中国科学院武汉物理与数学研究所

对本项目主要学术贡献：为重要科学发现点3的主要贡献者，用固体核磁共振方法结合量化计算揭示了高性能固体酸催化剂的结构与性能，是代表性论文7的第一作者。本人在该项目研究中的工作量占本人工作量约50%。

曾获国家科技奖励情况：无

5、姓名：冯宁东

排名：5

技术职称：副研究员

工作单位：中国科学院武汉物理与数学研究所

完成单位：中国科学院武汉物理与数学研究所

对本项目主要学术贡献：为重要科学发现点3的主要贡献者，用固体核磁共振方法结合量化计算揭示了硼掺杂二氧化钛活性中心的结构与催化性能之间的关联，是代表性论文8的第一作者。本人在该项目研究中的工作量占本人工作量约80%。

曾获国家科技奖励情况：无

附表 1

完成人合作关系说明


第二完成人郑安民 2000-2005 年作为第一完成人邓风指导的博士生参与项目代表性成果 3 的研究。2005-2013 年郑安民与邓风继续合作进行项目代表性成果 1 的研究。合作成果见代表性论文 1, 2, 3。

第三完成人李申慧于 2002-2007 年作为第一完成人邓风指导的博士参与项目代表性成果 2 的研究。2007-2013 年李申慧与邓风继续合作进行项目代表性成果 2 的研究。合作成果见代表性论文 4 和 5。

第四完成人杨俊 2000-2003 年作为第一完成人邓风指导的博士生参与项目代表性成果 3 的研究。2003-2006 年杨俊与邓风继续合作进行项目代表性成果 3 的研究。合作成果见代表性论文 7。

第五完成人冯宁东 2003-2008 年作为第一完成人邓风指导的博士生参与项目代表性成果 3 的研究。2008-2013 年冯宁东与邓风继续合作进行项目代表性成果 3 的研究。合作成果见代表性论文 8。


第一完成人邓风与第二完成人郑安民、第三完成人李申慧、第四完成人杨俊合作于 2014 年获得了湖北省自然科学一等奖。

第一完成人签名: 

完成人合作关系情况汇总表

| 序号 | 合作方式 | 合作者 (项目排名) | 合作时间 | 合作成果 | 证明材料 | 备注 |
|----|------|--------------------------|-----------|------------------|---------------|----|
| 1 | 论文 | 郑安民/2 | 2000-2013 | 代表性论文 1, 2, 3 | 代表性论文 1, 2, 3 | |
| 2 | 论文 | 李申慧/3 | 2005-2013 | 代表性论文 4, 5 | 代表性论文 4, 5 | |
| 3 | 论文 | 杨俊/4 | 2000-2006 | 代表性论文 7 | 代表性论文 7 | |
| 4 | 论文 | 冯宁东/5 | 2008-2013 | 代表性论文 8 | 代表性论文 8 | |
| 5 | 奖励 | 郑安民/2; 李申慧/3; 杨俊/4 | 2000-2013 | 2014 年湖北省自然科学一等奖 | 奖励证书 | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |

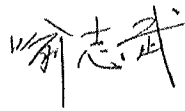
承诺：本人作为项目第一完成人，对本项目完成人合作关系及上述内容的真实性负责，特此声明。

第一完成人签名： 

作者知情同意证明

本人喻志武在下列文章中作为第一作者和邓风研究员等有共同署名，邓风研究员为这一论文的通讯作者。喻志武是邓风研究员的指导下以博士研究生身份完成了这一工作。该工作是在中华人民共和国国内立项、完成，并受到中华人民共和国相关国家项目的支持。因中华人民共和国“国家自然科学奖”申报指南中对主要完成人的限制，本人现同意邓风研究员等将下列论文作为代表作申报中华人民共和国国家自然科学奖”，且同意不以完成人身份参与申报。

签名：



文章列表：

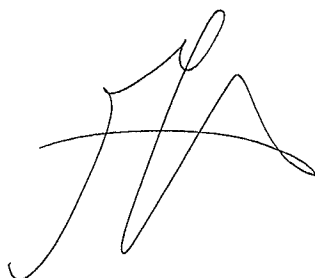
Yu, Z. W.; Zheng, A. M.; Wang, Q. A.; Chen, L.; Xu, J.; Amoureux, J. P.; Deng, F. Insights into the Dealumination of Zeolite HY Revealed by Sensitivity-Enhanced Al-27 DQ-MAS NMR Spectroscopy at High Field. *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, 49 (46), 8657-8661.

Informed consent document

To whom it may concern:

This is to certify that Prof. Feng Deng is the main contributor to the paper "Insights into the Dealumination of Zeolite HY Revealed by Sensitivity-Enhanced ^{27}Al DQ-MAS NMR Spectroscopy at High Field" (*Angew. Chem.-In. Ed.* 2010, 49, 8657-8661). The work was initiated by the concept conceived by Prof. Feng Deng. The main experiments, DFT calculations and discussions were accomplished by Prof. Feng Deng and his group members in China, with the assistance of solid-state NMR techniques contributed from Prof. Jean-Paul Amoureux. I agree that he use the listed paper for the application of the National natural science award of China.

Yu, Z. W.; Zheng, A. M.; Wang, Q. A.; Chen, L.; Xu, J.; **Amoureux, J. P.***; Deng, F.*
Insights into the Dealumination of Zeolite HY Revealed by Sensitivity-Enhanced ^{27}Al
DQ-MAS NMR Spectroscopy at High Field. *Angewandte Chemie-International
Edition* **2010**, 49 (46), 8657-8661.



Informed consent document

To whom it may concern:

This is to certify that Prof. Feng Deng is the main contributor to the paper “Probing the spatial proximities among acid sites in dealuminated H-Y zeolite by solid-state NMR spectroscopy” (J. Phys. Chem. C, 2008, 112, 14486-14494), “Theoretical predictions of ^{31}P NMR chemical shift threshold of trimethylphosphine oxide adsorbed on solid acid catalysts” (J. Phys. Chem. B, 2008, 112, 4496-4505), and “Acid properties of solid acid catalysts characterized by solid-state P-31 NMR of adsorbed phosphorous probe molecules” (Phys. Chem. Chem. Phys., 2011,13, 14889-14901). These work was initiated by the concept conceived by Prof. Feng Deng. The main experiments, DFT calculations and discussions were accomplished by Prof. Feng Deng and his group members in China, with the assistance of sample preparations and discussions contributed from Prof. Shang-Bin Liu’s group. I agree that he use the listed paper for the application of the National natural science award.

1. Li, S. H.; Huang, S. J.; Shen, W. L.; Zhang, H. L.; Fang, H. J.; Zheng, A. M.; **Liu, S. B.***; Deng, F.* Probing the spatial proximities among acid sites in dealuminated H-Y zeolite by solid-state NMR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (37), 14486-14494.
2. Zheng, A. M.; Zhang, H. L.; Lu, X.; **Liu, S. B.***; Deng, F.* Theoretical predictions of ^{31}P NMR chemical shift threshold of trimethylphosphine oxide adsorbed on solid acid catalysts. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (15), 4496-4505.
3. Zheng, A. M.; Huang, S. J., **Liu, S. B.***; Deng F.* Acid properties of solid acid catalysts characterized by solid-state P-31 NMR of adsorbed phosphorous probe molecules, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**,13(33), 14889-14901.

