

# 中国科学院大连化学物理研究所

## 优秀博士后支持计划申请表

申请人: 郭森

研究组: 506 组

学科专业: 工业催化

合作导师: 高爽

填表日期: 2018 年 11 月 5 日

中国科学院大连化学物理研究所制

姓名	郭森	性别	男
出生日期	1988. 05. 07	民族	汉
学历/学位	博士	专业技术职务	无
毕业院校	中科院大连化物所	专业	物理化学
(拟)入站时间	2018. 11	入站性质	<input checked="" type="checkbox"/> 统招统分 <input type="checkbox"/> 在职人员
学习 简 历	起止年月	所在单位/专业	所获学位
	2008. 9-2012. 7	山西大学/应用化学	学士
	2012. 9-2018. 11	中科院大连化物所/物理化学	博士
工 作 经 历	起止年月	所在单位	职务
博 士 学 位 论 文 摘 要	博士论文题目	纳米限域空间中金属纳米粒子加氢性能研究-有机配体的促进作用	
	指导教师姓名	杨启华/李灿	
	(限 800 字)	<p>负载型金属催化剂是一类重要的催化材料，被广泛应用于氢化、氧化、偶联等各类反应中。精确调控金属纳米粒子的性质实现目标产物的高活性和高选择性催化合成是催化领域的重要研究内容之一。本论文围绕负载型金属纳米粒子催化性能研究展开，在纳米限域空间中通过有机配体实现了对金属纳米粒子电子结构和表面结构的调控，在一系列氢化反应中探索了有机配体对金属纳米粒子的影响规律。主要研究内容如下：</p> <p>1. 以胺基功能化介孔氧化硅空心球 (HS-SiO<sub>2</sub>) 为载体，通过浸渍法制备了 Pd/HS-NH<sub>2</sub>，Pd 粒度为 2.1 nm。Pd/HS-NH<sub>2</sub> 可高效催化喹啉加氢反应，表观 TOF 值可达 5052 h<sup>-1</sup>，远高于商品化 Pd/C (TOF 值为 960 h<sup>-1</sup>)。TEM、XPS 及 CO 溶出伏安结果表明 NH<sub>2</sub> 的给电子特性提高了 Pd 表面的电子密度，同时对超小 Pd 纳米粒子有稳定作用。表征结果表明 Pd/HS-NH<sub>2</sub> 的高活性主要源自其增加的表面电子密度。</p> <p>2. 采用固相聚合法合成了纳米孔中含有三苯基膦配体的 PPh<sub>3</sub>@FDU-12 介孔材料。通过浸渍法制备了 Pd/PPh<sub>3</sub>@FDU-12 催化剂，Pd 粒径为 1.1 nm。XPS、CO 吸附原位红外和 H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> 交换反应表征结果表明 PPh<sub>3</sub> 的给电子作用使 Pd 表面电子密度增加并且弱化 Pd-H 键。因此，在苯乙酮氢化反应中，Pd/PPh<sub>3</sub>@FDU-12 对苯乙醇的选择性 &gt; 99%，远高于 Pd/FDU-12 (苯乙醇选择性为 61%)。这主要是因为 Pd-H 键的弱化抑制了苯乙醇的深度氢解。同时还发现 Pd 表面电子密度的增加对亲电性底物硝基苯的氢化活性有明显的增强而对亲核性底物苯乙酮的氢化有明显抑制作用。</p> <p>3. RuPd/NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 双金属催化剂在 H<sub>2</sub> 辅助的水相二苯醚 C-O 键裂解反应中，RuPd/NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 的活性和 C-O 键断裂选择性明显优于单金属催化剂。RuPd/NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 的活性和 C-O 键断裂选择性随 Ru/Pd 的降低而增加，在 Ru/Pd=1/5 时达到最高值。在优化的条件下，RuPd<sub>3</sub>/NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 在二苯醚的裂解反应中表现出了 172 h<sup>-1</sup> 的 TOF 值和 99% 的 C-O 键断裂选择性，是目前报道的活性最高的固体催化剂。对比 RuAu/NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 的</p>	

催化反应结果、CO 吸附原位红外光谱、XPS 及 H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> 交换结果发现隔离的 Ru 活性位以及 RuPd 双金属适合的氢解离能力可能是双金属催化剂催化性能提升的主要原因。并且推测 RuPd<sub>5</sub>/NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 中 Ru (活化二苯醚) 和 Pd (活化氢气) 活性中心之间存在协同效应。

**1、主持或参与项目情况:**

序号	项目名称	项目来源	项目金额	起止年度	角色
1	自然科学基金(国家杰出青年科学基金)	国家自然科学基金委	320 万	2014-2017	项目参与人
2	甲醇转化与煤代油新技术基础研究专项基金	中科院大连化物所	200 万	2014.12-2016.11	项目参与人

**2、论文发表情况: (已发表或已接收发表)**

序号	论文题目	期刊名	影响因子	发表年度/卷期/页码	排序
1	Highly Active and Selective RuPd Bimetallic NPs for the Cleavage of Diphenyl Ether C-O bond	ACS Catalysis	11.384	2018/8 11174-11183	1
2	Improving catalytic hydrogenation performance of Pd nanoparticles by electronic modulation using phosphine ligands	ACS Catalysis	11.384	2018/8/ 6476-6485	1
3	Accelerated catalytic activity	Catalysis	5.365	2017/7/	1

入站前期科研情况简介

	of Pd NPs supported on amine-rich silica hollow nanospheres for quinoline hydrogenation	Science & Technology		2221-2227	
4	Enhancing the catalytic activity of Ru NPs deposited with carbon species in yolk-shell nanostructures	Journal of Materials Chemistry A	9.931	2016/4/ 10956-10963	1
5	Ultrasmall Platinum Stabilized on Triphenylphosphine-Modified Silica for Chemoselective Hydrogenation	Chemistry-A European Journal	5.160	2017/3/ 7791-7797	3
6	Fabrication of efficient hydrogenation nanoreactors via modifying the freedom of ultrasmall Pt NPs within yolk-shell nanospheres	Chemistry-A European Journal	5.160	2015/3/ 10490-10496	3
7	Improved catalytic performance of encapsulated Ru nanowires for aqueous-phase Fischer-Tropsch synthesis	Catalysis Science & Technology	5.365	2016/4/ 2181-2187	4
8	Adjusting the Acid Strength of Hybrid Solid Acids in Confined Nanospace	Topics in Catalysis	2.439	2016/59/ 1748-1756	4
<b>3、专利情况：</b>					
序号	专利名称	授权/申请	授权/申请号	起始日期	排序
1	一种用于芳香醚键选择性氢解催化剂及制备和应用	申请	201811118457.7	2018.9.26	2
<b>4、获奖情况：</b>					
序号	奖励名称	奖励等级	授奖单位	奖励年度	排序
1	大连化学物理研究所-延长石油优秀博士生奖学金	三等奖	中国科学院大连化学物理研究所 延长石油奖学金 评审委员会	2018	
2	中国科学院大学三好学生		中国科学院大学	2015-2016	

博士后研究题目：

(简述研究计划的可行性、先进性和创新性，理论和现实意义)

本人申请进站研究计划如下：

硝酮类化合物广泛应用于合成异噁唑烷、异噁唑啉、氨基醇和其含 N 衍生物等化合物中。另外，由于硝酮具有自由基俘获能力，也常被用作抗氧化剂、自旋阱和酶抑制剂等。文献中报道合成硝酮的方法包括 N-甲基羟胺盐酸盐与芳香醛的缩合、胺/亚胺的氧化、N-羟基酰胺的还原、肟类化合物的烷基化、Cope 型烯烃氢胺化反应等。然而，这些方法大多是均相过渡金属催化或者非催化的过程，大大限制了其工业化应用。到目前为止，多相催化体系只有少数以羟胺和醛/酮反应制备硝酮。但是羟胺在热力学上极不稳定，易爆炸，运输困难。由于羟胺是硝基加氢到胺基过程的中间产物，设想使用较便宜且易得到的硝基化合物加氢作为羟胺的来源，与醛/酮进行反应直接合成硝酮可省去羟胺的提纯及分离等过程，更具有优势（图 1）。

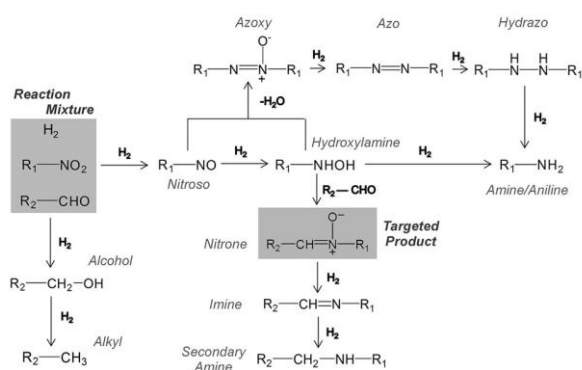


图 1. 一锅法合成硝酮示意图

这种一锅法制备硝酮的体系主要涉及氢化和缩合两个过程。同时底物醛/酮和硝基化合物自身会发生（过）加氢，生成的硝酮也会过加氢生成亚胺和胺等产物，这些副反应过程都会降低硝酮的选择性。申请人在博士阶段通过固载的有机配体修饰的金属纳米粒子发现含 N 和 P 等杂原子的有机配体会和金属之间进行配位导致金属纳米粒子表面富电子，这种富电子的金属纳米粒子（如 Pd）会抑制羰基的加氢活性同时显著增强硝基加氢活性，因此我们设想通过固载的含 N 或 P 等有机配体修饰的金属纳米粒子来高效催化一锅合成硝酮类化合物。

博士后工作的研究计划

本人承诺：申请表所填内容均真实可靠。对因虚报、伪造等行为引起的后果及法律责任均由本人承担。

本人承诺

本人签字：

年 月 日

