

**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： 李彬  
研究组： 509 组  
学科专业： 物理化学

中国科学院大连化学物理研究所制

姓名	李彬	性别	男		
出生日期		民族	满族		
学历/学位	博士学位	授予博士学位时间	2024. 7. 1		
博士毕业院校	中科院科学院大学	专业	工业催化		
(拟)入站时间	2024. 7. 1	入站性质	<input checked="" type="checkbox"/> 统招统分 <input type="checkbox"/> 在职人员		
E-Mail		联系电话			
学习经历 从本科起	起止年月	所在单位/专业	所获学位		
	2013. 9-2017. 7	云南大学/化学工程与工艺	工学学士		
	2017. 9-2019. 7	大连化学物理研究所/工业催化	工学硕士		
	2019. 9-2024. 7	大连化学物理研究所/工业催化	工学博士		
工作经历	起止年月	所在单位	职务		
	2024年7月	大连化学物理研究所	博士后		
博士学位论文摘要	(限 800 字)				
	<p>低碳烷烃在温和条件下直接转化为高附加值的化学品一直是催化领域研究最受关注的课题之一，研究成功可缓解传统石油资源枯竭以及温室效应带来日益严重的环境压力。其关键在于寻求先进的催化系统，以提高 C-H 活化能力来降低反应温度。在以往研究的基础上，立足于低碳烷烃低温直接氧化的技术，从分子和原子尺度上理解单点催化剂的配位结构，来探索其在低碳烷烃低温直接氧化中的反应机理。主要研究内容包括：</p> <p>(1) 制备了一种多孔有机聚合物负载的 Rh 单核络合物催化剂 Rh<sub>1</sub>/POPs，应用于甲烷低温直接氧化，其产物包括甲醇、甲酸、甲醛和乙酸。首次发现碘物种的引入，导致 Rh 单核羰基络合物重新配位，提高了活化甲烷 C-H 键性能。结构表征结果表明：Rh 呈单原子分布状态。原位漫反射红外实验结果表明 (CH<sub>3</sub>)RhX(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 单核配合物为甲烷低温氧化过程中的中间物种，并原位观察到活性物种的动态演变。</p> <p>(2) 制备了一种多孔有机聚合物负载的双位点 Rh<sub>1</sub>-Cu<sub>1</sub>@POPs 催化剂，在较为温和条件下直接氧化将乙烷高效转化为乙醛、乙酸和乙醇等含氧产物。结构表征结果表明：活性位点为(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Rh(CO)-Cl-Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl 的双核结构。对比单金属和双金属的催化活性及产物分布，Cu 物种的引入明显提高了乙醛和乙酸的产率，在 423K 的反应温度下，其转化频率(TOF)高达 234.5 h<sup>-1</sup>。我们认为：Rh-Cl-Cu 的双核活性中心明显降低生成乙醛和乙酸的反应能垒。原位表征技术观测到了多种反应中间物种，在此基础上提出了催化反应机制。</p> <p>(3) 制备了一种 S/N/I 掺杂改性活性炭负载的单 Rh 点催化剂 Rh<sub>1</sub>/AC-SNI，应用于乙烷低温直接氧化，产物为乙醇、乙醛和乙酸等。表征结果表明：Rh 呈单原子分布。<sup>18</sup>O 同位素的 GC-MS 结果表明：O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 直接参与乙烷氧化反应，且乙醇和乙醛的形成经由两条独立的反应途径。密度泛函理论(DFT)计算结果表明：单 Rh 点活性中心上乙烷形成乙醇和乙醛的活化能垒分别为 1.35eV 和 0.74eV。</p>				
<b>1、主持或参与项目情况：</b>					
序号	项目名称	项目来源	项目金额	起止年度	角色

入站前期及入站后科研情况简介	1	甲醇-钢厂煤气制乙酸乙酯技术示范	中国科学院战略性先导科技专项	1806.94万元	2022.02-2027.02	核心参与
	2	1,3-丁二烯多相氢羧基化合成己二酸及其酯技术的研发	延长石油集团-大连化物所探索性项目	80万元	2021.01-2021.12	核心参与
	3	多相羰基合成 Au 单核络合物催化体系构筑与反应活性调控	自然科学基金面上项目	50万元	2024.1-2027.12	核心参与
	<b>2、代表性论文（5篇以内）</b>					
	注：“作者排序”中，如为通讯作者请填写“C”。					
	序号	论文题目	期刊名	影响因子	发表年度/卷期/页码	排序
	1	Water-Participated Mild Oxidation of Ethane to Acetaldehyde.	Nature Communications	14.7	2024/15/2555	1/3(共同一作)
	2	Direct conversion of methane to oxygenates on porous organic polymers supported Rh mononuclear complex catalyst under mild conditions	Applied Catalysis B: Environmental	20.2	2021/293/120208	1
	<b>其他论文发表情况</b>					
	1	Sulfur Poisoning and Self-Recovery of Single-Site Rh <sub>1</sub> /Porous Organic Polymer Catalysts for Olefin Hydroformylation	Angewandte Chemie International Edition	16.1	2023/62(30)/e202304282	7
2	Engineering the Coordination Environment of Single-Rh-Site with N and S Atoms for Efficient Methanol Carbonylation	Advanced Functional Materials	18.5	2023/33 (52)/2305823	7	
3	Sulfur-Promoted Hydrocarboxylation of Olefins on Heterogeneous Single-Rh-Site Catalysts	ACS Catalysis	11.3	2022/12(7)/4203-4215	6	

4	Iodide-Coordinated Single-Site Pd Catalysts for Alkyne Dialkoxycarbonylation	ACS Catalysis	11.3	2021/11(15)/9242-9251	8
5	The evolution of single-site Pd <sub>1</sub> /AC catalyst during the process of acetylene dialkoxycarbonylation	J. Catal	6.5	2022/413/762-768.	5
<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	一种单原子催化剂低温催化氧化乙烷制备乙酸的方法	授权	CN112898149 B	2022/5/6	2
2	一种用于低温催化氧化甲烷制备乙酸的原子级单分散的过渡金属催化剂的制备方法与应用	授权	CN112892588 B	2022/3/9	2
3	季磷盐聚合物负载双金属单原子催化剂以及制备方法、应用	授权	CN114515604A	2022/5/20	3
4	一种单原子分散的铈基催化剂、其制备方法及在甲烷低温氧化反应中的应用	授权	CN111195514A	2020/5/26	4
<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	博士研究生国家奖学金	国家级	中华人民共和国教育部	2021年	
2	延长石油三等奖学金	研究所级	中国科学院大连化物所	2022年	
3	延长石油三等奖学金	研究所级	中国科学院大连化物所	2024年	
<b>博士后研究题目：</b> 双金属位点协同催化甲烷低温直接氧化制高附加值化学品					

**(简述研究计划的可行性、先进性和创新性，理论和现实意义)**

甲烷作为天然气、煤层气、页岩气和可燃冰的主要成分，是地球上最丰富的化石资源之一。水力裂解技术的发展带来了页岩气的大规模开采，大大增加了甲烷的供应量。大部分甲烷被直接燃烧用于取暖和发电，只有很少一部分被用作汽车燃料，甲烷的碳氢资源并未在化学工业中得到充分的利用。甲烷的工业转化过程主要是间接途径，然而间接路线的主要缺点是能耗高以及高温导致的催化剂失活等问题。

将甲烷等低碳烷烃在温和条件下直接转化为高附加值的化学品一直是催化领域研究热点之一。其关键在于寻求更为高效的催化体系，降低反应温度并且同时提高催化剂对 C-H 键活化能力。长期以来，高效稳定的催化体系的开发一直是甲烷低温转化的研究重点。对于传统负载型金属纳米催化体系，研究人员通常通过减小金属颗粒的尺寸来提高金属催化剂的性能。在此类催化剂中，活性金属组分借助各种制备方法分散在高比面积的载体上，但实际上只有一部分作为活性中心参与催化反应，金属利用率较低。单原子催化剂则通过可控的方式在原子或分子尺度上合成具有所需配位结构的催化剂，改变小分子底物的活化方式，降低反应所需的温度，同时提高金属的原子利用率，有效减少贵金属资源的使用量。双原子催化剂则是一种在单原子催化剂的基础上通过静电相互作用或配体调控等手段构建的具有精确的相邻单原子位点的高效催化剂。因此，本项目计划利用配体诱导效应，在分子或原子水平上精准调控金属活性位点微环境（电子特性），通过相邻单原子金属活性位点的协同效应，构建催化性能全面提升的甲烷低温直接转化的多相催化剂；揭示配体诱导效应对不同活性金属的电子转移情况以及相邻活性位点间距的影响规律；建立配体种类、空间位置以及数量对两种金属活性位点的影响机制。通过实验和理论相结合的方法，深入探索配体诱导效应、金属活性位点微环境、催化性能和反应机理之间的构效关系，加深配体诱导效应对催化行为本质影响的认识。本项目的实施在基础研究领域将为双原子催化剂的制备提供指导和借鉴，并为甲烷低温直接转化为高附加值化学品的多相催化剂发展提供科学基础。

博士  
后  
工  
作  
的  
研  
究  
计  
划

如何提高催化剂活性和深入了解活性位点在反应中的作用机制是甲烷低温直接转化反应所关注的重点 (*J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127(5): 1394-1395; *Nat. Commun.* 2015, 6(1): 7546; *ACS Catal.* 2019, 9(7): 6293-6304; *Angew. Chem. Int. Edit.* 2018, 57(29): 8906-8910)。利用单原子催化剂配体诱导效应调控催化剂反应性能是一种高效策略 (*J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139(42): 14961-14975; *ACS Nano.* 2020, 14 (11): 16022-16035; *Chem. Soc. Rev.* 2023, 52 (21): 7602-7664)。双金属催化剂在甲烷低温直接转化反应中目前已经取得了一些研究进展 (*Science.* 2017, 358 (6360): 223-226; *Angew. Chem. Int. Edit.*, e202411048)，两种金属之间存在一定协同效应从而提升催化剂活性或者改变目标产物选择性，然而目前对两种金属之间的具体作用机制仍相对模糊。双原子催化剂的协同催化效应在其他反应中也得到印证 (*J. Am. Chem. Soc.* 2024, 146 (1): 263-273; *Nat. Commun.* 2024, 15 (1): 6035)。因此利用配体诱导效应从原子或分子层面设计并合成出一种具有相邻位点的双原子催化剂，可以更高效地协同催化甲烷直接转化反应，达到提升反应性能并优化产物选择性的目的。

综上，本研究计划所提出的策略在理论上具有可行性。本计划具有较强的理论研究价值和应用价值，对目前的发展前沿有很好的认识。该项目实施对双原子催化剂的设计与合成及其甲烷低温直接转化具有重要指导意义。

**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：

李彬

2024年9月25日