



中国科学院特别研究助理资助项目 申 请 书

申请人姓名： 王明瑞

聘用单位： 中科院大连化学物理研究所

(拟)到岗工作时间： 2024 年 07 月

研究方向： 单原子催化甲醇羰基化

所属一级学科： 化学工程与技术

填表日期： 2025 年 05 月 05 日

中国科学院人事局 2019 年制表

一、个人信息

(一) 基本信息					
姓 名	王明瑞		性 别	男	
婚姻状况			出生年月		
移动电话			国 籍	中国	
有效证件 名 称			证 件 号		
通讯地址			电子邮箱		
博士毕业院校/科研机构	大连理工大学		获 博 士 学位时间	2024.06.17	
博士后信息 (新进站博士 后填写)	博士后编号		合作导师	黄延强	
	进 站 时 间	2024.07.02	进站一级 学 科	化学工程与技术	
(二) 主要学习/工作经历					
注：学习经历从本科阶段填起；工作经历包括在国内外机构访问、进修等。					
学 习 经 历	起止时间	院校/科研机构	国别	专业	学历
	2015-2019	大 连 理 工 大 学	中 国	催化化学与工程	本 科
	2019-2024	大 连 理 工 大 学	中 国	工 业 催 化	博 士
工 作 经 历	起止时间	院校/科研机构	国别	研究方向	工作岗位
	2024-至今	中科院大连化物所	中 国	单原子催化 醇 羧 基 化	博 士 后

如内容较多，本栏目填不下时，可另附纸接续（以下各栏目均如此）。

（三）学术及科研情况

1. 代表性论文（5篇以内）

注：“作者排序”中，如为通讯作者请填写“C”。

题目	刊物/会议名称	发表时间	作者排序	卷期、页	影响因子	引用情况
Stabilizing CO ₂ C with H ₂ O and K promoter for CO ₂ hydrogenation to C ₂₊ hydrocarbons hydrogenation to C ₂₊ hydrocarbons	Science Advances	2023.06.16	1	9, eadg0167	11.5	30
Understanding and Tuning the Effects of H ₂ O on Catalytic CO and CO ₂ Hydrogenation	Chemical Reviews	2024.10.31	1	124, 12006-12085	51.5	11
Unraveling the tunable selectivity on cobalt oxide and metallic cobalt sites for CO ₂ hydrogenation	Chemical Engineering Journal	2022.03.24	1	446, 137217	13.3	57
The electronic interaction of encapsulating graphene layers with FeCo alloy promotes efficient CO ₂ Hydrogenation to light olefins	Chinese Journal of Catalysis	2024.08.30	3	68, 366-375	15.7	1
Promoting propane dehydrogenation over PtFe bimetallic catalysts by optimizing the state of Fe species	Chemical Engineering Science	2023.07.05	3	275, 118748	4.1	18

2. 主持（参与）的国家或省部级项目/课题（5项以内）

注：①“起止时间”精确到月；②“项目/课题属类”请填写该项目的归属，如国家自然科学基金、国家重大科技专项、国家重点研发计划等；③“承担角色”请填写主持、参与等。

项目/课题名称	起止时间	项目/课题属类	下达部门	项目经费（万元）	承担角色
---------	------	---------	------	----------	------

二氧化碳加氢反应中 复合金属氧化物催化 剂表面重构探究	2022-01 至 2025-12	面上项目	国家自然科学基金 委员会	60	参与
二氧化碳转化中钴基 催化剂定向调控	2022-07 至 2024-06	中央高校基本科研业务 费科研专题项目	中国教育部	6	参与

3. 出版专著情况（3 项以内）

专著名称	出版时间	出版社	作者排序
Advances in CO ₂ Utilization	2024.03.01	Springer Nature Singapore Pte Ltd.	1

4. 申请和已取得专利情况（5 项以内）

专利名称	类型	授权时间	批准国家	授权 编号	申请人排序

5. 奖励情况（5 项以内）

奖励名称	获奖时间	授予单位	获奖人排名
国家奖学金	2023	中国教育部	1
国家奖学金	2019	中国教育部	1

(四) 其他

注：填写在国际学术组织兼职、在国际学术会议做重要报告等情况。

国际学术会议共作报告四次

- [1] Exploring the Active Sites for Selective CO₂ Hydrogenation over Supported Cobalt-Based Catalysts. 18th International Conference on Carbon Dioxide Utilization, Oral, Korean, 2021
- [2] Unraveling the tunable selectivity on cobalt oxide and metallic cobalt sites for CO₂ hydrogenation. Uk-China Consortium on Engineering Education & Research Early Career Researcher Workshop on CO₂ Capture and Utilisation, Oral, UK, 2022
- [3] Stabilizing Co₂C with H₂O and K promoter for CO₂ hydrogenation to C₂₊ hydrocarbons. 15th Global Chinese Chemical Engineers Symposium, Oral, HK, China, 2023
- [4] Cobalt Carbide Catalyst for Thermodynamic CO₂ Hydrogenation to Valuable Hydrocarbons. 1st Tokyo Institute of Technology-Dalian University of Technology Joint Workshop on Advanced Materials and Chemical Engineering, Oral, Japan, 2023

二、拟开展的研究工作**(一) 研究工作基本情况**

研究方向

单原子催化甲醇羰基化

(二) 研究基础

注：填写目前已从事或具备的基础工作，不超过 1000 字。

甲醇羰基化反应是转化平台分子甲醇 (CH₃OH) 与一氧化碳 (CO)，制取高值乙酰基产物乙酸与乙酸甲酯的重要路线，其全球需求量超过 2000 万吨/年。该路线高度符合我国“富煤贫油少气”的资源禀赋与以“绿色甲醇”为基础的可再生能源战略，是推动煤化工行业转型升级的重要保障。CH₃OH 与 CO 分子的 C-O 键活化与 C-C 偶联是该反应中的核心步骤，需精准高效，且在高温高压工况下稳定的催化中心。现阶段我国生产主要采用国外技术垄断的均相催化剂，分离能耗占总工艺 40%~50%，且需使用大量铑 (Ir) 等贵金属，年流失损耗量逾两吨，亟需开发变革性的催化新技术。

单原子催化是我国科学家开创的催化前沿科学领域，单原子催化剂中金属单原子活性中心负载于载体表面，其兼具均相催化剂配位均一与多相催化剂分离成本低的优势，是在原子尺度上调变活性中心几何-电子性质，促进反应高效、稳定进行的关键契机。申

请人依托中科院大连化物所催化与新材料研究室，基于甲醇羰基化反应中单原子催化剂构效关系的解析与反应性的强化，以及贵金属的替代开展研究，主要成果包括：

1) 聚焦单原子 Ir-基催化剂，引入第二活性组分，设计开发了单原子纳米岛、单原子合金等新型催化体系；精准调控单原子中心的电子性质，乙酰基产物时空收率超过文献报道两倍。其中，主族氧化物 In_2O_3 或 SnO_2 等 mainly 与 Ir 原子形成单原子-氧化物纳米岛，Ir 原子可激活纳米岛表面氧空位 (O_v)，构筑得到 $\text{Ir}_1\text{-O}_v$ 双功能位点而协同催化 $\text{CO}^* \text{-CH}_3^*$ 不对称偶联。氧化物纳米岛限制积碳物种对 Ir 中心的覆盖而提升催化活性，同时其限域 Ir 原子的热运动与迁移团聚并提升其稳定性，催化剂在 100 h 内未出现明显失活。后过渡金属 Fe/Co/Cu 则与 Ir 原子形成单原子合金，合金中强电子相互作用使 Ir 原子的电子云密度提高，选择性消除低活性的 Ir^{3+} 位点，而提升活性 Ir^+ 物种占比；显著增强甲基的氧化加成与 CO 迁移插入步骤， Ir_1Co 单原子合金的构筑将乙酰甲酯时空收率由单原子 Ir 催化剂上 ~3300 提升至 ~9000 $\text{g kg}_{\text{cat}} \text{h}^{-1}$ 。

2) 针对羰基化反应的无卤绿色化与贵金属 Ir 的高效替代，开发了基于 Ni、Co 等后过渡金属单原子的催化体系。原位漫反射红外与 X 射线光电子能谱 (XPS) 等测试结果表明，Ni/Co 单原子与配位不饱和的 $\text{Mo}^{\delta+}$ 或 $\text{Mn}^{\delta+}$ 位点分别催化 CO 的非解离与 CH_3OH 分子的解离活化，金属原子电子云密度的降低进一步强化 $\text{CO}^* \text{-CH}_3^*$ 偶联与乙酰基产物的形成，其选择性达到相同条件下 Ir 基催化剂的 2~3 倍。

综上所述，申请人聚焦于单原子甲醇羰基化催化剂的研制与优化开展一系列研究工作，为乙酰基产物的高效合成与贵金属的可控替代提供了重要基础。

(三) 主要目标

注：填写开展研究工作拟解决的科学问题或对所属学科领域产生的推动作用，不超过500字。

申请人围绕 Ir 基/非贵金属基单原子催化剂的制备、反应与表征开展研究工作，旨在解决的关键科学问题包括：1) 单原子活性中心（单原子合金、单原子纳米岛等）的精准构筑与结构调控的基本原理；2) CH_3OH 与 CO 分子中 C-O 键活化与 C-C 偶联调变的作用机制；3) 单原子活性中心在反应中的本征活性结构与催化甲醇羰基化反应的机理模型。

本项工作对碳基小分子的催化转化与单原子催化剂的设计研发等方面的发展进步具有重要的推动作用：

1) 本项研究提出利用金属单原子-纳米粒子双位点协同催化 CH_3OH 与 CO 分子的吸附活化以及羰基插入等偶联过程，可在无强腐蚀性卤素助剂的条件下实现 C_1 分子高效的增值转化制取 C_{2+} 含氧化合物，为碳基小分子中 C-O 键活化与 C-C 偶联的调控与优化提供了理论基础。同时，也为其他类似的含卤素催化体系中高污染性卤素助剂的替代提供了重要参考。

2) 本项研究聚焦金属单原子与颗粒的协同催化展开研究，其区别于传统单原子催化剂中金属单位点或金属单原子-局域化载体双位点的催化机制，为同时利用金属单原子与颗粒快速、精准的催化特性，实现动力学上的高效匹配而促进复杂反应的进行提供了新思路，也为贵金属原子的廉价替代提供了重要依据，推动单原子催化理念的丰富和发展。

(四) 研究计划

注：不超过 1000 字。

本项工作旨在开展单原子催化甲醇羰基化反应由催化剂制备、反应测试到原位表征与机制解析的一体式研究，预期两年内完成，具体研究计划如下：

(1) 2024 年 7 月-2025 年 7 月

a. 单原子催化剂的制备：通过可控原子层沉积、电荷调控的湿化学浸渍等方法制备 $\text{Ir}_1/\text{In}_2\text{O}_3$ 单原子纳米岛、 Ir_1/Co 单原子合金等 Ir-基催化剂与 Ni_1/MoS_x 与 Ni_1/MnO_x 等非贵金属催化剂。考察并优化第二组分的结构性质（尺寸、形貌、晶面等）与 Ir 原子的载量等参数对单原子中心几何-电子性质的影响。

b. 甲醇羰基化反应的评价：利用固定床反应器评价单原子催化剂的促进效果，重点考察反应气氛组成、温度与压力等参数对反应性质的影响。在此基础上进行调变以优化反应活性与乙酰基产物选择性。同时考察反应中是否存在积碳、单原子团聚烧结等现象而导致催化活性下降，并通过优化反应条件而改善催化剂失活。

c. 拟参加 2025 年度催化加等国内、国际会议并做报告，交流项目成果。整理研究成果，撰写相关文章与专利。

(2) 2025 年 7 月-2026 年 7 月

a. 单原子催化剂的原位表征：对优选得到的催化剂进行 X 射线吸收谱 (XAS)、球差电镜、CO 探针红外等测试，在反应工况下对催化剂的精细结构进行原位表征。同时投入发展桌面 XAS 等快速检测技术，以丰富单原子催化剂的表征手段。

b. 甲醇羰基化反应路径的解析：自主搭建并优化高压稳态同位素瞬变动力学分析 (SSITKA) 装置，对优选得到的催化剂进行动力学测试，与原位漫反射红外、准原位 XPS 等表征，明确单原子催化剂表面反应中的关键物种与整体网络。

c. 单原子催化模型的建立：结合催化剂的精细结构信息与表面反应网络，建立明晰的单原子合金催化模型；结合理论计算，探讨活性位点与底物分子/中间物种的相互作用以及单原子合金结构对反应机理的调控作用。进一步指导催化剂的合成与反应条件优化，以提升甲醇羰基化反应性能。

d. 整理研究成果，撰写相关文章与专利并完成项目结题工作。参与组织以单原子催化为主题的国内与国际会议。

预期的主要研究成果如下：

(1) 发展多种可高效、稳定促进甲醇羰基化反应的单原子 Ir-与 Ni-基催化剂，接近或超越均相反应性能并实现该催化剂的可控制备与应用。

(2) 建立清晰-明确的单原子活性中心促进甲醇羰基化的催化模型，厘清单原子中心的几何-电子结构性质对于 C-O 键活化、C-C 偶联等关键步骤的调控作用。

(3) 围绕本项目研究工作，发表高水平文章 2~3 篇，申请发明专利 2~3 件。

三、申请人承诺

本人郑重承诺：

以上信息均真实、准确；本人自愿承担因上述信息不实造成的一切后果。
入选后，本人将严格遵守相关管理规定。

申请人签字：

王明瑞

2025 年 5 月 6 日