

自然科学奖公示：

项目名称	限域增强的配位不饱和和界面催化
提名者	中国科学院沈阳分院
提名意见	<p>中国科学院大连化学物理研究所包信和研究团队，在过去近二十年中针对能源化学中的重大科学问题，特别是碳资源优化利用相关催化过程中一直未能突破的产物选择性调控问题，从纳米体系的结构特征和基本原理出发，以配位不饱和和活性中心催化为基础，提出界面限域催化的概念，设计研制了金属氧化物界面稳定的单层氧化亚铁催化活性中心结构，实现室温条件下 100%选择性去除氢气中微量 CO，成功解决了 H₂-O₂ 燃料电池中 CO 毒化铂催化剂的问题。近期，该团队进一步拓展界面限域催化原理，设计了复合氧化物界面 (ZnO/CrO_x) 稳定的配位不饱和和活性中心，与具有择形作用的分子筛耦合，创制了高选择性制备高值化学品的 OX-ZEO 催化剂，实现煤基合成气直接转化制低碳烯烃，该发现颠覆了统治煤化工领域九十多年的传统 Fischer-Tropsch 过程 (F-T)，被同行誉为煤化工领域中一个里程碑式的研究进展。该项成果由中国科学院大连化学物理研究所团队独立完成，创新性突出，成绩显著，国际影响卓越。研究成果发挥了“顶天立地”作用，即有面向国民经济重大需求的源头科学创新，又有科技成果转化为新生产力的突出贡献。</p> <p>提名该项目为辽宁省自然科学奖一等奖。</p>
项目简介	<p>控制化学化工过程效率的催化化学涉及到能源、材料、环境、制药等工业过程，贡献了 20% 以上的世界 GDP。150 多年来，催化科学的基础研究和工业应用取得了一系列重要的成果，建立并完善了像“表面吸附”、“活化能调控”、“表面活性中心”等基础概念。然而对催化剂表面活性中心的形成和稳定机制，反应选择性控制以及催化过程中的协同耦合原理的认识长期停滞，这大大制约了催化基础理论的发展和新材料的创制。本成果以配位不饱和和活性中心催化为基础，采用高精度表面研究技术，并借助同步辐射光源等先进手段，从原子层面上阐明了表面配位不饱和和亚铁活性中心的生成机理，以及源于价电子转移和界面限域效应对活性中心的增强机制。在此基础上创制出单层 FeO 纳米岛修饰的铂催化剂，实现了室温条件下氢气中微量 CO 的 100% 去除，成功解决了长期困扰的 H₂-O₂ 燃料电池 (PEMFC) 中微量 CO 杂质导致铂催化剂中毒并失活的难题 (Science, 2010)。在大量实验数据分析和理论模拟的基础上，提出了界面限域催化新概念，并逐步从界面的“狭义限域催化”拓展到有普适性的“广义限域催化” (Acc. Chem. Res. 2013)。这一研究得到同行的高度评价和认可，被授予德国催化协会杰出成就奖 (Alwin Mittasch 奖)。依据这一概念，进一步设计并成功制备出稳定配位不饱和和活性中心的复合氧化物界面 (ZnO/CrO_x)，实现了温和条件下 CO 分子的定向活化和高效歧化 (2CO → C + CO₂)，与具有择形选择性的微孔分子筛耦合，成功创制了 CO 加氢定向偶联高选择性制备高值化学品的 OX-ZEO 催化剂。系列催化剂成功用于煤基合成气 (CO/H₂) 的直接转化，低碳烯烃 (C₂⁻-C₄⁻) 选择性达到 80% (Science, 2016)。这一发现彻底颠覆了由德国科学家发明的统治煤化工领域九十多年的传统 Fischer-Tropsch 过程 (F-T)，开创了煤化工技术向高定向、低水耗 (过程中消除了水循环) 发展的新时代，被同行誉为煤化工领域中一个里程碑式的研究进展；该过程已经圆满完成实验室模式试验。</p>

客观评价

国际催化理事会前主席 Corma 教授在 *Chemical Reviews* (2018, 118, 4981) 中高度评价了界面限域亚 Fe 活性中心的概念以及在富 H₂ 气氛中高效催化 CO 氧化反应性能, 认为“这一概念可以被拓展到氢氧化物修饰的 Pt 纳米粒子体系中”。国际催化理事会主席 Centi 教授在 *Coordination Chemistry Reviews* (2011, 255, 1480) 中介绍了包及其合作者发现的 Pt(111) 表面上形成的两维 FeO 纳米结构和界面处形成的配位不饱和亚 Fe 活性中心 (CUF), 指出“这些 CUF 活性位点在催化氧化反应中可以表现出高的活性”。

清华大学李亚栋院士指出包研究团队成功地将氧化物/金属界面研究从单晶模型体系拓展到纳米体系。基于表面科学研究和密度泛函计算发现在配位不饱和亚铁中心 (CUF) 位点上 CO 吸附能较 Pt 表面低, Pt 与纳米 FeO 之间的界面限域 CUF 位点被发现是 O₂ 活化的活性中心 (*Nat. Sci. Rev.* 2015, 2, 150)。韩国 KAIST 的 Park 教授在 *Science Advances* (2018, 4, eaat3151) 指出纳米尺度上可控制备 Pt-Ni 双金属表面可以增强电化学催化和多相催化反应活性, 金属-氧化物界面催化体系中“在 Pt 表层和 Ni 氧化物之间形成的界面氧化物为提高反应物分子的转化速率提供了一个巨大的机会”。

美国化学会《C&EN》以“选择 CO 氧化反应”为题报道界面限域催化氧化的工作, 指出氧化铁和铂之间的界面包含解离氧的活性位点并促进 CO 氧化反应, 认为“这一研究确立了一条设计新型氧化物催化剂的普适性策略, 能够在燃料电池和其他工业催化应用中表现出高选择性和高稳定性”。美国太平洋西北国家实验室的 Peden 博士认为“100%转化率和 100%选择性的结果是非常令人印象深刻” (*C&EN News* 88 (2010) 12)。

碳一化学领域国际知名专家荷兰 Utrecht 大学 de Jong 教授在《科学》杂志上以“令人惊奇的选择性”为题发表评述, 认为“更重要的是, 将 CO 活化和 C-C 键偶联分离开, 作者们避开了费托过程中 ASF 分布, 从而获得了令人惊奇的高达 80% 的低碳烯烃选择性”; “焦等的研究对学术界和工业界都有意义”; “该新过程可成为 FTO 和 MTO 工业过程强有力的竞争者” (*Science* 351 (2016) 1030)。

美国化学会《C&EN》以“优化的合成气制低碳烯烃路径”为题报道该项工作, 认为这“提供了第三条制烯烃的技术路线”, “近期就形成一项新的与 MTO 和 FTO 竞争性的技术不是件令人惊奇的事”; 长期从事费托合成的国际知名专家南非 Cape Town 大学 Eric van Steen 教授认为“OX-ZEO 可发展成合成气直接转化制丙烯的技术, 可满足需求量不断增长的丙烯” (*C&EN News* 94 (2016) 10)。

长期从事合成气化学研究的厦门大学王野教授以“C1 化学的一个新平台: 合成气高选择性转化制低碳烯烃的创新性 OX-ZEO 过程”为题发表评论, 认为“中国科学院大连化学物理研究所包领导的团队最近取得了重大突破: 设计了新的 OX-ZEO 过程”; “包及其合作者的工作是低碳烯烃直接合成领域的里程碑。活性和选择性可通过调变两种活性位来实现, 因此可打破许多催化体系中活性和选择性的“跷跷板”效应” (*J. Energy Chem.* 25 (2016) 169)。

何鸣元院士以“找到解决方案: 解除传统费托合成机制和 ASF 分布的限制”为题发表评论, 认为“基于他们对费托合成机理的深刻认识, 包和潘创造性地设计了双功能催化剂和特殊的反应过程, 实现了技术上的突破。采用这个新颖性的方法, 实现了 CO 转化率 17% 时, C₂-C₄ 低碳烯烃选择性高达 80%, C₂-C₄ 总烃选择性达 94%”; “概念的独创对成功的创

<p>新极其关键；基于此，纳米催化的概念将会持续得到研究。包和潘的研究提供了一个精妙的新范例，他们开创性的工作已经展示了纳米尺度、纳米环境和纳米尺寸效应”；“OX-ZEO 过程具有超高选择性、适用于低 H₂/CO 比例的合成气、相当温和操作条件的特点，是一个有相当吸引力的体系，显示了巨大的未来工业应用前景”(Natl. Sci. Rev. 3 (2016) 264)。</p> <p>德国马普学会煤炭研究所所长 Ferdi Schueth 教授和 Gonzalo Prieto 评价，“将多个催化功能耦合到一起将多步反应变为一步，去掉中间步骤或克服热力学限制，是实现过程强化一个巧妙而有效的途径，在科学领域引起越来越多关注”(ACS Catal. 6 (2016) 4229)。美国加州理工学院 Theodor Agapie 教授评价，“提高费托合成产物选择性具有极其重要的意义，最近的一项工作证明了将 CO 和 C-C 偶联分离是行之有效的策略”(J. Am. Chem. Soc. 138 (2016) 16466)。美国罗切斯特大学 Marc Porosoff 教授评价，“FTO 催化剂启发了 CO₂ 加氢的催化剂：在一个催化剂上耦合多步反应的串联催化剂，最近成为一个极具潜力的研究领域，以实现碳氧化物加氢制烯烃产物选择性的控制”；“一项里程碑式的研究是 2016 年焦等报道的一个全新的 CO 加氢制低碳烯烃过程”(ACS Catal. 9 (2019) 2639)。</p>										
<p>(公示姓名、排名、行政职务、技术职称、工作单位、完成单位、对本项目贡献)</p> <p>包信和，第一完成人，院士，研究员，中国科学技术大学（工作单位），中国科学院大连化学物理研究所（完成单位），提出并建立本项目成果中的限域催化概念，研究团队的学术带头人；</p> <p>第二完成人：潘秀莲，研究员，中国科学院大连化学物理研究所（工作单位/完成单位），参与并提出 OX-ZEO 催化剂设计概念，参与创制 OX-ZEO 催化剂并实现煤基合成气直接转化制低碳烯烃过程。</p> <p>第三完成人：傅强，研究员，中国科学院大连化学物理研究所（工作单位/完成单位），参与并完善界面限域催化概念，参与并创制界面限域催化剂用于高效催化氧化反应；</p>										
<p>完成人合作 关系说明</p> <p>傅强研究员和潘秀莲研究员是包信和院士带领的研究团队中的主要研究骨干，共同合作完成了本项目成果。</p>										
<p>知情同意证明</p>										
<p>代表性论文、论著目录（不超过 8 篇）</p>										
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 (含共同)	第一作者 (含共同)	国内作者	SCI 他 引 次数	他 引 总 次数	论文署名 单位是否 包含国外 单位

1	Interface-Confined Ferrous Centers for Catalytic Oxidation/ <i>Science</i> / 傅强, 李微雪, 姚运喜, 刘洪阳, 苏海燕, 马丁, 顾向奎, 王珍, 张辉, 王兵, 包信和	41.058	2010年 328卷 1141-1144 页	2010. 5.28	包信和	傅强, 李微雪	傅强, 李微雪, 姚运喜, 刘洪阳, 苏海燕, 马丁, 顾向奎, 王珍, 张辉, 王兵, 包信和	417	422	否
2	Effect of the confinement in carbon nanotubes on the activity of Fischer-Tropsch iron catalyst/ <i>J. Am. Chem. Soc.</i> / 陈为, 范中丽, 潘秀莲, 包信和	14.357	2008年 130卷 9414-9419 页	2008. 7.23	潘秀莲, 包信和	陈为	陈为, 范中丽, 潘秀莲, 包信和	416	420	否
3	Selective conversion of syngas to light olefins/ <i>Science</i> / 焦峰, 李津京, 潘秀莲, 肖建平, 李昊博, 马昊, 魏明明, 潘洋, 周忠岳, 李名润, 苗澍, 李健, 朱义峰, 肖栋, 贺婷, 杨俊豪, 齐飞, 傅强, 包信和	41.058	2016年 351卷 1065-1068 页	2016. 3.4	潘秀莲, 包信和	焦峰	焦峰, 李津京, 潘秀莲, 肖建平, 李昊博, 马昊, 魏明明, 潘洋, 周忠岳, 李名润, 苗澍, 李健, 朱义峰, 肖栋, 贺婷, 杨俊豪, 齐飞, 傅强, 包信和	227	227	否
4	Synergetic effect of surface and subsurface Ni species at Pt-Ni bimetallic catalysts for CO oxidation/	14.357	2011年 133卷 1978-1986 页	2011. 2.16	傅强, 包信和	慕仁涛	慕仁涛, 傅强, 徐红, 张辉, 黄宇营, 姜政, 张	144	145	否

	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> / 慕仁涛, 傅强, 徐红, 张辉, 黄宇营, 姜政, 张硕, 谭大力, 包信和						硕, 谭大力, 包信和			
5	Interface-confined oxide nanostructures for catalytic oxidation reactions/ <i>Acc. Chem. Res.</i> / 傅强, 杨帆, 包信和	20. 955	2013年46卷 1692-1701页	2013. 8. 20	傅强, 包信和	傅强	傅强, 杨帆, 包信和	61	61	否
6	Understanding nano effects in catalysis / <i>Nat. Sci. Rev.</i> / 杨帆, 邓德会, 潘秀莲, 傅强, 包信和	9. 408	2015年2卷 183-201页	2015. 6	包信和	杨帆	杨帆, 邓德会, 潘秀莲, 傅强, 包信和	94	94	否