

## 一、个人简历

万惠霖 1938 年 11 月 20 日出生于湖北汉口，原籍湖北汉阳县。物理化学家，1997 年当选为中国科学院院士。1962 年和 1966 年初分别于厦门大学化学系及其催化理论方向研究生毕业，后留校任教至今；同时，主要从事催化基础方面的研究（其间，1982 年 3 月至 1983 年 4 月，为美国麻省理工学院化学系访问学者，进行固氮酶体系中 ATP 水解与电子传递间定量关系的实验研究）。先后参加了配位催化和化学模拟生物固氮及其与铁催化剂固氮关联等研究，合作进行了  $\alpha\text{-TiCl}_3$  d 电子能级晶体场分裂（采用点电荷加点偶极模型）的理论计算并撰稿成文；在《催化原理》中，通过几类重要络合催化反应，详尽阐述了蔡启瑞教授提出的配位催化及其可能产生的“四种效应”的理论，并在化学吸附态部分对国际上刚开展不久的反应物在固体表面活性中心上的吸附与在配合物催化剂中心金属上的配位（络合）的关联进行了重点介绍；参加了乙烯配位聚合高效负载型催化剂的制备；指导研究生研究了丙烯选择（氨）氧化中钼铈系和钼铈基复氧化物上的氧物种及其反应性能、中间体（如  $\text{C}_3\text{H}_5\cdot$ ）和副产物形成机理，明确检测到亲电氧物种  $\text{O}^\cdot$  和  $\text{O}_2^\cdot$  的自旋浓度与丙烯选择氧化选择性的反向对应关系，表明该反应的活性氧物种是亲核氧物种  $\text{O}^{2-}$ ，而不是  $\text{O}^\cdot$  和  $\text{O}_2^\cdot$ ；对固氮酶几种重要底物在固氮酶活性中心模型上多核络合方式的量子化学计算为其实测配位亲和力差异的诠释提供了重要依据；合作进行的理论模拟则揭示了氨合成  $\alpha\text{-Fe}$  催化剂三个低密勒指数晶面催化活性的差异  $(111) > (100) > (110)$  与其电子结构的关系： $(111)$  面费米能级附近的总态密度、d 轨道态密度和  $3d_{xz}$ 、 $3d_{yz}$  轨道局域态密度都是最高的，最有利于向或从吸附的  $\text{N}_2$  授受电子， $(100)$  面次之， $(110)$  面最低。蔡启瑞教授牵头的“络合催化理论的研究”、“在固氮酶作用下和铁催化剂作用下固氮成氨的研究”先后获 1982 年和 1987 年国家自然科学三等奖，万惠霖分别排名第 2 和第 3；在 1981 和 1986 年，以上两项成果曾分获国家教委科技进步二等奖，万惠霖排名第 2 和第 4。“群表示约化的方法、程序和应用”获 1994 年国家教委科技进步二等奖，万惠霖排名第 3。上世纪 90 年代初、中期以来，参与主持（郭燮贤先生为主持人，万惠霖为第一副主持人）“八五”重大基金项目 and 负责低碳烷烃临氧催化转化相关子课题的研究，主要在甲烷氧化偶联含氟稀土（碱土）基氧化物催化剂的研制、性能、结构、酸碱性、助催作用本质和活性氧物种的原位表征等方面，取得

了系统、有新意的研究成果。该成果的大部分工作完成于上世纪末，但由于当时科研经费匮乏，买不起 $^{18}\text{O}_2$ 等同位素，所以关于活性氧物种( $\text{O}_2^-$ )及其性能的完整表征都是在前几年完成的。故此将在第二部分作为主要工作成就之一填报。在负责两个“973”项目子项目研究中，参与论证并提出了氧存在下 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ 表面激光诱导的 $\text{O}_2^{2-}$ 物种的形成机理；主要基于理论模拟和实验表征结果比较，对甲烷、丙烷选择氧化的催化剂作用机理和催化反应机理进行了深入研究。

学历和工作经历如下：1951年小学毕业；休学一年后，1952-1955年和1955-1958年分别就读于汉阳县二中初中部和华中师范学院附属中学(现华师一附中)高中部；1958年考取中南矿冶学院(今中南大学)冶金系，就读一年后，由学校集体派往厦门大学化学系学习直至毕业、考研(以后情况请见前述)。留校以来，先后任讲师(1978)、副教授(1983)、教授(1987)、博士生导师(1990)，催化教研室和研究室主任(1984)、化学系副主任兼物理化学研究所副所长(1986)、化学化工学院副院长、化学系主任、固体表面物理化学国家重点实验室副主任(1991)，化学化工学院院长、固体表面物理化学国家重点实验室主任(1996-2003)和学术委员会主任(2003-)，现为厦门大学理(工)科学术委员会主任、自然科学学部主任、化学化工学院学术分委员会主任，醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室技术委员会主任。

曾任中国化学会理事、常务理事，中国化学会催化专业委员会委员、副主任、主任，教育部科技委委员、化学部主任，国务院学位委员会学科评审组(化学)成员；现任中国科学院化学部常委，科技部“973”专家顾问组成员，《高等学校化学学报》、《化学学报》、《Chem. Asian J.》等国内外刊物副主编、编委和顾问编委。在教学和其他方面也获得一些奖励：作为第一完成者，曾获高等教育国家级教学成果一等奖1项和省级教学成果特等奖1项、二等奖1项；先后被评为厦门市劳动模范、福建省先进教育工作者、人事部有突出贡献的中青年专家、福建省优秀专家、全国教育系统劳动模范、“全国五一劳动奖章”获得者和福建省杰出人民教师。

## 二、近十年来主要工作成就简述

## 1. 甲烷氧化偶联合氟稀土基催化剂的研究

“八·五”期间，由科技部和国家基金委联合资助的重大项目“煤炭、石油、天然气优化利用的催化基础”启动，万惠霖课题组承担的是低碳烷烃选择氧化方面的子课题。主要研究内容是以甲烷氧化偶联（OCM）制乙烯为目标反应，并兼顾乙烷、丙烷及异丁烷氧化脱氢（ODHE、ODHP及ODHIB）制相应烯烃等反应。当时，用于OCM的 $\text{Li}^+/\text{MgO}$ ， $\text{Ba}^{2+}/\text{La}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ThO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-BaCO}_3$ 等催化剂均为主体-掺杂剂（host-dopant）类型，蕴含着通过阳离子调变而形成阴离子缺陷的合理构思。受某些OCM（以及ODHE）催化剂的性能因在其中添加氯化物而得到明显改善的启发（但Cl极易流失，催化剂性能很快下降；而关于Cl的作用本质，亦未见深入研究），课题组博士生周小平首先提出了在碱土/稀土氧化物中将其中一种改为氟化物（如碱土氟化物/稀土氧化物体系）的想法。当此想法的初期探索在实验上被证实之后，万惠霖率课题组围绕以下问题合力进行了系统、深入的研究。

### (1) OCM 含氟稀土基催化剂性能和氟化物的促进作用

课题组研制了一系列用于OCM（及ODHE、ODHP）的稀土基含氟催化剂。性能评价结果表明，对于OCM，在与 $\text{SrO}/\text{La}_2\text{O}_3$ 对比的 $\text{SrF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ （或 $\text{SrO}/\text{LaF}_3$ ），和与 $\text{SrO}/\text{Ln}_2\text{O}_3$ 对比的 $\text{SrF}_2/\text{Ln}_2\text{O}_3$ （ $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ），及 $\text{BaF}_2$ 掺杂的可还原稀土（ $\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$ ）氧化物等体系中，氟化物无一例外地显示出明显的促进作用。与 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ 体系相比，前5种 $\text{SrF}_2/\text{Ln}_2\text{O}_3$ 催化剂体系中的 $\text{C}_2$ （ $\text{C}_2\text{H}_4+\text{C}_2\text{H}_6$ ）收率提高80%~90%，甚至100%，后一半提高10%~50%，提高幅度大体上随镧系元素原子序数的增加而减少。对ODHE、ODHP及ODHIB，含氟稀土基催化剂也显示出优异的催化性能。

### (2) 含氟稀土基催化剂的结构和氟化物促进作用的主要本质以及基于结构特征的催化剂组分的进一步选择

在约10种含氟稀土-碱土氧化物（如 $\text{SrO-LaF}_3$ ）催化剂中，XRD检测到新相（如 $\text{SrF}_2$ 和 $\text{LaOF}$ ）的形成；而在另一些催化剂（如 $\text{BaF}_2\text{-CeO}_2$ ）中，XRD虽仅检测出原有物相，但其晶格参数分别有所减小和增大，意味着 $\text{BaF}_2$ 和 $\text{CeO}_2$ 的晶格分别发生了少许收缩和膨胀。上述结构研究表明，催化剂中氧化物与氟化物（ $\text{O}^{2-}$ 与 $\text{F}^-$ 的离子半径很相近）间发生了部分阴离子和/或阳离子的交换，其结果是氟氧化物等新相和在某些取代情况下阴离子空位等缺陷的形成。上述稀土氟氧化物

(LnOF)是具有氟化钙型超结构(类萤石结构)的一类离子晶体,很可能含有本征阴离子Frenkel缺陷和阴离子空位。而对于阳离子价态不变的氧化物和含氟氧化物催化剂,阴离子空位的存在是氧吸附和活化的前提,并进而有利于甲烷等低碳烷烃的临氧转化。结合上述关于SrF<sub>2</sub>/Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂体系的C<sub>2</sub>烃收率随镧系元素原子序数增加而减少(可能与镧系收缩有关)的实验事实以及其它有关结果,表明催化剂中氟化物的促进作用可能主要与氟化物-氧化物的相互作用程度有关,因为这关系到催化剂活性(阴离子空位增加)和选择性(F对表面活性氧物种的分离)的改善。

鉴于大部分碱土氟化物(AEF<sub>2</sub>)和稀土氟氧化物(LnOF)具有氟化钙结构和稍微畸变的氟化钙结构,预计其间会有一定程度的互溶性。为此,万惠霖提出用AEF<sub>2</sub>作为离子型掺杂剂调变四方LaOF(T)的结构导向组分选择构思,以期通过满足电中性原理而增加LaOF中阴离子空位等缺陷。结果表明, BaF<sub>2</sub>调变效果最好:在BaF<sub>2</sub>/LaOF(T)催化剂上,对OCM,如烷/氧比分别为6:1和9:1,其甲烷转化率(C)和C<sub>2</sub>选择性(S)分别为19.5%和81.0%以及16.5%和84.6%(C+S均大于100%);对ODHE,乙烷转化率和乙烯选择性则分别达到80.8%和70.8%,亦为当时最好的结果之一。

### (3) 含氟稀土基催化剂的表面酸碱性质及其与催化性能的关系和含氟稀土基 OCM 催化剂表面活性氧物种的原位谱学表征

由于氟的电负性高于氧和F<sup>-</sup>的电离势高于O<sup>2-</sup>,采用吡啶吸附的漫反射UV光谱及吸附CO<sub>2</sub>的TPD等研究表明,碱土氟化物促进的稀土氧化物催化剂的碱性较弱于碱土氧化物促进的稀土氧化物催化剂,但如上所述,前者的OCM性能优于后者。这一结果与Lunsford等提出的含氯OCM催化剂中的Cl<sup>-</sup>可对表面酸碱性质进行调变的观点相近,但不同于当时流行的OCM性能好的催化剂一定具有强表面碱性的看法。如前所述,若仅与单纯稀土氧化物(或稀土氟氧化物)对比,碱土氟化物掺杂的稀土氧化物(或稀土氟氧化物)均显示出较好的OCM性能,然而在添加氟化物后表面酸碱性质的变化与催化性能间并无简单的对应关系。

在含氟稀土基OCM催化剂的研究中,万惠霖较早注意到寻求碱土氟化物对稀土氧化物掺杂可能导致阴离子空位形成的直接证据。前四年一位博士生在学位论文中完成了La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和碱土氟化物促进的La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂上O<sub>2</sub>-TPD

实验。结果表明,纯 $\text{La}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 上均未检测到 $\text{O}_2$ 的脱附峰,而在 20%  $\text{SrF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ 和 50%  $\text{SrF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 上则观察到 $\text{O}_2$ 的脱附峰,证实了这些掺杂体系中阴离子空位的存在。这就为催化剂表面 $\text{O}_2$ 的吸附和活性氧物种的形成创造了条件。

在 $\text{SrF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ 以及 $\text{BaF}_2/\text{LaOF}$ 等催化剂上,在OCM反应温度,吸附氧和/或烷-氧共进料条件下,结合采用 $^{18}\text{O}_2$ 同位素的原位红外光谱(对 $\text{SrF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ 体系还应用了准原位EPR技术)均检测到位于约  $1110\text{-}1130\text{cm}^{-1}$ 处、可指认为超氧物种( $\text{O}_2^-$ )并得到 $^{18}\text{O}_2$ 同位素确证的清晰谱峰。当催化剂上预吸附氧并形成 $\text{O}_2^-$ 物种后抽空,通 $\text{CH}_4$ 后 $\text{O}_2^-$ 物种的谱峰强度下降,同时在  $950\text{ cm}^{-1}$ 处出现可归属于产物气相 $\text{C}_2\text{H}_4$ 的吸收峰。随着通入 $\text{CH}_4$ 时间的延长, $\text{O}_2^-$ 物种的谱峰强度和 $\text{C}_2\text{H}_4$ 的谱峰面积呈现很好的消长对应关系。这表明万惠霖课题组首先多次提供了 $\text{O}_2^-$ 物种具有OCM活性的直接光谱学证据,应当有助于消除国际上一些学者对 $\text{O}_2$ 在OCM反应条件下的稳定性和反应性能较长时间的质疑。

总之,与 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ 相比, $\text{AEF}_2/\text{Ln}_2\text{O}_3$  OCM性能较优的原因可概括为:表面阴离子空位和较弱的碱性或F的存在分别有利于 $\text{O}_2$ 的吸附、活化和不利于副产物 $\text{CO}_2$ 在表面 $\text{O}^{2-}$ 上的吸附,这有利于提高催化剂的活性;而表面F离子对活性氧物种的隔离和 $\text{O}_2$ 的本征活性较低则是改善选择性的原因。

上述系统、创新的研究对形成有关催化剂的设计构思和发展有关新理论概念具有学术意义。美国化学化工新闻(C&EN)曾于1994年以较大篇幅报道了部分工作,并给予好评;美国联碳公司 Bhasin 博士(OCM反应的两位发明者之一)对本项目 OCM 及 ODHP 催化剂的优异性能和活性氧物种的原位表征很感兴趣,合作开展了加压条件下氧物种原位光谱表征的研究。1995年,万惠霖以此为题在第七届中日美催化会议上代表中方作了大会报告;1997年,又先后应日本东京大学 Iwasawa 教授和韩国汉城(今首尔)大学分子催化中心之邀作了报告。甲烷氧化偶联含氟稀土基催化剂的研究获1999年教育部科技进步一等奖,万惠霖排名第1。

## 2. 轻质烷烃临氧活化和转化的活性氧物种,高价过渡金属( $d^0$ )氧化物催化剂作用机理和催化反应机理的理论和实验研究

先后在1999年和2005年启动的有关天然气、煤层气及合成气高效转化的催

化基础两个“973”项目中，万惠霖承担了命题基本相同的两个基础性子项目，“催化反应的中间体鉴定和微观机理”和“催化过程的微观机制和反应中间体鉴定”。

### (1) $\text{La}_2\text{O}_3$ 和 $\text{BaO}$ 上活性氧物种的原位显微Raman光谱表征和理论研究

在万惠霖课题组进行的活性氧物种研究中，翁维正教授及其研究生在采用原位显微Raman光谱技术对稀土倍半氧化物上氧物种进行原位表征时，发现并用 $^{18}\text{O}_2$ 同位素确凿证实了在一定波长范围内的激光可诱导分子氧( $\text{O}_2$ )与 $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Nd}$ )表面的晶格氧( $\text{O}^{2-}, \nu=395\sim 397\text{ cm}^{-1}$ )物种发生反应并生成过氧物种( $\text{O}_2^{2-}, \nu=835\sim 841\text{ cm}^{-1}$ )；通过考察温度、激光功率和波长等因素对 $\text{La}_2\text{O}_3$ 表面过氧物种生成的影响和对实验结果的分析，理论化学组曹泽星教授和万惠霖等阐明了光诱导过氧物种的生成机理，包括接近或弱吸附于 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ 表面的三态氧到单态氧的激发，单态氧吸附及其与邻近表面晶格氧 $\text{O}^{2-}$  (单态)形成 $\text{O}_3^{2-}$ 中间态(单态)，后者再解离为 $\text{O}_2^{2-}$  (单态)等反应；三态氧到单态氧的跃迁能为1.63 eV，相应的激光波长理论阈值为762.7 nm。理论化学组徐昕教授指出，Neurock所提的 $\text{La}_2\text{O}_3$ 上过氧物种形成的协同反应在热反应条件下因自旋禁阻是不能进行的。万惠霖认为，这些结果表明Lunsford等关于 $\text{La}_2\text{O}_3$ 上过氧物种的Raman光谱表征(实际上可能是 $\text{O}_2^{2-}$ 的激光诱导生成)未能重复的原因很可能是其关键实验条件或细节未能重复。有关研究结果已在Angew. Chem. Int. Edit.上发表，受到审稿人的好评。

近期，基于立方与六方 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ 的氧空位和 $\text{Ln}^{3+}$ 的配位多面体结构的差异，阐述了前者和后者分别在激光照射下能与不能生成 $\text{O}_2^{2-}$ 的道理；参考蔡启瑞教授所提 $\text{O}_3^{2-}$ 的解离方式，建议了生成 $\text{O}_2^{2-}$ 时为什么能检测到 $\text{O}_2$ 物种的可能机理。(景孝廉，博士学位论文，2010年8月)。

课题组与徐昕教授合作，采用簇模型与周期性模型结合的方法，研究了重碱土金属氧化物表面活性氧物种的形成、转化并与镧系倍半氧化物上过氧物种的激光诱导生成进行了比较和关联。研究表明：气相 $^3\text{O}_2$ 激发到 $^1\text{O}_2$ 虽需克服较大能垒，但在 $\text{BaO}$ 上，开壳层 $^1\text{O}_2$ 吸附态在构型与能量上均与 $^3\text{O}_2$ 吸附态非常接近，因而在表面诱导下， $^3\text{O}_2$ 吸附态易发生系间窜越(intersystem crossing, ISC)而转化为 $^1\text{O}_2$ 吸附态。 $^1\text{O}_2$ 吸附态经过一转动过渡态可与邻近晶格氧结合而形成 $\text{O}_3^{2-}$ 中间体，后者再转移一个O原子到周围的晶格氧上，即形成 $\text{O}_2^{2-}$ ； $^3\text{O}_2$ 吸附态还可能直接经单

重态和三重态势能面之间的交叉点通过自旋翻转为 $^1\text{O}_2$ ，后者再与 $\text{O}^{2-}$ 结合生成 $\text{O}_3^{2-}$ ，自旋翻转的能垒仅约 4.8 kcal/mol。以上所述可能是BaO容易生成BaO<sub>2</sub>的原因，也可能有助于对相关氧物种的光谱表征结果（如在BaO/MgO和BaO/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>体系上可检测到 $\text{O}_2^{2-}$ ，而在BaF<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上却只能检测到 $\text{O}_2^-$ ）的理解。

(2) 高价过渡金属基氧化物催化剂上轻质烷烃临氧活化和转化的理论和实验比较研究

万惠霖课题组通过傅钢副教授与理论化学组徐昕教授合作，对以甲烷、丙烷为代表的轻质烷烃在四配位高价 ( $d^0$ ) 过渡金属 (V、Mo、Cr、W) 氧化物上C-H键的初始活化模式及其与催化剂组分物理化学性质和反应机理(着点研究机理内涵比较丰富、很难获得高选择性的丙烷选择氧化制丙烯醛作为目标反应)的关系进行了深入、系统的研究，以期揭示催化剂的作用机理和催化反应的分子机理。

理论研究表明： $\text{VO}_x$ 、 $\text{CrO}_x$ 、 $\text{MoO}_x$ 等氧化能力较强的高价金属氧化物的端氧对轻烷C-H键的初始活化一般遵循H脱除机理 ( $\text{WO}_x$ 例外，(2+2)即异裂机理为其反应的竞争性途径)，R基则通过反弹机理与邻近另一端氧结合。理论预测能垒与实验值符合很好，也可很好解释IR，EPR，和氘代丙烷的动力学同位素效应等实验事实。据此还可推断，丙烷在以上类型催化剂上的初始活化和转化应经由异丙氧基中间体。

上述甲烷、丙烷的初始活化包括过渡金属端氧加氢， $\text{M}^{n+}=\text{O}$   $\pi$ 键断裂（其能量用 $\Delta E_{\text{ST}}$ ，即单重态到三重态激发能表示），和 $\text{M}^{n+}$ 的单电子还原等过程，因而对能完成H脱除任务的四配位高价金属氧化物性能的要求相应是：O-H键能(BE)较高， $\Delta E_{\text{ST}}$ 较低，电子亲和能(EA)较高。根据上述几种氧化物的相关物理化学性质，对轻质烷烃C-H键进行H脱除的优劣顺序是： $\text{CrO}_x > \text{VO}_x > \text{MoO}_x > \text{WO}_x$ 。这一序列已得课题组和国内外同行有关实验结果的支持。

对于丙烷氧化， $\text{VO}_x$ 比 $\text{MoO}_x$ 具有更高的活性；若催化剂中不含 $\text{VO}_x$ 时， $\text{MoO}_x$ 亦可作为烷烃氧化的活性位。相对于 $\text{VO}_x$ ， $\text{MoO}_x$ 具有较强的酸性，不但能吸附丙烯，还可能按(2+4)吸附方式同时活化丙烯中的 $\alpha$ -H。但在丙烷及丙烯分别选择氧化制丙烯醛的情况下，脱丙烯 $\alpha$ -H的任务分别由氧化物 $\text{TeO}_x$ 及 $\text{BiO}_x$ 承担。对于 $\text{TeO}_x$ ，理论研究表明， $\text{Te}^{4+}\text{O}_x$ 或 $\text{Te}^{6+}\text{O}_x$ 都能脱除丙烯的 $\alpha$ -H和/或插氧于烯丙基直至生成丙烯醛。 $\text{MoPTe/SiO}_2$ 与 $\text{MoP/SiO}_2$ 原位红外光谱表征的对比实验进一

步证实了 $\text{TeO}_x$ 的作用。但 $\text{MoO}_x$ 吸附丙烯的功能亦不可或缺。

### (3) 基于理论和实验研究的催化反应机理和动力学控制

理论和系列实验研究表明，丙烷选择氧化制丙烯醛的初始活化方式是H脱除，但脱除的是亚甲基上的H，而不是甲基上的H（以动力学同位素效应为证）；理论计算结果还排除了一步脱丙烷邻位2个H生成丙烯的可能性。惟一的初始活化方式是脱亚甲基上的H，继之按“O反弹机理”生成异丙氧基。探针分子（异丙醇和2-溴代丙烷）实验表明，异丙氧基脱 $\alpha$ -H生成丙酮，脱 $\beta$ -H并断裂C-O键而生成丙烯，因而后者在适当升温条件下是比较有利的。如丙烯能迅速吸附在具Lewis酸性的 $\text{Mo}^{6+}\text{O}_x$ 上，并有 $\text{Te}^{6+}\text{O}_x$ （或两个相邻的 $\text{Te}^{4+}\text{O}_x$ ）脱去丙烯的 $\alpha$ -H并插氧，则反应方向的逆转几乎是不可能的。最大的挑战仍在于反应条件下产物丙烯醛具有远高于反应物丙烷的反应性，很容易深度氧化为 $\text{CO}_x$ 。

鉴此，几年来万惠霖课题组在活性中心分离方面进行了一些探索：采用溶胶-凝胶法制备丙烷选择氧化制丙烯醛 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂，反应温度 $560^\circ\text{C}$ ，丙烯醛收率达18.3%，但重复性差。在丙烷氧化脱氢方面，运用过氧化法一步直接合成含V的SBA-15介孔分子筛，其中的V以分立的 $\text{VO}_4$ 物种存在，在 $600^\circ\text{C}$ ，丙烯收率 $\sim 20\%$ ；制备了纳米NiO-磷钼杂多酸铯盐复合物催化剂80wt%Ni-20wt%CsPOM，在 $450^\circ\text{C}$ ，可获得20%的丙烯收率，优于文献报道的其他体系。但这方面的路还很长，课题组需要加倍努力。上述研究结果应邀在亚太表面科学和工程会议（2006，12.18-12.22，香港）、第14届全国催化学术会议（2008，10.14-10.18，南京）、第六届海峡两岸催化会议（2006，9.12-9.15，大连）、北京大学、中科院上海有机所、兰州化物所、山西煤化所、武汉大学、华中科技大学、华中师范大学、中南民族大学、浙江师范大学、云南大学、江苏大学、中石化抚顺石油化工研究院、烟台万华聚氨酯股份有限公司等会议和单位作大会邀请报告和报告。

## 三、代表性论文和/或授权专利（限十篇）

1. Wan, H. L.; Zhou, X. P.; Weng, W. Z.; Long, R. Q.; Chao, Z. S.; Zhang, W. D.; Chen, M. S.; Luo, J. Z.; Zhou, S. Q., Catalytic performance, structure, surface properties and active oxygen species of the fluoride-containing rare earth (alkaline earth)-based catalysts for the oxidative coupling of methane and oxidative dehydrogenation of light alkanes. *Catalysis Today* **1999**, 51(1): 161-175.

2. Weng, W. Z.; Wan, H. L.; Li, J. M.; Cao, Z. X., Laser-induced formation of metal-peroxide linkages on the surface of lanthanum sesquioxide under oxygen. *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, 43(8): 975-977.
3. Fu, G.; Xu, X.; Lu, X.; Wan, H. L., Mechanisms of initial propane activation on molybdenum oxides: A density functional theory study. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109(13): 6416-6421.
4. Fu, G.; Xu, X.; Lu, X.; Wan, H. L., Mechanisms of methane activation and transformation on molybdenum oxide based catalysts. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127(11): 3989-3996.
5. Fu, G.; Yi, X. D.; Huang, C. J.; Xu, X.; Weng, W. Z.; Xia, W. S.; Wan, H. L., Developing selective oxidation catalysts of light alkanes: From fundamental understanding to rational design. *Surface Review and Letters* **2007**, 14(4): 645-656.
6. Wang, L. H.; Yi, X. D.; Weng, W. Z.; Zhang, C. X.; Xu, X.; Wan, H. L., Isotopic oxygen exchange and EPR studies of superoxide species on the SrF<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Catalysis Letters* **2007**, 118(3-4): 238-243.
7. Fu, G.; Chen, Z. N.; Xu, X.; Wan, H. L., Understanding the reactivity of the tetrahedrally coordinated high-valence d(0) transition metal oxides toward the C-H bond activation of alkanes: A cluster model study. *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, 112(4): 717-721.
8. Liu, Y.; Huang, F. Y.; Li, J. M.; Weng, W. Z.; Luo, C. R.; Wang, M. L.; Xia, W. S.; Huang, C. J.; Wan, H. L., In situ Raman study on the partial oxidation of methane to synthesis gas over Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Catalysis* **2008**, 256(2): 192-203.
9. Lu, N. X.; Fu, G.; Xu, X.; Wan, H. L., Mechanisms for O<sub>2</sub> dissociation over the BaO (100) surface. *Journal of Chemical Physics* **2008**, 128(3): 034702.
10. Zhang, Q. H.; Cao, C. J.; Xu, T.; Sun, M.; Zhang, J. H.; Wang, Y.; Wan, H. L., NiO-polyoxometalate nanocomposites as efficient catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane and isobutane. *Chemical Communications* **2009**, (17): 2376-2378.