

一、个人简历

王野，生于 1966 年 5 月。

主要学历：

1982 年 9 月至 1986 年 7 月： 南京大学化学系本科，1986 年 7 月获南京大学学士学位。

1986 年 9 月至 1989 年 7 月： 南京大学化学系物理化学专业硕士研究生，从事催化化学方向的研究，1989 年 7 月获南京大学硕士学位。

1991 年 10 月至 1993 年 3 月： 由国家教委选派，获日本文部省国费奖学金资助，赴东京工业大学留学，师从甲烷选择氧化领域专家 K. Otsuka 教授。

1993 年 4 月至 1996 年 3 月： 日本东京工业大学理工学研究科博士研究生，从事多相催化方向的研究，于 1996 年 3 月获东京工业大学博士学位。

主要工作经历：

1996 年 4 月至 1997 年 3 月： 日本东京工业大学文部科学教官 助手

1997 年 4 月至 2000 年 3 月： 日本东北大学文部科学教官 助手

2000 年 4 月至 2001 年 4 月： 日本广岛大学文部科学教官 助手

2001 年 5 至 2001 年 7 月： 日本广岛大学文部科学教官 副教授

2001 年 8 月至今： 厦门大学 教授、博士生导师

2006 年 1 月至 2010 年 2 月： 厦门大学特聘教授

2010 年 3 月至今： 福建省闽江学者特聘教授

主要学术兼职：

2005 至今： 中国化学会催化专业委员会 副主任

2005 至今： 固体表面物理化学国家重点实验室（厦门大学）学术委员会 委员

2009 年 5 月至今： 西北大学合成与天然功能分子化学教育部重点实验室学术委员会 委员

2009 年至今： 厦门大学催化科学与工程研究所 所长

2009 年 7 月 1 日至 7 月 30 日： University of Lille 1 (法国) Invited Professor

2010 年 4 月至今： 先进催化材料省部共建教育部重点实验室(浙江师范大学)学术委员会

副主任

2010 年 4 月至今：南京大学介观化学教育部重点实验室学术委员会 委员

2010 年 5 月 27 日至 6 月 26 日：Erasmus Mundus Scholarship (Erasmus Mundus Master of Science in Advanced Spectroscopy in Chemistry, 法国)

2010 年 9 月至今：固体表面物理化学国家重点实验室 副主任

主要学术刊物编委

2005 年 5 月至今：石油化工 编委

2008 年 1 月至今：科学通报 编委

2008 年 10 月至今：Journal of Natural Gas Chemistry (天然气化学) 编委

2009 年 10 月至今：物理化学学报 编委

2010 年 9 月至今：Applied Catalysis A: General Member of Editorial Board

主要获奖和人才基金

2000 年美国化学会 Richard A Glenn Award (Best Paper Award)

2004 年入选教育部新世纪优秀人才支持计划

2006 年获国家杰出青年科学基金

二、近十年来主要工作成就简述

申请人主要针对催化领域具有重大应用背景的挑战性难题，围绕**化学反应选择性控制**这一关键科学问题，着力开展具有特定结构活性位的新催化剂的设计和研制、催化作用机理方面的基础研究工作。申请人在**催化选择氧化**方向，特别针对**甲烷等低碳烷烃选择氧化、丙烯环氧化**等难度较大的反应，坚持不懈地开展了系统的基础研究，在认识选择性控制的关键因素方面取得突出研究进展。相关研究成果在催化领域重要专业期刊 *J. Catal.* 和 *J. Phys. Chem.* 上发表了系列研究论文 (*J. Catal.* 12 篇, *J. Phys. Chem.* 4 篇), 在国际上形成了一定的影响, 应邀在第 5 届国际氧化催化大会 (5th World Congress on Oxidation Catalysis, 2005 Sapporo) 上作 Featured Lecture。最近, 申请人收到来自 *Chem. Commun.* 编辑的为该刊撰写有关烃类选择氧化方面 Feature Article 的邀请。近年来, 申请人进一步拓宽研究方向, 开展了在**非油基碳资源优化利用**方向上的催化基础研究。在**合成气转化制液体燃料(费托合成)和纤维素转化制多元醇和有机酸的高选择性催化剂的**

设计和研制方面取得突出进展。有关高选择性费托合成催化剂的研究成果发表于 *Angew. Chem. Int. Ed.*, 并被遴选为“Hot Paper”。

1. 甲烷选择氧化和丙烯环氧化反应的选择性控制

烃类选择氧化反应在化学工业中占有极其重要的地位。关于丙烯制丙烯醛等烯烃选择氧化方面的研究已相当成熟,有关晶格氧负责烯烃选择氧化的 Mars-van Krevelen 机理适用于大多烯烃选择氧化催化体系。然而对于低碳烷烃选择氧化或烯烃(特别是丙烯)环氧化这些难度较大的选择氧化反应,有关选择性控制的关键因素和反应机理的认识却很少。申请人近十年来在该方向上开展了系统的基础研究,在许多体系中发现,活性中心(金属离子或氧化物小簇)的聚集(或分散)状态极大地影响产物选择性。申请人还针对相关选择氧化反应体系,大力开展反应机理研究,从反应机理层次上深入理解选择性调控的本质。以下举例简述申请人针对两大反应体系取得的部分研究进展。

甲烷选择氧化制甲醛

甲烷选择氧化制甲醛和甲醇是催化领域的高难度挑战性研究课题。迄今的研究报道表明,负载 MoO_3 和 V_2O_5 等负载型金属氧化物和 FePO_4 等复合氧化物具有较高的甲醛选择性,但较高的选择性仅在很低的转化率下才能取得。主要难点在于相对于稳定的甲烷分子而言,目标产物甲醛相当活泼,在反应过程中极易深度氧化为一氧化碳和二氧化碳。如何设计催化剂,在高效活化反应物分子的同时,抑制活泼目标产物分子的深度氧化是许多选择氧化反应所面临的共性科学问题。申请人注意到存在于自然界生物体系中的甲烷单加氧酶能高效催化甲烷选择氧化。甲烷单加氧酶的催化活性位为高分散于蛋白质结构中的铁(sMMO)或铜(pMMO)中心。我们借鉴单加氧酶体系,着力实施“活性中心”分离,成功研制出具有优异甲烷选择氧化制甲醛催化性能的高分散铜催化剂。在申请人课题组制备的高分散于介孔分子筛 SBA-15 表面的高度隔离的 Cu^{II} 催化剂上,由甲烷生成甲醛的转换频率(TOF)达 $5.6 \text{ mol (mol Cu)}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。该值高于迄今所报道的其它催化剂上的最佳 TOF,如“单中心” Fe 催化剂的 $1.0 \text{ mol (mol Fe)}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (F. Arena, A. Parmaliana, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 867)和“单中心” V 催化剂的约 $0.5 \text{ mol (mol V)}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (T. Don Tilley, et al., *J. Catal.* **2006**, 238, 277)。该成果的意义还在于,铜是生物体系甲烷单加氧酶(pMMO)的活性中心,但因 CuO 是著名的甲烷燃烧催化剂的组分,因而有关铜基催化剂在甲烷选择氧化反应中的研究报道尚属首次。

研究进一步证实,高度隔离的 Cu^{II} 为甲烷选择氧化制甲醛的活性位,而 Cu_mO_n 小簇

主要负责甲烷完全氧化为 CO_2 。这充分说明活性位的分散状态决定了甲烷氧化反应的选择性。脉冲反应研究表明，与 Cu^{II} 相连的晶格氧在反应条件下可与甲烷反应，但仅生成 CO 和 CO_2 ，因此，晶格氧不负责甲烷选择氧化。原位谱学表征、反应动力学和脉冲反应研究揭示，在反应条件下，高度隔离的 Cu^{II} 可被还原为 Cu^{I} ，该 Cu^{I} 可活化分子氧产生表面吸附氧物种， O_2^- 或 O_2^{2-} ，该类氧物种负责甲烷选择氧化。理论模拟结果暗示， O_2^- 可能为本体系中甲烷选择氧化制甲醛的活性氧物种。这一机理使我们更深入地认识了活性中心的分散状态对选择性调控的本质。 Cu_mO_n 小簇晶格氧活性高，易导致甲烷完全氧化。对于含高度隔离的 Cu^{II} 中心的催化剂，反应中铜处于 Cu^{I} 状态，孤立的 Cu^{I} 可活化分子氧，形成有利于选择氧化反应的活性氧物种。申请人针对高分散铁催化体系的研究结果也支持相同的选择氧化反应机理。该机理显然不同于目前在负载 MoO_3 或 V_2O_5 催化剂上提出的以晶格氧为活性氧物种的 Mars-van Krevelen 机理，具有显著的创新性。

烯烃环氧化

钛硅分子筛(如 TS-1)是以 H_2O_2 为氧化剂的烯烃环氧化的著名催化剂，高分散于分子筛骨架中孤立的 Ti^{IV} 是催化活性位。申请人成功研制出含高度隔离 Fe^{III} 的 Fe-MCM-41 催化剂，该催化剂在以 H_2O_2 为氧化剂的液相环氧化反应中，对于某些烯烃表现出较 TS-1 或 Ti-MCM-41 更好的选择性，且这种位于分子筛骨架中的 Fe^{III} 在反应过程中不会溶出，具有极好的稳定性。然而，位于 MCM-41 孔道中的 Fe_mO_n 小簇则主要催化 H_2O_2 的分解反应，并且在反应中极易溶入液相而无法循环使用。相关结果发表于 *J. Catal.* (2002, 209, 186-196)，并引起广泛关注，该论文被 Elsevier 选为 “Most Cited Author (2002-2006)” 论文，至今已被他引 83 次 (*ISI Web of Science*)。在此工作的基础上，结合 Co^{II} 对分子氧的高效活化，申请人构建了以分子氧为氧化剂、以位于分子筛离子交换位的“单中心” Co^{II} 为催化活性位的新型烯烃液相环氧化催化体系。因能以分子氧为氧化剂实施烯烃环氧化的催化体系极少，因此本工作引起了众多研究者极大的兴趣，相关研究结果发表于 *Chem. Commun.* (2004, 440-441) 和 *J. Catal.* (2005, 230, 384-397) 后，多次受到正面评述。如在 *Chem. Rev.* 上的一篇综述中，作者在评述我们的研究结果时提到：“This is the first example in the cobalt-catalyzed aerobic epoxidation of alkenes that does not involve a coreductant” (T. Punniyamurthy, et al., *Chem. Rev.* 2005, 105, 2329-2363: 参见 p.2237)。

申请人针对丙烯气相环氧化这一公认的难题也开展了锲而不舍的基础研究。丙烯环氧化的难点在于其甲基氢较活泼，易被氧化而生成丙烯醛，构建能产生优先进攻 $\text{C}=\text{C}$ 的

亲电性氧物种的催化体系是实现丙烯环氧化的关键。申请人受 N_2O 在铁催化剂作用下可高选择性氧化苯制苯酚过程的启发，构建了以 N_2O 为氧化剂、以高度分散的 Fe^{III} 为催化活性位的丙烯环氧化催化体系。研究揭示，位于SBA-15或MCM-41表面的 Fe_mO_n 小簇仅能催化丙烯氧化生成丙烯醛和 CO_x ，而经碱金属离子修饰后，反应途径发生突变，环氧丙烷变成主要产物，选择性可达80%以上。详细表征研究表明，碱金属离子与位于介孔分子筛孔道中的 FeO_x 小簇间发生相互作用，促使 Fe_mO_n 小簇（铁为六配位）分散为呈四配位结构的“单中心”铁物种。这一结果说明通过调变铁活性位的分散状态可以调控丙烯氧化反应的选择性。进一步研究表明，由于 Fe_mO_n 小簇中晶格氧属亲核性氧物种，易导致丙烯氧化为丙烯醛和 CO_x ，而“单中心”铁物种的晶格氧的反应性受到显著抑制，处于高度隔离状态的 $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ 间的氧化还原循环，可导致 N_2O 活化，产生利于丙烯环氧化的亲电性氧物种。同时碱金属离子还中和了酸性位，抑制了目标产物环氧丙烷的异构化。利用相近的思路，申请人还发展了一以高度分散 Cu^{I} 为催化活性位、以分子氧为氧化剂的丙烯环氧化催化体系。该体系中铜物种的分散状态亦决定了反应产物是丙烯醛还是环氧丙烷。 Cu_2O 是丙烯选择氧化制丙烯醛的著名催化剂，我们通过可控制备催化剂，高度分散 Cu^{I} 中心，并辅以碱金属离子抑制环氧丙烷的后续转化(异构化)，获得了以氧气为氧化剂的高选择性丙烯环氧化催化剂，环氧丙烷选择性最高可达78%。因此，本工作具有显著的创新意义。相关研究成果在*Chem. Commun.* (2004), *J. Catal.* (2006, 2008, 2010印刷中)和*J. Phys. Chem. B* (2005), *J. Phys. Chem. C* (2008) 连续发表研究论文多篇，受到审稿专家一致好评。相关催化剂已申请发明专利，目前正在进一步优化，申请人期盼在不远的将来能够将该体系从实验室推向工业化。

2. 非油基碳资源优化利用方向上的催化基础研究

发展以煤和煤层气等非油基化石资源以及非食用生物质资源制备液体燃料和化学品的新途径已引起国内外的广泛关注。在能源和资源系统的重构中，催化科学和技术将发挥至关重要的作用。这一背景为催化学科提供了新的发展机遇，同时也带来了新的挑战。合成气制碳氢化合物液体燃料的费托合成反应是煤、煤层气及生物质等非油基碳资源间接转化利用中的核心过程。近年来，申请人针对费托合成反应和纤维素直接转化反应，在高选择性催化剂的创制及催化作用机理的认识方面开展了较为系统的基础研究工作。以下简述在这两个方向上的主要研究进展。

费托合成高选择性催化剂的创制

虽然合成气制碳氢化合物液体燃料的费托合成反应有一些较为成熟的催化剂技术，但该方向仍存在许多挑战性课题亟待解决。在传统的费托合成催化剂上，产物常服从 Anderson-Schulz-Flory 分布， C_1 - C_{80} 烃均可生成，产物选择性差，导致费托合成工艺复杂，需要后续加氢裂解工艺和复杂耗能的分离过程。要实现高效费托合成，最关键的挑战是如何创制新型费托催化剂，以达到控制产物选择性的目的。早期有报道曾指出，沸石分子筛等酸性载体可导致活性金属(Ru、Co 或 Fe)上 CO 加氢高碳产物的裂解，产生低碳产物。但在这类具有较强酸性的催化剂上，甲烷和 C_2 - C_4 等低碳烷烃选择性较高，因此，利用二次反应进行选择性的研究未引起足够的重视。申请人近年来创新性地提出了通过系统调变载体酸性来实现对费托合成产物选择性调控的研究思路。

申请人课题组以经浓硝酸处理的碳纳米管为载体，制备具有合适粒径(Ru, 6-8 nm) 的负载 Ru 催化剂，在 CO 加氢反应中获得高达 65% 的 C_{10} - C_{20} (柴油)选择性。而按 Anderson-Schulz-Flory 分布， C_{10} - C_{20} 烃的最高选择性仅约 35%。研究表明，碳纳米管表面独特的活性吸附氢物种和中等强度的酸性位导致了 Ru 纳米粒子上生成的高碳烃(C_{21}^+) 的温和裂解，高选择性地生成了 C_{10} - C_{20} 烃。研究同时揭示 Ru 纳米粒子的粒径也是影响费托合成选择性的关键因素。

在一些微孔分子筛(如 HZSM-5, Hbeta 等)负载 Ru 或 Co 催化剂上可以获得较高的 C_5 - C_{11} (汽油馏分)选择性，且以异构烷烃为主。但这些催化剂显示了较高的甲烷和 C_2 - C_4 烷烃选择性。申请人采用多种策略(如改变 Si/Al 比、碱处理等)对微孔分子筛的酸性进行系统调变，发现产物选择性随载体酸性的改变呈现规律性变化，在具有适度酸性的催化剂上获得最佳的 C_5 - C_{11} 选择性。譬如，经合适浓度 NaOH 处理的 HZSM-5 负载 Ru 或 Co 催化剂给出了优异催化性能，其 CH_4 选择性小于 5%， C_5 - C_{11} 选择性可高达 80% (CO 转化率约 30%)，这远远超过了由 Anderson-Schulz-Flory 分布所预测的 C_5 - C_{11} 烃的极限选择性 (45%)。研究还探明，碱处理导致微孔分子筛中形成了介孔孔道，这也有利于费托合成反应物和产物的扩散，从而有利于提高 C_5 - C_{11} 选择性。

因在费托合成选择性控制方面的原创性，相关研究成果发表于 *Angew. Chem. Int. Ed.*，并被遴选为“Hot Paper”。最近申请人应 Wiley 出版社新刊 *ChemCatChem* 主编邀请，为该刊撰写了综述论文“*Development of Novel Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis: Tuning the Product Selectivity*”，该论文网络版于 2010 年 7 月 6 日发表，位于该刊 2010 年 7 月“Most accessed articles”首位。

纤维素选择转化催化剂的创制

温和条件下由纤维素直接制备山梨醇、葡萄糖酸等“平台分子”是纤维素有效利用的最理想的途径之一。然而，由于纤维素分子相当稳定且包含多种类型的键合，其温和条件下的高选择性催化转化十分困难。因此，如何设计和研制高活性和高选择性的催化剂至关重要。国内外这一方向的研究刚刚起步，国内北京大学寇元和刘海超教授以及中科院大连化物所张涛研究员的小组开展了卓有成效的工作。申请人的主要学术思路是针对稳定复杂的纤维素分子，有必要设计和研制多功能催化剂，实现纤维素分子中 β -糖苷键和其他特定化学键的协同活化。申请人课题组通过构建基于富含酸性官能团的碳纳米管和金属纳米粒子 (Ru、Au 等) 的双功能催化剂，实现了纤维素(或其模型分子)高效选择加氢制多元醇(*Catal. Lett.* **2009**, 133, 167-174) 和选择氧化制葡萄糖酸(*Chem. Commun.* **2009**, 7179-7181)。近期研究表明，杂多金属氧酸盐负载 Ru 或 Au 催化剂对纤维素选择加氢或选择氧化具有更优异的催化性能，在 100-150 °C 山梨醇和葡萄糖酸的单程收率均可达 50%以上。研究揭示，单独使用固体酸或使用其他载体负载 Ru 或 Au 催化剂，则不仅葡萄糖、多元醇或葡萄糖酸的选择性不高，且纤维素的转化活性极低，这暗示反应过程中双功能协同效果十分显著。在构建高效催化体系的同时，申请人还着力对纤维素模型分子(纤维二糖)的催化加氢或氧化的反应机理开展细致的基础研究(*J. Catal.* **2010**, 271, 22-32)，为纤维素在温和条件下的高选择性催化转化提供科学基础。

申请人课题组最近还发现，在甲醇或乙醇介质中，纤维素在酸催化剂作用下可高效转化为甲基或乙基葡萄糖苷。在各类酸催化剂中，Keggin 结构杂多酸 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 和 $H_3PW_{12}O_{40}$ 表现突出，甲基或乙基葡萄糖苷收率高达 60%以上。研究揭示，相同反应条件下，醇介质中纤维素催化转化比水介质中更易进行，同时，醇解产物甲基或乙基葡萄糖苷较水解产物葡萄糖更为稳定(*Chem. Commun.* **2010**, 46, 2668-2670.)。这一新发现为纤维素在温和条件下的高效转化提供了新途径。

三、代表性论文和/或授权专利（限十篇）

1. J. Kang, S. Zhang, Q. Zhang*, **Ye Wang***, Ruthenium nanoparticles supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for selective conversion of synthesis gas to diesel fuel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2565-2568 (selected as Hot Paper). (共被引用 10 次，其中他引 7 次)

2. W. Deng, M. Liu, X. Tan, Q. Zhang*, **Ye Wang***, Conversion of cellobiose into sorbitol in neutral water medium over carbon nanotube-supported ruthenium catalysts, *J. Catal.* **2010**, *271*, 22-32.
3. Y. Li, D. An, Q. Zhang, **Ye Wang***, Copper-catalyzed selective oxidation of methane by oxygen: studies on catalytic behavior and functioning mechanism of CuO_x/SBA-15, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 13700-13708. (共被引用 4 次, 其中他引 1 次)
4. H. Chu, L. Yang, Q. Zhang, **Ye Wang***, Copper-catalyzed propylene epoxidation by molecular oxygen: Superior catalytic performances of halogen-free K⁺-modified CuO_x/SBA-15, *J. Catal.* **2006**, *241*, 225-228. (共被引用 23 次, 其中他引 18 次)
5. Q. Tang, Q. Zhang, H. Wu, **Ye Wang***, Epoxidation of styrene with molecular oxygen catalyzed by Co(II)-containing molecular sieves, *J. Catal.* **2005**, *230*, 384-397. (共被引用 34 次, 其中他引 31 次)
6. X. Wang, Q. Zhang, S. Yang and **Ye Wang***, Iron-catalyzed propylene epoxidation by nitrous oxide: studies on the effects of alkali metal salts, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23500-23508. (共被引用 21 次, 其中他引 9 次)
7. H. Wu, Q. Zhang and **Ye Wang***, Solvent-free aerobic oxidation of alcohols catalyzed by an efficient and recyclable palladium heterogeneous catalysts, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1356-1360. (共被引用 28 次, 其中他引 25 次)
8. Q. Tang, Q. Zhang, P. Wang, **Ye Wang*** and H. Wan, Characterizations of cobalt oxide nanoparticles within faujasite zeolites and the formation of metallic cobalt, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1967-1976. (共被引用 40 次, 其中他引 35 次)
9. X. Wang, **Ye Wang***, Q. Tang, Q. Guo, Q. Zhang and H. Wan, MCM-41 supported iron phosphate catalyst for partial oxidation of methane to oxygenates with oxygen and nitrous oxide, *J. Catal.* **2003**, *217*, 457-467. (共被引用 41 次, 其中他引 26 次)
10. **Ye Wang***, Q. Zhang, T. Shishido and K. Takehira, Characterization of iron-containing MCM-41 and its catalytic properties in epoxidation of styrene with hydrogen peroxide, *J. Catal.* **2002**, *209*, 186-196. (共被引用 104 次, 其中他引 83 次)