

论坛十七：化学催化材料论坛

分论坛主席：周光远

17-01

氢化物在催化合成氨中的作用

陈萍

中国科学院大连化学物理研究所，大连，116023

氢可以从电正性更强的元素或基团中获取电子，化合为以分子、团簇、或体相材料等形式存在的氢化物。这些物质具有强还原性、高活性等特征。

本次报告主要探讨碱(土)金属氢化物在介导化学固氮(合成氨)方面的作用。氢化物是电子与质子的载体，而氮气分子活化转化需要电子与质子的给予。这种内在关联启发我们研制了“氢化物-过渡金属”双中心催化剂体系，使得低本征活性的 3d 金属 (V, Cr, Mn, Co, Ni 等) 达到前所未有的高活性。进一步研发了以 Li_4RuH_6 和 Ba_2RuH_6 为代表的配位金属氢化物催化剂，探讨了氮气分子在这一类富电子、多组分活性中心上进行氢助解离活化的可行性。氢化物与氮、氢、氨之间独特的化学作用使低温低压合成氨成为可能。

17-02

制备聚碳酸酯及其单体的催化新材料研究

王公应

中国科学院成都有化学有限公司 四川 成都

聚碳酸酯(Polycarbonate, PC)是指分子链中具有碳酸酯基团的高分子聚合物，主要分为芳香族、直链脂肪族和脂环族三种类型，其中芳香族双酚 A 型聚碳酸酯(Bisphenol A based polycarbonate, BPA-PC)最早实现产业化，产量和使用量均居工程塑料首位。目前，BPA-PC 使用性能良好，在电子电器、建筑材料、汽车行业、医疗器械等领域都得到了广泛应用，但其所用原料双酚 A(Bisphenol A, BPA)是一种内分泌干扰物，对人体生命安全存在一定隐患。因此寻找一种无毒且满足可持续发展要求的原料，已经成为合成聚碳酸酯的研究热点。异山梨醇(Isosorbide, IS)可以通过葡萄糖、纤维素直接转化而成，且来源于生物基可再生资源、绿色无毒，引起了国内外研究人员的广泛关注。IS 特殊的刚性结构(稠环呋喃环)被认为是最有希望代替 BPA 生产聚碳酸酯的单体。此外，为解决白色污染问题，脂肪族可生物降解聚碳酸酯也成为业内研究开发报道热点。本位重点介绍非光气发制备聚碳酸酯的关键单体碳酸二甲酯、碳酸二苯酯的催化剂及工艺以及制备聚碳酸酯的催化剂的结构与性能的关系。

17-03

铠甲催化：从基础研究到工业应用

邓德会*

中国科学院大连化学物理研究所，大连，中国，116023

* dhdeng@dicp.ac.cn

催化学科经过近 190 年的发展，已建立了以“反应活化能”、“表面吸附”、“活性中心”等为代表的基础概念，为催化剂的设计和开发奠定了理论基础。然而，面向实际应用的催化剂开发，一个重要指标就是高的稳定性和耐久性。迄今为止，人们对高稳定性催化剂的开发基本上还停留在一个试错阶段，并没有形成统一的认识。报告人团队通过合成策略的创新，创造性地将非贵金属纳米粒子精准地封装在石墨烯等二维材料卷曲形成的“铠甲”中，发现

高稳定的二维材料能够保护非贵金属免受苛刻环境如强酸、强碱等介质的刻蚀，而非贵金属的自由电子可以转移到二维材料“铠甲”表面并激发催化活性。基于此，在国际上率先提出“铠甲催化”概念，并在二维材料卷曲形成的零维、一维、三维“铠甲催化”体系中得到拓展和完善。成功实现了“铠甲催化剂”在强酸、强碱、高温等苛刻条件下的催化体系（燃料电池、电解水、电解硫化氢、二氧化碳转化等）中高活性和高稳定性地运行，为苛刻条件下高稳定性和高活性催化剂的设计提供了新途径。基于这一概念，开发出整体式非贵金属“铠甲催化剂”，并将其应用到电解水中，解决了电解水中非贵金属催化剂活性低和稳定性差的双重挑战。在此基础上，成功研制出高性能、长寿命、低成本的电解水制氢制氧装置和系统，并实现其在工业绿氢和生命健康等领域的应用。

关键词：铠甲催化、能源小分子转化、电解水

参考文献：

- [1] Y. Wang, P. J. Ren, D. H. Deng*, et al. Nat. Commun., 2021, 12, 5814.
- [2] M. Zhang, J. Guan, D. H. Deng*, et al. The Innovation, 2021, 2, 100144.
- [3] J. T. Hu, L. Yu, Y. Wang*, D. H. Deng*, et al. Nat. Catal., 2021, 4, 242.
- [4] M. Zhang, J. Guan, D. H. Deng*, et al. Energy Environ. Sci., 2020, 13, 119.
- [5] X. J. Cui, P. J. Ren, D. H. Deng*, et al. Adv. Mater., 2020, 32, 1908126.
- [6] L. Yu, D. H. Deng*, X. H. Bao*, Angew. Chem. Int. Ed., 2020, 59, 15294.
- [7] L. Tang, D. H. Deng*, et al. Adv. Mater., 2019, 31, 1901996.
- [8] J. Deng, D. H. Deng*, X. H. Bao*, Adv. Mater., 2017, 29, 1606967.
- [9] D. H. Deng, K. S. Novoselov*, Z. Q. Tian*, X. H. Bao*, et al. Nat. Nanotechnol., 2016, 11, 218.
- [10] X. J. Cui, P. J. Ren, D. H. Deng*, X. H. Bao*, et al. Energy Environ. Sci., 2016, 9, 123.
- [11] J. Deng, P. J. Ren, D. H. Deng*, X. H. Bao*, Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 2100.
- [12] J. Deng, P. J. Ren, D. H. Deng*, X. H. Bao*, et al. Energy Environ. Sci., 2014, 7, 1919.
- [13] X. J. Zheng, J. Deng, D. H. Deng*, W. H. Zhang*, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 53, 7023.
- [14] D. H. Deng, X. L. Pan*, X. H. Bao*, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52, 371.

17-04

基于乙烯单体的新材料

刘波，崔冬梅*

中国科学院长春应用化学研究所，高分子物理与化学国家重点实验室

*dmcui@ciac.ac.cn

预计至 2025 年，我国乙烯产能将突破 7000 万吨/年，将基本满足国内需求，甚至可能出现过剩，因此，布局开发基于乙烯单体的新材料对于应对我国聚烯烃产品结构性过剩、提升乙烯装置利用率具有重要意义。鉴于此，中国科学院长春应用化学研究所崔冬梅、刘波团队，长期从事稀土金属催化烯烃可控聚合的研究，设计稀土双核催化剂实现高温、低压条件制备低缠结超高分子量聚乙烯；[1]发展“协助活性中心识别”策略，可控裁剪聚苯乙烯序列，制备出击穿强度优于进口绝缘材料的乙烯/苯乙烯共聚物、[2]新型乙烯/对氟苯乙烯弹性体[3]以及高热稳定性的双环戊二烯基环烯烃共聚物；[4]提出“链末端自识别”策略，解决乙烯/丁二烯顺 1,4 聚合机理不同难以无规共聚的难题，实现橡胶、塑料分子水平的融合，创制出高强、耐低温的橡塑合金材料[5]及易功能化、易降解的高密度聚乙烯。[6]

关键词：乙烯；可控共聚合；新材料

参考文献：

1. Zhang, Z.; Kang, X.; Jiang, Y.; Cai, Z.; Li, S.; Cui, D., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 62, e202215582.
2. Zhu, Y.; Li, S.; Lu, G.; Chen, Q.; Liu, B., Unpublished.
3. Wang, T.; Wu, C.; Ji, X.; Cui, D., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 25735.
4. Dong, S.; Duan, X.; Nan, T.; Lin, C.; Liu, B.; Cui, D., Unpublished.
5. Wu, C.; Liu, B.; Lin, F.; Wang, M.; Cui, D., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 6975.
6. Nan, T.; Liu, B.; Cui, D., Unpublished.

17-05

茂金属催化乙烯/ α -烯烃共聚制备聚烯烃弹性体 POE

白玮 江笑

江苏盛虹石化产业集团有限公司

随着全球经济的不断发展和对合成材料高性能化的要求，高性能聚烯烃材料乙烯/ α -烯烃共聚物的应用不断增加，需求量持续增长。茂金属催化剂是烯烃聚合领域一个重要的发展方向，本文分别从聚合温度、压力、助催化剂用量、反应时间、 α -烯烃浓度、搅拌速率等方面考察催化剂对乙烯/ α -烯烃共聚反应的影响。通过精细调节催化剂配体取代基的电子性能和空间位阻，优选催化体系具有催化活性高、耐高温性能好、共聚单体插入率高、分子量高、分子量分布窄等优点。制得的聚烯烃产品具有良好的韧性与弹性恢复性能，可广泛应用于光伏胶膜、发泡等领域。

17-06

基于五元环内酯催化合成可持续性高分子材料

洪缪*

中国科学院上海有机化学研究所，金属有机化学国家重点实验室，上海，200032

*miaohong@sioc.ac.cn

针对合成高分子材料面临的严峻资源和环境问题，发展新一代具有可再生来源、合理生命周期的可持续性高分子材料具有重要的科学意义和现实意义。五元环内酯是一类可再生的生物质来源化合物，广泛存在于天然品中，亦可由淀粉、木质纤维素等生物质为原料大量合成。大多数的五元环内酯因安全且具有独特的香味（如：当归内酯、桃醛、威士忌内酯等），被广泛应用于日化香精和食品添加剂，一些五元环内酯（如： γ -戊内酯）由于具有优异的溶解性，常用作绿色的工业溶剂。相较于常见的生物质来源单体，五元环内酯的生产工艺和技术成熟度高，是一类非常有潜力的聚合单体。然而，热力学稳定的结构给五元环内酯的聚合带来了巨大的挑战，尤其是五元环内酯的开环聚合，一直以来是高分子合成化学领域的难题，在教科书和文献中通常被认为是“不可聚合”的单体。目前，五元环内酯在可持续性高分子材料领域的应用屈指可数。

本次报告将介绍本课题组在基于五元环内酯催化合成可持续性高分子材料方面的进展：通过路易斯酸碱协同新催化剂的创制、异构化驱动聚合新策略的建立，成功地将以往“不可聚合的”五元环内酯转化为新型高性能可持续性高分子材料，将重点探讨催化剂结构-聚合行为-聚合物结构-材料性能的关系与调控机制。

关键词：可持续性高分子材料；生物质；可降解高分子材料；聚合催化剂；聚合方法学
参考文献：

- [1] Xia, Y.; Yuan, P.; Zhang, Y.; Sun, Y.; Hong, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, e202217812.
- [2] Yuan, P.; Sun, Y.; Xu, X.; Luo, Y.; Hong, M. *Nat. Chem.* **2022**, **14**: 294.
- [3] Wang, X.-J.; Hong, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, **59**: 2664

17-07

聚烯烃材料从基础到应用的研究进展

胡雁鸣

中国科学院大连化学物理研究所

我国已成为聚烯烃、合成橡胶的生产和消费大国，近年来已经进入发展高峰期。然而在高端产品制备方面缺乏原创技术，绝大多数技术来自跟踪模仿或引进消化吸收，核心技术缺失。特别是高端聚烯烃产品如聚烯烃弹性体（POE）、环烯烃聚合物（COC/COP）、乙烯-乙醇共聚物（EVOH）等至今尚未实现产业化，产品完全依赖进口。因此，开发具有自主知识产权的高端聚烯烃及合成橡胶关键制备技术具有重要意义。本文简要介绍中国科学院大连化学物理研究所在上述领域的研究进展，以推动与相关企业的密切合作，形成自主创新。

17-08

过渡金属催化的烯烃结构可控聚合

蔡正国

东华大学

本文设计合成了多系列钛、镍、钯金属配合物，详细研究了其催化烯烃（共）聚合行为，揭示了催化剂配体的电子效应和位阻效应对催化性能的影响机制，为高效过渡金属催化剂的结构设计提供了坚实的理论基础。钛金属催化的烯烃聚合方面的研究聚焦于，烯烃聚合机理、催化性能提高以及环烯烃共聚物（COC）的制备。镍、钯为代表的后过渡金属催化剂主要应用于烯烃与极性单体的共聚制备共单体含量可控的功能化聚乙烯和功能化 COC。在此基础上，通过配合物配体上的杂原子与无机氧化物载体之间的相互作用制备了非均相后过渡金属催化剂，其催化乙烯与极性单体的共聚活性高，制备出形貌可控的高分子量极性功能化聚乙烯。