



化物生活

HUA WU SHENG HUO

中国科学院大连化学物理研究所

第3期

(总 787 期)

2015年1月26日

我所甲醇制取低碳烯烃(DMTO)技术喜获国家技术发明一等奖

另有三个项目获国家自然科学二等奖、科技进步一等奖

1月9日，国家科学技术奖励大会在北京人民大会堂隆重举行。我所甲醇制取低碳烯烃(DMTO)技术荣获国家技术发明一等奖，张东辉等人完成的态-态分子反应动力学研究、孙公权等人完成的直接醇类燃料电池电催化剂材料应用基础研究荣获国家自然科学二等奖，金玉奇等人完成的专用项目获科技进步一等奖(第四完成单位)。中共中央总书记、国家主席、中央军委主席习近平向我所获得国家技术发明一等奖的获奖代表刘中民研究员颁发奖励证书，并同他亲切握手，表示祝贺。

甲醇制取低碳烯烃(DMTO)技术（项目介绍详见2015年1月12日出版的《化物生活》“热烈祝贺甲醇制取低碳烯烃技术荣获国家技术发明一等奖”专刊—<http://www.bgs.dicp.ac.cn/ehwsh/2015/02.pdf>）

态-态分子反应动力学研究

分子反应动力学是在原子分子水平研究化学反应动态过程及本质机理的一个重要学科，是物理化学研究的基础前沿方向。30多年来，分子反应动力学研究的发展极大地推动了化学学科、大气化学、材料科学以及高新技术等领域的发展。由于原子分子是微观粒子，它们的运动状态由它们所处的量子态描述。态-态分子反应动力学是在反应物和生成物量子态都分辨水平上的动力学研究，是目前动力学研究的极限。本项目主要由我所张东辉、杨学明、戴东旭、肖春雷、孙志刚等人完成。他们利用自行研制的具有世界领先水平的高分辨交叉分子束仪器，理论上发展量子反应动力学新理论方法和构造高精度势能面，并通过实验与理论的密切结



合，在态-态反应动力学研究方面取得了以下系列性的重要研究成果：

(1) 分波共振态研究：反应共振态是化学反应体系在过渡态区域形成的具有一定寿命的准束缚态，其研究长期以来一直是反应动力学研究的一个备受关注的重要课题。项目通过理论预测，开展了迄今具有最高碰撞能分辨率的交叉分子束实验，成功观察到了理论所预测的分波共振态，从而首次发现了共振态的转动机构；

(2) 基元反应和分子光解的非绝热动力学研究：由诺贝尔物理奖获得者玻恩和他的学生奥本海默提出的玻恩-奥本海默近似，也就是一般常说的绝热近似，是量子化学研究的重要基石。但是这一近似无法处理不同电子态之间的非绝热化学和物理过程，因此，近年来非绝热动力学研究的发展成为一个动力学研究的一个热点。研究发现该近似在氟加氘反应中完全失效；揭示出氯原子与氢分子反应中该近似的适用性；系统研究了水分子光解过程中非绝热效应；

(3) 复杂三原子反应态-态微分截面研究：通过发展高效的量子动力学理论与计算方法，首次实现了 $O+O_2, H+O_2$ 这两

个包含两个以上非氢原子，且具有深势阱反应的态-态量子动力学研究，发现这两个重要三原子反应中的非统计现象。

该项研究相关成果发表在 *Science*(3篇)、*PNAS* 和 *JACS* 等杂志上，在国内外受到了较为广泛的关注。项目研究不仅提升了对化学反应本质机理的认识，有力推动了我国化学动力学研究的发展，也使我国在该领域处于世界领先地位。

直接醇类燃料电池电催化剂材料应用基础研究

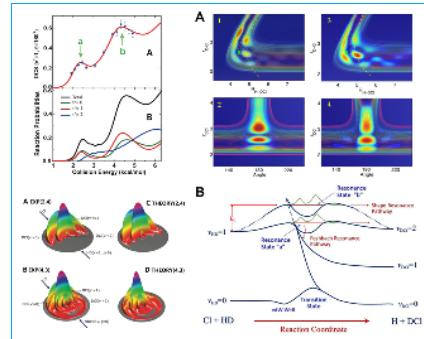
该项目主要由我所孙公权、辛勤、姜鲁华、王素力、李焕巧等人完成，属于材料、电化学交叉学科领域。项目围绕醇类燃料电池 Pt 基电催化剂易中毒、氧分子活化、甲醇渗透等国际难题，建立了高负载高分散纳米电催化材料制备方法，实现了纳米粒子粒径、合金度、晶面等控制制备，解决了长期以来负载型电催化材料贵金属纳米粒子高负载与高分散度的矛盾，该方法先后被近 30 个国家 / 地区的研究人员采用或借鉴，推动了纳米电催化材料制备方法学的发展；提出了纳米电催化材料 Pt-MeOx(Me=Sn, Ru) 中 Pt 与 MeOx 协同催化乙醇电氧化机理，在国际上引领带动了直接醇类燃料电池的研究热潮；发现了纳米电催化材料 Pt-Me (Me=Pd, Fe)/C 中 Pt 和 Me 之间的电子效应不仅可促进阴极氧分子 O₂-O₂⁻ 键的断裂，而且可抑制甲醇分子在电极表面上的吸附，被同行评价为“解决甲醇渗透的一条有效途径”；构筑了以碳纳米管、纳米纤维等为载体的新型电催化材料体系，阐释了载体-活性组分强相互作用机制，大幅提升(下转三版)

化学反应共振态研究成果在《科学》发表

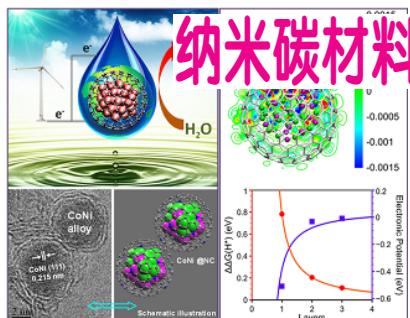
近日,我所分子反应动力学国家重点实验室杨学明院士、张东辉研究员领导的研究团队在分子反应动力学研究工作上又获突破性进展。由该实验室肖春雷、孙志刚、杨学明、张东辉等撰写的论文,“Extremely short-lived reaction resonances in $\text{Cl}+\text{HD}$ ($v=1$) $\rightarrow\text{DCl}+\text{H}$ due to chemical bond softening ($\text{Cl}+\text{HD}\rightarrow\text{DCl}+\text{H}$ 反应中化学键软化所引起的超短寿命反应共振态)”,发表于1月2日出版的《科学》杂志上(Science 347, 60 [2015]),该研究工作极大地提高了科学家们对化学反应共振态的认识。

1984年,李远哲等人首次利用交叉分子束实验装置在 $\text{F}+\text{H}_2$ 反应中观测到了 $\text{HF}(v=3)$ 的前向散射现象。当时人们普遍认为直接反应中的前向散射就是共振态的充分证据,因此他们认为在该反应中找到了反应共振态存在的直接证据。但是,这一推测一直没有被精确的动力学理论

所证实。相反地,90年之后,更为精确的理论研究发现直接反应中的前向散射并非一定是由共振态所引起的,并对 $\text{F}+\text{H}_2$ 体系的反应共振态推论提出了质疑。2000年,台湾原子与分子科学研究所刘国平等人首次在 $\text{F}+\text{HD}\rightarrow\text{HF}+\text{D}$ 反(下转三版)(上接二版)应积分截面随反应能变化的曲线上观察到一个有反应共振态所引起的明显台阶,证实了化学反应中确实存在共振态。2006年以来,中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室杨学明、张东辉领导的研究团队在 $\text{F}+\text{H}_2/\text{HD}(v=0)$ 反应共振态研究中取得了一系列重要成果。他们利用自行研制的具有国际领先水平的高分辨交叉分子束装置,理论上通过高精度势能面的构造和精确量子力学计算,并通过实验与理论的高度结合,在 $\text{F}+\text{H}_2\rightarrow\text{HF}+\text{H}$ 反应中观察到了由反应共振态所引起的 $\text{HF}(v=2)$ 前向散射现象(Science 2006),成功解释了李远哲等人首先



发现的 $\text{HF}(v=3)$ 前向散射的非反应共振态机制(PNAS 2008),实现了在光谱精度对 $\text{F}+\text{HD}\rightarrow\text{HF}+\text{D}$ 反应共振态的研究(PNAS 2008),并通过理论预测,首次在 $\text{F}+\text{HD}\rightarrow\text{HF}+\text{D}$ 反应实验上观察到了化学反应分波共振态,即反应共振态的转动结构(Science 2010)。另外,世界上其他动力学实验研究小组还在几个多原子反应体系中发现了反应共振态的可能迹象。这些研究都大大提升了对化学反应共振态的认识,并且得到了一些共振态研究普遍性的结论,如反应共振态往往能产生前向散射现象,并在后向散射随碰撞能变化关系上呈现振荡结构,但前向(下转三版)



采用廉价和储量丰富的非贵金属替代稀有的贵金属作为催化剂,实现重要能源和化工过程的高效转化是当今催化科学和化学化工研究的热点。近日,我所催化基础国家重点实验室邓德会副研究员和包信和院士带领的研究团队在长期深入研究纳米碳材料催化的基础上,通过创新二维纳米碳材料(类石墨烯材料)的制备策略和合成方法,成功实现了均一的超薄石墨烯壳层(一般为1-3 碳层)对3d过渡金属纳米粒子的包裹和封装。理论模拟和实验研究表明,在催化反应过程中,活性金属纳米粒子催化剂在纳米碳空腔中的封装阻断了其与苛刻反应环境(如酸性、碱性和强氧化性等)的直接接触,有效

地延缓和阻止了催化剂的失活,同时,被包裹的纳米金属的活性价电子通过与类石墨烯碳层的相互作用“穿透(penetration)”到外表面,实现了高效催化反应。基于这一原理制备得到的石墨烯碳层封装的纳米钴-镍催化剂应用于强酸性条件下电解水制氢反应(HER),表现出了优异的催化活性和稳定性,在电流密度为10 mA/cm²条件下,电解水阴极过电位仅为142 mV,性能接近于通常采用的40% Pt/C 催化剂,相关结果于近日在《德国应用化学》(Angew. Chem. Int. Ed. 2015, DOI: 10.1002/anie.201409524)在线发表,并被该期刊选为“热点文章(Hot Paper)”。

类石墨烯碳层保护活性金属纳米粒子和“穿透”电子催化的概念由该研究团队在研究碳纳米管封装的纳米铁替代传统的贵金属铂作为燃料电池催化剂时首次提出(Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 371),相关的原理得到了国际同行的认可,并被形象地描述成为催化剂“穿铠甲”

(chainmail for catalyst)。近年来,“铠甲”催化的概念得到了迅速应用和拓展,围绕这一概念国内外众多课题组相继在电催化、光催化、传统多相催化等体系进行研究。作为这一概念的首创团队,我所包信和研究组进行了系统深入的研究,相关研究一直处在引领地位。先后从实验和理论上发现和验证了石墨烯“铠甲”厚度对非贵金属的电子“穿透”能力,以及对氧还原活性的影响(J. Mater. Chem. A 2013, 1, 14868);提出了该类催化剂在酸性条件下催化电解水制氢反应机理(Energy Environ. Sci. 2014, 7, 1919);与他人合作发现该类催化剂用作染料敏化太阳能电池的对电极材料,表现出了比贵金属Pt更为优异的I₃⁻还原活性(Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 7023)。

以上研究得到了国家自然科学基金委、中国科学院纳米先导专项和教育部能源材料化学协同创新中心(2011-iChEM)的资助。
(文/图 石瑛、邓浇)

我所甲醇制取低碳烯烃(DMTO)技术喜获国家技术发明一等奖

另有三个项目获国家自然科学二等奖、科技进步一等奖

(上接一版)了电催化材料的催化活性与稳定性,“为燃料电池电催化材料的研究开辟了新途径”。上述研究成果有力促进了醇类燃料电池的应用研究,有力促进了我国相关行业的发展。

本项目 20 篇主要论文共被他引 3080 次,8 篇代表论文共被他引 1766 次, 单篇最高他引 631 次; 2 篇被 Elsevier 出版社 Appl Catal. B 和 Electrochim Acta 刊物评为最高引用论文。项目组成员任国际催化委员会、电催化委员会、中国电化学委员会等委员,Fuel Cells、Electrochimica Acta 和《中国科学》客座编辑。出版著作两部—《燃料电池—问题与对策》(译著)、《现代催化研究方法》(主编)。孙公权和辛勤入选 2014 年汤森路透“中国引文桂冠奖—全球最有影响力科学家”。本项目研究成果曾获 2013 年度辽宁省自然科学一等奖。

(文 / 关佳宁 图 / 戴东旭)

路透“中国引文桂冠奖—全球最有影响力科学家”。本项目研究成果曾获 2013 年度辽宁省自然科学一等奖。

(文 / 关佳宁 图 / 戴东旭)

化学反应共振态研究成果在《科学》发表

(上接二版)散射和振荡现象并非只能由反应共振态所引起;因此,要严格证实反应共振态需要在高精度势能面上开展量子力学研究,在总反应几率与碰撞能关系上找到振荡现象,并找出对应的共振态波函数。在这一研究课题上,分子反应动力学国家重点实验室研究小组发展了一整套系统的实验和理论相结合的方法来研究和寻找化学反应共振态。同时,随着上述共振态研究的不断深入,一些更深层次的问题出现在他们面前:反应物振动激发对共振态有什么影响?是否能在 F+H₂/HD 这一特殊反应以外的三原子反应中找到共振态?一个更有意义的科学问题是:化学反应共振态是否真的是很稀有的?

2013 年,肖春雷、杨学明等人通过自主研发窄线宽的 OPO 激光,在利用 Stark-induced adiabatic Raman Passage (SARP) 技术高效制备振动态激发分子方面取得了重大进展,对 D₂ 分子从 (v=0, j=0) 到 (v=1, j=0) 的激发取得了高于 90% 的效率。这个发展使他们掌握了利用 Raman 激发在分子束中高效制备振动激发态 H₂/HD 的技术,使在交叉分子束中研究振动激发 H₂/HD 分子的反应散射动力学成为可能。利用该实验技术,他们首先对 F+HD (v=1) 反应进行高分辨交叉分子束研究,发现一定的前向散射信号,并在后向散射信号随碰撞能的变化曲线上存在振荡现象。为解释实验发现,张东辉等人利用他们提出的势能面多级构造法构造了 F+H₂ 体系目前最为精确的势能面。在新的势能面上,理论与实验取得了高度吻合。理论研究发现实验所观察到的振荡现象是由束缚在产物 HF(v=4) 绝热振动曲线上的两个全新的共振态所引起的。更有意义的是,研究发现 HF(v=4) 绝热振动曲线在反应物端与 HD(v=1) 态相关联,因而这些共振态只能通过 HD 的振动激发来产生,而不能通过平动能的增加。这些研究表明对于化学反应,分子振动激发不仅提供能量,也能开启新的反应通道,从而使我们能观察到在基态反应中所无法观察到的共振现象。这项研究同时证明了 F+HD 振动激发态反应中也有共振现象的存在。通过这一系列的研究,我们理解了 F+H₂ 的反应共振来自于反应势垒后存在的量子共振态,是一种很特殊的量子力学现象。而一个更有普遍意义的科学问题:量子共振态是否存在更多的反应体系中?他们的可能机理是什么?

最近,肖春雷、杨学明等人又利用该技术研究了 Cl+HD(v=1) → Cl+H 反应。前人的研究工作表明这一反应在 HD 处于基态时是没有任何共振现象的迹象的,这与 F+H₂ 反应体系有很大的差异。肖、杨等人利用他们实验室发展的后向散射光谱(BSS)技术发现了后向散射的 DCI 产物信号随碰撞能的变化曲线上存在着明显的振荡现象,但前向散射信号非常小。为解释这些实验现象,孙志刚、张东辉等人重新构建了该反应高精度的势能面,在此基础上开展了精确的量子力学计算。理论研究找到了反应共振

态波函数,确认了该反应中共振态的存在,从而首次在 F+H₂ 体系以外的三原子反应中发现了反应共振态。与以前在 F+H₂ 体系中发现的 Feshbach 共振态不同,新发现的共振态兼有 Feshbach 共振态和 Shape 共振态的性质,因而寿命只有 20 fs 左右,大大短于 F+HD 反应共振态的寿命 (100 fs)。理论分析表明,由于 H 与 Cl 的相互作用,过渡态区域 D-Cl 化学键在第二振动激发态 (v_{DCl}=2) 的绝热势能曲线上明显被“软化”,使得该绝热势能曲线在反应过渡态区域形成一个明显势阱,这与 HD 基态反应中过渡态区域明显存在的势垒有很大的差别。由于 Cl+HD(v=1) → Cl+H 反应主要是沿着该绝热势能曲线进行,共振态对其有重要影响,从而使该化学反应显现出明显的化学反应共振特征。研究还发现共振显著提升该化学反应的反应速率常数并且极大地影响了产物的振转态分布,因此对于认识该化学反应有着重要的意义。

进一步的理论分析表明,此类化学键“软化”现象是由于反应过渡态附近的非谐性所导致的,而几乎所有的化学反应的过渡态附近都存在非常大的非谐性,因而往往能在振动激发态绝热势能面上能造成一定的势阱,并有可能支持共振态。比如说,在另外的反应通道,Cl+HD(v=1) → HCl+D, 理论研究发现了同类反应共振态的存在。因此,这类化学反应共振态并非是稀有的,可能具有相当的普遍性。因此,化学反应共振态在反应物振动激发态反应中很可能是一个普遍现象,这对于化学反应动力学研究具有重要的学术意义。这项研究还能大大帮助我们认识燃烧化学等过程中普遍存在的分子激发振动态反应的动力学真面目。从上述理论与实验紧密结合的研究中,我们揭示了物理化学家们长期寻找的化学反应共振态的“新机理”—化学键软化,这项研究大大扩展了我们对化学反应共振现象的认识和理解,为今后的化学反应共振态研究指明了一个新的方向。

该项研究得到了国家自然科学基金、科技部和中科院重大突破择优支持的资助。
(文 / 图 张东辉)

我所年度各门类档案归档情况一览

◎综合档案室

根据中科院科发办字[2006]l97号文关于印发《中国科学院档案管理工作标准》实施细则》的通知要求,在相关部门负责人、兼职档案员和广大科研人员的支持下,截至2014年10月30日,我所已经完成2013年度各门类档案归档、立卷工作。现将各门类档案归档情况通报如下:

一、科研档案归档情况:

归档部门	立卷数量 (纸质/电子)	归档部门	立卷数量 (纸质/电子)	归档部门	立卷数量 (纸质/电子)
102组	3卷 32件/25件	1101组	3卷 26件/20件	DNL0302	1卷 12件/9件
103组	1卷 9件/8件	1102组	9卷 85件/48件	DNL0305	4卷 64件
105组	3卷 28件/24件	1106组	1卷 10件/9件	DNL0306	1卷 11件/5件
01T1组	1卷 10件/8件	1107组	1卷 12件/9件	DNL03T3	1卷 10件/7件
207组	3卷 37件/24件	1108组	1卷 13件/9件	DNL0603	1卷 9件/8件
209组	3卷 25件/8件	1501组	7卷 74件/40件	DNL0802	1卷 10件/8件
501组	2卷 28件/19件	1802组	1卷 13件/9件	DNL0804	2卷 26件/21件
502组	2卷 18件/14件	1803组	1卷 11件/8件	DNL0805	1卷 9件/6件
503组	5卷 58件/35件	1804组	1卷 13件/9件	DNL0901	3卷 44件/32件
504组	4卷 44件/33件	1805组	1卷 11件/9件	DNL0905	2卷 21件/16件
506组	1卷 18件/11件	1806组	2卷 26件/20件	DNL16	5卷 45件/35件
507组	1卷 7件/6件	1808组	1卷 12件/9件	DNL17	1卷 9件/8件
702组	1卷 15件	1809组	1卷 15件/9件	DNL2002	1卷 10件/9件
703组	1卷 9件/4件	1810组	4卷 49件/37件	科技处	1卷 6件/6件
705组	1卷 14件	1816组	2卷 24件/16件		
772组	1卷 13件	DNL0301	5卷 86件/67件		

计:科研 99 卷 1117 件、电子 719 件

二、设备档案归档情况:

归档部门	设备台数	立卷数量	归档部门	设备台数	立卷数量 (纸质/电子)
103组	1	2卷 35件	1809组	2	3卷 93件
105组	1	3卷 28件	1810组	1	2卷 41件
202组	1	1卷 28件	DNL0602	4	4卷 108件
805组	2	4卷 75件	DNL1606	1	1卷 25件
808组	1	2卷 49件	DNL2003	1	4卷 48件
1808组	2	4卷 76件			

合计: 17 台 30 卷 606 件

四、项目档案归档情况:

归档部门	立卷数量
DNL2001	15卷 268件

六、其它门类档案归档情况:

科技处——专利 53 卷 1080 件,版权 28 件,商标 2 件,科研奖状 8 件;重大办——专利 2 卷 57 件;人事处——工资 4 卷 12 件,去世人员档案 16 卷(24 人);离退休——著作 1 卷 1 件;信息中心——全宗 9 件,刊物 7 卷 42 件;905 组——著作 1 卷 1 件;1805 组——著作 1 卷 1 件;十八室——名人 2 件。



我所新一届研究生会委员会选举产生

在 1 月 16 日召开的我所第十九届研究生代表大会上,选举产生了新一届研究生会委员会。

会上,来自各研究室(部)的 16 名候选人进行了竞选演讲。他们从自我简介、工作经历、岗位认知、竞选优势等方面充分展示了自我,表现了自己服务同学的热情和能力。在公平、公正、公开的原则下,经 97 名到会研究生代表投票选举产生了新一届委员会——主席:赵辰阳(DNL19);副主席:任国庆(1502)、焦翔(1816)、王爽(102);学宣部:易如霞(202)、冯四全(DNL805);体育部:时宇(DNL902)、任晓倩(103);文艺部:王郴慧(DNL17)、夏飞(DNL601);生活部:阎程程(502)、梁兵连(1502)。

(易如霞)

三、文书档案归档情况:

归档部门	立卷数量 (纸质/电子)	归档部门	立卷数量 (件)
办公室	409 件/400 件	经管办	49 件/49 件
科技处	332 件/327 件	信息中心	27 件/25 件
人事处	23 件/22 件	1501	4
综合管理处	365 件	1502	6
研究生部	9 件/9 件	1102	11
财务处	18 件/18 件	1810	3
质量处	20 件/19 件	DNL305	4
保密处	14 件/15 件	DNL12 室	2
重大项目办	6 件	DNL21 室	4

合计: 文书 1306 件, 电子 827 件

五、声像档案、电子档案归档情况:

立卷 部门	声像 (照片)	声像 (光盘)	电子 (光盘)	立卷 部门	声像 (照片)	声像 (光盘)	电子 (光盘)
办公室	713 张	8 张		1101组			2 张
科技处	214 张	2 张		1102组	12		4 张
重大办			2 张	1502组	10		
人事处	63 张			1808组			30 张
研究生部	36 张			1809组			32 张
质量处	51 张			1810组	11		
保密处	24 张		1 张	DNL0602			30 张
经管办	22 张			DNL0805	2		36 张
信息中心	11 张	2 张		DNL1606	3		2 张
103组			10 张	DNL1208	16		
202组	2 张		10 张	DNL2001	21		76 张
507组			8 张	DNL2003			12 张

合计: 声像(照片) 1211 张, 声像(光盘) 12 张, 电子(光盘) 253 张。