

纳米 CeO_2 的制备及其在 CO_2 合成聚碳酸酯中的活性

马俊杰¹, 杨钰莹¹, 高名扬¹, 齐冰杰¹, 吴玉龙^{1,2}, 黄雪莉¹, 黄河¹

(1. 新疆大学 化工学院, 省部共建碳基能源资源化学与利用国家重点实验室, 乌鲁木齐 830017; 2. 清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要: CO_2 和二醇直接聚合制备碳酸酯是一种绿色高效的 CO_2 应用途径, CeO_2 在该反应体系中表现出良好的催化性能。本研究以 NaOH 为沉淀剂, 采用水热法制备纳米 CeO_2 催化剂, 探究了焙烧温度(500、600、700 $^{\circ}\text{C}$)和不同类型表面活性剂(阳离子、阴离子和非离子型)对 CeO_2 结构和性质的影响规律。当焙烧温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ 时, CeO_2 结晶度良好且缺陷位点数量超过其他焙烧温度制得样品。各类表面活性剂(阳离子、阴离子和非离子型)能有效提高 CeO_2 表面氧空位浓度, 25 $^{\circ}\text{C}$ 下的 CO_2 吸收量最高可达 0.532 mmol/g。基于以上研究, 将制备的一系列 CeO_2 催化剂应用于 CO_2 和二醇一步法合成聚碳酸酯的反应中, 可有效提高反应体系的转化率和选择性。结果表明, 不同焙烧温度和表面活性剂制备的 CeO_2 的催化活性存在显著差异。以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为表面活性剂, 在 600 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧得到的 CeO_2 显示出最高的催化活性和选择性(1,6-己二醇转化率为 91.0%, 聚(6-羟基己基)碳酸酯选择性为 76.6%)。 CeO_2 优异的催化活性以及高产率主要归因于其良好的结构、丰富的缺陷位点和高的 CO_2 吸收能力。

关键词: 纳米 CeO_2 ; 缺陷位点; 表面活性剂; CO_2 转化; 二醇; 聚碳酸酯

中图分类号: TQ133 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)01-0070-07

Preparation and Activity of CeO_2 Nanoparticles in Synthesis of Polycarbonates from CO_2

MA Junjie¹, YANG Yuying¹, GAO Mingyang¹, QI Bingjie¹,
WU Yulong^{1,2}, HUANG Xueli¹, HUANG He¹

(1. State Key Laboratory of Chemistry and Utilization of Carbon Based Energy Resources, School of Chemical Engineering and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830017, China; 2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Direct polymerization of CO_2 with diols for synthesis of carbonates represents a sustainable and efficient approach for CO_2 utilization, in which CeO_2 exhibits favorable catalytic properties in the reaction system. In this study, nanometer-sized CeO_2 catalysts were synthesized *via* a hydrothermal method utilizing NaOH as precipitating agent. The effects of sintering temperatures (500, 600, and 700 $^{\circ}\text{C}$) and surfactants (cationic, anionic, and nonionic) on structural and physicochemical properties of CeO_2 were thoroughly investigated. When the sintering temperature was

收稿日期: 2024-06-21; 收到修改稿日期: 2024-08-26; 网络出版日期: 2024-09-02

基金项目: 中央引导地方科技发展专项(ZYYD2022C16); 新疆维吾尔自治区重大科技专项(2022A01002-1); 新疆大学大学生创新训练计划项目(XJU-SRT-22018)

Special Project of Central Guiding Local Science and Technology Development (ZYYD2022C16); Major Science and Technology Special Project of Xinjiang Uygur Autonomous Region (2022A01002-1); Xinjiang University Student Innovation Training Program Project (XJU-SRT-22018)

作者简介: 马俊杰(2002—), 男, 本科. E-mail: 2165471663@qq.com

MA Junjie (2002—), male, undergraduate. E-mail: 2165471663@qq.com

通信作者: 黄河, 副教授. E-mail: xjuhuanghe@xju.edu.cn

HUANG He, associate professor. E-mail: xjuhuanghe@xju.edu.cn

600 °C, CeO₂ displayed an optimal crystallinity and a higher concentration of defect sites compared to the other temperatures. The surfactants significantly increased oxygen vacancy concentration on the surface of CeO₂, leading to a maximum CO₂ uptake of 0.532 mmol/g at 25 °C. Building upon these findings, a series of synthesized CeO₂ catalysts were applied in the one-step synthesis of polycarbonate from CO₂ and diol, resulting in significant improvements in both conversion and selectivity within the reaction system. The results demonstrated that catalytic activities of CeO₂ prepared at various sintering temperatures with different surfactants displayed notable differences. Notably, the CeO₂ catalyst sintered with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as the surfactant at 600 °C exhibited the highest catalytic activity and selectivity, achieving a conversion of 91.0% for 1,6-hexanediol and a selectivity of 76.6% for poly(6-hydroxyhexyl) carbonate. The outstanding catalytic performance of CeO₂ with the high yield can be primarily attributed to its favorable structural characteristics, abundant defect sites, and high CO₂ uptake capacity.

Key words: CeO₂ nanoparticle; defect site; surfactant; CO₂ conversion; diol; polycarbonate

CO₂ 是造成“温室效应”的主要原因, 近年来如何高效利用 CO₂ 受到广泛关注。将 CO₂ 转化为高附加值的化学品, 不仅符合国家“碳达峰、碳中和”政策, 还满足绿色和经济产业化的需求。CO₂ 转化可以分为还原和非还原过程, 还原过程的产物以甲醇、CO、碳氢化合物^[1-4]为主; 非还原过程的产物则以有机碳酸酯、氨基甲酸酯^[5-7]为主。其中脂肪族聚碳酸酯因其良好的生物降解性和相容性, 已广泛应用于工程塑料和药物合成等领域, 展现出广阔的应用和研究前景^[8-9]。聚碳酸酯的传统制备方法(光气法和酯交换法)所用原料毒性强且生产成本低, 亟需改进。其中, CO₂ 和二醇是制备聚碳酸酯的重要原料。

直接使用 CO₂ 进行反应通常需要较高的压力。例如, CO₂ 在压力大于 2.41×10^4 MPa 时, 才能满足 353 K 下合成碳酸二甲酯(DMC)的理论条件^[10], 因此通常需要借助高活性的 CO₂ 催化剂来促进反应。CeO₂ 因其丰富的氧空位和酸碱点位, 广泛用于 CO₂ 的催化反应。Kumar 等^[11]以 CeO₂ 作催化剂, 在 15 MPa 压力下与 CO₂ 合成 DMC, 甲醇转化率为 0.66%。Fu 等^[12]采用溶剂热法合成了超一维 CeO₂ 纳米线, 在 5 MPa 压力下与 CO₂ 合成 DMC, 甲醇转化率达 1.97%。Tamura 等^[13]以 CeO₂ 为催化剂, 在 5 MPa 压力下将 CO₂ 和 1,4-丁二醇(BDO)合成为聚碳酸酯, BDO 的转化率达 99%。但是, 尚未有研究报道如何通过简单可控的手段改变 CeO₂ 结构和性质, 以提高其在 CO₂ 和二醇反应体系中的催化活性。

本研究以 NaOH 为沉淀剂, 采用水热法制备一系列 CeO₂ 催化剂, 探究焙烧温度和表面活性剂对 CeO₂ 结构和性质的影响, 并将其应用到 CO₂ 和二醇直接合成聚碳酸酯的反应。

1 实验方法

1.1 实验材料

硝酸铈(III)六水合物(Ce(NO₃)₃·6H₂O, 99.99%)、氢氧化钠(NaOH, 98%)和 1,6-己二醇(1,6-HDO, 99.5%)均购自上海麦克林生化科技股份有限公司; 甲醇(CH₃OH, 分析纯)购自天津市鑫铂特化工有限公司; 2-氰基吡啶(2-CP, 99%)购自上海迈瑞尔生化科技有限公司; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 99%)、十二烷基硫酸钠(SDS, 99%)和聚乙二醇-10000(PEG, 99%)均购自上海阿拉丁试剂有限公司。所有试剂均直接使用, 无需进一步纯化。

1.2 催化剂制备

将 11.25 g Ce(NO₃)₃·6H₂O 和 0.5 g 表面活性剂(CTAB/PEG/SDS)溶解于 200 mL 蒸馏水中, 缓慢滴加 100 mL 浓度为 11.25 mol/L 的 NaOH 溶液, 室温搅拌 30 min 得到浅紫色悬浊液(前驱体)。将其转移到 500 mL 水热釜中, 在 110 °C 下反应 10 h。反应完成后自然冷却至室温, 通过离心分离收集沉淀物, 分别用去离子水和乙醇洗涤三次除去杂质, 并在 80 °C 下干燥 12 h。干燥后在空气中以 5 °C/min 的升温速率加热至 600 °C 并保持 3 h, 得到浅黄色的 CeO₂ 粉末。将不同焙烧温度下未使用表面活性剂的样品名称简化为 CeO₂-T(T 为焙烧温度, °C), 将 600 °C 焙烧温度下添加不同表面活性剂的样品名称简化为 X-CeO₂(X 为表面活性剂)。

1.3 催化剂表征

1.3.1 粉末 X 射线衍射(XRD)

使用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪测定样品的物相组成, 入射光源采用 Cu K α 射线(λ =

0.15406 nm), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA。

1.3.2 扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)

采用 Carl Zeiss 公司的扫描电子显微镜 (Sigma 300) 和透射电子显微镜 (JEOL JEM-2100) 表征样品的微观形貌, 两者的加速电压分别为 0.02~30 kV 和 200 kV。

1.3.3 比表面积

使用 Micromeritics 公司的 ASAP 2050 型全自动比表面和孔隙分析仪测试样品的 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面积, 并通过 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法测定样品的孔径分布。

1.3.4 拉曼光谱(Raman spectra)

采用 HORIBA 公司的 HR Evolution 型显微拉曼光谱仪测试样品的 Raman 谱图, 激光波长为 532 nm。

1.3.5 X 射线光电子能谱(XPS)

使用美国 Thermo ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪测试样品的 XPS 谱图。

1.3.6 CO₂ 程序升温脱附(CO₂-TPD)

通过 AutoChem1 II 2920 型程序升温化学吸附仪表征样品的 CO₂-TPD。测试步骤如下: 称取 100 mg 样品置于反应管中, 以 10 °C/min 的速率从室温升温至 110 °C 进行干燥预处理, 接着用 He 气流吹扫 1 h, 冷却至 50 °C 后, 通入 10% CO₂/He 混合气 (30~50 mL/min) 1 h 至饱和, 再切换 He 气流吹扫 1 h 除去表面弱物理吸附 CO₂, 最后在 He 气流下以 10 °C/min 的速率升温至 800 °C 进行脱附。

1.4 催化剂性能评价

将 3.5 g 1,6-HDO、20 g 2-CP 和 0.5 g CeO₂ 催化剂置于高压釜中, 用 CO₂ 置换三次釜内空气后充压至 5.0 MPa。以 3 °C/min 的速率升温至 130 °C 并反应 8 h, 反应结束后自然冷却至室温, 然后向反应混合物中添加 30 mL CH₃OH (约 45 °C) 进行后处理。先将 CeO₂ 催化剂从反应混合物中离心分离, 再添加 300 mL 4 °C 预冷的去离子水, 置于冰箱 (4 °C) 保存 12 h。最后, 离心分离回收下层液体, 置于 60 °C 烘箱干燥 24 h 获得聚(6-羟基己基)碳酸酯。

1.5 产物分析和计算方法

使用配有火焰离子化检测器 (FID) 和毛细管色谱柱 (PONA, 50 m×0.200 mm, 0.50 μm) 的 Agilent 8890 气相色谱仪 (GC) 测定 1,6-HDO 的转化率。采用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定后处理产物的数均分子量 (M_n), 使用核磁共振氢谱 (¹H NMR) 确定产物聚合度 (D_p)。基于测试结果计算 1,6-HDO 的转化率 (C)、产物聚(6-羟基己基)碳酸酯 (低聚物) 的选择性 (S) 和

产率 (Y)。计算方法如下:

$$C = \frac{1 - N_{A,end}}{N_{A,start}} \times 100\% \quad (1)$$

$$S = \frac{N_B \times n}{N_{A,start} - N_{A,end}} \times 100\% \quad (2)$$

$$Y = C \times S \times 100\% \quad (3)$$

式中, $N_{A,start}$ 和 $N_{A,end}$ 分别为反应前和反应后 1,6-HDO 物质的量 (mmol), N_B 为产物物质的量 (mmol), n 为产物中 1,6-HDO 的单元数。

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对 CeO₂ 结构和性质的影响

2.1.1 CeO₂ 的形貌及结构性质

图 1 显示样品在 $2\theta = 28.7^\circ$ 、 33.1° 、 47.5° 、 56.4° 和 59.1° 处出现了强衍射峰, 与 CeO₂ 的纯萤石立方结构 (JCPDS 34-0394) 的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面特征峰一致。表 1 列出了所有样品的相对结晶度及通过 Scherrer 公式计算得到的平均晶粒尺寸。随着焙烧温度升高, 衍射峰强度和样品相对结晶度增加, 平均晶粒尺寸也随之增大。这与表 S1 所列的样品比表面积 (S_{BET}) 随焙烧温度升高而降低的结果一致, 可归因于高温导致的 CeO₂ 团聚。

图 2 展示了不同温度焙烧的 CeO₂ 形貌。所有样品均呈棒状形态, 其中 CeO₂-600 形貌更均匀, 纵向长度为 30~150 nm、横向宽度为 5~8 nm。图 2(f) 中标记了 CeO₂-600 的 (220) 与 (200) 面的晶格条纹, 与文献 [14] 中报道的 CeO₂ 纳米棒暴露的晶面一致, 证实在水热过程中成功合成了 CeO₂。CeO₂-500 呈现不规则的形貌和粗糙的表面, 而 CeO₂-700 的分散程度较差。这可能是因为温度较低时前驱体分解不完全, 而温度过高又使样品出现烧结现象 [15]。

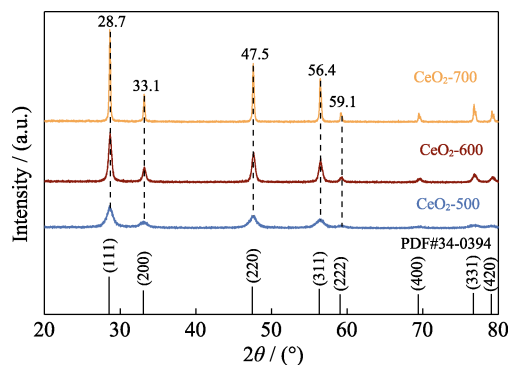


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of samples

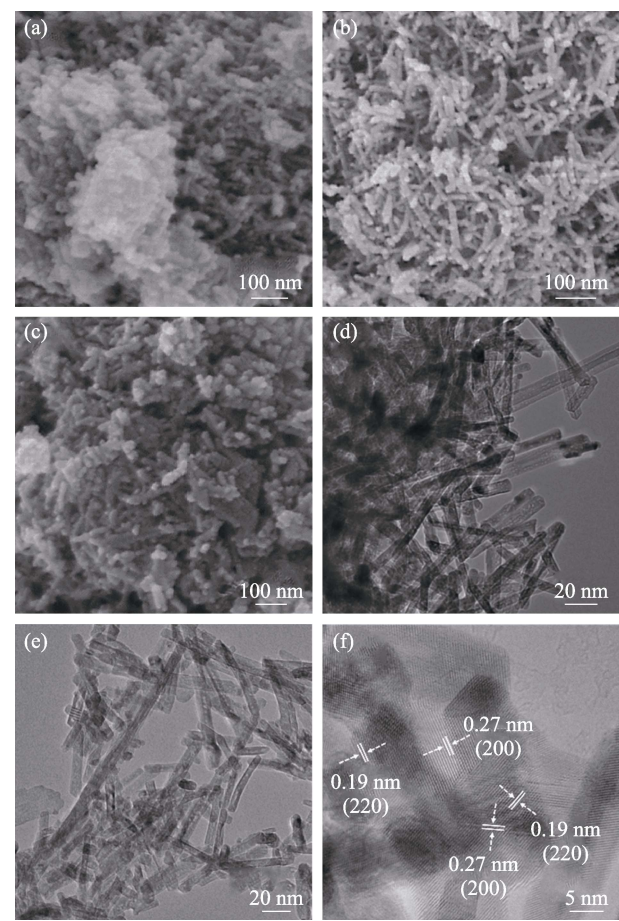


图 2 样品的微观形貌表征
Fig. 2 Micro-morphological characterization of samples
(a-c) SEM images of (a) CeO₂-500, (b) CeO₂-600 and (c) CeO₂-700; (d-e) TEM images of (d) CeO₂-600 and (e) CTAB-CeO₂; (f) HRTEM image of CeO₂-600

表 1 样品的物理化学性质			
Table 1 Physicochemical properties of samples			
Sample	Average particle size/nm	Relative crystallinity/%	$I_D/I_{F_{2g}}$
CeO ₂ -500	8.3	74.3	0.029
CeO ₂ -600	11.7	81.4	0.036
CeO ₂ -700	15.8	82.9	0.014
CTAB-CeO ₂	10.0	82.6	0.045
SDS-CeO ₂	10.5	80.1	0.039
PEG-CeO ₂	9.3	76.5	0.024

不同温度焙烧 CeO₂ 的 N₂ 吸脱附等温线和孔径分布如图 3 所示。在 $0.4 < p/p_0 < 0.9$ 范围内, 所有曲线均显示出 H3 型回滞环的典型 IV 型等温线, 这归属于样品堆叠形成的孔隙。由图 3 的孔径分布可知, CeO₂-500 和 CeO₂-600 的孔隙大小在 30~40 nm 之间, 且 CeO₂-600 的孔容大于 CeO₂-500。随焙烧温度升高, 样品的孔容先升后降。这是由于焙烧温度在一定范围内升高有助于样品组装为棒状, 降低

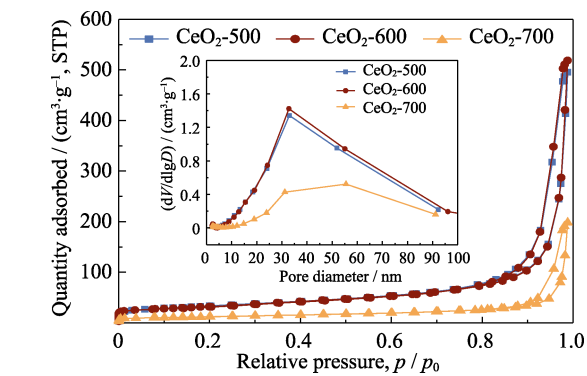


图 3 样品的 N₂ 吸脱附等温线及孔径分布
Fig. 3 Isothermal N₂ adsorption and desorption curves and pore size distribution of samples

堆叠程度, 从而提高孔隙率。焙烧温度过高时, CeO₂ 团聚导致颗粒严重堆叠, 造成孔隙塌陷, 从而缩小样品的孔容。

2.1.2 CeO₂ 的 Raman 光谱

图 4 展示了不同温度焙烧 CeO₂ 的 Raman 光谱。为方便比较, 将所有 Raman 光谱归一化至 462 cm⁻¹ 处的 F_{2g} 谱带。CeO₂-700 的 F_{2g} 谱带比 CeO₂-500 红移了 2~3 cm⁻¹, 这是 CeO₂ 纳米颗粒尺寸减小造成的^[16]。

255 cm⁻¹ 处的特征峰源于 CeO₂(111)表面最顶端 Ce-O 层的纵向振动^[17], 其谱带强度与 S_{BET} 大小相关^[18], 因此 CeO₂-500 在该处振动强度较高。

598 cm⁻¹ 处的特征峰为缺陷诱导(D)模式^[19], 其与 462 cm⁻¹ 处特征峰的强度比(即 $I_D/I_{F_{2g}}$)反映了 CeO₂ 材料中固有缺陷位点浓度^[19]。根据表 1, 不同温度焙烧的 $I_D/I_{F_{2g}}$ 值存在以下关系: CeO₂-700 < CeO₂-500 < CeO₂-600。温度升高降低了氧扩散的阻力, 促进氧原子从规则晶格位置移动到间隙晶格位置, 形成 Frenkel 缺陷^[16]。因此, CeO₂-600 的氧空位数量相比 CeO₂-500 增加, 缺陷位点浓度提高。CeO₂-700 缺陷位点浓度降低是因为温度较高引起晶格结构收缩, 抑制了氧空位生成^[20]。

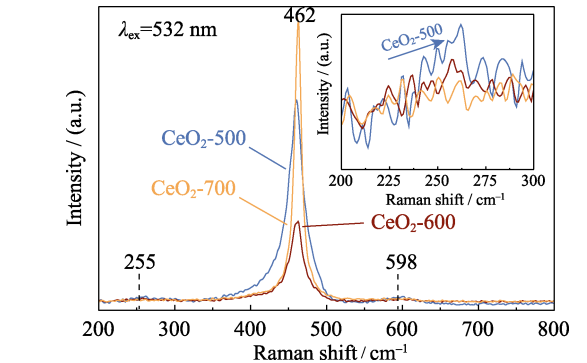


图 4 样品的 Raman 谱图
Fig. 4 Raman spectra of samples

2.2 表面活性剂对 CeO₂ 结构和性质的影响

2.2.1 CeO₂ 的形貌及结构性质

图 S1 显示样品与典型的立方萤石 CeO₂ 衍射峰匹配良好, 表明表面活性剂不影响立方萤石 CeO₂ 的形成, 且已经通过高温焙烧完全去除。CTAB-CeO₂(10.0 nm)、SDS-CeO₂(10.5 nm)、PEG-CeO₂(9.3 nm) 的平均粒径均小于 CeO₂-600(11.7 nm), 证明表面活性剂能够在一定程度上抑制 CeO₂ 的生长。对比 CTAB-CeO₂ 和 CeO₂-600 的微观形貌(图 2(d, e))发现, CTAB-CeO₂ 分散更均匀, 颗粒堆叠程度较小, 因此 CTAB-CeO₂ 具有更多的孔隙和更大的比表面积。这主要是因为 CTAB 能够作为孔道构建支撑物, 促进 CeO₂ 形成结构良好且连续的孔壁^[20]。

2.2.2 CeO₂ 的 Raman 光谱及 XPS 谱图

图 S2 为不同表面活性剂制备的 CeO₂ 的 Raman 光谱图, 其 $I_D/I_{F_{2g}}$ 存在以下关系(表 1): PEG-CeO₂ < SDS-CeO₂ < CTAB-CeO₂。CTAB-CeO₂(0.045)和 SDS-CeO₂(0.039)的 $I_D/I_{F_{2g}}$ 均大于 CeO₂-600(0.036), 且 CTAB-CeO₂ 的 $I_D/I_{F_{2g}}$ 最大, 表示其缺陷位点浓度最高。

XPS 分析可以反映 CeO₂ 表面的元素含量和价态分布。图 5 是 CeO₂-600 和 CTAB-CeO₂ 的 Ce3d、O1s XPS 谱图。图 5(a)中的 Ce3d XPS 谱图可以解卷积为八个峰^[21]: U'''(916.8 eV)、U''(907.4 eV)、U'(903.4 eV)、U(900.9 eV)、V'''(898.3 eV)、V''(888.9 eV)、V'(884.9 eV)和 V(882.4 eV)。Ce³⁺离子的 3d¹⁰4f¹ 态标记为 U'和 V', 其余归属于 Ce⁴⁺离子的 3d¹⁰4f⁰ 态。通过 V'、U'峰的面积与总面积之比来定量估计 Ce³⁺的比例, CeO₂-600 和 CTAB-CeO₂ 中的 Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺) 分别为 11.2%和 12.6%。在前驱体制备阶段, 加入 CTAB 会抑制 Ce³⁺水解形成 [Ce(OH)(H₂O)_{n-1}]²⁺, 从而减少 Ce³⁺在后续反应中的氧化比例, Ce³⁺比例提升有助于生成氧空位^[22-24]。

图 5(b)中 O1s XPS 谱图的结合能峰包括^[25]: 529.0 eV 处与 Ce 结合的晶格氧(O_L); 530.5 eV 处与 O²⁻相关的表面氧空位(O_V); 532.5 eV 处以化学吸附形式存在的氧物种(O_C)。O_V 是 CO₂ 和二醇共聚的关键活性位点^[26]。CeO₂-600 和 CTAB-CeO₂ 的 O_V/(O_L+O_V+O_C) 分别为 23.4%和 29.2%。加入 CTAB 增加了样品的 O_V 浓度, 提高了 CeO₂ 的催化活性。此外, CTAB-CeO₂ 的 O_L 峰向更高结合能方向移动, 表明其 O_L 扩散率更高^[24], 这与 Raman 光谱表征结果一致。

2.2.3 CeO₂ 的碱性

采用 CO₂-TPD 来研究不同样品的碱度和碱量, 结果如图 6 所示。一般弱、中和强碱位点分别对应于 < 200 °C、200~400 °C 和 > 400 °C 的 CO₂ 解吸温度范围^[27]。如图 6 所示, 样品在低于 250 °C 的温度下发生大量 CO₂ 解吸, 与 CeO₂ 的 CO₂ 解吸结果一致^[28]。解吸温度反映了吸附质和吸附剂之间的相互作用强度^[29]。当解吸温度低于 200 °C 时, CeO₂-500 解吸温度仅为 116.6 °C, 表明其与 CO₂ 的相互作用较弱。表 S2 列出了在 25 °C 下由 CO₂ 脱附峰面积估计的每种 CeO₂ 催化剂的 CO₂ 吸收量, 由高到低依次为: CTAB-CeO₂、CeO₂-600、CeO₂-500、CeO₂-700。CeO₂-700 的 CO₂ 吸收量最低, 主要是由于过高的焙烧温度严重破坏了其碱性位点^[30]。CTAB-CeO₂ 在 25 °C 下的 CO₂ 吸收量为 0.532 mmol/g, 高于 CeO₂-600 的 0.403 mmol/g。这是因为 CTAB-CeO₂ 具有大的比表面积和丰富的表面氧空位, 有利于 CO₂ 化学吸附^[26], 增强了 CO₂ 与 CeO₂ 表面的相互作用。

2.3 CeO₂ 的催化性能

将 CO₂ 和 1,6-HDO 在不同 CeO₂ 样品上反应, 反应方程式如下:

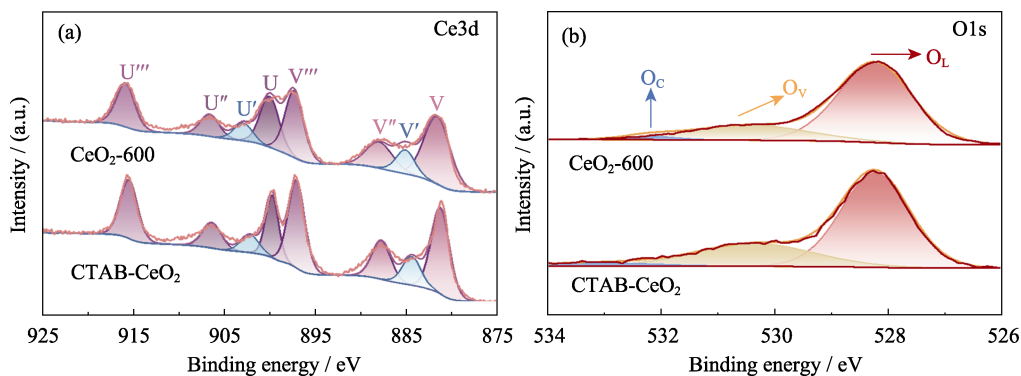
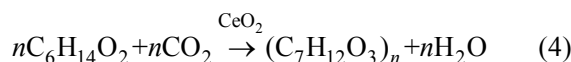
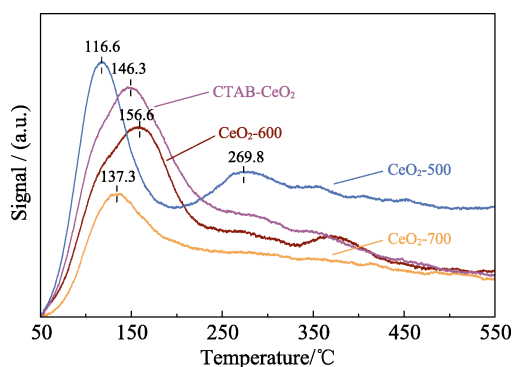


图 5 CeO₂-600 和 CTAB-CeO₂ 的 XPS 谱图
Fig. 5 XPS spectra of CeO₂-600 and CTAB-CeO₂
(a) Ce3d; (b) O1s

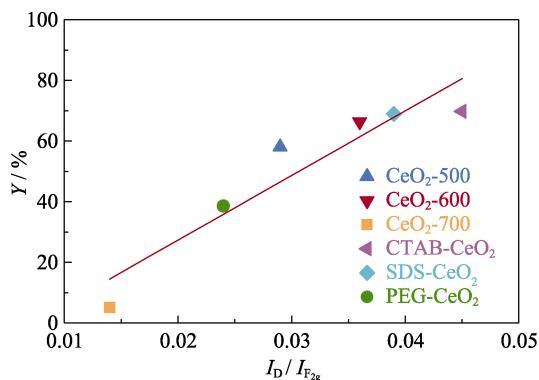
图 6 样品的 CO_2 -TPD 曲线Fig. 6 CO_2 -TPD curves of samples

CeO_2 -500 上所得产物的 ^1H NMR 谱图如图 S3 所示。 $\delta = 4.1$ 和 3.6 处的峰分别归属于与碳酸酯基团和羟基基团相邻的亚甲基的质子, 二者之比约为 4, 与 GPC 测试结果吻合, 证明产物是由 CO_2 和 1,6-HDO 共聚而成。表 2 列出了 CO_2 和 1,6-HDO 在纳米结构的 CeO_2 催化剂上反应获得的 C 、 S 、 Y 、 M_n 及 D_p 。

不同焙烧温度 CeO_2 催化剂与 C 和 S 的关系如下: CeO_2 -700 < CeO_2 -500 < CeO_2 -600, 这表明反应在 CeO_2 -600 上获得的 Y (式 3) 高于 CeO_2 -500 和 CeO_2 -700。图 7 中 Y 与样品 $I_D/I_{F_{2g}}$ 呈现近似直线

表 2 CO_2 和 1,6-HDO 在 CeO_2 催化剂上反应的测试结果
Table 2 Test results of reaction of CO_2 and 1,6-HDO on CeO_2 catalysts

Sample	$C/\%$	$S/\%$	$Y/\%$	$M_n/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	D_p
CeO_2 -500	86.4	67.1	58.0	982	6
CeO_2 -600	88.9	74.5	66.3	1171	8
CeO_2 -700	85.6	5.9	5.1	1153	8
CTAB- CeO_2	91.0	76.6	69.7	1333	9
SDS- CeO_2	90.5	76.1	68.9	1108	8
PEG- CeO_2	88.8	43.3	38.5	1169	8

图 7 低聚物产率 Y 与样品 $I_D/I_{F_{2g}}$ 的关系Fig. 7 Oligomer yield Y versus $I_D/I_{F_{2g}}$ of samples

度高度相关。同时, 样品的 Y 与其对应的 CO_2 吸收量变化趋势相同。当焙烧温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品的相对结晶度低, 导致缺陷位点浓度较低, 不利于 CO_2 吸附; 当焙烧温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品出现团聚, 导致比表面积显著减小和缺陷位点数量减少, CO_2 吸收量随之减少。在不使用任何表面活性剂的条件下, CeO_2 -600 的 CO_2 吸收量和缺陷位点浓度最高, 为 CO_2 和 1,6-HDO 共聚提供了充足的反应条件和活性位点, 从而获得最高的 Y 。此外, CeO_2 -500 与 CO_2 间相互作用弱, 导致产物的 D_p 低, M_n 仅为 982 g/mol 。

不同表面活性剂制备的 CeO_2 催化剂的 Y 关系为: $\text{PEG-CeO}_2 < \text{SDS-CeO}_2 < \text{CTAB-CeO}_2$ 。反应过程中, 水合氧化铈表面所带负电荷易与 CTAB 在水中电离的烷基铵阳离子结合^[31], 有效阻止 CeO_2 颗粒之间的团聚, 最终形成具有高比表面积和良好介孔结构的 CeO_2 。表面活性剂的吸附量是影响纳米颗粒分散程度的重要因素, 阳离子表面活性剂在固-液界面的吸附动力学速率大于阴离子和非离子表面活性剂, 其吸附量较高^[32]。因此, CTAB- CeO_2 前驱体溶液中的水合氧化铈能分散得更加均匀, 暴露出更多的缺陷位点。焙烧后 CTAB- CeO_2 的缺陷位点浓度最高, 能提供更多的反应活性位点, 因此 CTAB- CeO_2 的催化效果优于 SDS- CeO_2 和 PEG- CeO_2 。另外, CTAB- CeO_2 产物经过处理之后, 计算得到的 S 和 Y 明显高于现有使用棒状纳米 CeO_2 催化 CO_2 和二醇反应的结果^[26]。

CTAB- CeO_2 的 Y 高于 CeO_2 -600。一方面, CTAB- CeO_2 较大的比表面积和孔隙率使其暴露出更多的缺陷位点, 从而提高催化效率; 另一方面, CTAB- CeO_2 的表面氧空位浓度更高, 增强了 CeO_2 的表面碱性, 为 CO_2 的吸附和活化提供了更多的碱性中心, 从而提高 CO_2 吸收量^[33]。同时, CTAB- CeO_2 上产物的 M_n 高于 CeO_2 -600, 这是因为 CTAB- CeO_2 的高浓度表面氧空位易与 CO_2 产生良好的相互作用, 形成重要的反应中间体双齿碳酸盐^[26], 促使 CO_2 和 1,6-HDO 连续共聚, 从而提高产物聚合度, M_n 达到 1333 g/mol 。CTAB- CeO_2 的缺陷位点浓度和 CO_2 吸收量最高, 使其 Y 和 M_n 也最高。

2.4 CeO_2 的稳定性

CO_2 和 1,6-HDO 反应结束后, 回收 CTAB- CeO_2 进行催化剂稳定性测试。使用乙醇洗涤回收的 CTAB- CeO_2 三次, 经过 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后重新用于催化 CO_2 和 1,6-HDO 反应, 测试结果如表 S3 所示。三次反应后, CTAB- CeO_2 催化 1,6-HDO 转化率仍大于 85% , 证明其具有较高的稳定性, 能够循环使用。

3 结论

本研究采用水热法制备 CeO_2 纳米棒, 研究了不同焙烧温度和表面活性剂对 CeO_2 结构、缺陷位点浓度和 CO_2 吸收量等的影响规律, 从而有效提高 CeO_2 对 CO_2 和 1,6-HDO 合成聚碳酸酯的催化性能。主要结论如下:

(1) 当焙烧温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ 时, CeO_2 的结晶度良好, 且未出现明显的烧结现象。在所有焙烧温度中, 600 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的 CeO_2 缺陷位点浓度和 CO_2 吸收量最大, 转化率和选择性也达到最高。

(2) 使用 CTAB 作为表面活性剂, 能够有效提高 CeO_2 的分散性, 增加缺陷位点浓度, 促进表面氧空位的生成, 有利于 CO_2 的吸附活化。与其他样品相比, 以 CTAB 作为表面活性剂制备的样品的低聚物产率最高。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240304> 查看。

参考文献:

- [1] WANG W H, HIMEDA Y, MUCKERMAN J T, *et al.* CO_2 hydrogenation to formate and methanol as an alternative to photo- and electrochemical CO_2 reduction. *Chemical Reviews*, 2015, **115**(23): 12936.
- [2] JIANG X, NIE X, GUO X, *et al.* Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, 2020, **120**(15): 7984.
- [3] GUO L, SUN J, GE Q, *et al.* Recent advances in direct catalytic hydrogenation of carbon dioxide to valuable C_{2+} hydrocarbons. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(46): 23244.
- [4] LI W, WANG H, JIANG X, *et al.* A short review of recent advances in CO_2 hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts. *RSC Advances*, 2018, **8**(14): 7651.
- [5] CHEN H, CHAUHAN P, YAN N. "Barking" up the right tree: biorefinery from waste stream to cyclic carbonate with immobilization of CO_2 for non-isocyanate polyurethanes. *Green Chemistry*, 2020, **22**(20): 6874.
- [6] HONDA M, SONEHAR S, YASUDA H, *et al.* Heterogeneous CeO_2 catalyst for the one-pot synthesis of organic carbamates from amines, CO_2 and alcohols. *Green Chemistry*, 2011, **13**(12): 3406.
- [7] GRIGNARD B, GENNEN S, JÉRÔME C, *et al.* Advances in the use of CO_2 as a renewable feedstock for the synthesis of polymers. *Chemical Society Reviews*, 2019, **48**(16): 4466.
- [8] ZHANG X, FEVRE M, JONES G O, *et al.* Catalysis as an enabling science for sustainable polymers. *Chemical Reviews*, 2017, **118**(2): 839.
- [9] KAMPHUIS A J, PICCHIONI F, PESCARMONA P P. CO_2 -fixation into cyclic and polymeric carbonates: principles and applications. *Green Chemistry*, 2019, **21**(3): 406.
- [10] LEINO E, MAKI-ÄRVELÄ P, ETA V, *et al.* Conventional synthesis methods of short-chain dialkylcarbonates and novel production technology via direct route from alcohol and waste CO_2 . *Applied Catalysis A: General*, 2010, **383**(1/2): 1.
- [11] KUMAR P, WITH P, SRIVASTAVA V C, *et al.* Conversion of carbon dioxide along with methanol to dimethyl carbonate over ceria catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, **3**(4): 2943.
- [12] FU Z, YU Y, LI Z, *et al.* Surface reduced CeO_2 nanowires for direct conversion of CO_2 and methanol to dimethyl carbonate: catalytic performance and role of oxygen vacancy. *Catalysts*, 2018, **8**(4): 164.
- [13] TAMURA M, ITO K, HONDA M, *et al.* Direct copolymerization of CO_2 and diols. *Scientific Reports*, 2016, **6**(1): 20438.
- [14] BAGHERI S, KHALIL I, JULKAPLI N M. Cerium(IV) oxide nanocomposites: catalytic properties and industrial application. *Journal of Rare Earths*, 2021, **39**(2): 129.
- [15] CASTKOVA K, MATOUSEK A, BARTONICKOVA E, *et al.* Sintering of Ce, Sm, and Pr oxide nanorods. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, **99**(4): 1155.
- [16] FILTSCHER A, HOFMANN K, HESS C. Ceria and its defect structure: new insights from a combined spectroscopic approach. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120**(12): 6694.
- [17] SCHILLING C, HOFMANN A, HESS C, *et al.* Raman spectra of polycrystalline CeO_2 : a density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121**(38): 20834.
- [18] SCHILLING C, GANDUGLIA-PIROVANO M V, HESS C. Experimental and theoretical study on the nature of adsorbed oxygen species on shaped ceria nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, **9**(22): 6593.
- [19] WU Z, LI M, HOWE J, *et al.* Probing defect sites on CeO_2 nanocrystals with well-defined surface planes by Raman spectroscopy and O_2 adsorption. *Langmuir*, 2010, **26**(21): 16595.
- [20] YANG G, JIA A, LI J, *et al.* Investigation of synthesis parameters to fabricate CeO_2 with a large surface and high oxygen vacancies for dramatically enhanced performance of direct DMC synthesis from CO_2 and methanol. *Molecular Catalysis*, 2022, **528**: 112471.
- [21] LIU B, LI C, ZHANG G, *et al.* Oxygen vacancy promoting dimethyl carbonate synthesis from CO_2 and methanol over Zr-doped CeO_2 nanorods. *ACS Catalysis*, 2018, **8**(11): 10446.
- [22] EAIMSUMANG S, CHOLLACOOP N, LUENGARUEMITCH-AI A, *et al.* Ceria nanorod supported gold nanoparticles as structured catalysts for the oxidative steam reforming of methanol: effect of CTAB concentration on physicochemical properties and catalyst performance. *Journal of Catalysis*, 2020, **392**: 254.
- [23] CHAVHAN M P, LU C H, SOM S. Urea and surfactant assisted hydrothermal growth of ceria nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, **601**: 124944.
- [24] MEI J, ZHANG S, PAN G, *et al.* Surfactant-assisted synthesis of MOF-derived CeO_2 for low-temperature catalytic *o*-xylene combustion. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, **10**(6): 108743.
- [25] WANG X, JIANG Z, ZHENG B, *et al.* Synthesis and shape-dependent catalytic properties of CeO_2 nanocubes and truncated octahedra. *CrystEngComm*, 2012, **14**(22): 7579.
- [26] GONG Z J, LI Y R, WU H L, *et al.* Direct copolymerization of carbon dioxide and 1,4-butanediol enhanced by ceria nanorod catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **265**: 118524.
- [27] LIU H, ZOU W, XU X, *et al.* The proportion of Ce^{4+} in surface of $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts: the key parameter for direct carboxylation of methanol to dimethyl carbonate. *Journal of CO_2 Utilization*, 2017, **17**: 43.
- [28] WANG S, ZHAO L, WANG W, *et al.* Morphology control of ceria nanocrystals for catalytic conversion of CO_2 with methanol. *Nanoscale*, 2013, **5**(12): 5582.
- [29] YU W Y, MULLEN G M, MULLINS C B. Hydrogen adsorption and absorption with Pd-Au bimetallic surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, 2013, **117**(38): 19535.
- [30] ZHANG T, ZHANG Y, NING P, *et al.* The property tuning of NH_3 -SCR over iron-tungsten catalyst: role of calcination temperature on surface defect and acidity. *Applied Surface Science*, 2021, **538**: 147999.
- [31] VANTOMME A, YUAN Z Y, DU G, *et al.* Surfactant-assisted large-scale preparation of crystalline CeO_2 nanorods. *Langmuir*, 2005, **21**(3): 1132.
- [32] PARIAS S, KHILAR K C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2004, **110**(3): 75.
- [33] WU Z, MANN A K P, LI M, *et al.* Spectroscopic investigation of surface-dependent acid-base property of ceria nanoshapes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**(13): 7340.

补充材料:

纳米 CeO₂ 的制备及其在 CO₂ 合成聚碳酸酯中的活性

马俊杰¹, 杨钰莹¹, 高名扬¹, 齐冰杰¹, 吴玉龙^{1,2}, 黄雪莉¹, 黄河¹

(1. 新疆大学 化工学院, 省部共建碳基能源资源化学与利用国家重点实验室, 乌鲁木齐 830017; 2. 清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

表 S1 样品的比表面积、孔容和平均孔径
Table S1 Specific surface area, pore volume, and average pore size of samples

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Proe volume/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	Average pore size/nm
CeO ₂ -500	118	0.76	27.91
CeO ₂ -600	113	0.80	28.27
CeO ₂ -700	42	0.30	31.26
CTAB-CeO ₂	119	0.92	30.39

表 S2 样品的 CO₂-TPD 测试数据分析
Table S2 Analysis of CO₂-TPD test data of samples

Sample	Peak number	Temperature at maximum/°C	Quantity/ $(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$
CeO ₂ -500	2	116.6	0.214
		269.8	0.104
CeO ₂ -600	1	156.6	0.403
CeO ₂ -700	1	137.3	0.288
CTAB-CeO ₂	1	146.3	0.532

表 S3 CTAB-CeO₂ 的稳定性测试
Table S3 Stability test of CTAB-CeO₂

Number of reaction	1	2	3
1,6-HDO conversion/%	91.0	88.9	86.3

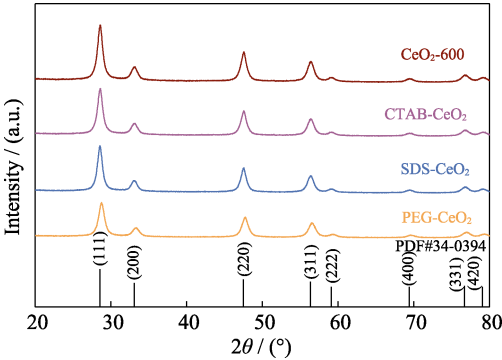


图 S1 不同表面活性剂制备的样品的 XRD 谱图
Fig. S1 XRD patterns of samples prepared with different surfactants

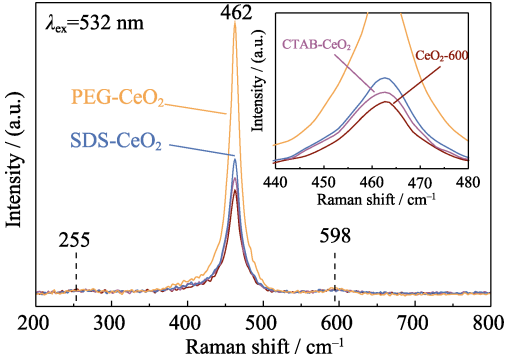


图 S2 不同表面活性剂制备的样品的 Raman 谱图
Fig. S2 Raman spectra of samples prepared with different surfactants

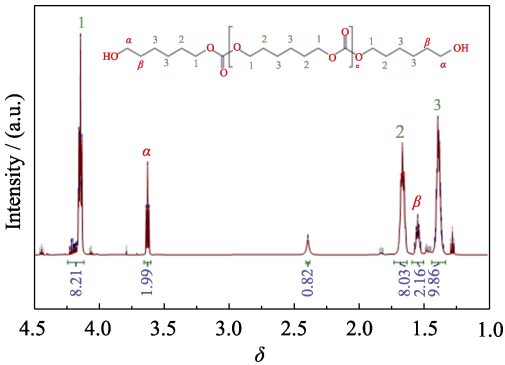


图 S3 CeO₂-500 上产物的 ¹H NMR 谱图
Fig. S3 ¹H NMR spectrum of the product on CeO₂-500