



空缺二氧化铈催化二氧化碳制备碳酸二甲酯

古国欢, 邵方君*, 郑少康, 黄伟, 李小龙, 丁嘉, 方文娟, 姚子豪, 王建国*

浙江工业大学化学工程学院, 绿色化学合成与转化全国重点实验室, 杭州 310032

*通讯作者, E-mail: shaofj@zjut.edu.cn; jgw@zjut.edu.cn

收稿日期: 2025-03-05; 接受日期: 2025-05-28; 网络版发表日期: 2025-08-28

国家重点研发计划(编号: 2022YFE0113800)和国家自然科学基金(编号: U21A20298, 22141001, 22494711)资助项目

摘要 随着全球对气候变化的关注和温室气体减排需求的增加, CO_2 的高效转化与利用成为化学工程和催化领域的重要研究方向。然而, CO_2 的高热力学稳定性和低反应活性使其转化面临挑战, 开发高效、稳定的催化剂是关键。本研究聚焦于氧化铈(CeO_2)催化剂在CO和甲醇直接酯化反应中合成碳酸二甲酯(DMC)的应用。通过合成不同形态(如球形和立方形)的 CeO_2 催化剂, 并利用X射线光电子能谱等技术进行表征, 发现氢处理显著增加了催化剂表面氧空位的浓度, 从而提高了催化活性。实验表明, 在 500°C 氢气处理的球型 CeO_2 催化剂表现出最高的DMC产率, 达到 16.31 mmol/g , 且在多个循环中保持良好的稳定性。次级动力学同位素效应(SKIE)实验表明, C-H键裂解不是速率决定步骤, 验证了氧空位在反应中的关键作用。通过反应机理分析, 揭示了 CeO_2 催化剂在DMC合成中的反应路径, 确定了关键中间体, 并阐明了氢处理对催化性能的显著增强。本研究为 CeO_2 催化剂在 CO_2 转化中的工业应用提供了理论支持, 并为催化剂的进一步优化提供了新方向。

关键词 二氧化铈, 氧空位, CO_2 转化, 碳酸二甲酯

1 引言

随着全球对气候变化的关注以及对温室气体减排需求的增加, 二氧化碳(CO_2)的利用已成为当前全球研发的重点领域。作为碳源, CO_2 能够转化为多种有价值的化学品、燃料和材料, 为工业和能源领域提供了巨大的应用潜力^[1-3]。尽管 CO_2 转化具有巨大的潜力, 但其大规模应用仍面临诸多挑战。首先, CO_2 分子具有高度的热力学稳定性, 反应活性较低, 因此需要大量的能量输入或高效的催化剂来驱动其转化^[4-6]。其次, 催化剂的成本、重现性和长期稳定性问题仍然是制约其商业化应用的重大障碍^[7]。此外, CO_2 的来源

和净化技术, 尤其是工业排放的 CO_2 , 需要进一步改进以降低成本并提高捕获效率。因此, 确保所使用的能源是清洁和可再生的, 对于避免更大的环境影响至关重要^[8]。

在众多 CO_2 利用策略中, 将其直接转化为碳酸二甲酯(DMC)是一种既环保又经济的解决方案^[9]。直接从 CO_2 和甲醇合成DMC, 不仅为 CO_2 的利用提供了一种有效途径, 还能生产出具有巨大工业需求的产品。与传统生产DMC的方法(如光气法或甲醇氧化羰基化法)相比, 直接合成法具有显著优势。传统方法往往涉及有毒或有害化学品(如光气), 或需要复杂的多步工艺, 而直接使用 CO_2 作为原料则避免了这些危险中间

引用格式: Gu G, Shao F, Zheng S, Huan W, Li X, Ding J, Fang W, Yao Z, Wang J. Vacant cerium oxide-catalyzed synthesis of dimethyl carbonate from CO_2 . *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 2903–2912, doi: 10.1360/SSC-2025-0062

体的使用, 同时简化了反应路径. 然而, 该工艺面临的挑战在于 CO_2 的低反应活性, 这需要高效催化剂在温和条件下推动反应进行. 为提高 CO_2 与甲醇直接合成DMC的效率, 研究者一方面开发了多种催化剂, 如 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu})_2$ ^[10]、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ^[11]、 $\text{K}^+\{\text{PEG}\}\text{Br}^-$ ^[12]、 $\text{Co}_{1.5}\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}$ ^[13]、 $\text{NiO/CeO}_2\text{-ZnO}$ ^[14]、 Cu-Ni/MWCNTs ^[15]等; 另一方面引入环氧乙烷(EO)^[16]、2,2-二甲氧基丙烷(DMP)^[17]、1,1,1-三甲氧基甲烷(TMM)^[18]、 N,N -二环己基碳二亚胺(DCC)^[19]和2-氰基吡啶(2-CP)^[5]等脱水剂, 通过原位除水改变反应平衡, 从而提高DMC的产率.

在过去的几十年中, 研究者致力于开发绿色合成方法, 将 CO_2 和甲醇直接转化为碳酸二甲酯. 研究重点主要集中在过渡金属氧化物催化剂的开发, 常见的催化剂包括 V_2O_5 ^[20]、 ZrO_2 ^[21]、 Y_2O_3 ^[22]、 SnO_2 ^[23]和 CeO_2 ^[24]. 其中, 二氧化铈(CeO_2)因其卓越的活性、低成本、低毒性、高储氧能力和优异的化学稳定性, 成为研究最为广泛的催化剂之一, 并在化学工业中发挥着重要作用^[25,26]. 研究表明, CeO_2 催化剂中的表面氧空位可以通过吸附 CO_2 分子中的氧原子来填充, 从而稳定最终产物^[27]. Qu等^[28]利用原位环境透射电子显微镜(ETEM)观察到, 在 CO 氧化和 CO_2 还原过程中, CeO_2 纳米立方体中的氧空位会逐渐填充, 最终实现全循环. 此外, Liu等^[29]通过掺杂不同浓度的Zr合成了 CeO_2 纳米棒, 用于催化苯乙烯选择性氧化为苯乙烯氧化物, 其中高浓度的氧空位在反应中起到了关键作用. 不同形态的 CeO_2 催化剂表现出不同的催化性能. 常见的形态包括棒状、纳米八面体、球形和纺锤形, 其合成条件各不相同. 尽管纳米棒状 CeO_2 表现出良好的催化效果, 但其合成过程需要大量氢氧化钠(合成1 g纳米棒状 CeO_2 需28 g氢氧化钠), 这不仅对生产设备的耐腐蚀性提出了高要求, 还增加了环境负担和经济成本, 不利于大规模工业应用. 相比之下, 其他形态的 CeO_2 虽然催化性能稍逊, 但在成本上更具优势. 多相催化不仅与反应物的吸附密切相关, 还与它们在固体表面催化活性位点的活化密切相关^[30,31]. 考虑到这一点, 调整原始 CeO_2 表面Ce/O位点的密度比被认为可以调节吸附的 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}_2$ 的活化, 从而影响DMC的产生. 因此, 研究其他形貌的 CeO_2 催化剂对于 CO_2 直接合成DMC的工业化生产具有重要意义. 本文中, 通过氢气处理的含有氧空缺的球形 CeO_2 催化剂, 在甲醇直接合成DMC的

反应中取得了较好的效果, 为未来的工业生产提供了新的思路.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

硝酸铈六水合物、甲醇、氢氧化钠、氘代甲醇、尿素、乙二醇、丙酮等相关实验试剂购自上海麦克林生化科技有限公司, 去离子水由实验室自行制备. 上述试剂纯度均为分析纯, 使用时不需要进一步纯化.

实验用到的仪器包括发射扫描电镜(FE-SEM, HITACHI Regulus 8100, 日本HITACHI公司)、投射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F30 S-Twin, 荷兰Philips-FEI公司)、X射线衍射仪(XRD, PANalytical X-pert Pro, 荷兰PANalytical公司)、X射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific K-Alpha, 美国Thermo Fisher Scientific公司)、高分辨拉曼光谱仪(Raman, LabRAM HR Evolution, 法国HORIBA公司)、比表面与孔径分析仪(BET, ASAP2020HD88, 美国Micromeritics公司)、电子顺磁共振波谱仪(EPR, Bruker EMXplus, 美国Bruker公司).

2.2 实验方法

通过非模板水热合成法制备不同形貌催化剂.

CeO_2 纳米球的合成: 首先, 称取1 mL浓度为0.5 mol/L的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 加入30 mL乙二醇中. 将混合物在室温下搅拌30 min, 使其充分混合. 随后, 将所得悬浮液小心转移至100 mL特氟龙衬里的高压釜中, 并在180℃下进行水热反应16 h. 反应完成后, 过滤分离出沉淀, 并用去离子水和乙醇多次洗涤, 以去除杂质. 接着, 将洗涤后的沉淀在80℃下干燥24 h. 最后, 在600℃下煅烧5 h, 得到黄色的 CeO_2 纳米球产品.

CeO_2 纳米棒的合成: 将4 mmol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和480 mmol NaOH分别溶于10 mL和70 mL去离子水中, 混合后在室温下搅拌30 min, 形成紫色浆液. 将该浆液转移至100 mL特氟龙内衬的高压釜中, 在100℃下水热处理24 h. 处理结束后, 过滤分离沉淀, 并用去离子水和乙醇多次洗涤. 随后在80℃下干燥24 h, 最后在600℃下煅烧5 h, 得到淡黄色 CeO_2 纳米棒产品.

CeO_2 纺锤体的合成: 将2.4 mmol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和6.4 mmol尿素溶于80 mL去离子水中, 室温搅拌30 min.

将所得悬浮液转移至100 mL特氟龙内衬的高压釜中, 在120℃下水热处理8 h. 处理后过滤分离沉淀, 用去离子水和乙醇多次洗涤. 在80℃下干燥24 h, 最后在600℃下煅烧5 h, 得到黄色CeO₂纺锤体产品.

CeO₂纳米八面体的合成: 将4 mmol Ce(NO₃)₃·6H₂O和0.04 mmol Na₃PO₄·12H₂O溶于80 mL去离子水中, 室温搅拌60 min. 将悬浮液转移至100 mL特氟龙内衬的高压釜中, 在160℃下水热处理12 h. 处理后过滤分离沉淀, 用去离子水和乙醇多次洗涤. 在80℃下干燥24 h, 最后在600℃下煅烧5 h, 得到黄色CeO₂纳米八面体产品.

CeO₂-T的合成: 将制备好的CeO₂纳米球在H₂/Ar气氛中于T℃进一步煅烧1 h, 升温程序设置为2℃/min. 在煅烧过程中持续融入氢气与氩气混合气(H₂:Ar=1:3), 保温时间为1 h, 自然降温后得到部分还原的CeO₂纳米球(CeO₂-T, T=300, 400, 500, 600).

催化活性评价: 在100 mL不锈钢高压反应器中对用于CO₂转化的CeO₂催化剂的催化活性进行测试. 实验过程中, 首先向反应器中加入740 mmol (23.76 g)甲醇和0.1 g CeO₂催化剂, 随后在室温下向反应器中引入3.5 MPa的CO₂. 接着, 在搅拌条件下将反应器加热至140℃, 并在此温度下保持3 h. 反应结束后, 将反应器冷却, 采用配备火焰离子化检测器(FID)和PEG-20M毛细管柱的气相色谱法对反应产物进行分析. 实验中加入预定量的1-丙醇作为定量分析的内标. 分析结果显示, 反应生成了碳酸二甲酯(DMC)和少量水, 未检测到其他产物. 在该反应中, DMC的形成速率定义为3 h内生成的DMC量(mmol)与所用催化剂质量(g)的比值:

$$\text{Yield}_{\text{DMC}} = n_{\text{DMC}}(\text{mmol})/g_{\text{cat}}(\text{g})$$

3 结果与讨论

根据图1a和表S1 (网络版补充材料), 不同金属与氧化铈(CeO)之间的相互作用对催化DMC合成具有一定的催化作用^[25,32-35]. 这表明金属的选择会显著影响CeO基催化剂的催化效率. 因此, 在140℃和3.5 MPa的反应条件下, 对不同形态的CeO₂在CO和甲醇合成DMC中的催化性能进行了评估, 如图1b所示. 结果显示, 棒状和球形CeO₂表现出较高的催化活性, DMC产率分别为4.17和3.71 mmol/g. 相比之下, 八面体和纺锤形CeO₂的催化活性较低, 产率分别为1.48和

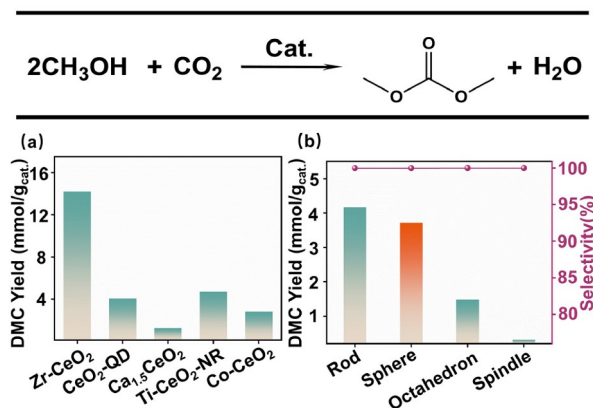


图1 (网络版彩图)催化剂用于DMC合成的性能比较. (a) 不同催化剂用于DMC合成的性能比较; (b) 不同形态CeO₂催化DMC产率图. 反应条件: 在反应器中加入0.1 g催化剂和23.76 g MeOH; 纯CO₂ 3~5 MPa; 100~180℃

Figure 1 (Color online) Catalytic performance for DMC synthesis. (a) DMC yield of various catalysts; (b) different morphologies of CeO₂. Reaction conditions: Place 0.1 g catalyst in the reactor along with 23.76 g of MeOH; pure CO₂; 3~5 MPa; 100~180 °C.

0.31 mmol/g.

为了进一步探究不同形貌CeO₂的微观结构对DMC产率的影响, 对不同形貌的CeO₂催化剂进行了TEM测试, 以揭示棒状和球形CeO₂反应活性优异的原因. 如图2a所示, 纺锤状CeO₂分布均匀, 分散性良好, 长度约为3.4 μm, 主要暴露的表面是(111)平面, 晶格条纹间距为0.31 nm (图2b). 图2c展示了纳米八面体的典型图像, 具有良好的分散性和光滑的表面, 未观察到明显缺陷, 边界长度范围为160~190 nm, 可见晶格条纹间距为0.31 nm的透明(111)平面(图2d). 图2e显示了直径约为200 nm的典型球形CeO₂, 主要暴露的也是(111)平面, 晶格条纹间距为0.31 nm (图2f). 图2g清晰地展示了纳米棒的交错分布, 其直径范围为2.2~4.1 nm, 长度范围为30~120 nm, 主要暴露(111)平面和少量(200)平面, 晶格条纹间距分别为0.31和0.27 nm (图2h). 尽管不同形貌的CeO₂在微观结构上存在差异, 但TEM结果显示其晶体学特征并无显著区别. 这表明仅从晶体学特征难以直接解释棒状和球形CeO的优异反应性. 这两种形貌主要暴露的(111)平面以其高表面能和高催化活性潜力而闻名, 但其性能优势的具体原因可能隐藏在TEM无法直接观察到的化学环境差异中. 因此, 进一步采用X射线光电子能谱(XPS)研究了4种催化剂的电子结构, 以深入探索化学环境对催化性能的

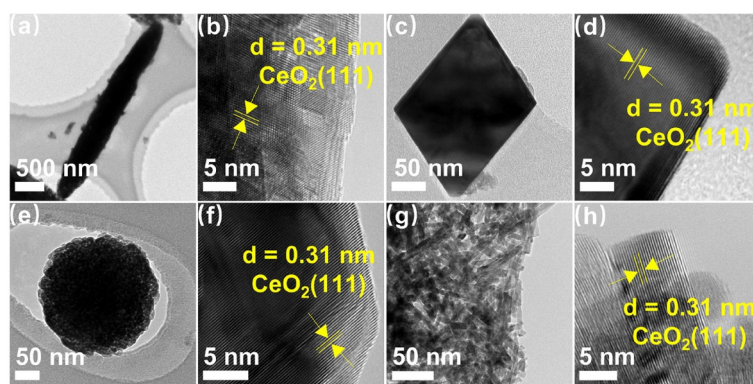


图2 (网络版彩图)不同形态的CeO₂的HRTEM图像. (a, b) CeO₂纺锤体; (c, d) CeO₂八面体; (e, f) CeO₂球; (g, h) CeO₂棒

Figure 2 (Color online) HRTEM images of CeO₂ with different morphologies. (a, b) CeO₂ spindle; (c, d) CeO₂ octahedron; (e, f) CeO₂ sphere; (g, h) CeO₂ rod.

影响.

本研究采用XPS技术对催化剂的元素组成和化学状态进行分析, 以获取元素的化学价态、结合能和局部环境的重要信息. 图3a展示了高分辨率Ce 3d XPS光谱及其去卷积结果, 呈现了10个不同能级的特征峰: V⁰ (~880.26 eV)、V (~882.41 eV)、V' (~885.39 eV)、V'' (~888.88 eV)、V''' (~898.43 eV)、U⁰ (~898.11 eV)、U (~900.81 eV)、U' (~902.79 eV)、U'' (~907.49 eV)和U''' (~916.74 eV). 这些峰对应于Ce 3d_{5/2} (V⁰、V、V'、V''、V''')和Ce 3d_{3/2} (U⁰、U、U'、U''、U''')的自旋轨道分裂, 表明所有样品中均存在Ce³⁺和Ce⁴⁺两种价态. Ce³⁺的存在归因于表面氧空位缺陷, 其浓度可通过计算Ce³⁺峰面积(V⁰、V'、U⁰、U'')与总峰面积(V、V''、V''', U、U''')的比值来确定^[36]. 进一步通过O 1s光谱分析氧的化学状态, 揭示了三种氧物种的存在: 晶格氧(O_L, 529.3 eV)、氧空位(O_V, 531.3 eV)和化学吸附氧(O_C, 532.5 eV). 量化这些缺陷位点及其对CO₂吸附的贡献对于深入理解催化机制至关重要. 相关百分比可通过以下公式计算得出:

$$\text{Ce}^{3+}\% = \frac{A_{\text{Ce}^{3+}}}{A_{\text{Ce}^{3+}} + A_{\text{Ce}^{4+}}} \times 100\%$$

$$\text{O}_V\% = \frac{A_{\text{O}_V}}{A_{\text{O}_L} + A_{\text{O}_V} + A_{\text{O}_C}} \times 100\%$$

$$A_{\text{Ce}^{3+}} = A_{V^0} + A_V + A_{U^0} + A_{U'}$$

$$A_{\text{Ce}^{4+}} = A_V + A_{V'} + A_{V''} + A_U + A_{U''} + A_{U'''}$$

通过对不同形貌CeO₂的XPS谱图进行比较(表1), 发现球形催化剂的Ce³⁺和氧空位(O_V)比例相对较高

(图3a, b), 仅次于棒状CeO₂. 具体而言, CeO₂棒的Ce³⁺表面浓度最高, 为22.55%, 氧空位(O_V)为28.17%; 而球形CeO₂的相应值分别为15.69%和10.51%. 相比之下, 八面体和纺锤形CeO₂的Ce³⁺浓度分别为11.39%和9.02%, 氧空位(O_V)分别为9.02%和7.71%. 这些电子结构的差异表明, 棒状和球形CeO₂可能为催化反应提供了更有利的化学环境, 这或许源于更高的活性位点可用性或反应物更有效的相互作用. 尽管如此, 考虑到制备和应用的便利性, 球形CeO₂相较于棒状CeO₂展现出更大的潜力.

针对催化性能优异的球形CeO₂催化剂, 我们进一步在氢气气氛下对其进行了不同温度的煅烧处理, 并借助SEM和TEM分析了催化剂的表面形貌. 研究发现, 经过500 °C煅烧的CeO₂ (CeO₂-500)由平均直径在

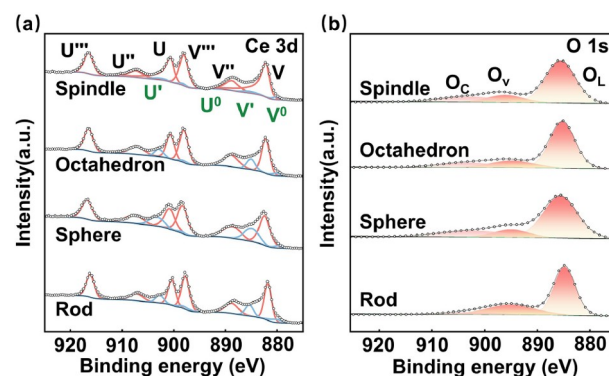


图3 (网络版彩图)不同形貌CeO₂的(a) Ce 3d XPS光谱和(b) O 1s XPS光谱

Figure 3 (Color online) XPS spectra of (a) Ce 3d and (b) O 1s spectra of CeO₂ with different morphologies.

200~400 nm范围内的球形颗粒组成(图4a). 在其他温度下煅烧的CeO₂也表现出类似的形态(图S1, 网络版补充材料), 且随着煅烧温度的升高, CeO₂催化剂均呈现出具有相似平均直径的球形结构(图S1d, g, j, m). 通过TEM观察CeO₂-500, 进一步确认其为固体球形结构(图4b, c), 并观察到0.31 nm的晶格间距, 这归因于CeO₂的(111)晶面. 在氢气气氛下, 不同温度煅烧的CeO₂催化剂在XRD上展现出一致的晶体结构(图S2). CeO₂在2θ = 28.4°、32.9°、47.4°、56.3°、59.2°、69.3°、76.7°和79.0°处呈现出与立方萤石结构相对应的强烈且尖锐的衍射峰, 分别对应于纯CeO(JCPDS#75-0120)的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)和(420)晶面. 利用Scherrer公式($K = 0.89, \lambda = 1.54 \text{ \AA}$)估算的微晶尺寸约为12~18 nm. 随着煅烧温度的升高, CeO₂在(111)方向上的晶粒尺寸从16.68 nm减小至15.93 nm (表S2), 表明CeO₂颗粒尺寸随煅烧温度的升高而减小. 这一结果表明, 氢气处理并未显著改变CeO₂的晶体结构, 这对于催化剂在多种热处理条件下

保持结构完整性至关重要. 根据EDX分析(图4d), CeO₂-500样品中存在Ce和O两种元素(图4e, f).

不同温度下获得的CeO₂样品的N₂吸附等温线和孔径分布如图S3所示. 所有催化剂均表现出II型吸附等温线和H3型回滞环, 表明是介孔结构. 回滞环在大于0.4的相对压力(P/P_0)下出现, 这表明存在介孔. 平均孔径分布也证实了这一点, 具有高孔隙率和相对较大的比表面积(~65 m²/g). 随着煅烧温度的升高, 平均孔径也从7.69 nm增加到11.21 nm (表S2). 这一趋势与其他已报道的研究一致^[37], 表明较高的煅烧温度会导致CeO₂的表面积降低和孔径增加.

单个Ce⁴⁺离子的f轨道被电子占据后, 会破坏氧空位的对称性并形成缺陷^[38,39]. 然而, 这些缺陷信号可以通过电子顺磁共振(EPR)波谱检测, 从而为氧空位的存在和性质提供重要信息. 如图5a所示, 不同煅烧温度下制备的CeO₂-*T*催化剂的EPR谱图中, 以 $g = 2.002$ 为中心的对称信号峰对应于被困在氧空位中的电子. 所有样品均表现出相似的顺磁信号. 在500℃以

表 1 通过XPS分析确定的表面Ce³⁺、氧空位、浓度的相对比例

Table 1 Relative proportions of surface Ce³⁺, oxygen vacancy, concentrations as determined by XPS analysis

Surface content	CeO ₂ -rod	CeO ₂ -sphere	CeO ₂ -octahedron	CeO ₂ spindle
Ce ³⁺ %	22.55%	15.69%	11.39%	5.02%
O _v %	28.17%	10.51%	9.02%	7.71%

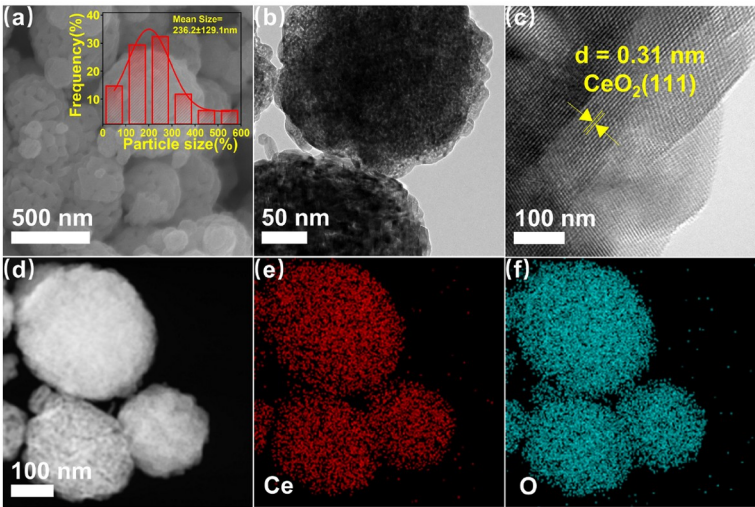


图 4 (网络版彩图) (a) CeO₂-500的SEM图像; (b, c) CeO₂-500的TEM图像; (d-f)分别为CeO₂-500、Ce、O的EDX元素图谱
Figure 4 (Color online) (a) SEM image of CeO₂-500; (b, c) TEM images of CeO₂-500, (d-f) EDX elemental mapping patterns of CeO₂-500, Ce, O, respectively.

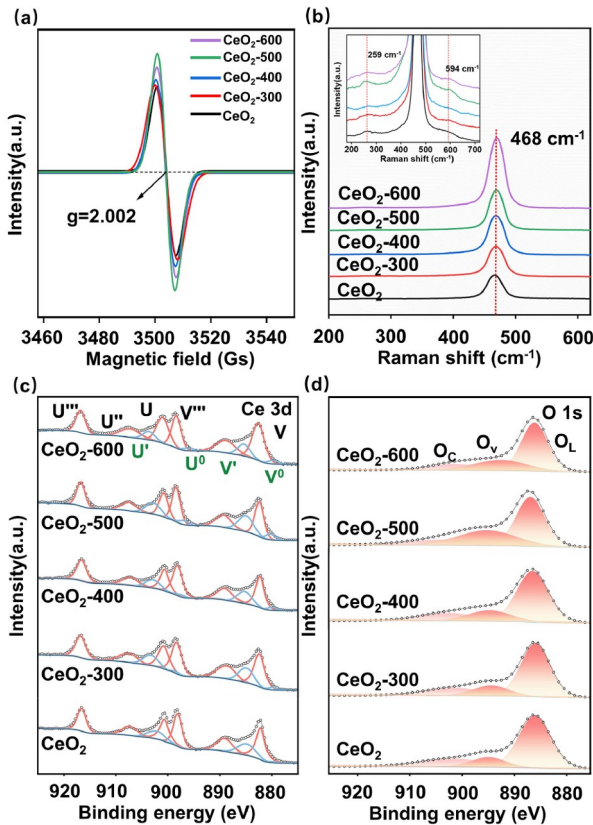


图 5 (网络版彩图) (a) CeO₂和CeO₂-T的EPR图谱. (b) 不同温度煅烧的CeO₂样品的拉曼图. (c, d) CeO₂-T的Ce 3d XPS光谱和O 1s光谱($T = 300, 400, 500, 600$)

Figure 5 (Color online) (a) EPR patterns of CeO₂ and CeO₂-T. (b) Raman patterns of CeO₂ samples calcined by different temperatures. (c, d) XPS spectra of Ce 3d and O 1s spectra of CeO₂-T ($T = 300, 400, 500, 600$).

下,随着煅烧温度的升高,该峰的强度逐渐增加,并在500℃时达到最大值.然而,进一步升高温度会导致峰值强度降低.这可能是由于过高的煅烧温度使电子占据Ce⁴⁺离子的f轨道,破坏了氧空位的对称性,从而减少了缺陷结合的极化子.从图5a可以看出,与未处理的CeO₂相比,CeO₂-500展现出更强的EPR信号,表明

其晶格氧与单电子的比例显著增加.

为了进一步探究氧空位与氢气煅烧温度之间的关系,使用532 nm波长激光对所有样品进行了拉曼光谱分析,包括未经氢气处理的样品以及在300、400、500和600℃下处理的样品.光谱中在259、468和594 cm⁻¹处出现特征峰(图5b).其中,468 cm⁻¹处的强峰对应于CeO₂的典型F_{2g}模式,与Ce-O键的对称拉伸振动相关;259 cm⁻¹处的峰归因于CeO₂萤石结构中的二阶横向声学声子模式(2TA),而594 cm⁻¹处的肩峰与缺陷诱导的D带相关,可能与Frenkel型氧空位有关.D峰与F_{2g}峰的强度比(I_D/I_{F2g})常用于评估CeO₂中氧空位的浓度.表2列出了不同煅烧温度下的 I_D/I_{F2g} 值.结果显示,随着煅烧温度的升高,594 cm⁻¹处的D峰强度增加,并在500℃下达到最大值(0.0399).然而,当煅烧温度进一步升高至600℃时,D峰强度降低,这可能是由于高温促进了Ce⁴⁺向Ce³⁺的还原,从而影响了表面氧的迁移.这些结果表明,CeO₂中氧空位的浓度随煅烧温度的升高先增加后减少,在500℃时达到最大值,这与拉曼光谱及其他表征结果一致.此外,从表2可以看出,CeO₂及其在不同温度下氢气处理的样品(CeO₂-T, $T = 300, 400, 500, 600$ ℃)的Ce³⁺浓度分别为15.69%、19.25%、20.20%、24.53%和20.61%,而氧空位(O_V)浓度分别为10.51%、20.02%、20.71%、23.44%和17.60%.其中,CeO₂-500的氧空位浓度最高,表明在500℃时,CeO₂表面的氧空位浓度达到峰值,而进一步升高温度则导致氧空位浓度降低.这一趋势与Ce 3d XPS光谱的观测结果一致(图5c, d),表明煅烧温度显著影响CeO₂表面氧空位的浓度.与未处理的CeO₂相比,氢气处理的CeO₂在500℃时的氧空位峰值从531.0 eV移动至531.2 eV,说明氢气煅烧处理改变了表面氧空位的电子结构.

我们进一步研究了不同煅烧温度下CeO₂的催化性能.如图6a所示,氢气处理显著提升了CeO₂的催化

表 2 通过XPS和拉曼分析确定的 I_D/I_{F2g} 与表面Ce³⁺和氧空位(O_V)浓度的相对比例

Table 2 Relative proportions ratio of I_D/I_{F2g} and surface Ce³⁺, oxygen vacancy, concentrations as determined by XPS and Raman analysis

Surface content	CeO ₂	CeO ₂ -300	CeO ₂ -400	CeO ₂ -500	CeO ₂ -600
I_D/I_{F2g}	0.024	0.024	0.029	0.040	0.031
Ce ³⁺ %	15.69%	19.25%	20.20%	24.53%	20.61%
O _V %	10.51%	17.60%	20.02%	23.44%	20.71%

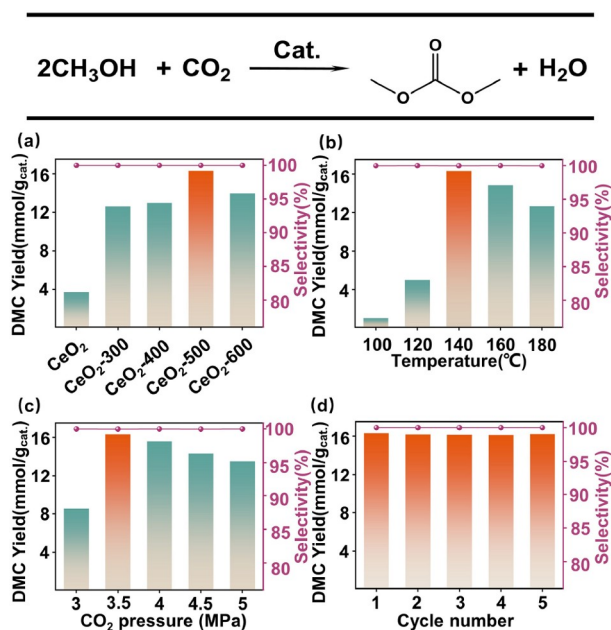


图 6 (网络版彩图) DMC合成的催化性能。(a) CeO_2 -T的DMC产率;(b) CeO_2 -500在不同温度下的DMC产率;(c) CeO_2 -500在不同二氧化碳压力下的DMC产率;(d) CeO_2 -500的循环稳定性。反应条件:在反应器中加入0.1 g催化剂和23.76 g MeOH; CO_2 3~5 MPa; 100~180 °C

Figure 6 (Color online) Catalytic performances for DMC synthesis. (a) DMC yield of CeO_2 -T; (b) DMC yield of CeO_2 -500 at different temperatures; (c) DMC yield of CeO_2 -500 at different CO_2 pressures; (d) cycling stability of CeO_2 -500. Reaction conditions: Place 0.1 g of catalyst in the reactor along with 23.76 g of MeOH; pure CO_2 ; 3–5 MPa; 100–180 °C.

活性。在500 °C煅烧时, 催化剂展现出最高的活性, DMC产率达到16.31 mmol/g。这一结果凸显了煅烧条件, 尤其是氢气处理, 在提升 CeO_2 催化效率方面的重要性。随着煅烧温度的升高, DMC产率先是逐渐增加, 在500 °C达到峰值, 随后开始下降。这种现象与 CeO_2 中氧空位浓度的变化密切相关。如前所述, 氧空位浓度随煅烧温度的升高先增加后减少, 在500 °C时达到最大值。这些氧空位通过促进 CO_2 的活化和DMC的生成, 显著提升了催化性能。然而, 在更高温度下, Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} 可能导致氧空位浓度降低, 从而削弱催化活性, 引起产率下降。在不同温度和 CO_2 压力下进行的实验表明(图6b, c), DMC产率在140 °C和3.5 MPa时达到最高值, 而进一步升高温度则导致催化活性降低。这种下降趋势可归因于DMC在较高温度下发生分解, 生成少量水和其他副产物。对反应时间我们也进行了探究(图S4), 发现随着反应时间的延长, 催化剂在3 h时达到了

最高活性, 继续延长反应时间反而因产物的分解导致了DMC产率下降。催化活性的排序为: CeO_2 -500 > CeO_2 -600 > CeO_2 -400 > CeO_2 -300 > CeO_2 , 与表面氧空位浓度的变化趋势一致, 呈现出典型的火山型曲线。此外, 稳定性是衡量催化剂性能的关键指标之一。如图6d所示, CeO_2 -500催化剂在多次循环反应中表现出良好的稳定性, 性能变化极小。

为了探究 CO_2 与甲醇直接酯化合成DMC的反应机理, 我们在相同条件下($T=413$ K, CO_2 压力=3.5 MPa, 反应时间=3 h)采用氘代甲醇替代普通甲醇进行平行实验, 以此测量动力学同位素效应(KIE)^[40]。当反应物转化率低于10%时, 各组分的平衡浓度可视为恒定, 反应可近似为伪零级反应^[41]。此时, 反应速率可通过零级速率常数表示, 即 $k \approx dC/dt$ 。反应结果如图7所示, 计算得到的动力学同位素效应值为 $\text{KIE} = k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx 1.489$ 。因此, 可以推断C–H键或O–H键的裂解并非该反应的速率决定步骤。

在 CeO_2 催化剂表面, 反应物被吸附并解离, 最终形成反应循环^[42]。 CeO_2 催化剂作为酸碱活性位点活化了吸附在其表面的 CO_2 , 并将吸附在其表面的甲醇解离为 CH_3O 和 H 。随后, CH_3O 与吸附在表面的 CO_2 发生反应, 生成关键中间体 CH_3OCOO 。该中间体分解, 释放出 O 并形成 CH_3OCO 。 CH_3OCO 进一步与第二个甲醇分子解离产生的 CH_3O 反应, 生成DMC。同时, 甲醇解离产生的两个 H 原子与中间体释放的 O 结合生成水, 完成反应循环。图8展示了本文提出的 CeO_2 催化 CO_2 与甲醇

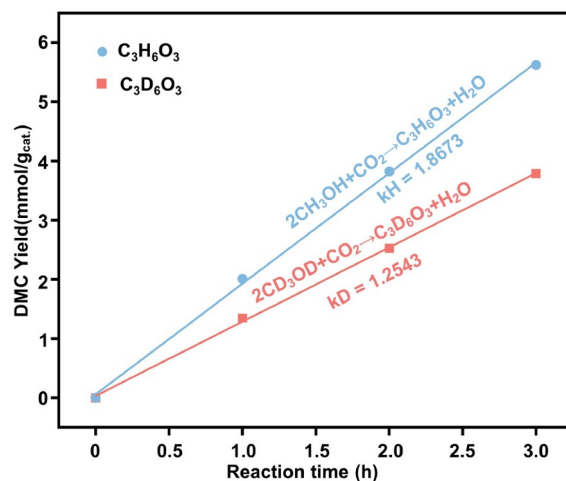


图 7 (网络版彩图) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CD}_3\text{OD}$ 反应速率的比较

Figure 7 (Color online) Comparison of $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CD}_3\text{OD}$ reaction rates.

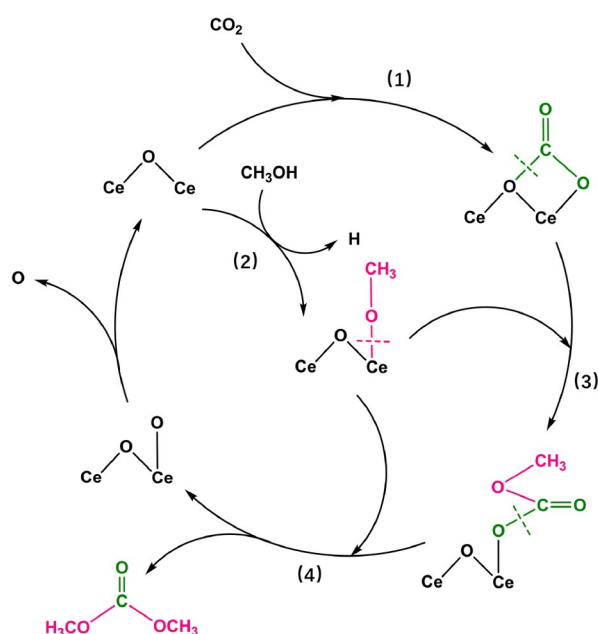


图 8 (网络版彩图)在 CeO_2 球体上合成DMC的机制预测

Figure 8 (Color online) Proposed mechanism of DMC synthesis on the CeO_2 sphere.

直接合成DMC的可能反应机理.

根据他人研究^[42], DMC合成路径的争议点在于反应中关键中间体 CH_3OCOO 可能会分解为 CH_3OCO 和一个O, 或与另一个甲醇分解后产生的 CH_3O 直接形成DMC. 计算数据表明, 与直接耦合与另一个 CH_3O (0.92 vs. 2.56 eV)相比, CH_3OCOO 直接分解的能量要高得多. 最后, 生成的 CH_3OCO 可以轻松地与另一个 CH_3O 搭配, 形成DMC, 仅需要0.30 eV的能量屏障. 因

此关键中间体 CH_3OCOO 的分解(C–O键断裂)才是DMC合成反应的速率决定步骤, 通过平行实验, 我们计算得到动力学同位素效应(KIE)值为 $\text{KIE} = k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx 1.489$. 这一结果验证了我们之前基于次级动力学同位素效应(SIKE)研究的结论, 表明C–H键或O–H键的裂解并非控制反应速率的关键步骤, 也不会显著影响整体反应动力学. 该发现为反应机理的理解提供了更坚实的理论基础, 增强了早期研究的准确性, 并提升了所提模型的可信度.

4 结论

本研究系统探究了氢处理对 CeO_2 催化剂在 CO_2 与甲醇直接合成DMC反应中的影响. 结果表明, 氢处理显著增加了 CeO_2 表面的氧空位浓度, 从而大幅提升了催化性能. 特别是在500℃的氢气处理条件下, 氧空位浓度达到最优, 对 CO_2 的活化和DMC的生成起到了关键作用, 使DMC产率在温和条件下(140~160℃, 3.5 MPa CO_2 压力, 反应时间3 h)达到16.31 mmol/g. 此外, 通过次级动力学同位素效应和动力学同位素效应研究, 我们进一步证实C–H键或O–H的裂解并非该反应的速率决定步骤(RDS), 从而验证了氧空位在增强催化活性中的重要作用. CeO_2 -500催化剂在多次循环反应中展现出良好的稳定性, 表明其在实际应用中的潜力. 这些发现为优化基于 CeO_2 的催化剂提供了关键见解, 明确了氢处理作为一种有效策略, 不仅能提升催化剂性能, 还为 CO_2 转化的工业应用提供了有力支持.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Jiao X, Zheng K, Liang L, Li X, Sun Y, Xie Y. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 6592–6604
- 2 Jouny M, Hutchings GS, Jiao F. *Nat Catal*, 2019, 2: 1062–1070
- 3 Gu Y, Miura A, Tamura M, Nakagawa Y, Tomishige K. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 16795–16802
- 4 Santos BAV, Pereira CSM, Silva VMTM, Loureiro JM, Rodrigues AE. *Appl Catal A-Gen*, 2014, 471: 106
- 5 Bansode A, Urakawa A. *ACS Catal*, 2014, 4: 3877–3880
- 6 Li X, Sun Y, Xu J, Shao Y, Wu J, Xu X, Pan Y, Ju H, Zhu J, Xie Y. *Nat Energy*, 2019, 4: 690–699
- 7 Zhang M, Xu Y H, Williams B L, Xiao M, Wang S J, Han D M, Sun L Y, Meng Y Z. *J Clean Prod*, 2021, 279: 25
- 8 Strojny M, Gladysz P, Nowak W. *Sustain Energy Technol Assess*, 2024, 66: 9

- 9 Lin H, Biddinger EJ. *Energy Tech*, 2017, 5: 771–772
- 10 Choi JC, Sakakura T, Sako T. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 3793–3794
- 11 Kohno K, Choi J, Ohshima Y, Yasuda H, Sakakura T. *ChemSusChem*, 2008, 1: 186–188
- 12 Kumar S, Jain SL. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 15798–15801
- 13 Aouissi A, Al-Othman ZA, Al-Amro A. *Int J Mol Sci*, 2010, 11: 1343–1351
- 14 Kang KH, Lee CH, Kim DB, Jang B, Song IK. *J Nanosci Nanotechnol*, 2014, 14: 8693–8698
- 15 Bian J, Xiao M, Wang SJ, Lu YX, Meng YZ. *Appl Surf Sci*, 2009, 255: 7188–7196
- 16 Hu X, Cheng H, Kang X, Chen L, Yuan X, Qi Z. *Chem Eng Processing-Process Intensification*, 2018, 129: 109–117
- 17 Nanda MR, Zhang Y, Yuan Z, Qin W, Ghaziaskar HS, Xu CC. *Renew Sustain Energy Rev*, 2016, 56: 1022–1031
- 18 Zhang ZF, Liu ZW, Lu J, Liu ZT. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 1981–1988
- 19 Honda M, Tamura M, Nakagawa Y, Tomishige K. *Catal Sci Technol*, 2014, 4: 2830–2845
- 20 Wu XL, Xiao M, Meng YZ, Lu YX. *J Mol Catal A-Chem*, 2005, 238: 158–162
- 21 Jung KT, Bell AT. *J Catal*, 2001, 204: 339–347
- 22 Sun W, Zheng L, Wang Y, Li D, Liu Z, Wu L, Fang T, Wu J. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 4281–4290
- 23 Greish AA, Finashina ED, Tkachenko OP, Shuvalova EV, Kustov LM. *Mendeleev Commun*, 2016, 26: 497–499
- 24 Chang K, Zhang H, Cheng M, Lu Q. *ACS Catal*, 2019, 10: 613–631
- 25 Al-Darwish J, Senter M, Lawson S, Rezaei F, Rownaghi AA. *Catal Today*, 2020, 350: 120–126
- 26 Wang A, Wang H, Ji M, Yin H. *New J Chem*, 2024, 48: 4995–5007
- 27 Jiang W, Shao F, Xu Z, Li X, Wang K, Liu X, Zhong X, Wang J. *AIChE J*, 2024, 70: 14
- 28 Qu J, Liu W, Liu R, He J, Liu D, Feng Z, Feng Z, Li R, Li C. *Chem Catal*, 2023, 3: 100759
- 29 Liu X, Ding J, Lin X, Gao R, Li Z, Dai WL. *Appl Catal A-Gen*, 2015, 503: 117–123
- 30 Vogt C, Weckhuysen BM. *Nat Rev Chem*, 2022, 6: 89–111
- 31 Ma Y, Gao W, Zhang Z, Zhang S, Tian Z, Liu Y, Ho JC, Qu Y. *Surf Sci Rep*, 2018, 73: 1–36
- 32 Liu B, Li C, Zhang G, Yao X, Chuang SSC, Li Z. *ACS Catal*, 2018, 8: 10446–10456
- 33 Wang ZQ, Zhang MJ, Hu XB, Dravid VP, Xu ZN, Guo GC. *Chem Commun*, 2020, 56: 403–406
- 34 Liu B, Li C, Zhang G, Yan L, Li Z. *New J Chem*, 2017, 41: 12231–12240
- 35 Fu Z, Zhong Y, Yu Y, Long L, Xiao M, Han D, Wang S, Meng Y. *ACS Omega*, 2018, 3: 198–207
- 36 Chen L, Qi Z, Peng X, Chen JL, Pao CW, Zhang X, Dun C, Young M, Prendergast D, Urban JJ, Guo J, Somorjai GA, Su J. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 12074–12081
- 37 He F, Chen Y, Zhao P, Liu S. *J Nanopart Res*, 2016, 18: 119
- 38 Seeharaj P, Saenman T, Phiwhom T, Muangsuwan C, Srinives S, Kim-Lohsoontorn P. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11: 109813
- 39 Zhang B, Zhang S, Liu B. *Appl Surf Sci*, 2020, 529: 147068
- 40 Simmons EM, Hartwig JF. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 3066–3072
- 41 Zhou Y, Wang JB. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 573–578 (in Chinese) [周钰静, 王剑波. 中国科学: 化学, 2016, 46: 573–578]
- 42 Li L, Liu W X, Chen R H, Shang S, Zhang X D, Wang H, Zhang H J, Ye B J, Xie Y. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202214490

Vacant cerium oxide-catalyzed synthesis of dimethyl carbonate from CO₂

Guohuan Gu, Fangjun Shao^{*}, Shaokang Zheng, Wei Huang, Xiaolong Li, Jia Ding, Wenjuan Fang, Zihao Yao, Jianguo Wang^{*}

State Key Laboratory of Green Chemical Synthesis and Conversion, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China

^{*}Corresponding authors (email: shaofj@zjut.edu.cn; jgw@zjut.edu.cn)

Abstract: Given the increasing global focus on climate change and the pressing need to reduce greenhouse gas emissions, the efficient conversion and utilization of CO₂ have become pivotal research areas in chemical engineering and catalysis. However, the high thermodynamic stability and low reactivity of CO₂ present significant challenges in its conversion processes, making the development of efficient and stable catalysts essential. This study investigates the application of cerium oxide (CeO₂) catalysts in the direct esterification of CO₂ and methanol for the synthesis of dimethyl carbonate (DMC). CeO₂ catalysts with different morphologies (spherical and cubic) were synthesized and characterized using advanced techniques such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that hydrogen treatment significantly increases the concentration of oxygen vacancies on the catalyst surface, thereby enhancing its catalytic activity. Experimental data reveal that the spherical CeO₂ catalyst treated with hydrogen at 500 °C achieves the highest DMC yield, reaching 16.31 mmol/g, with excellent stability maintained over multiple cycles. Secondary kinetic isotope effect (SKIE) experiments further demonstrate that C–H bond cleavage is not the rate-determining step, confirming the crucial role of oxygen vacancies in the reaction mechanism. A detailed reaction pathway analysis reveals the key intermediates involved in DMC synthesis and elucidates the substantial enhancement of catalytic performance resulting from hydrogen treatment. This study provides theoretical insights into the industrial application of CeO₂ catalysts for CO₂ conversion and opens new avenues for the optimization of catalytic materials.

Keywords: cerium oxide, oxygen vacancies, CO₂ conversion, dimethyl carbonate

doi: [10.1360/SSC-2025-0062](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0062)