

聚苯胺修饰 Pd/Al₂O₃ 催化剂制备及催化蒽醌加氢反应性能

宋兆阳*, 白红鑫, 杨 阳, 贾立明, 刘全杰, 徐会青

(中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 辽宁 大连 116045)

摘要:采用苯胺原位氧化聚合反应在氧化铝载体小球表面修饰聚苯胺,并通过浸渍法负载金属活性组分后制备得到 Pd/PANI-Al₂O₃ 催化剂。通过 X 射线衍射(XRD)、氮气吸附-脱附、高角环形暗场-扫描透射电子显微镜(STEM-HAADF)、CO 脉冲吸附和 X 射线光电子能谱(XPS)等表征手段,对比研究了聚苯胺修饰前后氧化铝载体及催化剂性质,并对催化剂催化蒽醌加氢反应性能进行了研究。结果表明,聚苯胺-氧化铝复合载体的晶相结构与氧化铝保持一致,其比表面积、孔容以及平均孔径均有所降低;Pd/PANI-Al₂O₃ 催化剂中金属钯颗粒大小均匀且粒径分布集中,平均粒径为 3.14 nm;聚苯胺增强了与 Pd²⁺ 物种间的相互作用,显著提高了金属钯分散度;在相同的氢耗下,Pd/PANI-Al₂O₃ 催化剂较常规 Pd/Al₂O₃ 催化剂具有更高的氢效。

关键词:聚苯胺;Pd²⁺;分散度;蒽醌加氢;Pd/Al₂O₃

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)05-0106-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.05.019

Preparation of polyaniline-modified Pd/Al₂O₃ catalyst and catalytic performance in anthraquinone hydrogenation reaction

SONG Zhao-yang*, BAI Hong-xin, YANG Yang, JIA Li-ming, LIU Quan-jie, XU Hui-qing

(SINOPEC Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals Co., Ltd., Dalian 116045, China)

Abstract:The polyaniline was modified on the surface of Al₂O₃ pellets through in-situ oxidation polymerization reaction, and the metal active component palladium was loaded by impregnation method to prepare Pd/PANI-Al₂O₃ catalyst. The supports and catalysts before and after polyaniline modification were characterized by XRD, nitrogen adsorption-desorption, STEM-HAADF, CO pulse adsorption and XPS. The catalytic performance of the Pd/PANI-Al₂O₃ catalyst in the hydrogenation of anthraquinone was investigated. The results indicated that the polyaniline-alumina composite support retained the same crystalline phase structure as the pure alumina, while its specific surface area, pore volume and average pore diameter were all reduced. The palladium particles in the Pd/PANI-Al₂O₃ catalyst were uniform in size and the particle size distribution was concentrated, with an average particle size of 3.14 nm. The presence of polyaniline enhanced the interaction with Pd²⁺ species, significantly improving the dispersion of palladium. Under the same hydrogen consumption, the Pd/PANI-Al₂O₃ catalyst had a higher hydrogen efficiency than the conventional Pd/Al₂O₃ catalyst.

Key words: polyaniline; Pd²⁺; dispersion; anthraquinone hydrogenation; Pd/Al₂O₃

双氧水作为一种重要且多用途的化工产品,被广泛应用于漂白、化工合成、食品、医药、环境保护、电子工业等领域。随着环保法规的日益严格,双氧水应用领域也在不断扩展,尤其在化工合成领域,丙烯/双氧水直接氧化法生产环氧丙烷、环己酮经氨氧化生产己内酰胺等绿色工艺的日臻成熟,市场对双氧水的需求量急剧增长,单套双氧水装置的产能要求越来越大,产品浓度也要求越来越高^[1-2]。目前,双氧水的生产方法有酸解过氧化物法、异丙醇法、电解-水解法、氧阴极还原法、蒽醌法以及氢氧直接合成法^[3]。其中,蒽醌法是国内外生产双氧水的主流方法。

蒽醌法生产双氧水工艺的关键步骤是蒽醌氢化

工艺,其主要进行的是蒽醌加氢反应,但由于蒽醌加氢反应为复杂的气液固三相反应,在加氢反应过程中,伴随着大量副反应的发生,易生成八氢蒽醌、羟基蒽醌、蒽醌、蒽等降解产物,降解产物产生会降低有效蒽醌溶解度,增加蒽醌消耗,降低装置生产能力^[4-6]。而催化剂作为蒽醌法生产双氧水技术的核心之一,决定了装置的生产能力和成本。目前普遍采用的是蛋壳型 Pd/Al₂O₃ 催化剂,金属活性组分分布于载体表面,在进行反应时,溶解于工作液中的蒽醌分子吸附于催化剂活性表面,然后与活性金属表面吸附解离出的氢发生加氢反应生成氢蒽醌。但常规催化剂的金属活性组分 Pd 金属颗粒尺寸较大,金属分散性差,导致催化加氢反应效率较低^[7-8]。

收稿日期:2025-12-26;修回日期:2026-03-05

基金项目:中国石油化工股份有限公司资助项目(223149)

作者简介:宋兆阳(1990-),男,硕士,助理研究员,研究方向为贵金属催化剂,通讯联系人,szyfir@163.com。

此外,常规氧化铝载体的表面吸脱附性能无法完全满足蒽醌加氢反应的需求,导致催化剂选择性不够理想,易发生过度加氢等副反应,进一步限制了催化剂加氢效率。目前,研究者采用金属活性组分调控和载体表面性质改性等手段提高催化剂催化蒽醌加氢反应性能^[9-11]。袁琴琴等^[12]通过采用 AlCl₃ 改性制备出具有丰富表面弱酸性位点的 Pd/Al-Al₂O₃ 催化剂,不仅增加了催化剂中蒽醌分子吸附位点,还可改善金属钯的分散度,增强金属与载体间的相互作用,提高催化剂催化蒽醌加氢反应活性和稳定性。严华等^[13]以组氨酸为配体的 Pd(NO₃)₂ 为金属钯源,有效改善钯纳米颗粒的分散性同时,增加钯的电子云密度和催化剂中 Pd⁰ 物种的比例,显著提升了催化剂催化蒽醌加氢反应活性。Zhou 等^[14]制备了碳、氮掺杂的氧化铝复合载体(CCB),碳、氮的掺杂有利于锚定和稳定金属活性组分钯,并可通过改变掺杂量,调整金属钯的负载量、粒径及其分散性。

本研究通过采用苯胺原位氧化聚合在氧化铝载体小球表面修饰聚苯胺,并负载金属活性组分钯后制备得到 Pd/PANI-Al₂O₃ 催化剂,通过 X 射线衍射(XRD)、氮气吸附-脱附、高角环形暗场-扫描透射电子显微镜(STEM-HAADF)、CO 脉冲吸附和 X 射线光电子能谱(XPS)等表征手段,对比研究了聚苯胺修饰后复合载体及催化剂性质,并考察了其对催化剂催化蒽醌加氢反应性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:苯胺(分析纯),过硫酸铵(分析纯),盐酸(分析纯),球形氧化铝,2-乙基蒽醌(97%),磷酸三辛酯(99%),1,2,4-三甲苯(分析纯),氯化钯(分析纯),氢气(>99%)。

仪器:日本理学公司 D/max-2500 型全自动旋转靶 X-射线衍射仪,美国 Micromeritics 公司 ASAP 2425 型物理吸附仪,日本 JEOL 公司 JEM-2200FS 型透射电子显微镜,美国 Micromeritics 公司 AutoChem II 型化学吸附仪,美国 Thermo Fisher 公司 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪,北京世纪森朗公司 AC-500 高压反应釜。

1.2 催化剂制备

将 240 mL 0.2 mol/L 的盐酸水溶液与 0.93 g 苯胺混合,加入适量的氧化铝小球,在冰水浴反应条件下,缓慢加入与苯胺摩尔比为 1:1 的过硫酸铵引发反应,反应 4 h。将产物过滤洗涤后,置于 60℃ 下

真空干燥 6 h,得到聚苯胺修饰后的氧化铝复合载体 PANI-Al₂O₃。Pd/PANI-Al₂O₃ 催化剂的制备:取上述复合载体经去离子水润湿后,按催化剂中金属钯的质量分数为 0.3%,加入一定浓度的氯化钯溶液负载金属钯,经 80℃ 下干燥 5 h、150℃ 焙烧 3 h 后得到 Pd/PANI-Al₂O₃ 催化剂,制备过程如图 1 所示。Pd/Al₂O₃ 催化剂的制备:取氧化铝小球经去离子水润湿后,按催化剂中金属钯的质量分数为 0.3%,加入一定浓度的氯化钯溶液负载金属钯,经 80℃ 下干燥 5 h、450℃ 焙烧 3 h 后得到 Pd/Al₂O₃ 催化剂。

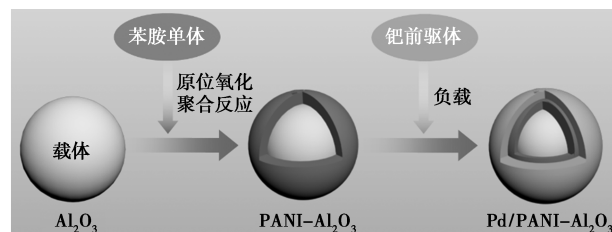


图 1 Pd/PANI-Al₂O₃ 催化剂制备过程

1.3 催化剂表征

采用日本理学公司的 D/max-2500 型全自动旋转靶 X-射线衍射仪表征样品的晶相结构。采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2425 型物理吸附仪对样品的比表面积、孔容和平均孔径进行分析。采用日本 JEOL 公司的 JEM-2200FS 型透射电子显微镜对样品的金属粒径进行分析。采用美国 Micromeritics 公司的 AutoChem II 型化学吸附仪对样品的金属分散度进行 CO 脉冲吸附测定。采用美国 Thermo Fisher 公司的 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪对样品中金属钯的电子效应进行 XPS 分析。

1.4 催化剂评价及产物分析

采用 500 mL 高压反应釜对催化剂选择加氢反应性能进行评价。加入 2 g 催化剂,150℃ 下氢气氛围中还原 3 h 后,加入 200 mL 工作液,工作液中乙基蒽醌浓度为 120 g/L、重芳烃与磷酸三辛酯的体积比为 3:1。反应釜内初始压力为 0.70 MPa,反应压力降至 0.45 MPa 时停止反应。

取 5 mL 反应后的溶液,经萃取氧化后,采用 KMnO₄ 滴定法测定样品中 H₂O₂ 的质量分数,即为催化剂催化蒽醌选择性加氢反应的加氢效率(氢效),计算方式如式(1)所示。

$$w(\text{H}_2\text{O}_2) = \{ [c(\text{KMnO}_4) \times V(\text{KMnO}_4) \times M(\text{H}_2\text{O}_2)] / V(\text{H}_2\text{O}_2) \} \times 5/2 (\text{g/L}) \quad (1)$$

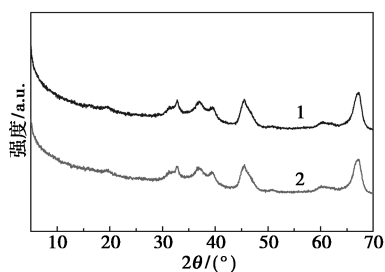
式中, $w(\text{H}_2\text{O}_2)$ 为氢效, g/L; $c(\text{KMnO}_4)$ 为 KMnO₄ 溶液浓度, mol/L; $V(\text{KMnO}_4)$ 为消耗 KMnO₄ 溶液体

积, mL; $M(H_2O_2)$ 为 H_2O_2 的摩尔质量, g/mol; $V(H_2O_2)$ 为取样分析工作液体积, mL。

2 结果与讨论

2.1 载体及催化剂表征分析

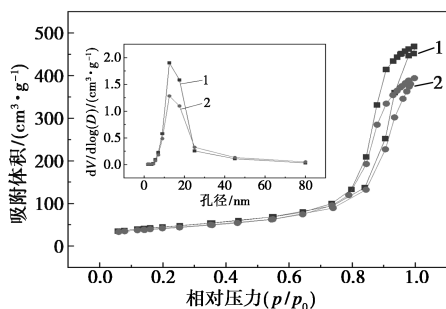
通过 XRD 对聚苯胺修饰前后的氧化铝载体的晶相结构进行分析表征, 其结果如图 2 所示。通过图 2 可以看出, 聚苯胺修饰后氧化铝复合载体 PANI- Al_2O_3 的特征峰位置以及峰强度与氧化铝载体基本保持一致, 说明聚苯胺修饰后的氧化铝复合载体与氧化铝的晶相结构保持一致, 从而说明引入的聚苯胺并未改变氧化铝载体自身的结构。



1— Al_2O_3 ; 2—PANI- Al_2O_3

图 2 聚苯胺修饰前后氧化铝的 XRD 结果

进一步对聚苯胺修饰前后的氧化铝载体的孔结构性质进行表征。从图 3 样品的氮气吸附-脱附曲线可以看出, 两种载体样品吸附脱附等温线类型相同, 为 IV 型等温线, 并且均具有清晰的回滞环结构, 表明样品中含有介孔结构。结合表 1 中数据可以看出, 采用聚苯胺修饰前后的氧化铝载体的孔结构性质发生明显变化, 聚苯胺修饰后的氧化铝载体比表



1— Al_2O_3 ; 2—PANI- Al_2O_3

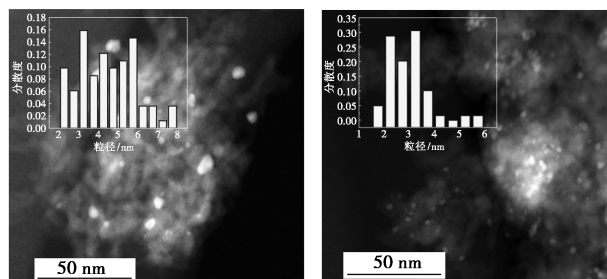
图 3 聚苯胺修饰前后氧化铝的氮气吸附-脱附曲线及孔径分布

表 1 聚苯胺修饰前后氧化铝载体性质

样品	比表面积/ $(m^2 \cdot g^{-1})$	孔容/ $(mL \cdot g^{-1})$	孔径/nm
Al_2O_3	161.16	0.69	17.14
PANI- Al_2O_3	149.21	0.58	15.52

面积、孔容以及平均孔径均有所降低, 这可能是由于原位合成的聚苯胺覆盖在氧化铝表面并且堵塞了部分孔道。

图 4 为负载相同含量的金属钯制备而成的 Pd/ Al_2O_3 和 Pd/PANI- Al_2O_3 两种催化剂的 STEM-HAADF 表征结果及催化剂中金属钯的粒径分布情况。从图 4 中金属钯粒径分布及表 2 中数据可以看出, Pd/ Al_2O_3 催化剂中金属钯粒径分布较广, 金属颗粒大小不均匀且较大, 平均粒径为 4.53 nm; 而 Pd/PANI- Al_2O_3 催化剂金属钯粒径分布比较集中, 颗粒大小均匀且较小, 平均粒径为 3.14 nm, 较小的粒径及均匀的颗粒大小有利于提高金属分散度。进一步通过 CO 脉冲吸附测定两种不同催化剂的 Pd 分散度, 结果表明, 采用聚苯胺修饰后的 Pd/PANI- Al_2O_3 催化剂 Pd 分散度更高, 与 STEM-HAADF 表征结果一致。分散程度的提高可能与聚苯胺中均匀分布的含氮官能团或共轭 π 键有关, 其与金属 Pd 之间存在锚定作用, 从而使得金属 Pd 分散性得到提高^[15-16]。



(a) Pd/ Al_2O_3

(b) Pd/PANI- Al_2O_3

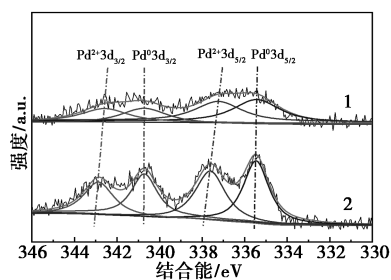
图 4 不同催化剂的 STEM-HAADF 表征结果及金属 Pd 粒径统计图

表 2 不同催化剂的 Pd 金属粒径及 Pd 分散度

样品	金属粒径/nm	Pd 分散度/%
Pd/ Al_2O_3	4.53	14.02
Pd/PANI- Al_2O_3	3.14	21.26

为进一步研究聚苯胺修饰后对金属活性组分 Pd 的电子效应, 通过 XPS 对两种催化剂的 Pd 结合能进行了表征, 结果如图 5 和表 3 所示。由图 5 可以看出, 两种催化剂的 Pd 3d 谱图中均具有 $Pd^0 3d_{5/2}$ 、 $Pd^{2+} 3d_{5/2}$ 、 $Pd^0 3d_{3/2}$ 、 $Pd^{2+} 3d_{3/2}$ 4 个特征峰, 与常规 Pd/ Al_2O_3 相比, 聚苯胺修饰后 Pd/PANI- Al_2O_3 催化剂的 Pd 3d 轨道的 4 个特征峰更为明显, 证明聚苯胺对金属 Pd 的电子效应具有更为显著的影响。进一步对比两种催化剂 Pd 3d 轨道的电子结合能可以看出, 两种催化剂的 Pd^0 轨道的电子结合

能基本一致,而 Pd²⁺ 轨道的电子结合能则具有显著差异, Pd/PANI-Al₂O₃ 催化剂的 Pd²⁺ 的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 轨道电子结合能较 Pd/Al₂O₃ 催化剂分别升高了 0.37 eV 和 0.29 eV, Pd²⁺ 电子云密度降低, 说明聚苯胺增强了与 Pd²⁺ 物种间的相互作用, 这可能是由于聚苯胺中的含氮官能团或共轭 π 键与 Pd²⁺ 形成配位, 进而使 Pd²⁺ 锚定在聚合物骨架上从而提高其分散度, 与 STEM-HAADF 和 CO 脉冲吸附表征结果一致。此外, 研究表明催化剂中适量的 Pd²⁺ 可提高催化剂催化蒽醌加氢反应性能^[17]。



1—Pd/Al₂O₃; 2—Pd/PANI-Al₂O₃

图 5 不同催化剂的 XPS 表征结果

表 3 不同催化剂上的 Pd 3d 轨道电子结合能

样品	Pd ⁰ 3d _{5/2} /	Pd ²⁺ 3d _{5/2} /	Pd ⁰ 3d _{3/2} /	Pd ²⁺ 3d _{3/2} /
	eV	eV	eV	eV
Pd/Al ₂ O ₃	335.44	337.24	340.72	342.58
Pd/PANI-Al ₂ O ₃	335.46	337.61	340.71	342.87

2.2 催化剂性能评价结果

对两种催化剂催化蒽醌加氢反应性能进行考察, 采用氢气消耗量均为 0.25 MPa 时的氢效进行比较, 反应结果如图 6 所示。从图 6 中反应结果可以看出, 在相同的氢耗下, 聚苯胺修饰后的 Pd/PANI-Al₂O₃ 催化剂与未改性的 Pd/Al₂O₃ 催化剂相比具有更高的氢效。说明在耗氢量相同的条件下, 采用聚苯胺修饰后的催化剂具有更好的产物选择性。分析认为, 蒽醌加氢反应生成氢蒽醌的过程中由羰基转化为极性更强的羟基, 从而使氢蒽醌极性增强, 而聚苯胺具有疏水性, 使修饰后的 PANI-Al₂O₃ 载体极性减弱, 从而缩短氢蒽醌在 Pd/PANI-Al₂O₃ 催化剂上的停留时间, 加快其从催化剂表面脱附, 显著降低过度加氢等副反应发生几率, 提高了 Pd/PANI-Al₂O₃ 催化剂的选择性^[18]。进一步考察了反应温度对 Pd/PANI-Al₂O₃ 催化剂催化蒽醌加氢反应性能的影响, 结果如图 7 所示。从图 7 中结果可以发现, 随着反应温度的升高, 聚苯胺修饰催化剂催化蒽醌

加氢反应氢效呈现先升高后降低的趋势, 当反应温度为 55℃ 时, 氢化效率最高。

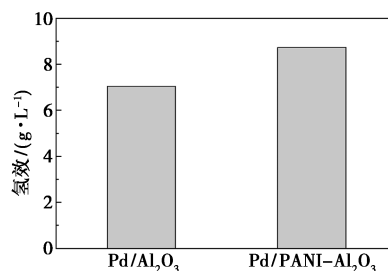


图 6 不同催化剂催化蒽醌加氢反应性能

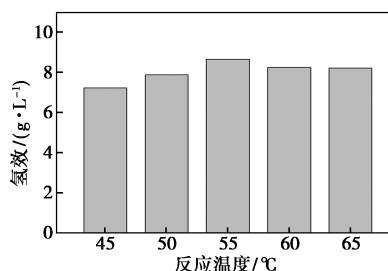


图 7 反应温度对 Pd/PANI-Al₂O₃ 催化剂性能的影响

3 结论

(1) 通过原位氧化聚合反应在氧化铝小球载体表面包覆聚苯胺, 制备得到聚苯胺修饰的氧化铝复合载体, 聚苯胺的引入使载体的比表面积、孔容以及平均孔径均有所降低, 但并未改变氧化铝载体的晶相结构。

(2) 以 PANI-Al₂O₃ 为载体通过浸渍法制备了 Pd/PANI-Al₂O₃ 催化剂, 表征结果表明, 金属钯颗粒大小均匀且粒径分布集中, 平均粒径为 3.14 nm, 聚苯胺的引入增强了与 Pd²⁺ 物种间的相互作用, 使 Pd²⁺ 锚定在聚苯胺骨架上, 进而提高了金属分散度。

(3) 考察了催化剂的催化蒽醌加氢反应性能, 在相同的氢耗下, 聚苯胺修饰 Pd/PANI-Al₂O₃ 的氢效明显高于常规催化剂, 从而证明聚苯胺修饰催化剂具有更好的产物选择性。并且, 反应温度对 Pd/PANI-Al₂O₃ 催化剂的催化性能具有显著影响, 当反应温度为 55℃ 时, 氢化效率最高。

参考文献

- [1] 张孟旭, 戴云生, 谢继阳, 等. 蒽醌法生产过氧化氢用加氢催化剂的研究进展[J]. 贵金属, 2018, 39(1): 68-78.
- [2] 李大卫, 王树东, 苏宏久, 等. SiO₂ 包覆膜对介孔 Pd/SiO₂ 催化蒽醌加氢制备双氧水的作用[J]. 材料导报, 2023, 37(24): 248-252.
- [3] 潘智勇, 邢定峰. 过氧化氢市场现状和技术发展趋势[J]. 现代

- 化工, 2021, 41(4): 11-16.
- [4] Zhang Y, Zhang R, Liu G, *et al.* Boosting the catalytic performance of core-shell structured Ru@Pd/SBA-15 in 2-ethyl-anthraquinone hydrogenation by tuning d-band center [J]. *Journal of Catalysis*, 2024, 440: 115793.
- [5] Liang J, Wang F, Li W, *et al.* Highly dispersed and stabilized Pd species on H₂ pre-treated Al₂O₃ for anthraquinone hydrogenation and H₂O₂ production [J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 524: 112264.
- [6] Miao C, Zhang R, Hui T, *et al.* The metal-based catalysts for selective hydrogenation of anthraquinone to produce hydrogen peroxide [J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2023, 27: 115-131.
- [7] Li X, Su H, Ren G, *et al.* Effect of metal dispersion on the hydrogenation of 2-amyl anthraquinone over Pd/Al₂O₃ catalyst [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2016, 27: 1060-1066.
- [8] Sterenchuk T P, Belykh L B, Skripov N I, *et al.* The effect of particle size and the modifier on the properties of palladium catalysts in the synthesis of hydrogen peroxide by the anthraquinone method [J]. *Kinetics and Catalysis*, 2018, 59(5): 585-592.
- [9] Bi R, Wang Q, Miao C, *et al.* Pd/NiO/Al array catalyst for 2-ethyl-anthraquinone hydrogenation: Synergistic effect between Pd and NiO/Al support [J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149: 1286-1296.
- [10] Zhang Y, Zhang R, Lyu S, *et al.* Highly dispersed Pd nanoparticles supported on SBA-15@ derived C from RF resin for hydrogenation of 2-ethylanthraquinone [J]. *AIChE Journal*, 2025, 71(8): e18862.
- [11] Belykh L B, Sterenchuk T P, Skripov N I, *et al.* Effect of the state of a surface layer on the properties of Pd-P catalysts in the hydrogenation of alkylanthraquinones [J]. *Kinetics and Catalysis*, 2019, 60(6): 808-817.
- [12] 袁琴琴, 梁靖岳, 李韡, 等. Pd/Al-Al₂O₃ 催化剂用于蒽醌加氢制备过氧化氢 [J]. *化学工业与工程*, 2023, 40(6): 28-36.
- [13] 严华, 杨晓野, 周俊宏, 等. 基于组氨酸配合物的钯催化剂的制备及 2-戊基蒽醌加氢性能 [J]. *材料导报*, 2024, 38(12): 271-276.
- [14] Zhou J, Chen J, Yang Z, *et al.* Pd nanoparticles anchored and stabilized on N-doped boehmite@C with enhanced catalytic performance in 2-ethyl-9,10 anthraquinone hydrogenation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 647: 128977.
- [15] Kosydar R, Goral M, Drelinkiewicz A, *et al.* Role of polyaniline morphology in Pd particles dispersion. Hydrogenation of alkynes in the presence of Pd-polyaniline catalysts [J]. *Chemical Papers*, 2013, 67(8): 1087-1095.
- [16] Fan H, Qi Z, Sui D, *et al.* Palladium nanoparticles in cross-linked polyaniline as highly efficient catalysts for Suzuki-Miyaura reactions [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(3): 589-596.
- [17] Zhang J, Gao K, Wang S, *et al.* Performance of bimetallic PdRu catalysts supported on gamma alumina for 2-ethylanthraquinone hydrogenation [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(11): 6447-6456.
- [18] Drelinkiewicz A, Waksmundzka-Góra A, Makowski W, *et al.* Pd/polyaniline (SiO₂) a novel catalyst for the hydrogenation of 2-ethylanthraquinone [J]. *Catalysis Communications*, 2005, 6(5): 347-356. ■

(上接第 105 页)

将新型聚脲涂层应用于 Q235 碳钢的防腐蚀性测试, 在 3.5% NaCl 介质腐蚀过程中, 添加有机脲的电阻大于不添加有机脲的涂层电阻, 且会在一定时间内阻抗逐渐增大, 这说明这类新型聚脲较常规的单组分聚脲的防护性能更强。

新型聚脲材料具有良好的附着力及硬度, 可有效抵御外界冲击, 使其在涂层防护等领域拥有更大的应用潜力。

参考文献

- [1] Zhou Z X, Gao P. Direct carbon dioxide hydrogenation to produce bulk chemicals and liquid fuels via heterogeneous catalysis [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(8): 2045-2056.
- [2] Apisit K, Kittipad K, Labhassiree T, *et al.* The photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels using titanium dioxide nanosheets/graphene oxide heterostructure as photocatalyst [J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(2): 320.
- [3] Bruno G, Sandro G, Christine J, *et al.* Advances in the use of CO₂ as a renewable feedstock for the synthesis of polymers [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(16): 4466-4514.
- [4] Wang L, Chen W, Zhang D, *et al.* Surface strategies for catalytic CO₂ reduction: From two-dimensional materials to nanoclusters to single atoms [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(21): 5310-5349.
- [5] 熊南妮, 王春蓉, 陈阳, 等. 碳酸铯催化胺与 CO₂ 有效转化制备有机脲类化合物 [J]. *精细化工*, 2024, 41(9): 2082-2088.
- [6] Roesler R R, Wicks D A, Henderson M K. Flexibilized polyaspartic esters: US2005059792-A1 [P]. 2005-03-17.
- [7] 王鹏, 徐朝阳, 刘建邦, 等. 天冬聚脲涂层的合成参数对其机械性能影响 [J]. *中国科技信息*, 2023, (9): 93-95.
- [8] 丁来龙, 林佳宇, 王一凡, 等. IPDI 型高硬度单组分聚脲的制备及性能研究 [J]. *涂料工业*, 2024, 54(8): 15-20, 26.
- [9] Shi Z, Kang J, Zhang L. Water-enabled room-temperature self-healing and recyclable polyurea materials with super-strong strength, toughness, and large stretchability [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(20): 23484-23493.
- [10] 林炎旭, 管雨, 高双磊, 等. 不同异氰酸酯配比的自修复聚脲涂层的制备与性能 [J]. *电镀与涂饰*, 2022, 41(24): 1764-1770.
- [11] 陈国浩, 王贵江, 姜勇, 等. 一种改性 HPAM 在 3.5% NaCl 溶液中对 Q235 钢的缓蚀作用及缓蚀机理 [J]. *腐蚀与防护*, 2020, 41(6): 14-19.
- [12] 丁敏贞, 卢琳, 高瑾, 等. 老化方式对聚氨酯涂层钢板失效行为的影响 [J]. *工程科学学报*, 2015, 37(9): 1174-1182. ■