

高品质聚酯生产用纳米GeO₂催化材料的制备及挑战

杨 英, 李桂顺, 佘长坤, 谢国兴, 李 蕾, 敬承斌

华东师范大学物理与电子科学学院, 上海
Email: cbjing@ee.ecnu.edu.cn, yyang1732102@163.com

收稿日期: 2021年2月21日; 录用日期: 2021年3月4日; 发布日期: 2021年3月22日

摘 要

纳米GeO₂是用于光学性能优异、耐老化性能好的高品质聚酯生产的主要催化材料, 目前该催化材料的制备研究在国内鲜有报道, 国内聚酯企业大都通过从国外进口纳米GeO₂材料以满足生产需求, 这较大地限制了国内高端聚酯产业的发展。本文讨论了聚酯合成的催化机理及发展现状, 介绍了纳米GeO₂用于聚酯催化的优势, 分析了已有纳米GeO₂材料的制备方法、研究现状、难点及挑战, 提出了低成本制备纳米GeO₂材料的可行性方案及最新进展。本文为低成本制备纳米GeO₂催化材料提供了新的思路, 对于促进我国高品质聚酯工业生产的发展具有积极意义。

关键词

聚酯, 纳米GeO₂, 催化材料, 制备方法

Synthesis and Challenges of Nano-GeO₂ Catalysts Used for Producing High-Quality Polyesters

Ying Yang, Guishun Li, Changkun She, Guoxing Xie, Lei Li, Chengbin Jing

School of Physics and Electronic Science, East China Normal University, Shanghai
Email: cbjing@ee.ecnu.edu.cn, yyang1732102@163.com

Received: Feb. 21st, 2021; accepted: Mar. 4th, 2021; published: Mar. 22nd, 2021

Abstract

Nano-GeO₂ particles are a major catalyst material for synthesizing high-quality polyesters with

excellent optical and aging-resistant performance. Nowadays, there are few reports for its preparation research in China. Domestic enterprises have to import nano-GeO₂ powders to meet their production demands. Therefore, the development of inland high-quality polyesters is restricted. In this work, we discussed the catalytic mechanism of polyester synthesis and its current situation, and introduced the advantages of nano-GeO₂ served as catalyst. Then, we came up with the applicable preparation method of low-cost nano-GeO₂ and the latest research advance based on analyzing the previous synthesis methods, research status and fabrication difficulties of nano-GeO₂. This paper provides a new idea for the production of low-cost nano-GeO₂ catalysts, and may leave a positive impact on the development of domestic high-quality polyesters.

Keywords

Polyesters, Nano-GeO₂, Catalysts, Synthesis Method

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

我国是聚酯产品生产大国,在2018年聚酯产能已突破5000万吨[1]。巨大的产能为我国带来了可观的经济效益,在追求产量的同时还需要注重聚酯产品品质的提高,以满足人们对高端聚酯产品日益增长的需求,比如高透光性、耐老化的手机聚酯贴膜、防护套和成像胶片等。

聚酯的制备与合成通常包含酯化和缩聚两个环节[2],其中缩聚反应的正、逆向反应速率相差不大,所以需要金属化合物作为催化材料来提升正向反应的速率,促进聚合物的形成,因此催化材料的选择和使用对于缩聚反应环节尤为重要。聚酯生产可用的催化材料种类众多[3],如锑系[4]-[11]、钛系[12] [13] [14] [15]、锆系[16]等。锑系催化材料制作成本较低,钛系催化材料的催化速率高。但是锑系催化材料通常具有一定毒性,钛系催化材料自身稳定性差、易分解,使用锑系、钛系催化材料生产聚酯具有毒性、污染性、产品易老化和泛黄或催化效率低等缺点,这限制了锑系和钛系催化材料在高品质聚酯生产中的应用。锆系催化材料的催化效率较高,经锆系催化材料催化而得的聚酯产品耐老化性能好、透明度高,这使它适用于高端聚酯产品的生产。但锆是稀缺元素,锆系催化材料具有较高的制作成本,品种也较为单一,在较大程度上限制了高品质聚酯工业生产的发展和创。纳米 GeO₂ 具有较高的比表面积和催化活性,是生产高端聚酯产品较为理想的催化材料。目前国内对可用于高品质聚酯生产的纳米 GeO₂ 催化材料的制备研究很少,聚酯生产企业大都通过从日本、俄罗斯等国进口来满足生产需求。进口纳米 GeO₂ 催化材料存在价格高昂、周期长和产品类型单一等缺点,因此在国内开展可用于高品质聚酯生产的纳米 GeO₂ 的制备研究势在必行。本文对纳米 GeO₂ 的制备方法进行了系统的分析,并提出低成本制备纳米 GeO₂ 的可行性方案和最新研究进展,高效、低成本地制备纳米 GeO₂ 有望缓解国内聚酯生产企业对进口纳米 GeO₂ 催化材料的依赖,促进我国聚酯生产的发展。

2. 聚酯的催化合成机理及催化材料

聚酯是由多元醇和多元酸缩聚得到的聚合物总称,由于多元醇和多元酸的种类繁多,缩聚得到的聚酯种类不计其数。聚酯按用途可分为非纤用聚酯和纤用聚酯,纤用聚酯主要包括尼龙(聚酰胺)、涤纶(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、腈纶(聚丙烯腈)和氨纶(聚氨基甲酸酯)等,其中聚对苯二甲酸乙二醇酯(Poly

Ethylene Terephthalate, PET)以其优良的化学、物理和机械性性能及成本低的特点, 成为供需两旺的聚酯纤维产品[17]。

以产量颇丰的 PET 为例, 目前成熟的 PET 生产工艺路线是直接酯化法(Direct Esterification Process, PTA)和酯交换法(Transesterification, DMT) [18]。PTA 法的原料容易获得, 原子利用率高, 甲醇等有害副产物少, 缩聚速度快。DMT 法对反应物纯度和真空度要求低, 在早期较为适用[19]。

无论是 PTA 法还是 DMT 法的生产工艺路线都包含缩聚反应, 在缩聚反应中, 金属化合物催化材料对反应速率和小分子脱出速率的控制起到关键的作用。早在 1962 年, Zimmernann [20]系统地研究了聚酯缩聚机理, 由此提出了配位络合理论。配位络合理论认为催化材料中心的金属离子替代了羟乙基中氢的位置, 继而与另一分子中的酯羰基中的 C=O 键结合并生成七元环过渡态, 吸引电荷的金属离子增加了 C=O 中碳原子的正电荷, 有利于另一分子上羟乙基氧对酯羰基的进攻, 从而促进缩聚反应发生。镰谷博善[21]等人在配位络合理论的基础上提出改进并创立了中心配位机理, 即两个分子中羟乙酯基团中的羟基氧和酯羰基可以同时与催化中心配位。

目前应用最广的聚酯催化材料为锑系、钛系和锆系三类。锑系主要化合物包括三氧化二锑、乙二醇锑和醋酸锑, 它们用于聚酯催化的优点是活性适中、成本低、副反应少。缺点是锑为重金属, 具有一定的毒性, 这导致锑系催化材料在食品级聚酯产品中受到限制, 也不利于环境保护。钛系催化材料的优点是活性高、无毒害、绿色环保, 缺点是钛系催化材料稳定性差, 易分解, 用传统钛系催化材料催化而得的聚酯产品泛黄、浑浊, 因此钛系催化材料不适合应用于生产高品质聚酯。英国 Moldform 公司于 20 世纪 90 年代研制出 GeO_2 粉末, 并将其应用于聚酯催化合成。 GeO_2 的稳定性好, 催化过程中副反应较少、反应条件温和, 所得聚酯切片具有透明度高、色相好等优点, 这使它适用于制备高品质的聚酯产品。由于锆属于稀散元素, 制备 GeO_2 的原料成本较高, 因此获取活性较高的纳米 GeO_2 催化材料成本更高。目前国内关于可用于高品质聚酯生产的纳米 GeO_2 的研究较少, 国内聚酯企业通过进口纳米 GeO_2 催化材料来满足生产需求, 这限制了国内高品质聚酯的生产和发展。

3. 纳米 GeO_2 的制备分析

GeO_2 作为一种重要的半导体材料, 在电子、光学和光电子器件领域具有广泛的应用[22]-[27], 国内外在这些领域都进行了大量的研究。而针对用于聚酯催化的纳米 GeO_2 颗粒的研究, 俄罗斯和日本两国取得了较好的成果, 并且已经能够大规模工业生产。而我国对这方面的研究报道很少, 要实现自主研发制备纳米 GeO_2 颗粒, 可以从应用于其他领域的纳米 GeO_2 的制备方法入手, 通过借鉴已有技术和推陈出新寻求可能的解决方案。近年来, 由于纳米 GeO_2 在太阳能电池、发光器件的应用上表现出了优良的性质, 各种纳米结构的 GeO_2 被陆续开发出来, 包括锆纳米线、纳米棒、纳米管、空心纳米球等。报道的纳米 GeO_2 的制备方法包括化学气相沉积法、水热法、溶胶凝胶法、反相胶束法、液相沉积法等。

3.1. 化学气相沉积法

化学气相沉积法[28] [29] [30]是利用气态物质在固体上发生化学反应和传输反应等并产生固态沉积物的一种单晶、多晶或玻璃态无极薄膜材料的制备方法。

2011 年, Shi [31]等人通过化学气相沉积法, 使用传统的管式炉系统制备得到纳米线结构的 GeO_2 。该方法主要步骤是, 将 Ge 晶片分别用去离子水和无水乙醇在超声浴中清洗。用溅射法在清洗后的 Ge 晶圆上涂覆 Au 层, 将涂上 Au 的 Ge 晶圆放置在管式炉中的石英舟中。在加热前, 以恒定流速将高纯度 N_2 引入石英管, 吹扫管内空气。之后保持流速不变, 加热升温, 当温度上升到 $500^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 时, 保持管内

温度在一段时间内不变。在反应结束后，将管式炉冷却至室温，继续通 N_2 。在 Ge 晶圆片表面可观察到一层白色产物，该产物为直径约 30 nm 的 GeO_2 纳米线。Armelaio 等[32]以氧化铝为载体装载 Ge 粉，可得到白色的纳米线状 GeO_2 。通过控制反应的最高温度和反应时间，可以得到直径约为 500 nm 的 GeO_2 纳米线。

化学气相沉积法可以用于制备纳米级 GeO_2 ，但是目前主要用于制备一维纳米线结构，制备得到的 GeO_2 多用于光学器件的开发和研究。

3.2. 水热法

水热法[33]是指在密封的压力容器中，以水作为溶剂，使粉体经溶解再结晶的材料制备方法。相对于其他粉体制备方法，水热法制得的粉体具有晶粒发育完整，粒径小、分布均匀，颗粒团聚较轻，可使用成本较低的原料，易得到合适的化学计量物和晶型等优点。

2014 年 Bose [34]等人以 GeO_2 粉末为原料通过水热法制备得到一维纳米棒结构 GeO_2 。具体方法为，取一定量的 GeO_2 进入反应釜，把一块大小、形状合适的铝箔放入溶液中，使它几乎覆盖水壶的内壁。然后将水壶密封好，放入炉中，在 $280^\circ C$ 下加热 24 h。合成压力为相应水的饱和蒸气压，即 65 bar。使反应釜自然冷却到室温，通过将水蒸发从溶液中收集样品。该方法可以得到一维纳米棒，其直径约为 60~100 nm，该纳米棒具有核壳结构，晶粒中心为六方 α -石英晶型 GeO_2 ，非晶态壳层为 Al、Ge、O 元素的化合物。之后 Song [35]等人通过水热法得到粒径约为 250 nm 的多孔结构 GeO_2 。

水热法可以制备得到各种形态的纳米 GeO_2 ，但是由 Bose 等人制备的不是纯 GeO_2 ，只适用于特定的用途。Song 等人通过该方法得到的 GeO_2 不团聚，分散性好，多孔的结构提高了 GeO_2 的比表面积。但是这种多孔状的结构限制了 GeO_2 的分散性，不利于其在聚酯催化中的应用。

3.3. 溶胶 - 凝胶法

溶胶 - 凝胶法[36] [37]是用含高化学活性组分的化合物作前驱体，经过水解、缩合等化学反应，在溶液中形成稳定透明的溶胶体系，溶胶经陈化后，胶粒缓慢聚合，形成网络结构的凝胶，凝胶经过干燥、烧结固化制备出分子乃至纳米结构的材料。

2008 年 Jing [38]等人以正锗酸四乙酯($Ge(OC_2H_5)_4$, TEOG)和聚乙烯基吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone, PVP)为原料通过溶胶凝胶法制备得到 GeO_2 。首先，将 PVP 溶于乙醇中，在持续搅拌下将 TEOG 加入到乙醇-PVP 溶液中。然后逐渐加入乙醇水溶液搅拌，再继续搅拌数小时，使 TEOG 在室温下充分水解，可得到 GeO_2 溶胶。在不同摩尔比的 TEOG/乙醇- GeO_2 溶胶中加入不同量的 PVP，可以得到形貌和尺寸不同的 GeO_2 颗粒。由该方法得到的 GeO_2 颗粒粒径为几百甚至几十纳米。

Javadi [39]等人以四氯化锗($GeCl_4$)为锗源，通过调控反应温度与时间等条件，制备得到纳米级 GeO_2 颗粒。通过控制水/乙醇比、氢氧化铵浓度以及反应时间和温度，可以得到不同形态和粒径的 GeO_2 颗粒，例如：当水的比例为 10%，其他反应条件适当时，可以得到粒径为 20 nm 的 GeO_2 颗粒。

现有的溶胶 - 凝胶法可以制备得到粒径在 100 nm 以内的 GeO_2 颗粒，但该方法使用的锗源通常为 TEOG 或 $GeCl_4$ ，这些材料的成本较高，更适合实验室研究，不适用于工业生产。

3.4. 微乳液和反相胶束法

微乳液和反相胶束法[40] [41]是利用油、水、表面活性剂和助表面活性剂体系形成的微乳液或反相胶束作为纳米级反应池来限制颗粒生长，从而制备得到纳米粒子的方法。表面活性剂可以有效阻止纳米粒子的团聚和进一步生长，从而实现对粒子尺寸的有效控制。表面活性剂的形状及其极性基团的大小与种

类对胶束的形状有着重要影响, 这为制备各种形貌的无机纳米粒子提供了可能。微乳液和反相胶束法在粒子形貌和尺寸的控制方面由于具有明显的优势, 已广泛用于制备 Ag [42]、AgCl [43]、SnO₂ [44]、ZrO₂ [45]、CdS [46]等不同类型的纳米粒子, 是制备无机纳米粒子的常用方法。

早在 1999 年, Kawai [47]等人用 TEOG 为锗源, 2-乙基己基琥珀酸酯磺酸钠(Sodium di (2-ethyl-hexyl) sulfosuccinate, AOT)作为表面活性剂, 三甲基戊烷作为油相, 利用反相胶束法成功制备得到立方状 GeO₂ 颗粒。文章指出, GeO₂ 的形貌和颗粒大小主要依赖于 R_w ($R_w = [H_2O]/[AOT]$, molar ratio)和反应时长, R_w 越小, 制备得到的 GeO₂ 颗粒越小; 反应时间越短, GeO₂ 颗粒越小, 随着时间的延长, GeO₂ 颗粒的形貌也趋于规则。

Chen [48]等人在 Kawai 团队的基础之上, 对实验方法进行了改进, 选择 GeCl₄ 为锗源, 异辛烷为油相, 采用双微乳液法, 通过控制 R_w 大小和反应时长制备得到尺寸为 15 nm 的 GeO₂ 颗粒。

Wu [49]等人采用 GeCl₄ 为锗源, CTAB 为表面活性剂, 辛烷或庚烷为油相, 制备得到尺寸在 50~520 nm 的单分散立方状 GeO₂ 颗粒。研究表明, 随着水相 pH 值的增大, GeO₂ 颗粒的尺寸将减小。

微乳液和反相胶束模板法本身较为成熟, 已经被用于制备各类纳米氧化物和单质颗粒。反相胶束模板法在制备纳米颗粒的众多方法中较为突出而且适用于各类氧化物的原因是在该方法中可供选择的表面活性剂、助表面活性剂和油相有机物种类众多。阴离子、阳离子、非离子型表面活性剂有着不同的性质, 具备各自的优势, 而油相碳原子链长的差异也使整个胶束体系具备截然不同的性质。这就意味着用反相胶束模板法来制备适用于高品质聚酯生产的纳米 GeO₂ 颗粒具有可行性。虽然通过微乳液和反相胶束法已经能够制备得到粒径小于 100 nm 的 GeO₂ 颗粒, 但是使用的锗源仍为价格昂贵的 TEOG 或 GeCl₄, 要通过该方法制备可用于高品质聚酯生产的纳米 GeO₂ 颗粒必须要寻找到低成本的锗源。虽然该方法仍然需要解决原料成本问题, 但微乳液和反相胶束法相比于其他的制备方法的优势明显, 其反应条件温和, 工艺简单易操作, 纳米 GeO₂ 颗粒的形貌和尺寸可控性强, 制备得到的纳米 GeO₂ 具有分散性好、比表面积大等特点, 适合应用于高品质聚酯的生产。

3.5. 液相沉积法

液相沉积法[50]是选择合适的可溶性金属盐类, 按所制备的材料组成计量配制成溶液, 使各元素呈离子或分子态, 再选择一种合适的沉淀剂或用蒸发、升华、水解等操作, 使金属离子均匀沉淀或结晶出来, 最后将沉淀结晶脱水或加热分解而得到所需粉体材料。该方法得到的粉体晶型完整, 但是不易于颗粒的形貌尺寸进行有效控制。

Jing [51]等人通过液相沉积法, 以锗酸根离子水溶液为前驱液, 通过盐酸调节前驱液 pH 为 3, 在室温下静置得到沉积在玻璃片上的 GeO₂ 膜。通过控制沉积时间可以得到由粒径约为 50 nm 的六方相纳米 GeO₂ 颗粒堆积而成的膜材料。2012 年 Jing [52] [53]等人通过简单易操作、反应条件温和的液相沉积法制备得到纳米孔结构的 GeO₂。该方法主要步骤为, 先将去离子水与氨水以 97:3 的体积比混合, 再加入 GeO₂ 固体粉末。在 70°C 恒温下搅拌 15 min, 得到透明的锗酸根离子水溶液, 然后使用磷酸将溶液 pH 调至 2, 将玻璃底板放置在调节 pH 后的溶液底部, 随后在室温下沉积 5 天, 即可得到白色的 GeO₂ 膜材料。GeO₂ 膜样品在 500°C~600°C 环境下, 于管状炉中通氢气退火 5 min, 即可观察到大量纳米孔。随着退火时间的延长, 孔隙密度和尺寸增大。将氧化膜在 600°C 下退火 5~10 min, 可以获得具有纳米孔结构的 GeO₂, 孔径为 10~100 nm。

该方法所采用的原料为锗原料中价格相对低廉的商用 GeO₂ 粉末, 因此具有大规模工业应用的潜力, 但对于 GeO₂ 颗粒粒径的调控仍有待加强。

4. 挑战及可能的解决方法

4.1. 纳米 GeO₂ 颗粒生产的成本和形貌尺寸控制问题

虽然纳米 GeO₂ 可以通过多种制备方法获得, 但这并不代表可以容易地解决纳米 GeO₂ 的工业化生产问题。从已有的纳米 GeO₂ 制备方法来看, 它们主要使用的锗源为 TEOG 或 GeCl₄, 通常这类原料十分昂贵, 比较适合用于实验室研究。另外, 从前面的分析也可以看出, 对 GeO₂ 颗粒的形貌和尺寸进行有效控制也是一个颇具挑战性的问题, 尤其是在纳米 GeO₂ 粉体制备过程中对产量和产率都有较大要求的情况下。如何在保证纳米 GeO₂ 颗粒的形貌尺寸能满足工业聚酯生产实际需求的同时降低纳米 GeO₂ 的生产成本, 是目前进行纳米 GeO₂ 聚酯催化材料制备方法探索中迫切需要解决的问题。

4.2. 可能的解决方案

从以上对于各种制备方法的分析中, 可以看出采用液相沉积法与微乳液反相胶束法相结合有希望为研制纳米 GeO₂ 聚酯催化材料探索出一种可行的思路。两种方法相结合, 一方面通过使用价格相对低廉的商品 GeO₂ 粉末和氨水反应可以获得锗酸根离子水溶液前驱体, 获得低成本的液相锗源, 另一方面, 可以发挥微乳液反相胶束法在制备纳米材料中对颗粒形貌和尺寸控制的优势。本课题组以 GeO₂ 溶于氨水形成的锗酸根离子水溶液为前驱液, 十六烷基三甲基溴化铵为表面活性剂, 正丁醇为油相进行了初步探索并取得一定的进展。

实验材料: 氨水、氧化锗(Germanium Dioxide, GeO₂)与浓硫酸, 国药集团化学试剂有限公司; 十六烷基三甲基溴化铵(Cetyltrimethylammonium Bromide, CTAB), Adamas 公司; 正丁醇(1-Butanol), Greagent 公司。

实验方法: 取 0.3ml 氨水溶液溶于 9.7 ml 去离子水中, 在恒温磁力搅拌器上搅拌加热到 70℃, 称取 0.7 g GeO₂ 粉末加入到以上溶液中, 继续恒温搅拌, 直至形成透明锗酸根离子水溶液; 取 1.5 ml 锗酸根离子水溶液, 加入稀释后的硫酸调节 pH 至 1, 得到调节 pH 后的锗酸根离子水溶液; 将 CTAB 与正丁醇与调节 pH 后的锗酸根离子水溶液混合(其中 CTAB 与正丁醇的摩尔配比 1:10, CTAB 与调节 pH 后的锗酸根离子水溶液的摩尔配比为 1:10), 得到混合液; 将以上混合液在磁力搅拌器上充分搅拌 30 min, 之后静置、沉淀 48 h; 将析出的沉淀用去离子水洗滌至 pH = 7, 将沉淀转移至 60℃干燥箱中干燥 5 h, 得到纳米 GeO₂ 样品。

表征仪器与参数: 采用超高分辨率场发射扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)对样品形貌进行表征, 型号为蔡司 Gemini450, 工作电压为 5 kV。使用透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)测试样品的微观形貌, 型号为 JEOL ARM300。采用 Bruker, VERTEX 80V 型傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transform infrared spectroscopy, FTIR)测试样品的化学结构。使用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)测试样品物相结构, 型号为 PAN-Alytical Empyrean, 工作方式为 Cu 靶 Ka 辐射, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描速度为 10°·min⁻¹, 扫描范围为 15°~80°。

结果分析与讨论: 图 1(a)~(b)为通过该方法制得的 GeO₂ 粉末样品的 SEM、TEM 形貌照片。该图表明所制得的纳米 GeO₂ 颗粒呈纺锤形, 尺寸为 50~300 nm。图 1(c)是该粉末样品的红外透射光谱, 其中 587 cm⁻¹, 549 cm⁻¹, 518 cm⁻¹ 处出现的倒三角吸收峰为六方相 GeO₂ 的特征峰, 961 cm⁻¹, 887 cm⁻¹ 处的吸收峰分别表示对称和不对称的 O-Ge-O 伸缩振动, 2900 cm⁻¹ 处的吸收峰为亚甲基官能团特征峰, 3400 cm⁻¹ 处为样品吸潮形成的水峰[34]。由红外光谱图可知, 该 GeO₂ 粉末样品为六方相。图 1(d)为样品的 X 射线衍射图谱, 将其特征峰与标准卡片比对可知样品为六方相 GeO₂, 基于图 1(d)中最强的衍射峰由谢勒公式计算得到样品的晶粒尺寸为 51 nm。经研究表明六方相 GeO₂ 在催化合成聚酯过程中的效果更好, 这进一

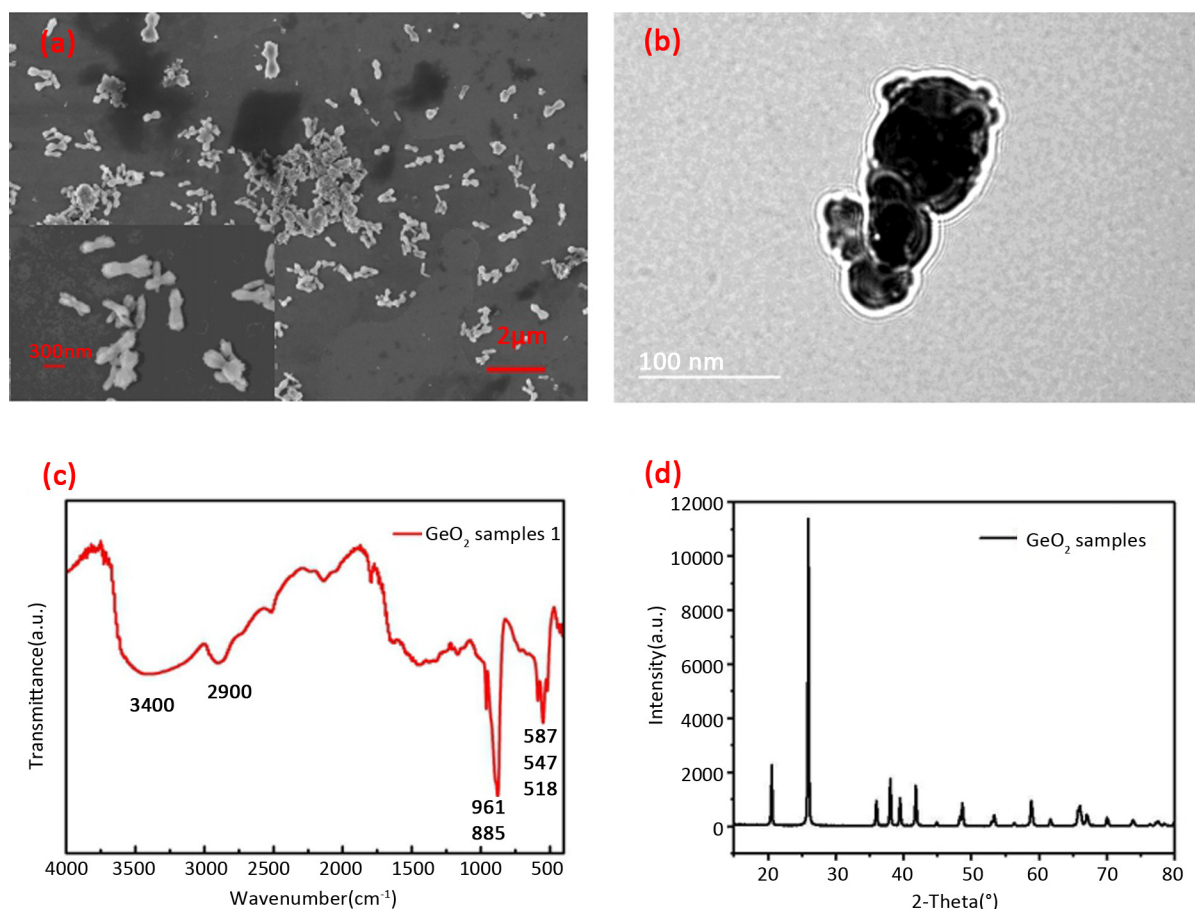


Figure 1. GeO_2 samples prepared by reverse micelle method; (a) SEM; (b) TEM; (c) FTIR; (d) XRD

图 1. 以锆酸根离子水溶液为前驱液通过微乳液反相胶束法制备得到的 GeO_2 样品的表征结果; (a) 扫描电子显微镜形貌照片; (b) 透射电子显微照片; (c) 傅里叶变换红外光谱图; (d) X 射线衍射图谱

步证明该方法在制备可用于高品质聚酯催化的纳米 GeO_2 方面的可行性。从图 1(c) 中红外光谱还可以看出, 在 2900 cm^{-1} 处出现了亚甲基特征红外吸收峰, 这说明在制备过程中洗涤不彻底, 使得样品中还残留了少量表面活性剂, 所以该方法在洗涤试剂和洗涤方式的选择上还有待探究。另一方面, 由 SEM 表征结果可知, 样品 GeO_2 粉末的分散性尚可, 但仍存在一定的团聚现象, 这也需要在后续研究中进一步改善。

通过该实验方法制备得到的 GeO_2 纳米粉体在聚酯催化中的具体应用效果还需要进一步的理论分析和实验研究。上述初步研究结果表明该方法可以在一定程度上降低纳米 GeO_2 粉末的制作成本, 适合规模化生产, 有望满足高品质聚酯工业生产所需纳米 GeO_2 催化材料的需求。

5. 结语

锆系催化材料对于高端聚酯产品的生产尤为重要, 而锆系催化材料中最常用的就是纳米 GeO_2 , 所以适用于高品质聚酯生产的纳米 GeO_2 的制备研究对于国内高品质聚酯工业的发展十分关键。目前用于制备纳米 GeO_2 的方法主要有化学气相沉积法、气液固法、水热法、溶胶凝胶法、反相胶束法、液相沉积法。存在的主要问题是原料成本高或颗粒形貌尺寸控制难度较大, 不适合应用到大规模的工业生产中。基于纳米 GeO_2 研究现状和本课题组的前期研究, 提出了以价格相对低廉的锆酸根水溶液为前驱体, 将液相沉积法和微乳液反相胶束法相结合, 有望为解决高品质聚酯生产用纳米 GeO_2 催化材料的研制提供一个可行的思路。

基金项目

感谢“国家大学生创新创业训练计划项目”(项目编号: 202010269069G)对本文的大力支持。

参考文献

- [1] 国内聚酯触底反弹节节攀升产能扩张[J]. 乙醛醋酸化工, 2019(8): 42.
- [2] 孙小甫. PET 共聚酯的制备及液相增黏研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江理工大学, 2019.
- [3] 萧斌, 王丽苹, 杨先贵, 王公应. 聚酯催化剂的研究进展[J]. 化学试剂, 2010, 32(3): 223-226.
- [4] Aharoni, S.M. (1995) Synthesis of Poly(epsilon-caprolactam) and Poly(ethyleneterephthalate) Star Polymers. *International Journal of Polymeric Materials*, **29**, 119-132. <https://doi.org/10.1080/00914039508009682>
- [5] 王晓平, 吴飞. PET 生产工艺参数对产品质量的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2006(3): 36-39+59.
- [6] Aharoni, S.M. (1998) The Cause of the Grey Discoloration of PET Prepared by the Use of Antimony-Catalysts. *Polymer Engineering & Science*, **38**, 1039-1047. <https://doi.org/10.1002/pen.10272>
- [7] 曹善文, 李朝晖, 付乐军. PET 缩聚催化剂的发展及展望[J]. 聚酯工业, 2004, 17(5): 5-9.
- [8] Mannk, K., Davison, K. and Colombo, M. (2006) A Antimony Trioxide-Induced Apoptosis Is Dependent on SEKI/JNK Signaling. *Toxicology Letters*, **160**, 158-170. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2005.06.017>
- [9] He, M. and Yang, J. (1999) Effects of Different Forms of Antimony on Rice during the Period of Germination and Growth and Antimony Concentration in Rice Tissue. *Science of the Total Environment*, **243-244**, 149-155. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00370-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00370-8)
- [10] Poon, R., Chu, I., Lecavalier, P., Valli, V.E., Foster, W., Gupta, S. and Thomas, B. (1998) Effects of Antimony on Rats Following 90-Day Exposure via Drinking Water. *Food and Chemical Toxicology*, **36**, 21-35. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(97\)80120-2](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(97)80120-2)
- [11] Mason, J.D. (1992) Catalyst System and Process for Preparing Polyethylene Terephthalate. US Patent No. 07/705871.
- [12] 顾宇辉, 古宏晨, 徐宏, 等. PET 聚酯缩聚用改性二氧化钛催化剂的制备研究[J]. 合成纤维, 2004, 35(4): 25-27.
- [13] Tsai, C.-J., Chang, W.-C., Chen, C.-H., Lu, H.-Y. and Chen, M. (2008) Synthesis and Characterization of Polyesters Derived from Succinic Acid, Ethylene Glycol and 1,3-Propanediol. *European Polymer Journal*, **44**, 2339-2347. <https://www.elsevier.com/locate/europolj>
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.05.002>
- [14] Karayannidis, G.P., Roupakias, C.P., Bikiaris, D.N. and Achilias, D.S. (2003) Study of Various Catalysts in the Synthesis of Poly(propylene terephthalate) and Mathematical Modeling of the Esterification Reaction. *Polymer*, **44**, 931-942. <https://www.journals.elsevier.com/polymer>
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00875-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00875-3)
- [15] Tung ying, K., Jihchen, H. and Chien-shium, L. (1999) Poly(1,3-propyleneterephthalate). US Patent No. 5/872204.
- [16] 黄兴山. PET 缩聚新型催化剂-锆催化剂[J]. 技术创新, 2003, 3(3): 22-23.
- [17] 刘斌. 新型 PET 缩聚用钛系催化剂的合成及应用性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- [18] 唐永良. 聚对苯二甲酸乙二醇合成催化剂研究进展[J]. 合成纤维, 2006, 35(7): 19-22.
- [19] 陈君, 黄宝铨, 陈婷, 陈庆华, 肖荔人, 钱庆荣. 聚对苯二甲酸丙二醇酯的研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2013, 14(1): 49-54.
- [20] Zimmermann, H. (1962) Chemical Studies on Fibre Forming Polyesters Thermal Stabilization of Polyethylene Terephthalate. *Faserforschung und Textiltechnik*, **13**, 481-490.
- [21] 廉谷博善. 纤维化合物中的触媒作用[J]. 高分子论文集, 1978(35): 787-789.
- [22] Hidalgo, P., Méndez, B. and Piqueras, J. (2008) Sn Doped GeO₂ Nanowires with Wave Guiding Behavior. *Nanotechnology*, **19**, Article ID: 455705. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/19/45/455705>
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/45/455705>
- [23] Qiu, X., Yu, L., Zhang, L., Liao, L., Qin, J. and Yang, J. (2005) Expression of MyoD Gene in Li Myoblast Cells Induced by GeO₂. *Chinese Journal of Clinical Anatomy*, **23**, 14-16.
- [24] Lorenz, H., Zhao, Q., Turner, S., Lebedev, O.I., Van Tendeloo, G., Klötzer, B., Penner, S., et al. (2010) Preparation and Structural Characterization of SnO₂ and GeO₂ Methanol Steam Reforming Thin Film Model Catalysts by (HR) TEM. *Materials Chemistry and Physics*, **122**, 623-629. <https://www.journals.elsevier.com/materials-chemistry-and-physics>

- <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.03.057>
- [25] Lu, Q., Gao, F., Li, Y., Zhou, Y. and Zhao, D. (2002) Synthesis of Germanium Oxide Mesoporous Structures with a New Intermediate State. *Microporous and Mesoporous Materials*, **56**, 219-225. <https://www.journals.elsevier.com/microporous-and-mesoporous-materials> [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00488-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00488-2)
- [26] Chang, T.C., Yan, S.T., Hsu, C.H., Tang, M.T., Lee, J.F., Tai, Y.H., Sze, S.M., *et al.* (2004) A Distributed Charge Storage with GeO₂ Nanodots. *Applied Physics Letters*, **84**, 2581-2583. <https://doi.org/10.1063/1.1697627>
- [27] Atuchin, V.V., Gavrilova, T.A., Gromilov, S.A., Kostrovsky, V.G., Pokrovsky, L.D., Troitskaia, I.B., Ramana, C.V., *et al.* (2009) Low-Temperature Chemical Synthesis and Microstructure Analysis of GeO₂ Crystals with α -Quartz Structure. *Crystal Growth & Design*, **9**, 1829-1832. <https://doi.org/10.1021/cg8010037>
- [28] 郭展郡. 化学气相沉积技术与材料制备[J]. 低碳世界, 2017(27): 288-289.
- [29] Jiang, Z.X., Zhang, Y., Huang, H.H., Liu, X.S., Yuan, C.L., Gu, G. and Ye, S.L. (2014) Morphology-Engineered Strain Transformation in Ge/GeO₂ Core/Shell Nanoparticles. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **60**, 100-103. <https://www.journals.elsevier.com/physica-e-low-dimensional-systems-and-nanostructures> <https://doi.org/10.1016/j.physe.2014.02.010>
- [30] Bayanov, V.A., Rakhimova, O.V., Rakhimov, V.I. and Syomov, M.P. (2016) Spectrophotometric Differential Kinetic Method for the Determination of Germanium and Silicon in the Presence of Each Other in the GeO₂-SiO₂ Systems. *Glass Physics and Chemistry*, **42**, 214-217. <https://doi.org/10.1134/S1087659616020036>
- [31] Shi, R., Zhang, R., Chen, X., Yang, F., Zhao, Q., Yu, J., Yang, H., *et al.* (2011) Controllable Growth of GeO₂ Nanowires with the Cubic and Hexagonal Phases and Their Photoluminescence. *Journal of Crystal Growth*, **336**, 6-13. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024811007688?via%3DIihub> <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.09.025>
- [32] Armelao, L., Heigl, F., Kim, P.-S.G., Rosenberg, R.A., Regier, T.Z. and Sham, T.-K. (2012) Visible Emission from GeO₂ Nanowires: Site-Specific Insights via X-Ray Excited Optical Luminescence. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 14163-14169. <https://doi.org/10.1021/jp3040743>
- [33] 王高潮. 材料科学与工程导论[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006.
- [34] Bose, N., Taki, G.S., Basu, M. and Mukherjee, S. (2014) GeO₂ Nanorods: Synthesis, Structural and Photoluminescence Properties. *Materials Research Express*, **1**, Article ID: 045013. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/1/4/045013> <https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/4/045013>
- [35] Song, H., Zhao, B., Yan, S., Li, K. and Shi, Y. (2017) Porous Nano-Structured GeO₂ for High Performance Lithium Storage. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, **17**, 9036-9041. <https://www.ingentaconnect.com/content/asp/jnn/2017/00000017/00000012/art00047> <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.13899>
- [36] 黄剑锋. 高等学校教材溶胶-凝胶原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [37] Kojima, K., Yamauchi, K., Sanada, T. and Wada, N. (2016) Second-Order Nonlinear Green Light Emission in Sol-Gel Derived Opaque ZnO-GeO₂ Oxides by Near-Infrared Laser Irradiation. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **124**, 177-179. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.15273>
- [38] Jing, C., Hou, J. and Xu, X. (2008) Fabrication and Optical Characteristics of Thick GeO₂ Sol-Gel Coatings. *Optical Materials*, **30**, 857-864. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346707001097> <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.03.006>
- [39] Javadi, M., Yang, Z. and Veinot, J.G.C. (2014) Surfactant-Free Synthesis of GeO₂ Nanocrystals with Controlled Morphologies. *Chemical Communications*, **50**, 6101-6104. <https://doi.org/10.1039/C4CC01490A>
- [40] 杨文胜, 高明远, 白玉白, 等. 纳米材料与生物技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 61-62.
- [41] Chiu, Y.-W. and Huang, M.H. (2009) Formation of Hexabranched GeO₂ Nanoparticles via a Reverse Micelle System. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 6056-6060. <https://doi.org/10.1021/jp9002615>
- [42] Zhang, W., Qiao, X. and Chen, J. (2008) Formation of Silver Nanoparticles in SDS Inverse Microemulsions. *Materials Chemistry and Physics*, **109**, 411-416. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.12.009>
- [43] Sugimoto, T. and Kimijima, K. (2003) New Approach to the Formation Mechanism of AgCl Nanoparticles in a Reverse Micelle System. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 10753-10759. <https://doi.org/10.1021/jp035329w>
- [44] Yuasa, M., Masaki, T., Kida, T., Shimanoe, K. and Yamazoe, N. (2009) Nano-Sized PdO Loaded SnO₂ Nanoparticles by Reverse Micelle Method for Highly Sensitive CO Gas Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **136**, 99-104. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.11.022>

-
- [45] Qin, H., Guo, W., Liu, J. and Xiao, H. (2019) Size-Controlled Synthesis of Spherical ZrO₂ Nanoparticles by Reverse Micelles-Mediated Sol-Gel Process. *Journal of the European Ceramic Society*. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.035>
- [46] Zhang, J., Sun, L., Liao, C. and Yan, C. (2002) Size Control and Photoluminescence Enhancement of CdS Nanoparticles Prepared via Reverse Micelle Method. *Solid State Communications*, **124**, 45-48. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(02\)00448-9](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00448-9)
- [47] Kawai, T., Usui, Y. and Kon-No, K. (1999) Synthesis and Growth Mechanism of GeO₂ Particles in AOT Reversed Micelles. *Physicochemical and Engineering Aspects*, **149**, 39-47. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00327-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00327-6)
- [48] Chen, X., Cai, Q., Zhang, J., Chen, Z., Wang, W., Wu, Z. and Wu, Z. (2007) Synthesis and Growth of Germanium Oxide Nanoparticles in AOT Reversed Micelle. *Materials Letters*, **61**, 535-537. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.05.007>
- [49] Wu, H.P., Liu, J.F., Ge, M.Y., Niu, L., Zeng, Y.W., Wang, Y.W., Jiang, J.Z., *et al.* (2006) Preparation of Monodisperse GeO₂ Nanocubes in a Reverse Micelle System. *Chemistry of Materials*, **18**, 1817-1820. <https://doi.org/10.1021/cm052456r>
- [50] Lv, Y.L., Dai, S.H., Liu, Y.F., *et al.* (2013) Method of Synthesizing (Y, Gd)₂O₃:Eu Phosphor through Microwave Radiation. CN 101984015 B.
- [51] Jing, C., Hou, J. and Zhang, Y. (2008) Morphology Controls of GeO₂ Particles Precipitated by a Facile Acid-Induced Decomposition of Germanate Ions in Aqueous Medium. *Journal of Crystal Growth*, **310**, 391-396. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.10.021>
- [52] Jing, C., Zhang, C. and Chu, J. (2012) Formation and Characterization of Nanoporous Structures on Surface of LPD Derived GeO₂ Ceramic Film. *Journal of Porous Materials*, **20**, 359-365. <https://doi.org/10.1007/s10934-012-9605-y>
- [53] Jing, C., Sun, W., Wang, W., Li, Y. and Chu, J. (2012) Morphology and Crystal Phase Evolution of GeO₂ in Liquid Phase Deposition Process. *Journal of Crystal Growth*, **338**, 195-200. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.11.024>