

无金属组分的氮化碳材料催化 CO_2 合成碳酸丙烯酯

孙校华, 张学文, 王 非, 许 杰*, 薛 冰

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 以二氰二胺为前驱体, 经热聚和热剥离制备了剥离石墨相氮化碳 ($eg\text{-C}_3\text{N}_4$) 材料, $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 再经 H_2SO_4 处理制得了 $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S}$ 材料. 采用 N_2 -吸脱附、X 射线衍射、傅里叶红外光谱、X 射线光电子能谱和紫外-可见漫反射等方法对材料的孔结构、化学组成等理化性质进行了表征. 结果显示, 热剥离有效地提高了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积, 而 H_2SO_4 处理引入了羟基. 在 CO_2 和环氧丙烷环加成合成碳酸丙烯酯的催化反应中, $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S}$ 材料相较于未经 H_2SO_4 处理或未经热剥离的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料具有更高的催化活性. 在反应压力为 2.0 MPa, 反应温度为 140 $^\circ\text{C}$ 条件下, 环氧丙烷的转化率和碳酸丙烯酯选择性分别为 85% 和 98%.

关键词: 氮化碳; 环碳酸酯; CO_2 环加成反应

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.05.002

CO_2 大量排放是“温室效应”的主要原因, 如何有效地处理和利用 CO_2 是当今环境、化学、材料等多领域的研究重点. 相比起传统的 CO_2 捕集、吸收等处理方式, 将 CO_2 作为 C1 资源通过催化转化 (化学固定) 合成高附加值的有机物更符合可持续发展的理念^[1-3]. 在众多的 CO_2 催化转化途径中, CO_2 和环氧丙烷的环加成反应是低碳催化领域的研究热点^[4-5]. 该反应的产物—以碳酸丙烯酯为代表的环碳酸酯是一类重要的大宗化学品, 广泛应用于聚碳酸酯的合成、锂电池电解液和燃料添加剂^[6-7]等. 但是 CO_2 分子自身具有化学惰性, 环氧化物温和条件下活化开环也存在一定的困难, 因此这两个因素成为了影响催化效率的主要障碍^[8]. 鉴于此, 开发高活性定向转化的催化剂对 CO_2 的高效利用和绿色合成环碳酸酯具有重要的研究意义.

目前报道的用于催化 CO_2 和环氧丙烷环加成反应的催化体系可以分为均相催化剂和多相催化体系. 其中以离子液体^[9]、金属配合物^[10-11]、金属卤化物^[12]等材料为代表的均相催化剂具有很高的催化活性, 但在催化剂回收和产品纯化方面存在一定的劣势. 相较而言, 以负载型金属氧化物 (如 ZnO ^[13]、

ZrO_2 ^[14]) 和负载型金属卤化物 (如 ZnBr_2 ^[15-16]) 为代表的多相催化剂则存在金属离子易溶脱的问题. 另一方面, 碳酸丙烯酯中金属离子的残留是评价该产品的重要指标. 因此, 设计无金属 (metal-free) 组分的固体催化剂用于清洁合成环碳酸酯具有重要的研究意义.

石墨相氮化碳 ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) 作为一种具有类石墨层结构的碳基材料, 含有丰富的含氮官能团, 已经应用于 Knoevenagel 缩合反应^[17]、酯交换反应^[18]和 CO_2 催化转化^[6,19]等碱参与的催化反应中. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的催化性能与其比表面积有着重要关联, 直接热聚合法制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料比表面积较低 ($<10 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). 目前已有文献报道的催化 CO_2 环加成 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂大都是介孔氧化硅负载或硬模板法合成的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$. 这些介孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 制备时采用的除模板剂 (如 HF 或 NH_4HF_2 溶液) 腐蚀性强, 且对环境危害严重^[18]. 本课题组^[14,20-21]也报道了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 直接负载金属氧化物或卤化物催化 CO_2 环加成反应, 但同样存在催化剂中金属组分溶脱的问题.

为提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积, 采用热剥离法制备出具有介孔结构的 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料, 再使用 H_2SO_4 对

收稿日期: 2024-07-20; 修回日期: 2024-08-20.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22278041); 中国石油—常州大学创新联合体科技创新人才项目 (CCIA2023-02)(National Natural Science Foundation of China (22278041); China National Petroleum—Changzhou University Innovation Consortium Science and Technology Innovation Talent Project (CCIA2023-02)).

作者简介: 孙校华 (2000—), 男, 硕士研究生, 研究方向 CO_2 催化转化. E-mail: s22020856017@smail.cczu.edu.cn (Sun Xiao-hua (2000—), male, master degree candidate, mainly engaged in research of catalytic transformation reaction of CO_2 . E-mail: s22020856017@smail.cczu.edu.cn).

* 通信联系人, 许 杰 (1982—), 男, 教授, E-mail: jiexu@cczu.edu.cn (Xu Jie (1982—), male, professor, E-mail: jiexu@cczu.edu.cn).

eg-C₃N₄ 进行处理使其表面产生羟基. 合成所得的 *eg*-C₃N₄-S 在 CO₂ 和环氧丙烷环加成合成碳酸丙烯酯的催化反应中, 相较于未经 H₂SO₄ 处理或未经热剥离的 *g*-C₃N₄ 材料具有更高的催化活性. 当反应压力为 2.0 MPa, 反应温度为 140 °C 时, 环氧丙烷的转化率和碳酸丙烯酯选择性分别为 85% 和 98%.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 *g*-C₃N₄ 和 *eg*-C₃N₄ 材料的制备

将二氰二胺 (DCDA, 5 g) 置于约 30 mL 带盖的坩埚中, 在马弗炉中以 3 °C·min⁻¹ 的升温速率升温至 550 °C, 经保温 4 h 后冷却至室温, 得到淡黄色固体, 研磨后标记为 *g*-C₃N₄.

对 *g*-C₃N₄ 进行热剥离的方法制备 *eg*-C₃N₄. 将 2 g 的 *g*-C₃N₄ 加入至约 30 mL 带盖的坩埚中, 在马弗炉中以 3 °C·min⁻¹ 的升温速率升至 600 °C, 恒温反应 2 h 后自然冷却至室温, 得到淡黄色粉末, 标记为 *eg*-C₃N₄.

1.1.2 *eg*-C₃N₄-S-*T* 材料的制备

将含有 1.5 g 的 *eg*-C₃N₄ 和 25 mL 的 H₂SO₄ (72%, 质量分数) 溶液置于聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应釜中, 在不同的温度 (*T* = 50~70 °C) 下加热 4 h. 再将上述混合液置于冰水浴中迅速降温, 然后将该混合液逐滴加入到 50 mL 的去离子水中并搅拌, 持续搅拌 2 h. 反应结束后混合液经过抽滤、洗涤和干燥, 得到白色固体. 研磨后标记为 *eg*-C₃N₄-S-*T*. 其中 *T* 代表 H₂SO₄ 处理的温度.

1.2 催化剂表征

采用 ASAP 2020 型物理吸附仪 (Micromeritics) 测定催化剂的织构参数, 测定前先将样品在 150 °C 脱气 4 h. 采用 D/Max 2500PC 型 X 射线粉末衍射仪 (Rigaku) 进行 XRD 晶相分析 (Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA). 采用 TENSOR 27 型傅里叶红外光谱仪 (Bruker) 对样品进行傅里叶红外 (FT-IR) 表征. 采用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (Perkin-Elmer) 测试样品的表面化学组成. 采用 UV-3600 紫外-可见漫反射光谱仪 (Shimadzu) 测试材料的光吸收性能.

1.3 催化剂性能测试

在装有聚四氟乙烯内胆的高压反应釜 (25 mL) 中加入 10 mL 的环氧丙烷 (PO)、50 mg 的四丁基溴化铵 (TBAB) 和催化剂 (200 mg), 然后反应釜中多次充放 CO₂ 气体, 以置换其中的空气, 最后通入高纯 CO₂ 气体 (1.5~2.5 MPa). 在搅拌条件下反应体系升温至 140 °C, 恒温反应 4 h. 反应结束后, 离心分离反应液, 在气相色谱 (SP-6890) 上分析.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征分析

首先对材料进行了 N₂ 吸脱附分析, 其吸脱附等温曲线如图 1(a) 所示. *g*-C₃N₄ 显示出明显的 IV 型等温曲线, 在相对压力 *p/p*₀ 为 0.80~0.99 范围内出现了一个滞后环, 表明该材料具有一定的介孔结构. 经热剥离得到的 *eg*-C₃N₄ 材料整体吸附量明显增强, 在相对压力 *p/p*₀ 为 0.40~0.99 范围内出现了一

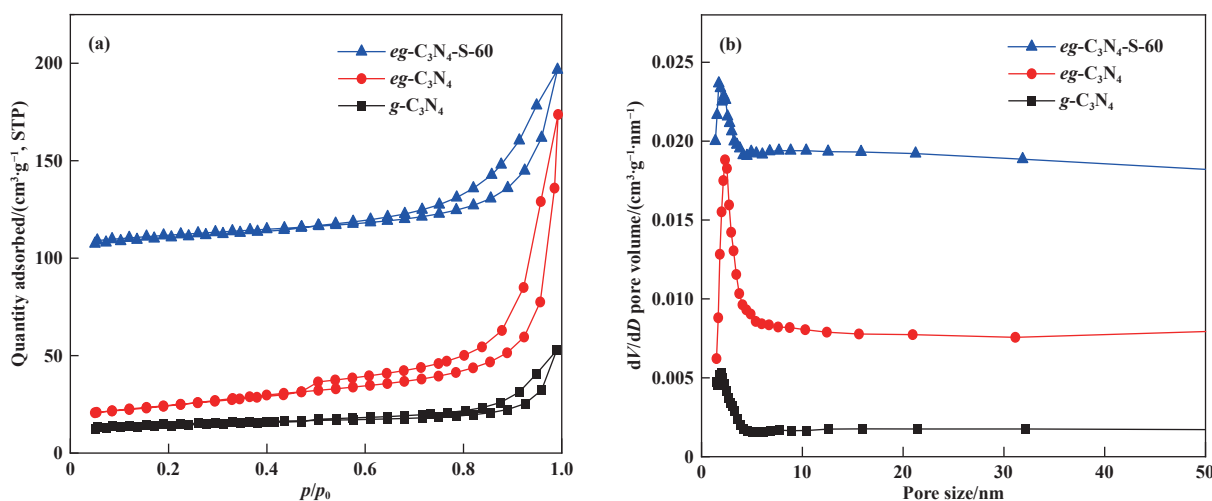


图 1 *g*-C₃N₄、*eg*-C₃N₄ 和 *eg*-C₃N₄-S-60 材料的 (a) N₂ 吸-脱附等温曲线和 (b) 孔径分布图

Fig.1 (a) N₂ adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distributions of *g*-C₃N₄, *eg*-C₃N₄ and *eg*-C₃N₄-S-60

个明显的滞后环, 说明该材料相较于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料具有更大的孔体积. 这阐明通过热剥离的方法可以在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料中引入丰富的介孔结构. 而经 H_2SO_4 处理后得到的 $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$ 材料, 其吸附量略有下降, 但仍属于 IV 型等温曲线, 说明该材料仍具有介孔结构. 上述材料对应的孔径分布如图 1(b) 所示, 3 种催化剂在 2~3 nm 处均具有相对集中的孔径. 催化剂对应的比表面积、孔体积和孔径如表 1 所示. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料比表面积为 $17\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 而 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料比表面积 ($50\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 3 倍左右, 进一步说明了通过热剥离的方法可以有效提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料的比表面积. 这主要是由于热聚法制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料具有很多含氮的低聚物碎片, 这些碎片在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的热剥离过程中分解产生的气体促使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料的颗粒变小^[22-23], 从而提高了比表面积. $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$ 材料的比表面积和孔体积有所下降, 但仍高于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料的比表面积和孔体积. 而 $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-50}$ 与 $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-70}$ 的比表面积分别为 31 和 $26\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 其

表 1 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S}$ 材料的织构参数

Table 1 Texture parameters of sample $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $eg\text{-C}_3\text{N}_4$, and $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S}$ samples

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$D_{\text{pore}}/\text{nm}^a$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	17	1.7	0.07
$eg\text{-C}_3\text{N}_4$	50	2.3	0.25
$eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-50}$	31	2.6	0.13
$eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$	38	1.9	0.15
$eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-70}$	26	2.2	0.10

a. Determined by the N_2 adsorption isotherms.

对应的孔体积分别为 0.13 和 $0.10\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 即上述两种材料的比表面积和孔体积均低于 $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$. 这可能是由于 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料在经 H_2SO_4 处理后, 破坏了表面一部分含氮分子的碎片. 当 H_2SO_4 处理温度从 50 至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 比表面积和孔体积均有所提高, 可能是由于随着温度的升高, H_2SO_4 破坏了更多的含氮碎片分子, 使得 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料产生了更多的堆积孔, 同时颗粒变得更小. 而当进一步提高 H_2SO_4 的处理温度时, 产生的介孔发生了部分坍塌.

利用 XRD 分析了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-}T$ 材料的晶体结构, 如图 2(a) 所示. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料在 2θ 为 13.1° 和 27.3° 处显示出了两个衍射峰, 分别归属于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料共轭面的层内堆积和类石墨层的层间堆积, 即 (100) 晶面和 (002) 晶面^[24]. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料经过热剥离后, (002) 晶面的衍射峰向高角度方向移动, 说明类石墨层的层间间距缩小, 归因于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在热缩聚过程中发生了层间的坍塌. 与上述两种材料相比, $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-}T$ 的 XRD 图中显示出不同的衍射峰. 2θ 在 6.1° 和 12.2° 处的尖锐衍射峰分别归属于蜜勒胺的 (110) 晶面和 (220) 晶面, 而在 26.5° 和 30.9° 处的尖锐峰也与蜜勒胺有关^[25], 该衍射峰在本课题组之前的工作^[26]中也有报道. 通过上述的比较, 可认为 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料经过 H_2SO_4 处理后, 其原共轭面的层内单元发生了改变, 产生了更多的蜜勒胺的低聚物. 尽管如此, $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-}T$ 的层间堆积结构并未遭到破坏.

通过使用 FT-IR 对上述材料的化学官能团进行分析, 如图 2(b) 所示. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料显示

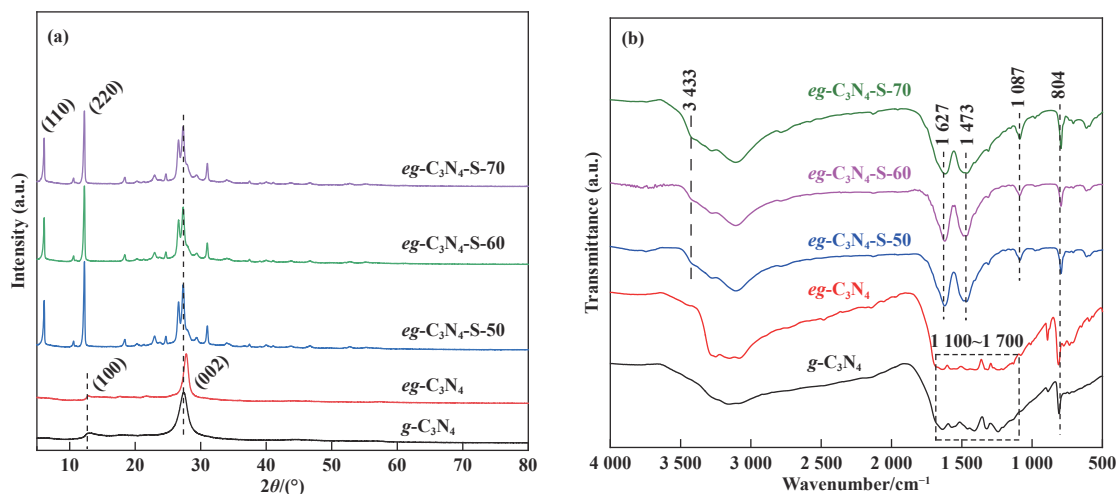


图 2 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-50}$ 、 $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$ 和 $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-70}$ 样品的 (a) XRD 图和 (b) FT-IR 图

Fig.2 (a) XRD patterns and (b) FT-IR spectra of $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $eg\text{-C}_3\text{N}_4$, $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-50}$, $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$, and $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-70}$

出 3 个类似的谱带, 在 804 cm^{-1} 处尖锐的吸收峰归属于以三均三嗪为基本单元的层内变形振动 (即呼吸模式)^[27]; 在 $1100\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 处出现的多重谱带归属于芳香型 CN 杂环的伸缩振动模式; 而在 $3200\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰一般认为是氮化碳的端氨基 N—H 和吸附水 O—H 的伸缩振动^[28]. 从图 2(b) 中可以观察到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料经过热剥离后, 化学官能团总体并没有发生较大改变. 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料相比, $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-T}$ 在 $1000\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 处出现的多重谱带几乎消失, 而在 1627 、 1473 和 1087 cm^{-1} 处出现了比较强的吸收峰, 一般认为是 C—N(C)—C 或 C—NH—C 的伸缩振动^[25]. 此外, $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-T}$ 在 3433 cm^{-1} 处的峰强度显著高于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料, 说明前者具有更多的—OH. 综上所述, 可以认为 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 经 H_2SO_4 处理后, 表面产生了更多的羟基.

图 3 为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$ 材料的 XPS 全谱图. 结合能在 288 和 399 eV 处的峰分别归属于 C 1s 和 N 1s 轨道, 533 eV 处的峰为 O 1s 轨道, $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$ 的此峰强度明显大于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$. 表 2 为 XPS 全谱计算出的 C、N 和 O 元素含量. $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 较 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有更高的 C 含量, 这可能是因为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的边缘端氨基 (不与 C 相连) 以及含 C 量较少的富 N 碎片分子在第 2 次焙烧 (热剥离) 过程中发生分解, 导致氮含量降低, 从而使 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 较 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有更高的 C 含量. 而氮化碳母体结构中的碳氮比例并没有发生很大的变化, 这之前文献报道的结果^[22,29] 一致. 另外, $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$ 与 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料相比, N 含量基本保持不变, O 含量有了

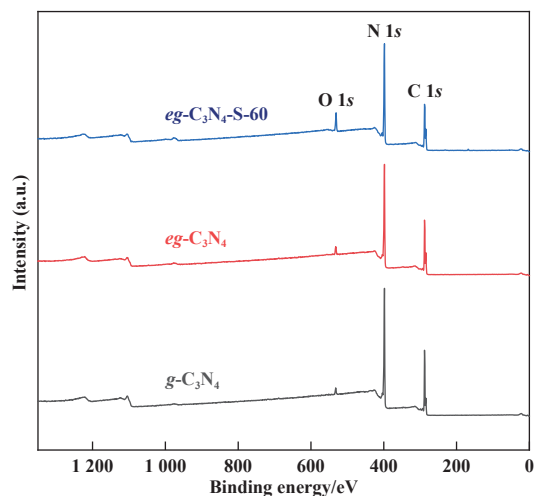


图 3 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$ 材料的 XPS 全谱图

Fig.3 XPS spectra of $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ and $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$

表 2 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$ 材料中 C、N、O 物种的摩尔分数

Table 2 The mole fractions of C, N and O species in various samples

Sample	Composition	Mole fractions/%		
		C	N	O
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	$\text{C}_{0.86}\text{N}_1\text{O}_{0.04}$	45.0	52.7	2.3
$eg\text{-C}_3\text{N}_4$	$\text{C}_{0.93}\text{N}_1\text{O}_{0.07}$	46.6	50.0	3.4
$eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$	$\text{C}_{0.90}\text{N}_1\text{O}_{0.14}$	44.1	49.0	6.9

明显的提高.

如前所述, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在碱催化反应中的活性来源于其含氮物种. 鉴于此, 对上述材料进行了 N 1s 的分峰, 结果如图 4 所示. 结合能在 398.1 eV 处为基本单元 (即三均三嗪) 中的 N 物种 ($\text{C}=\text{N}-\text{C}$, N_a),

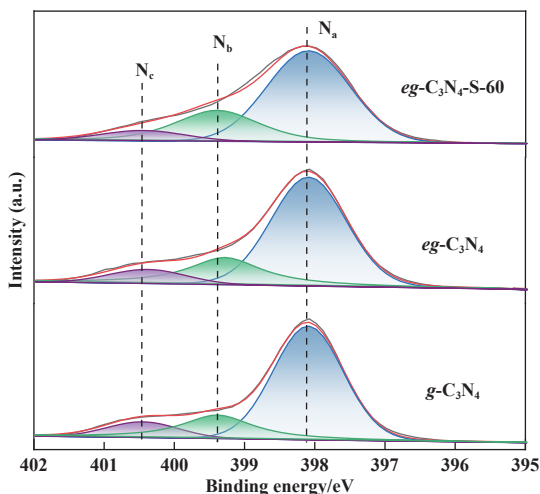


图 4 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$ 的 N 1s 图及结构示意图

Fig.4 N 1s spectra and basic structure of sample $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ and $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$

399.4 和 400.5 eV 处出现的信号峰分别归属于桥联三均三嗪单元中的 N 原子 (C—N(C)—C 和 NH—C, N_b) 以及末端氨基 (—NH₂ 或 —NH—, N_c)。目前普遍认为, *g*-C₃N₄ 材料中的 N_a 由于高度共轭几乎无碱性^[30], 而 N_b 的碱性则强于 N_c, 因此被认为是 CO₂ 活化的关键碱性位^[31-32]。表 3 为 3 种 N 物种的具体摩尔含量。对 *g*-C₃N₄ 材料进行热剥离后, N_b 含量有所提高, 这可能因为原先 *g*-C₃N₄ 中低聚的含氮碎片 (N_b 含量远低于 *g*-C₃N₄ 类石墨层中 N_b) 的分解所致, 而 *eg*-C₃N₄-S 的氮物种分布和 *eg*-C₃N₄ 基本相似。XPS 全谱 (表 2) 已显示 *eg*-C₃N₄-S-60 材料具有较高的 O 含量。对上述 3 种材料进行 O 1s 分峰, 结果如图 5 所示。*g*-C₃N₄ 和 *eg*-C₃N₄ 的 O 1s 峰仅有单一的 O 物种 (531.7 eV), 即样品中吸附的水 (H—O—H)。而 *eg*-C₃N₄-S-60 在 530.6 eV 处还有一明显的信号峰, 对应于醇羟基 (C—O—H)。表 4 为 O 1s 图谱分峰结果对应的 O 物种的百分含量。*g*-C₃N₄ 和 *eg*-C₃N₄ 表面上的 O 全部为吸附的水分子。H₂SO₄ 处理后的 *eg*-C₃N₄-S 材料则含有 26%~33% 的醇羟基。其中 *eg*-C₃N₄-S-60 具有最高的醇羟基含量。根据文献 [6,33] 的报道, H₂SO₄ 能与 *eg*-C₃N₄ 上部分的氨基发生反应, 使得 *eg*-C₃N₄ 的类石墨边缘的端氨基 (N_a) 变成了醇羟基, 其示意图如图 6 所示。

表 3 各样品中各种 N 物种的摩尔分数
Table 3 The mole fractions of various N species in various samples

Sample	Mole fractions/%		
	N _a	N _b	N _c
<i>g</i> -C ₃ N ₄	69.4	20.9	9.7
<i>eg</i> -C ₃ N ₄	67.0	24.2	8.8
<i>eg</i> -C ₃ N ₄ -S-60	66.6	25.0	8.4

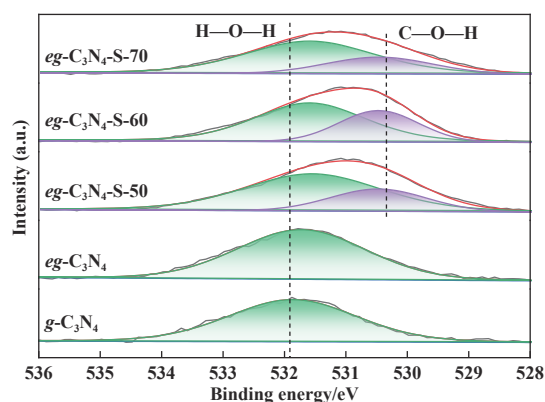


图 5 *g*-C₃N₄、*eg*-C₃N₄ 和 *eg*-C₃N₄-S 的 O 1s 图
Fig.5 O 1s spectra of sample *g*-C₃N₄, *eg*-C₃N₄ and *eg*-C₃N₄-S

表 4 各样品中各种 O 物种的摩尔含量

Table 4 The molar fractions of various O species in various samples

Sample	H—O—H /%	C—O—H /%
<i>g</i> -C ₃ N ₄	100.0	0.0
<i>eg</i> -C ₃ N ₄	100.0	0.0
<i>eg</i> -C ₃ N ₄ -S-50	72.7	27.3
<i>eg</i> -C ₃ N ₄ -S-60	66.5	33.5
<i>eg</i> -C ₃ N ₄ -S-70	73.3	26.7
<i>eg</i> -C ₃ N ₄ -S-60-R	68.5	31.5

图 7 是催化剂的 UV-Vis 谱图。*g*-C₃N₄ 材料在紫外区 (200~400 nm) 处有 1 个明显的吸收峰, 其吸收带边约为 2.65 eV, 对应于 *g*-C₃N₄ 中三均三嗪共轭分子的 HOMO 轨道和 LUMO 轨道的能级^[34]。*eg*-C₃N₄ 的吸收带边 (2.80 eV) 发生了蓝移, 这主要是由于 *g*-C₃N₄ 材料经热剥离后电子的约束效应引起^[29]。*eg*-C₃N₄-S-60 在紫外区的吸收峰明显减弱, 同时吸收带边 (3.37 eV) 显著蓝移。从材料外观上观察发现, *g*-C₃N₄ 和 *eg*-C₃N₄ 材料的颜色偏黄, 而 *eg*-

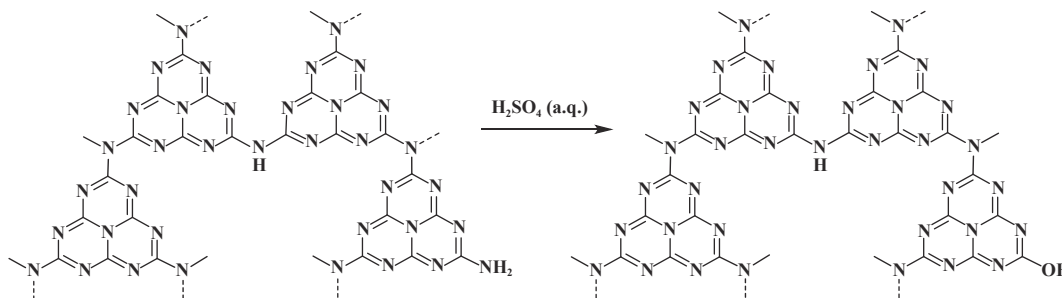
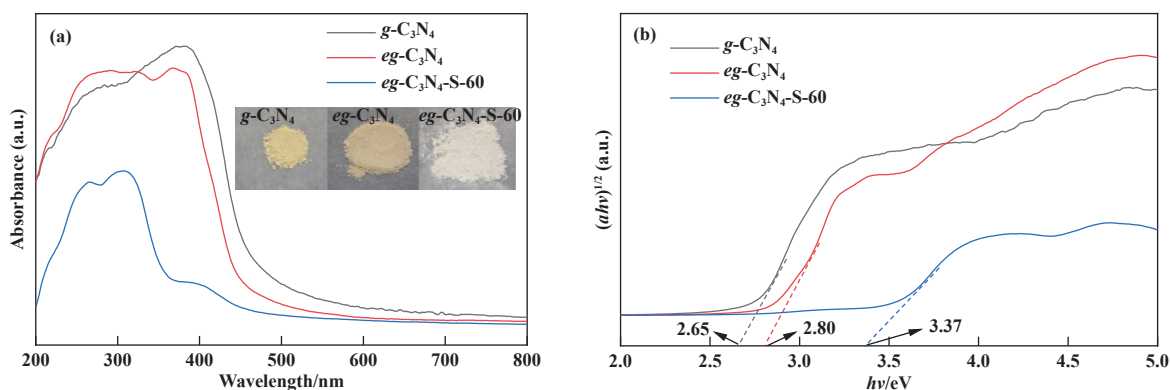


图 6 H₂SO₄ 处理 *eg*-C₃N₄ 的可能机理

Fig.6 Possible treatment mechanism of *eg*-C₃N₄ by H₂SO₄

图 7 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$ 材料的 UV-Vis 图Fig.7 UV-Vis spectra of $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $eg\text{-C}_3\text{N}_4$, and $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$

$\text{C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$ 材料为白色. 可以推断, H_2SO_4 处理改变了原先 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 的基本单元结构, 进而影响了 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 的电子效应.

2.2 催化性能测试

以 CO_2 和 PO 的环加成合成 PC 为目标反应, 考查了上述材料在此反应中的催化活性, 结果见表 5. 在未加任何催化剂的条件下, PO 的转化率只有 3%, 而 PC 的选择性为 92%(Entry 1), 同时伴有副产物丙二醇 (PG) 生成. PG 可能来源于 PO 与反应釜中残留水在高温高压下发生的水解. 在使用 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料作为催化剂时 (Entry 2–3), PO 的转化率没有明显的提升, 说明该材料在我们设定的反应条件下, 催化性能很低. 与 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比, $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$ 的催化活性更高 (Entry 4), 这是由于经 H_2SO_4 处理后, $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料表面产生了一些羟基, 增强了其对 PO 的吸附和活化能力. 作为对比, 在单独使用 TBAB 时 (Entry 5), PO 的转化率可以达到 46%, 说明 TBAB 可以有效地提高该反应的催化性能. 而在 TBAB 与 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 共同存在的情况下 (Entry 6), PO 的转化率由之前的 46% 提升至 70%, 说明使用 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 TBAB 可以有效提高反应的催化性能. 具体而言, TBAB 中的溴离子可以促进环氧化物的开环, 而 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为一种固体碱可以促进对 CO_2 的吸附. 有文献报道^[12,15], 溴离子可以通过活化 PO 并诱导其开环. 在使用 $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S}$ 作为催化剂时 (Entry 7–9), 转化率有了进一步的提升, 这是因为催化剂表面的羟基能促进 PO 的开环^[6,33]. 研究还发现 PO 的转化率与 H_2SO_4 处理的温度有关系. 处理最佳温度为 60 $^{\circ}\text{C}$, PO 的转化率为 85%, PC 的选择性为 98%. 继续提高处理温度, 转化率有所下降. 这可能是由于过高的处理温度, 使 $eg\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料的比表面积下降. 将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料和经 H_2SO_4 处理的 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$ 材料作为对比 (Entry 10–11), 并在此条件下进行评价, 转化率分别为 59% 和 61%, 与 Entry 6 和 8 相比, 进一步证实了对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行热剥离的方法有助于提高催化剂的催化性能.

表 5 各种催化剂在 CO_2 环加成反应中的催化性能^aTable 5 Catalytic performances of various catalysts in cycloaddition reactions of CO_2 to PC^a

Entry	Catalyst	Conv./%	Sel./%	Yield/%
1	— ^b	3	92	3
2	$g\text{-C}_3\text{N}_4$ ^b	4	92	4
3	$eg\text{-C}_3\text{N}_4$ ^b	6	94	6
4	$eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$ ^b	13	95	12
5	—	46	97	45
6	$eg\text{-C}_3\text{N}_4$	70	98	69
7	$eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-50}$	78	98	76
8	$eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$	85	98	83
9	$eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-70}$	57	97	55
10	$g\text{-C}_3\text{N}_4$	59	96	57
11	$g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$	61	99	60

a. $V_{\text{PO}} = 10 \text{ mL}$, $W_{\text{Cat.}} = 200 \text{ mg}$, $W_{\text{TBAB}} = 50 \text{ mg}$, $t = 4 \text{ h}$, $p(\text{CO}_2) = 2 \text{ MPa}$, and $T = 140 \text{ }^{\circ}\text{C}$;

b. $V_{\text{PO}} = 10 \text{ mL}$, $W_{\text{catal.}} = 200 \text{ mg}$, $t = 4 \text{ h}$, $p(\text{CO}_2) = 2 \text{ MPa}$, and $T = 140 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

鉴于 $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$ 在 CO_2 环加成反应中展现出了较高的催化活性, 我们以 $eg\text{-C}_3\text{N}_4\text{-S-60}$ 为催化剂, 继续研究了反应温度和 CO_2 压力对其催化活性的影响. 如图 8(a) 所示, 反应温度为 120 $^{\circ}\text{C}$ 时, PO 的转化率只有 48%. 随着反应温度的提升, PO 的转化率有了明显的提升, 当反应温度升至 150 $^{\circ}\text{C}$ 时, PO 的转化率有所下降. 有研究者^[35–36]认为在较高

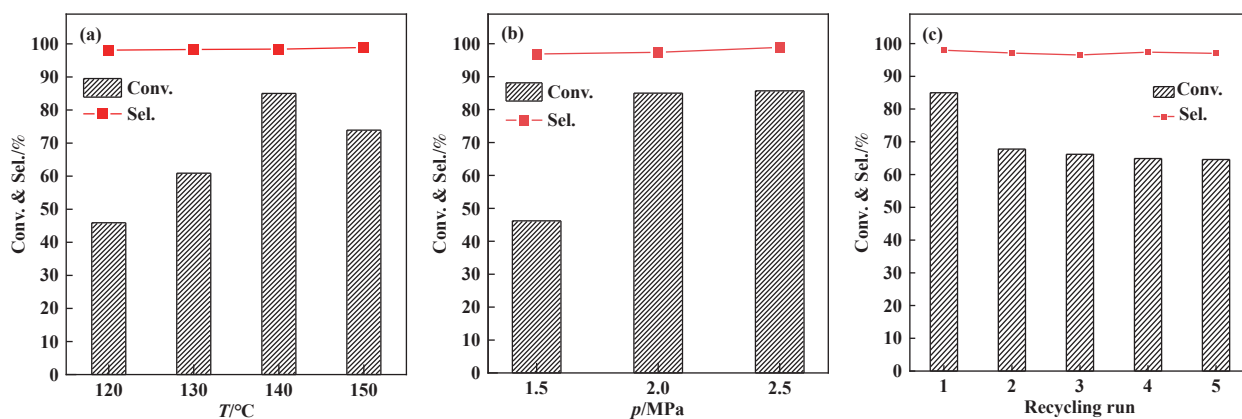


图 8 (a) 反应温度和 (b) 反应压力对 *eg*-C₃N₄-S-60 材料催化性能的影响; (c) 连续 5 次循环中的催化性能

Fig.8 Effects of reaction (a) temperature and (b) pressure on the catalytic performances of *eg*-C₃N₄-S-60; (c) the catalytic performances during five consecutive runs

Reaction conditions: $V_{PO}=10$ mL, $W_{Cat.}=200$ mg, $W_{TBAB}=50$ mg, $t=4$ h, $P(CO_2)=2$ MPa (a, c), and $T=140$ °C (b, c)

温度下, CO₂ 和 PO 产生配合物, 使得 PO 难以活化. 此外, CO₂ 的压力对该催化反应也具有较大的影响, 如图 8(b) 所示. 当提高 CO₂ 的反应压力, PO 的转化率也有明显的提高. 当 CO₂ 的压力从 1.5 增加到 2.0 MPa 时, PO 的转化率从 45% 增加到 85%, 进一步提高 CO₂ 的反应压力, PO 的转化率仅有略微的提高. 除了反应温度和反应压力的影响, 催化剂的重复使用性也是评价多相催化剂的一个重要的考查因素. 鉴于此, 我们在用乙醇洗涤的条件下对 *eg*-C₃N₄-S-60 催化剂进行多次重复评价, 结果如图 8(c). 在第 1 次反应以后, PO 的转化率从 85% 下降到 67%, 经过回收后 (样品标记为 *eg*-C₃N₄-S-60-R), PO 的转化率基本维持在 65% 左右, 可能是因为该催化剂在第 1 次回收洗涤的过程中有部分的微细颗粒损失, 但催化性能总体较为稳定.

3 结论

热剥离法制得的 *eg*-C₃N₄ 较直接热聚法制备的 *g*-C₃N₄ 材料具有更高的比表面积、孔体积和 N_b 物种含量. 催化剂表征显示: 经 H₂SO₄ 处理后, *eg*-C₃N₄ 的基本单元结构发生改变, 但保留了类石墨层的层间堆积结构, 而表面上引入了羟基. 作为一种无金属组分催化剂, *eg*-C₃N₄-S-60 在 CO₂ 环加成合成碳酸酯的催化反应中显示出更高的催化活性. 当反应压力为 2.0 MPa, 反应温度为 140 °C 时, PO 的转化率和 PC 选择性分别为 85% 和 98%, 且在经过多次循环使用后, 仍具有较为稳定的催化性能.

参考文献:

- [1] Yu K M K, Curcio I, Gabriel J, *et al.* Recent advances in CO₂ capture and utilization[J]. *ChemSusChem*, 2008, 1(11): 893–899.
- [2] Hui W, He X M, Xu X Y, *et al.* Highly efficient cycloaddition of diluted and waste CO₂ into cyclic carbonates catalyzed by porous ionic copolymers[J]. *J CO₂ Util.*, 2020, 36: 169–176.
- [3] Liu Zhen(刘振), Wu Yu-long(吴玉龙), Nie Ying-fang(聂迎芳), *et al.* Advances in the synthesis of CO₂-based polycarbonate catalyzed by zinc glutarate(戊二酸锌体系催化合成二氧化碳基聚碳酸酯研究进展)[J]. *J Mol Catal (China) (分子催化)*, 2023, 37(5): 498–511.
- [4] Liu F S, Gu Y Q, Xin H, *et al.* Multifunctional phosphonium-based deep eutectic ionic liquids: Insights into simultaneous activation of CO₂ and epoxide and their subsequent cycloaddition[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7(19): 16674–16681.
- [5] Xiang W L, Sun Z Y, Wu Y R, *et al.* Enhanced cycloaddition of CO₂ to epichlorohydrin over zeolitic imidazolate frameworks with mixed linkers under solventless and co-catalyst-free condition[J]. *Catal Today*, 2020, 339: 337–343.
- [6] Xu J, Gan Y L, Pei J J, *et al.* Metal-free catalytic conversion of CO₂ into cyclic carbonate by hydroxyl-functionalized graphitic carbon nitride materials[J]. *Mol Catal*, 2020, 491: 110979.
- [7] Hu H, Luo C, Wang B, *et al.* NaCl catalyzed transesterification and hydrolysis of ethylene carbonate[J]. *Mol*

- Catal*, 2023, **538**: 113010.
- [8] Yan R, Chen K, Li Z, *et al.* Fixation of CO₂ into cyclic carbonates by halogen-bonding catalysis[J]. *Chem-SusChem*, 2021, **14**(2): 738–744.
- [9] Yang C, Chen Y, Xu P, *et al.* Facile synthesis of zinc halide-based ionic liquid for efficient conversion of carbon dioxide to cyclic carbonates[J]. *Mol Catal*, 2020, **480**: 110637.
- [10] Decortes A, Castilla A M, Kleij A W. Salen-complex-mediated formation of cyclic carbonates by cycloaddition of CO₂ to epoxides[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2010, **49**(51): 9822–9837.
- [11] Xie Ye-ye(谢叶叶), Lan Yong-cheng(兰永成), Liu Jian-hua(刘建华), *et al.* Efficient synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides catalyzed by a novel nitrogen heterocyclic carbene zinc complex(新型氮杂环卡宾锌配合物催化 CO₂ 和环氧化物高效合成环状碳酸酯)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2023, **37**(6): 545–558.
- [12] Zhong S F, Liang L, Liu B, *et al.* ZnBr₂/DMF as simple and highly active Lewis acid-base catalysts for the cycloaddition of CO₂ to propylene oxide[J]. *J CO₂ Util*, 2014, **6**: 75–79.
- [13] Lakshmi D D, Rao S B, Lingaiah N. Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and urea over zinc-strontia mixed oxide catalysts[J]. *Catal Commun*, 2019, **122**: 1–4.
- [14] Liu N, Wu F, Xu J, *et al.* ZrO₂ supported on graphitic carbon nitride based on metal-nitrogen interaction for enhanced catalytic cycloaddition of CO₂ to cyclic carbonates[J]. *Catal Lett*, 2023, **153**(5): 1483–1494.
- [15] Zhang D, Xu T, Li C, *et al.* Synthesis of carbon fibers support graphitic carbon nitride immobilize ZnBr₂ catalyst in the catalytic reaction between styrene oxide and CO₂[J]. *J CO₂ Util*, 2019, **34**: 716–724.
- [16] Xu J, Wu F, Jiang Q, *et al.* Metal halides supported on mesoporous carbon nitride as efficient heterogeneous catalysts for the cycloaddition of CO₂[J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2015, **403**: 77–83.
- [17] Wu F, Du J, Liu N, *et al.* Potassium-doped carbon nitride supported on SBA-15 for enhanced catalytic Knoevenagel condensation under mild conditions[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2022, **641**: 118677.
- [18] Xu J, Wang Y, Shang J K, *et al.* Synthesis of mesoporous carbon nitride via a novel detemplation method and its superior performance in base-catalyzed reactions[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(12): 4192–4200.
- [19] Wang H F, Liu G H, Hao X J, *et al.* Rich-NH₂ mesoporous g-C₃N₄ nanosheets efficient for cycloaddition of CO₂ to epoxides without solvent and co-catalyst[J]. *ChemistrySelect*, 2021, **6**(15): 3712–3721.
- [20] Liu N, Du J, Xu J, *et al.* Efficient synthesis of cyclic carbonate via transformation of CO₂ catalyzed by solid-base bifunctional graphitic carbon nitride materials[J]. *Res Chem Intermed*, 2022, **48**(12): 4883–4900.
- [21] Xu J, Long K Z, Wang Y, *et al.* Fast and facile preparation of metal-doped g-C₃N₄ composites for catalytic synthesis of dimethyl carbonate[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2015, **496**: 1–8.
- [22] Yang S, Gong Y, Zhang J, *et al.* Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light[J]. *Adv Mater*, 2013, **25**(17): 2452–2456.
- [23] Zhu Y, Yu L Z, Wang F, *et al.* Solvent-free selective oxidation of ethylbenzene with molecular oxygen catalyzed by cobalt catalysts supported on exfoliated carbon nitride[J]. *ChemistrySelect*, 2023, **8**(27): e202301526.
- [24] Goettmann F, Fischer A, Antonietti M, *et al.* Chemical synthesis of mesoporous carbon nitrides using hard templates and their use as a metal-free catalyst for Friedel-Crafts reaction of benzene[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2006, **45**(27): 4467–4471.
- [25] Huang Z, Li F, Chen B, *et al.* Porous and low-defected graphitic carbon nitride nanotubes for efficient hydrogen evolution under visible light irradiation[J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(124): 102700–102706.
- [26] Xu J, Shang J K, Jiang Q, *et al.* Facile alkali-assisted synthesis of g-C₃N₄ materials and their high-performance catalytic application in solvent-free cycloaddition of CO₂ to epoxides[J]. *RSC Adv*, 2016, **6**(60): 55382–55392.
- [27] Bojdys M J, Müller J O, Antonietti M, *et al.* Ionothermal synthesis of crystalline, condensed, graphitic carbon nitride[J]. *Chem -Eur J*, 2008, **14**(27): 8177–8182.
- [28] Su Q, Sun J, Wang J, *et al.* Urea-derived graphitic carbon nitride as an efficient heterogeneous catalyst for CO₂ conversion into cyclic carbonates[J]. *Catal Sci Technol*, 2014, **4**(6): 1556–1562.
- [29] Xu J, Zhang L, Shi R, *et al.* Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis[J]. *J Mater Chem A*, 2013, **1**(46): 14766–14772.

- [30] Su F, Antonietti M, Wang X. *mpg-C₃N₄* as a solid base catalyst for Knoevenagel condensations and transesterification reactions[J]. *Catal Sci Technol*, 2012, **2**(5): 1005–1009.
- [31] Huang Z, Li F, Chen B, *et al.* Well-dispersed *g-C₃N₄* nanophases in mesoporous silica channels and their catalytic activity for carbon dioxide activation and conversion[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2013, **136/137**: 269–277.
- [32] Yu L Z, Sun X H, Wang F, *et al.* Acid-base bifunctional ZnNbCl/eg-C₃N₄ materials towards catalytic synthesis of dimethyl carbonate *via* transesterification of ethylene carbonate[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2023, **666**: 119432.
- [33] Huang Z, Li F, Chen B, *et al.* Cycloaddition of CO₂ and epoxide catalyzed by amino- and hydroxyl-rich graphitic carbon nitride[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(9): 2942–2948.
- [34] Wang Y, Wang X, Antonietti M. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: From photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2012, **51**(1): 68–89.
- [35] Xiao L F, Li F W, Peng J J, *et al.* Immobilized ionic liquid/zinc chloride: Heterogeneous catalyst for synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides[J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2006, **253**(1/2): 265–269.
- [36] Sun J, Cheng W, Fan W, *et al.* Reusable and efficient polymer-supported task-specific ionic liquid catalyst for cycloaddition of epoxide with CO₂[J]. *Catal Today*, 2009, **148**(3/4): 361–367.

Synthesis of Propylene Carbonate from CO₂ Catalyzed by Metal-free Carbon Nitride

SUN Xiao-hua, ZHANG Xue-wen, WANG Fei, XU Jie^{*}, XUE Bing

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The exfoliated graphitic carbon nitride (*eg-C₃N₄*) material was synthesized by thermal polymerization and thermal exfoliation using dicyanodiamide as a precursor, and the *eg-C₃N₄-S* materials were prepared by treatment of H₂SO₄. The physicochemical properties, including porous structure, chemical compositions etc., of the materials were characterized by N₂ adsorption-desorption, XRD, FT-IR, XPS and UV-Vis spectroscopy. The characterization results showed that exfoliation effectively increased the specific surface area of *g-C₃N₄*, while H₂SO₄ treatment introduced hydroxyl group. In the catalytic reaction of cycloaddition of CO₂ with propylene oxide to propylene carbonate, *eg-C₃N₄-S* showed higher catalytic activity than *g-C₃N₄* without H₂SO₄ treatment or thermal exfoliation. Under the reaction pressure of 2.0 MPa and temperature of 140 °C, the propylene oxide conversion and propylene carbonate selectivity were 85% and 98%, respectively.

Key words: *g-C₃N₄*; cyclic carbonate; CO₂ cycloaddition reaction