

综述

金属氧化物和分子筛在 CO₂ 环加成中的研究进展

魏永健^{1,2}, 李 嫻^{1,2*}, 孙映晖^{1,2}, 许 瞳^{1,2}, 梁海欧^{1,2}, 白 杰^{1,2}

(1. 内蒙古工业大学 化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010051; 2. 内蒙古自治区工业催化重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘要: CO₂ 是主要的温室气体, 也是廉价、无毒且可再生的碳一资源, 将 CO₂ 转化为有价值的精细化学品, 可有效减缓气候变化、助力实现碳中和。CO₂ 与环氧化物的环加成反应具有高原子经济性、高选择性、低污染等优点, 其产物环状碳酸酯可作为锂离子电池电解质、聚合物材料前体以及精细化学品中间体, 应用前景广阔。氧化物因具有结构多样、可调性强等优点, 其作为催化剂应用于 CO₂ 与环氧化物环加成反应中引起了广泛的关注。该文综述了 2 种典型且成本低廉、易于规模化生产的氧化物——金属氧化物与分子筛催化 CO₂ 与环氧化物的环加成反应的研究进展, 重点分析了反应机理以及催化剂的应用。提出了金属氧化物和分子筛在 CO₂ 环加成中存在的问题, 指出今后的研究重点是高性能无助剂的非均相催化剂的开发以及催化机理的探究。

关键词: 二氧化碳; 环加成反应; 环状碳酸酯; 金属氧化物; 分子筛

中图分类号: TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 06-1184-11

Research progress on metal oxides and zeolites in CO₂ cycloaddition reactions

WEI Yongjian^{1,2}, LI Ying^{1,2*}, SUN Yinhui^{1,2}, XU Tong^{1,2}, LIANG Haiou^{1,2}, BAI Jie^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, Inner Mongolia, China; 2. Key Laboratory for Industrial Catalysis of Inner Mongolia, Hohhot 010051, Inner Mongolia, China)

Abstract: Conversion of CO₂, a major greenhouse gas as well as a cheap, non-toxic and renewable C1 resource, into valuable fine chemicals can effectively mitigate climate change and facilitate carbon neutrality. Cyclic carbonates, obtained from the cycloaddition between CO₂ and epoxides with the advantages of high atom economy, high selectivity and low pollution, can be used as electrolyte for lithium-ion battery, precursor of polymer materials and intermediate of fine chemicals. The oxides have been considered a promising catalyst for cycloaddition reaction because of their diverse structures and controllable acid-base properties. Herein, the research progress, especially the reaction mechanism and the application, on two typical, low-cost and easily large-scale oxides: metal oxides and zeolites, in catalyzing the CO₂ cycloaddition reaction were reviewed. Meanwhile, the existing problems and the future research directions were discussed, and it was pointed out that the future work should be aimed at the development of true inhomogeneous catalysts without additives and exploration on reaction mechanism.

Key words: carbon dioxide; cycloaddition reaction; cyclic carbonates; metal oxides; zeolites

为了应对 CO₂ 大量排放引起的“温室效应”这个全球性问题, 中国提出了符合可持续发展的“碳达峰、碳中和”的碳减排目标。近年来, 随着中国工业科学技术水平发展上升到新层次、新高度, CO₂

排放问题倍受关注^[1]。在此重要背景下, CO₂ 催化与转化利用技术凭借节能降碳、经济环保和符合可持续发展等优势脱颖而出。CO₂ 催化转化, 即通过催化反应将 CO₂ 转化为烷烃、烯烃、醇类、醚类、

收稿日期: 2023-07-28; 定用日期: 2023-09-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230607

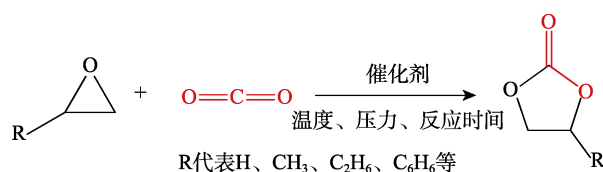
基金项目: 国家自然科学基金项目 (22008177); 内蒙古自治区自然科学基金项目 (2023MS02004); 内蒙古自治区高等学校“青年科技英才支持项目” (NJYT23040); 内蒙古自治区直属高校基本科研业务费项目 (JY20220266); 内蒙古工业大学科研启动支持项目 (BS2021029)

作者简介: 魏永健 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 20211100173@imut.edu.cn。联系人: 李 嫻 (1993—), 女, 副教授, E-mail: liying_2021@imut.edu.cn。

酸类、芳香烃和 CO 等有价值的精细化工原料或精细化工中间体的过程。这个可循环的绿色合成过程, 是 CO₂ 从低廉废气到高价值原料的转变, 实现了碳减排技术效益的最大化。

重要的 CO₂ 催化转化反应包括 CO₂ 加氢制 CO、醇类、醚类、低碳烯烃和烷烃; CO₂ 重整制备合成气、偶联制备 C₂ 烃; CO₂ 与环氧化物的环加成反应制备环状碳酸酯和聚碳酸酯等。其中, CO₂ 与甲烷重整和 CO₂ 与环氧化物环加成反应至少可消耗每年 CO₂ 排放量的四分之一^[2]。近年来, 环氧乙烷 (EO) 良好的市场空间得到了资本的青睐, 纷纷新增装置投产, 导致产能迅速扩张; 加上环氧乙烷供需布局不均带来的区域间差价逐步收缩, 导致环氧乙烷价格中心下移^[3]。环氧乙烷作为 CO₂ 和环氧化物环加成反应的底物之一更廉价, 使该反应的市场优势和应用前景进一步提升。

CO₂ 作为丰富的 C1 资源, 与环氧化物制备环状碳酸酯的反应被公认为是 C 原子利用率 100% 的反应, 几乎无任何副产物的生成, 其反应路线如下所示。



环状碳酸酯是重要的有机化合物, 可用作极性非质子性溶剂和脱脂剂、锂离子电池中的电解质、有机合成和分子合成中间体等^[4-6]。但是, CO₂ 中碳的化合价已达到最高价态, 且 C=O 键的键能为 803 kJ/mol, 结构极其稳定, 在反应中难以被活化^[7]。因此, 在适宜的温度、压力和催化剂的作用下使 CO₂ 和环氧化物活化高效生产环状碳酸酯, 具有重要意义。

环加成反应早期的研究主要集中在季铵盐、离子液体等均相催化剂, 目前这些体系因具有较高的催化性能而依旧得到广泛的关注。但是, 均相催化剂存在一些固有的缺点, 如产品与催化剂及溶剂分离步骤复杂、催化剂回收成本高等^[8]。因此, 非均相催化剂成为该反应体系的另一个研究热点, 负载型离子液体、金属有机框架 (MOF) 材料、多孔材料等非均相催化体系被相继开发出来。这些催化剂中的活性组分仍与均相催化剂相同, 尽管将季铵盐、离子液体等在反应前进行了固载, 但在反应过程中活性组分的脱落仍可能会导致催化剂的循环使用性能下降; 此外, 大部分活性组分固载化后, 其性能比固载前有所降低^[9]。

着眼于该工艺的放大, 其催化剂批量生产时原料来源、成本以及催化剂的循环稳定性是需考虑的

关键问题。对于非均相催化环加成反应催化剂体系, 金属氧化物和分子筛类催化剂不仅成本低、易于规模化生产, 而且具有较好的催化活性与选择性, 极具工业化潜力的应用前景。基于此, 本文从 CO₂ 和环氧化物环加成反应的反应机制出发, 重点介绍金属氧化物与分子筛这 2 类催化剂体系在环加成反应中的研究进展, 并进行总结与展望。

1 反应机理

目前, 酸碱催化机理是普遍认可的 CO₂ 和环氧化物合成环状碳酸酯的反应机理^[10-12]。通常, 环氧化物被酸性位点吸附而促进它的活化, 碱性位点则起到吸附和活化 CO₂ 的作用。对金属氧化物和分子筛催化剂应用于 CO₂ 和环氧化物环加成反应的机理进行整理和总结, 对酸碱位点进行归类并细化讨论了 3 种反应机制: (1) 环氧化物活化机制; (2) CO₂ 活化机制; (3) 双重活化机制。

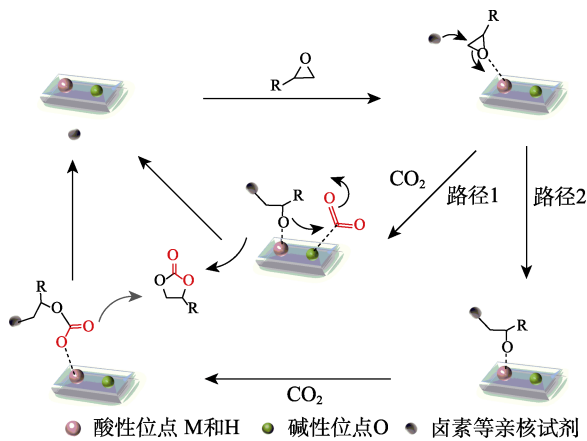
1.1 环氧化物活化机制

在金属氧化物和改性分子筛催化剂中, 环氧化物的吸附位点来源极其广泛, 主要分为以下几种:

(1) 通过一锅法合成的催化剂表面的金属 Lewis 酸性位点; (2) 通过气相沉积、浸渍、离子交换等方法负载在催化剂表面的金属 Lewis 酸性位点; (3) 催化剂表面负载的含有金属酸性位点的配合物、络合物、有机骨架、改性的离子液体等; (4) 催化剂表面的羟基氢键供体, 可能来自于催化剂制备过程中或催化剂后吸附; (5) 接枝在催化剂表面的功能化离子液体携带的氢键供体, 如羟基、羧基、氨基、亚氨基等 (为方便描述, 前 3 种称为 M 位点, 后 2 种称为 H 位点)

尽管环氧化物的吸附位点有多种, 但单一的吸附位点只能起到激活环氧化物的作用, 却无法使环氧化物开环。在金属氧化物或分子筛的催化体系中, 常需借助卤素等亲核试剂来攻击环氧化物分子中阻碍较小的 β 碳原子, 使环氧化物开环并活化^[13-15]。因此, 通常将四丁基溴化铵 (TBAB)、碘化钾 (KI) 等卤素作为助催化剂, 直接加入到催化体系中。

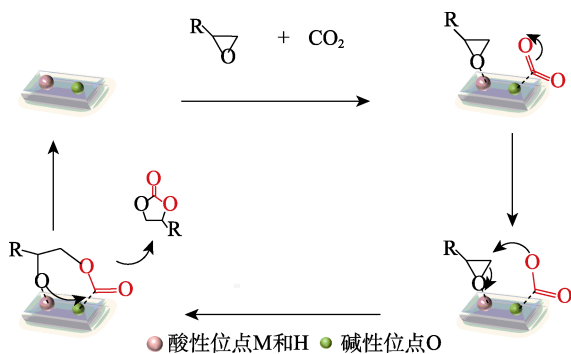
首先, 环氧化物吸附在 M 位点或 H 位点上并被激活, 卤素作为亲核试剂攻击环氧化物的 β 碳原子, 促使环氧化物开环形成卤代烃^[16]; 随后, 卤代烃的氧负离子与 CO₂ 的碳原子相互作用生成环状碳酸酯前体, 此时 CO₂ 有被吸附 (路径 1) 和未被吸附 (路径 2) 在碱性氧位点 (称为 O) 上 2 种路径, 未被吸附的路径表现为 CO₂ 分子的直接插入^[17-19]; 最后, 分子内五元环环化生成环状碳酸酯, 从催化剂上脱附并脱去卤素助催化剂, 如图 1 所示。

图 1 环氧物的活化机制^[17-19]Fig. 1 Activation mechanism of epoxide^[17-19]

1.2 CO₂ 活化机制

在金属氧化物和改性分子筛中, CO₂ 的吸附位点可分为 3 类: (1) 金属氧化物和分子筛表面的氧位点; (2) 在特定的外界条件下导致氧脱离形成的缺陷氧空位; (3) 接枝在催化剂上的多种离子液体中的氨基或胺基、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 等助催化剂的氮位点。然而, 对纯的金属氧化物而言, 普遍认为 CO₂ 环加成反应是由表面碱性 O 位点吸附和活化 CO₂ 来实现的^[20-22]。

首先, CO₂ 吸附在表面的 Lewis 碱性位点 O 上, 环氧化物则被吸附在金属 M 和 H 酸性位点上; 随后, CO₂ 被活化形成碳酸盐物种, 碳酸盐上的氧负离子攻击环氧化物受阻较小的 β 碳原子^[23-24], 环氧化物开环, 二者相互作用生成环状碳酸酯前体; 最后, 分子内五元环环化生成环状碳酸酯, 并使催化剂再生, 如图 2 所示。

图 2 CO₂ 活化机制^[23-24]Fig. 2 Activation mechanism of CO₂^[23-24]

1.3 双重活化机制

在前 2 种反应机制中, 环氧化物和 CO₂ 都可以被相应的位点吸附, 但是仅有一种底物能被活化, 活化后的产物再去攻击另一种底物使其活化。单一活化机制中, 环氧化物由于开环能垒较高, 还需要

卤素等对其亲核攻击开环, 而 CO₂ 能在未活化的前提下, 以分子态参与反应。当催化体系中同时存在卤素和 M 位点或 H 位点, 反应机制更可能为 CO₂ 和环氧化物同时活化机制^[25-26], 即上述 2 种机制的结合。

1.4 反应机制总结

无论是金属氧化物还是改性分子筛, 催化 CO₂ 和环氧化物环加成反应的机理可大致分为 CO₂ 活化机制、环氧化物活化机制、CO₂ 和环氧化物同时活化机制。然而, 要想准确地提出不同催化体系的反应机理, 还需大量的物理和化学实验证明。以卤素的存在与否为界限, 可基本确定以下 2 种不同催化体系的反应机理。

(1) 反应系统中, 有卤素如 TBAB、KI 等存在时, 反应机理更偏向于环氧化物活化机制, 即卤素作为亲核试剂攻击环氧化物开环; 或双重活化机制, 即卤素作为亲核试剂攻击环氧化物开环, 同时表面碱性 O 位点活化 CO₂。

(2) 反应系统中, 无卤素但仅有 CO₂ 活化位点时, 如表面碱性 O 位点、DMF、氨基或胺基上的氮位点存在时, 反应机理很可能为 CO₂ 活化机制, 即这些位点与 CO₂ 形成加合物使 CO₂ 被活化, 随后形成的碳酸盐阴离子去攻击环氧化物开环。

2 金属氧化物催化剂

普遍认为, CO₂ 与环氧化物反应合成环状碳酸酯需要酸碱活性位点。主族金属氧化物和过渡金属氧化物因其具有良好的双功能酸碱位点, 被广泛应用于环加成反应。本节从单组分金属氧化物、复合金属氧化物综述金属氧化物催化 CO₂ 和环氧化物环加成反应合成环状碳酸酯的应用现状, 并且讨论物理化学性质对活性的影响。

2.1 单组分金属氧化物

2.1.1 活性组分的影响

YANO 等^[23]首次报道了以 MgO 为活性组分催化 CO₂ 和氧化苯乙烯的环加成反应 (表 1, 序号 1), 开启了金属氧化物催化 CO₂ 与环氧化物环加成反应的新篇章。SAENGAEN 等^[27]通过简单的水热合成法制备了一系列 SnO₂ 催化剂, 在非纯 CO₂ (含有以 CO₂ 的体积为基准的体积分数 20% 的甲烷) 体系常压下反应, 获得了 84% 的环氧化物转化率。为了更全面地探究金属氧化物对 CO₂ 和环氧化物环加成反应的影响, BHANAGE 等^[28]考察了常用的碱土金属氧化物、过渡金属氧化物 (包括镧系金属氧化物) 作为催化剂催化该反应 (表 1, 序号 2~8), La₂O₃ 和 MgO 因含有强碱位点和中强碱位点中心, 对 CO₂ 和环氧化物的环加成反应更活跃。

2.1.2 物理结构的影响

比表面积小是大部分金属氧化物的共同问题, 因此, 为了提升催化反应性能, 研究者围绕获得比表面积大、活性位点可及性高的多孔金属氧化物催化材料进行了大量工作。SLAM 课题组^[19,29]通过氨水沉淀法和柠檬酸盐沉淀法先后分别合成了多孔 MgO 纳米片和 ZnO 空心纳米球, MgO 样品中存在纳米级的狭长的中孔结构, 比表面积高达 34.2 m²/g; ZnO 样品则展现出整体的中空多孔结构, 2 种催化剂在常温常压条件下都可使碳酸环氧丙烯酯产率为 98% (表 1, 序号 9 和 10)。

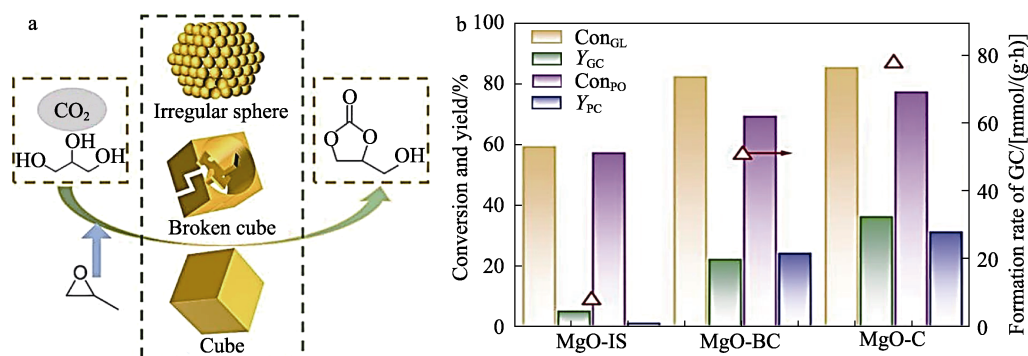
同一组分的催化剂由于形态结构不同, 可能会导致不同的物理化学性质, 从而影响反应活性。为了考察催化剂形态结构对催化活性的影响, ZHAO 等^[30]研究了球状、片状和多面体状的 MgO 对 CO₂

和环氧丙烷 (PO) 环加成反应的影响 (表 1, 序号 11~13), 通过 BET 和催化活性对比发现, 催化活性与不同形态的 MgO 比表面积、平均孔径和孔体积有一定的相关性。GAO 等^[31]成功制备了立方体、八面体和纳米棒 3 种形态的 CeO₂ 催化剂, 通过对 (111)、(110) 和 (100) 3 个晶面进行综合的密度泛函理论 (DFT) 计算, 发现以 (111) 面为主的 CeO₂ 纳米八面体具有最低的活化能, 从而展现出最高的产物收率。SHEN 等^[22]合成了不规则球形 (MgO-IS)、破碎的立方体形 (MgO-BC) 和立方体形 (MgO-C) 的 MgO 催化剂, 其中, MgO-C 与其他形态的 MgO 相比, 具有良好的物理结构, 并且暴露出更多的 (111) 晶面和低配位 O²⁻, 具有更强的碱性位和表面氧空位, 将其用于 CO₂ 和丙三醇偶联反应, 得到了较好的反应活性, 如图 3 所示。

表 1 单组分金属氧化物催化 CO₂ 和环氧化物环加成反应
Table 1 Cycloaddition reaction of epoxide with CO₂ catalyzed by single component metal oxides

序号	催化剂	助催化剂	底物	溶剂	反应温度/°C	反应压力/ MPa	反应时间/h	选择性/%	产率/%	参考文献
1	MgO	—	SO	DMF	135	2	12	—	60.00	[23]
2	MgO	—	EO	DMF	150	8	15	17.20	15.80	[28]
3	CaO	—	EO	DMF	150	8	15	8.10	0.80	[28]
4	ZnO	—	EO	DMF	150	8	15	92.60	8.70	[28]
5	Al ₂ O ₃	—	EO	DMF	150	8	15	6.60	6.60	[28]
6	ZrO ₂	—	EO	DMF	150	8	15	50.80	10.90	[28]
7	La ₂ O ₃	—	EO	DMF	150	8	15	74.50	54.10	[28]
8	CeO ₂	—	EO	DMF	150	8	15	76.90	17.50	[28]
9	多孔 MgO 纳米片	TBAB	ECH	—	室温	常压	4	>99.00	99.00	[29]
10	ZnO 空心纳米球	TBAB	ECH	—	室温	常压	2	>99.00	98.00	[19]
11	多面体状 MgO	—	PO	DMF	140	1.5	10	100.00	95.39	[30]
12	球状 MgO	—	PO	DMF	140	1.5	10	94.97	63.50	[30]
13	片状 MgO	—	PO	DMF	140	1.5	10	99.64	71.97	[30]

注: “—” 表示无; SO 为氧化苯乙烯; PO 为环氧丙烷; ECH 为环氧氯丙烷, 下同。



Con_{GL} 为甘油转化率; Y_{GC} 为碳酸甘油酯收率; Con_{PO} 为环氧丙烷转化率; Y_{PC} 为碳酸丙烯酯收率

图 3 MgO 形态对反应活性的影响^[22]

Fig. 3 Effect of MgO morphology on reaction activity^[22]

2.2 复合金属氧化物

单一的金属氧化物用于催化 CO₂ 环加成反应时, 需要较苛刻的反应条件 (催化剂用量大、反应

时间长、反应温度和反应压力高) 才能达到较好的催化活性; 单组分金属氧化物虽然通过表面调控技术可制备不同形貌的、比表面积大的多孔纳米材料

来降低对反应条件的要求,但依旧十分有限;另外,特殊形貌催化剂的制备也大幅增加了合成时间与成本。因此,尝试将复合金属氧化物催化剂应用于 CO₂ 和环氧化物的环加成反应。由于 Mg、Zn 和 Cu 的来源广泛、价格低廉,它们的氧化物具有丰富的酸碱活性位点,复合金属氧化物中形成的“金属 1—O—金属 2”键增加了反应需要的酸性和碱性位点强度。下文从 Mg 基、Zn 基、Cu 基和其他复合金属氧化物等方面分别综述其研究进展。

2.2.1 Mg 基复合金属氧化物

YAMAGUCHI 等^[21]通过煅烧层状水滑石结构,制备了镁铝物质的量比为 5 : 1 的 Mg-Al 复合氧化物催化剂,用于 CO₂ 和 PO 的环加成反应(表 2, 序号 1),如图 4 所示。由于 Mg²⁺被 Al³⁺同构取代形成 Mg—O—Al 键,增加了表面酸性和强碱性位点,较高的反应活性证明了酸碱协同催化的重要意义。JAISWAL 等^[32]制备了 MgMn₂O₄ 和 MgCu₄O₅ 尖晶石催化剂,研究载体对合成环状碳酸酯催化活性的影响,由于 MgMn₂O₄ 尖晶石中 Mn⁴⁺的氧化态最高,增强了 Mg—O 键中的碱性 O²⁻位点的强度,比 MgCu₄O₅ 尖晶石催化剂具有更高的催化活性和稳定性。

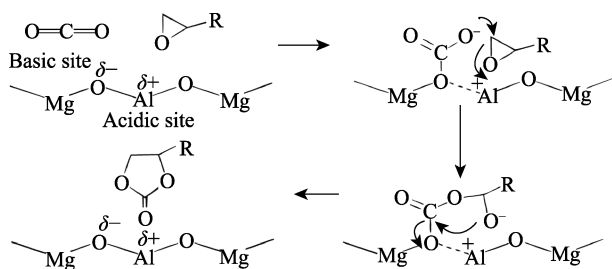


图 4 Mg—O—Al 键酸碱协同催化示意图^[21]

Fig. 4 Schematic diagram of acid-base co-catalysis of Mg—O—Al bonds^[21]

RASAL 等^[33]指出,通过凝胶燃烧法制备的 Mg-Li 复合氧化物中,由于 Li⁺和 Mg²⁺价态不同, Li⁺取代 Mg²⁺导致在晶格中形成缺陷中心作为 CO₂ 的活化位点,使催化剂的碱性增强,从而提高了催化性能(表 2, 序号 2)。此外, GUO 等^[34]通过 DFT 计算,研究了在纯 MgO(100)表面和碱金属 Li 改性 MgO(100)表面上, EO 和 CO₂ 环加成反应生成碳酸乙烯酯的过程。由于 Li 和 Mg 的协同作用,更多的电子从催化剂转移到反应物上,取代了传统的卤素对环氧化物的活化作用,从而在无卤素条件下高效生成环状碳酸酯。

通过对合成条件的调控和后处理,可以制备出结构特异性的催化材料,如较大的比表面积、孔径、孔体积和晶粒尺寸等,往往这些特异性结构会利于反应底物的吸附并暴露更多的活性位点。PRASAD

等^[35]使用不同阴离子(Cl⁻、NO₃⁻、OAc⁻、SO₄²⁻)的 Mg 盐,制备了 MgCo₂O₄ 催化剂。其中, [MgCo₂O₄]-[Cl] 催化剂由于具有较大的晶粒尺寸和孔径,暴露了较多的 Lewis 碱性(O²⁻)位点,如图 5 所示,程序升温还原(H₂-TPR)中[MgCo₂O₄]-[Cl] 催化剂在 426 °C 处的小肩峰是由于热分解过程中出现了 O²⁻位点,这极大促进了反应的进行(表 2, 序号 3~6)。ZHANG 等^[36]利用工业固体废弃物赤泥和镍铁矿渣,制备了具有高比表面积的 Mg-Al-Fe 层状氢氧化物 [MgFeAl-LDH(W)], LDH 为层状水滑石, W 代表经工业固废合成,用于评价 CO₂ 与 ECH 的环加成反应(表 2, 序号 7、8)。通过将洗涤后的催化剂分散在丙酮中进行剥离 [MgFeAl-LDH(WE)], E 代表经丙酮分散剥离,暴露了更大的比表面积和孔体积,进一步提升了 CO₂ 的吸附性能。

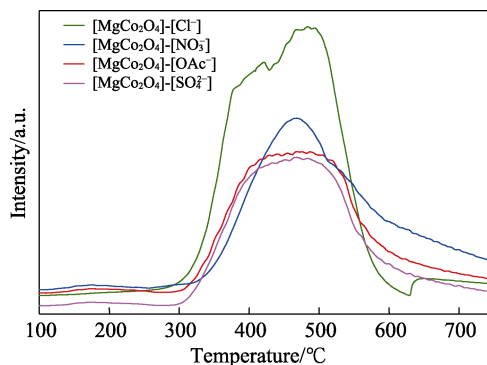


图 5 不同 Mg 源的 MgCo₂O₄ 的 H₂-TPR 图^[35]

Fig. 5 H₂-TPR diagram of MgCo₂O₄ with different magnesium sources^[35]

2.2.2 Zn 基复合金属氧化物

为了探究碱土金属改性的 Zn-Al 复合氧化物对 CO₂ 和 PO 环加成反应生成碳酸丙烯酯的影响, DAI 等^[20]制备了 Zn-M-Al (M=Mg、Ca、Sr 或 Ba) 复合氧化物(表 2, 序号 9~12)。研究发现,碱土金属改性的 Zn-Al 复合氧化物同时具有酸碱位点,并且碱性位点的某些特性与催化剂的活性相关。其中, Zn-Mg-Al 复合氧化物因含有更多的碱性位点和适中的碱性强度,从而表现出更佳的催化效果。同样, ZHANG 等^[37]通过尿素沉淀法制备了不同锌镁物质的量比的复合氧化物,用于探究 CO₂ 环加成反应,不同锌镁物质的量比的催化剂表现出不同的碱强度、种类和数量。结果表明,催化剂的碱强度和密度与催化剂的催化活性密切相关。

采用新型催化剂制备方法,可能会使催化剂暴露更多的活性位或出现新的活性位。RAMIN 等^[38]采用溶胶-凝胶法和火焰喷雾热解法制备的 Zn-Si 复合氧化物材料具有较高的比表面积(分别为 640 和 460 m²/g),并且催化剂形成的 ZnO 簇对催化反应活

性具有重要的作用(表 2, 序号 13)。VELPURI 等^[39]通过研磨法制备了 CuO-ZnO 纳米片/微片, 在无溶剂和常温常压下用于 CO₂ 与苯基缩水甘油醚的环加成反

应, 研磨制备的 CuO-ZnO 复合氧化物纳米片/微片因暴露了更多的催化剂表面而具有较高的反应活性, 极大地促进了电子的自由移动和底物的有效吸附。

表 2 复合金属氧化物催化 CO₂ 和环氧化物环加成反应
Table 2 Cycloaddition reaction of epoxide with CO₂ catalyzed by composite metal oxides

序号	催化剂	助催化剂	底物	溶剂	反应温度/°C	反应压力/ MPa	反应时间/h	选择性/%	产率/%	参考文献
1	Mg-Al 复合氧化物	—	PO	DMF	100	0.5	15	97.8	96.5	[21]
2	Mg-Li 复合氧化物	—	ECH	—	130	3	4	99.0	97.0	[33]
3	[MgCo ₂ O ₄]-[Cl ⁻]	TBAI	SO	—	100	0.1	12	96.0	91.0	[35]
4	[MgCo ₂ O ₄]-[NO ₃ ⁻]	TBAI	SO	—	100	0.1	12	90.0	80.0	[35]
5	[MgCo ₂ O ₄]-[OAc ⁻]	TBAI	SO	—	100	0.1	12	94.0	80.0	[35]
6	[MgCo ₂ O ₄]-[SO ₄ ²⁻]	TBAI	SO	—	100	0.1	12	77.0	63.0	[35]
7	MgFeAl-LDH(W)	TBAB	ECH	—	50	0.5	7	97.9	70.8	[36]
8	MgFeAl-LDH(WE)	TBAB	ECH	—	50	0.5	7	98.2	90.2	[36]
9	Zn-Mg-Al 复合氧化物	—	PO	三乙胺	140	2.5	12	99.2	88.8	[20]
10	Zn-Ca-Al 复合氧化物	—	PO	三乙胺	140	2.5	12	98.1	85.0	[20]
11	Zn-Sr-Al 复合氧化物	—	PO	三乙胺	140	2.5	12	97.3	84.7	[20]
12	Zn-Ba-Al 复合氧化物	—	PO	三乙胺	140	2.5	12	97.7	84.4	[20]
13	Zn-Si 复合氧化物	TBAB	PO	—	120	4.5	6	100.0	100.0	[38]
14	La-Zr 复合氧化物	—	SO	DMF	130	2.5	5	100.0	90.0	[42]
15	Ce-La-Zr 复合氧化物	—	PO	—	170	7	20	72.0	66.0	[43]
16	Ni-Co 双金属氢氧化物	TBAB	SO	—	140	3	6	>99.0	>99.0	[44]
17	Mn-Ba 复合氧化物	—	PO	DMF	160	2.5	6	97.9	96.0	[45]
18	Sn-Ni 复合氧化物	—	PO	DMF	160	2.5	8	93.1	90.2	[45]

注: TBAI 为四丁基碘化铵。

2.2.3 Cu 基复合金属氧化物

AL-KURDHANI 等^[40]制备了不同 CuO 负载量的 CuO/Al₂O₃ 催化剂, 它们具有不同的比表面积和碱性位点数量。表征结果表明, 比表面积越大、碱性位点越多, 对 CO₂ 的环加成反应越重要。ZHOU 等^[41]通过溶胶-凝胶法一锅合成了 Cu/Co₃O₄ 催化剂, 低价 Cu 物种引入到 Co₃O₄ 中, 提高了原有催化剂的酸性强度和氧空位浓度, 且表面酸度随着氧空位浓度的增加而增大, Cu 离子对底物的吸附作用与表面氧空位活化了 CO₂, 其相互协同作用降低了速率决定步骤的能垒, 在低温下即可实现高效转化。

2.2.4 其他复合金属氧化物

TAMBE 等^[42]通过燃烧法制备了 La-Zr 复合氧化物, 用于催化 CO₂ 和 SO 的环加成反应, 得到了 90.0% 的 SO 转化率和 100% 的环状碳酸酯选择性(表 2, 序号 14), CO₂ 程序升温脱附(CO₂-TPD)和 NH₃ 程序升温脱附(NH₃-TPD)结果表明, La 的掺入引入了强碱性位点, 强碱性位点和弱酸性位同时存在, 更利于 CO₂ 和环氧化物的环加成反应。ADELEYE 等^[43]制备了 Ce-La-Zr 复合氧化物催化剂, 在无溶剂和助催化剂条件下, 将其用于 CO₂ 和 PO 在高压反应器中连续反应, 具有较高的活性(表 2, 序号 15), 并采用神经网络模型预测了搅拌转速、反应温度、反应压力等参数对 Ce-La-Zr 复合氧化物催化合成碳酸丙烯

酯的影响。

RIBEIRO 等^[44]合成了 Ni-Co 双金属氢氧化物, 其中 2 种金属阳离子呈现相同的氧化状态, 在异质催化领域开辟了新的方向, 在二元体系中, 使用 TBAB 作为催化剂, 评估了 CO₂ 与 SO 的环加成的催化活性(表 2, 序号 16), 重点指出了氢键供体 M—OH 激活环氧化物的作用。KULAL 等^[45]制备了 Mn-Ba 和 Sn-Ni 复合氧化物催化剂, 与其他复合氧化物相比, Mn-Ba 和 Sn-Ni 复合氧化物对碳酸丙烯酯(PC)的产率分别为 96.0%和 90.2%(表 2, 序号 17、18)。研究发现, 催化活性与弱酸、中酸和碱位点的数量有很好的相关性, 如图 6 所示。

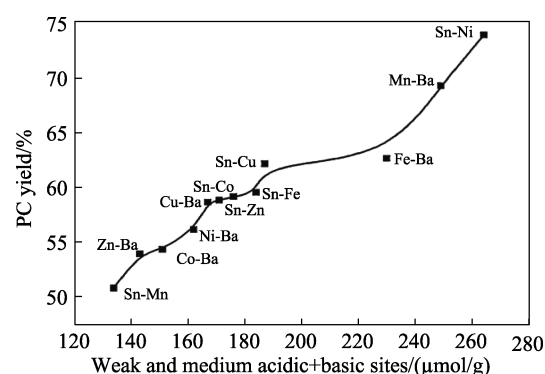


图 6 氧化物的酸碱位点数量与 PC 产率的相关性^[45]
Fig. 6 Correlation between the number of acid-base sites of oxides and PC yield^[45]

3 分子筛催化剂

分子筛是一种由硅氧四面体与铝氧四面体交替排列组成的有序三维孔道结构的多孔材料,具有丰富的拓扑结构。同时,硅铝分子筛或硅铝磷分子筛中,为补偿骨架负电荷,需引入 H^+ ,从而产生 Brønsted 酸(B 酸)中心,因此其具有可调性的酸性位点。此外,通过对分子筛进行改性,如杂原子掺杂、金属离子或金属氧化物负载等,可在酸性位点的基础上引入新的活性位,从而具有更广阔的应用领域。目前,分子筛催化剂广泛应用于石油化工与煤化工工业领域,也是一种优异的吸附材料。

CO_2 环加成反应是一个典型的酸碱催化反应,因此分子筛可为其提供一部分活性位点,通过对分子筛进行改性,引入碱性位点,即可实现高效催化环加成反应。本节将从分子筛、金属改性分子筛、以及分子筛作为载体固载有机物或离子液体等方面综述分子筛催化 CO_2 和环氧化物环加成合成环状碳酸酯反应的研究现状。

3.1 分子筛催化

XIE 等^[46]通过微波辅助法合成了 AFX 型硅铝磷分子筛(SAPO-56)催化剂用于 CO_2 和 ECH 生成碳酸环氧丙烯酯。相比于水热法合成的 SAPO-56,微波合成 SAPO-56 所需的晶化时间短、温度低且晶粒小,展现了更强的酸性中心和 CO_2 吸附能力。RAMESH 等^[47]使用商业钠离子 Y 型硅铝酸盐分子筛(Na-Y)、MFI 型硅铝酸盐分子筛(ZSM-5)、Al-MCM-41 硅铝酸盐沸石来探究催化剂酸强度对 SO 和 CO_2 合成碳酸苯乙烯的影响,表征结果表明,催化剂的弱酸位点与 Si/Al 物质的量比和环碳酸酯收率具有一定的相关性。此外,通过煅烧 Y 沸石减少其酸性位,导致其反应活性下降,说明 B 酸在环加成反应中起到重要的作用。

然而,在纯硅分子筛、硅铝分子筛和硅铝磷分子筛中,虽然为补偿骨架负电荷而引入的 B 酸中心对催化 CO_2 环加成反应至关重要,但是存在活性位点单一的问题,仅有 B 酸位点主要参与催化反应的进行,只能起到弱的吸附环氧化物的作用,还需要大量的助催化剂加入以提升反应性能。因此,可通过分子筛改性引入更多的活性位点,以产生良好的催化效果。

3.2 金属改性分子筛

3.2.1 金属掺杂

通过“一锅法”合成的改性分子筛,可以在骨架内引入金属离子,使分子筛产生较强的金属 Lewis 酸(L 酸)性位点,促进分子筛催化剂对环氧化物的吸附和活化。LIU 等^[48]采用一步水热法制备了过

渡金属铁掺杂的介孔全硅分子筛(HMS)材料(Fe-HMS),通过紫外-可见吸收光谱证明了 Fe 物种主要存在于骨架内,为反应提供了有利的酸性位点(表 3, 序号 1)。ZHONG 等^[49]用“一锅法”合成了 Zn 改性的 SBA-15 介孔全硅分子筛催化剂(Zn-SBA-15),以 Zn-SBA-15/DMF 为催化体系,评价 CO_2 和 PO 环加成反应合成碳酸丙烯酯(表 3, 序号 2),表明骨架 Zn 对 PO 具有吸附和激活作用。LIU 等^[50]通过同样的方法制备了各种金属(Zn、Fe、Ni、Co)与 Si 质量比为 0.15 的 SBA-15 催化剂,其中, Zn(0.15)-SBA-15/KI 催化体系的催化效果比较好(表 3, 序号 3~6),通过 DFT 计算,证明了修饰 Zn 的 SBA-15 催化剂实现了速率控制步骤由开环反应到闭环反应的转变。

ZHAO 等^[25]首次制备了一种具有丰富的金属锌和非框架铝 L 酸位点、表面羟基位点 B 酸和骨架氧 L 碱性位点的多功能的改性 ZSM-5 催化剂(Zn-HZSM-5),如图 7 所示,由于该催化剂具有较大的比表面积和丰富的微孔形态,可以很好地实现对 CO_2 的吸附和活化(表 3, 序号 7)。WEN 等^[51]通过酸共水解法合成了具有 MTW 拓扑结构的无铝镁硅沸石(Mg-Si-ZSM-12),生成了 Mg—O 键,碱强度更高,与氧连接的骨架 Mg 和表面羟基在环氧化物的吸附和活化中起到了重要作用(表 3, 序号 8)。

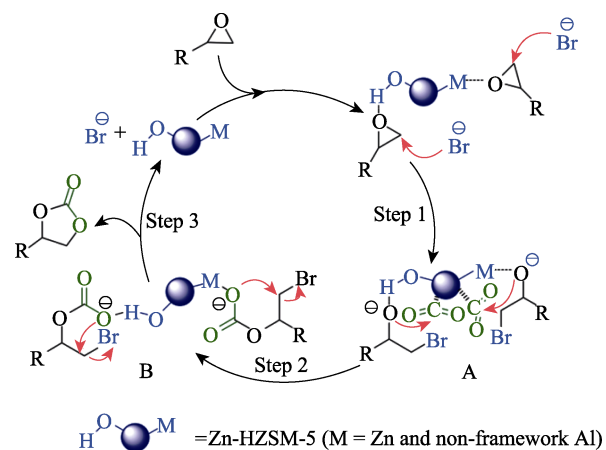


图 7 多功能改性的 ZSM-5 催化剂的催化过程^[25]

Fig. 7 Catalytic process of multifunctional modified ZSM-5 catalysts^[25]

3.2.2 金属负载

通过离子交换法、浸渍法等物理化学方法在分子筛表面负载金属 L 酸性位点,可增强分子筛原有的酸性中心强度和骨架氧碱性位点强度。DOSKOCIL 等^[52]通过离子交换法制备了多种碱金属(K、Cs)和碱土金属(Mg、Ga、Ba)改性的 ETS-10 钛硅型分子筛(M-ETS-10, M 为上述金属)催化剂,用于 CO_2 和 PO 的偶联反应(表 3, 序号 9~12),其中 Cs-ETS-10

分子筛表现出最优的催化活性。研究表明, 碳酸丙烯酯产率与电荷补偿阳离子相关的 Sanderson 电负性呈反向关系, 与骨架氧的部分电荷相关的表面碱性在催化反应中起重要的作用。另外, 在 ETS-10 分子筛中负载不同浓度的 NaO_x 来调节催化剂的碱度, 证明了催化剂碱度与 CO₂ 吸附量的密切关系。此外, 分子筛催化剂的表面结合水与电荷补偿阳离子或骨架氧原子结合的水可能产生了表面的一OH 基团, 增强了 ETS-10 分子筛的 B 酸强度, 明显地提高了碳酸丙烯酯的产率^[53]。

3.3 分子筛的载体作用

金属配合物和离子液体都是高效的 CO₂ 环加成反应催化剂, 但是这些高性能催化剂都是均相催化剂, 存在着活性组分难回收、产物难分离并且无法循环使用等缺点。分子筛因具有较高的比表面积、有规则的微孔和介孔结构、高的机械稳定性等特点, 是良好的催化剂载体。通过将高效的均相催化剂固定在分子筛载体上, 可以实现均相催化剂到非均相催化剂的转化。常见的用于分子筛改性的均相催化剂有金属配合物和络合物, 如 Zr 络合物^[54]、Al-salen 配合物^[55]和 Cr-salophen 配合物^[56]; 以及离子液体, 包括咪唑类^[57-60]、吡啶类^[61]、季铵类^[62]和胍类^[63]等。将上述改性方式与金属改性相结合, 增大了催化剂原有的酸碱性位点的种类、强度和数量, 高效催化 CO₂ 环加成反应。

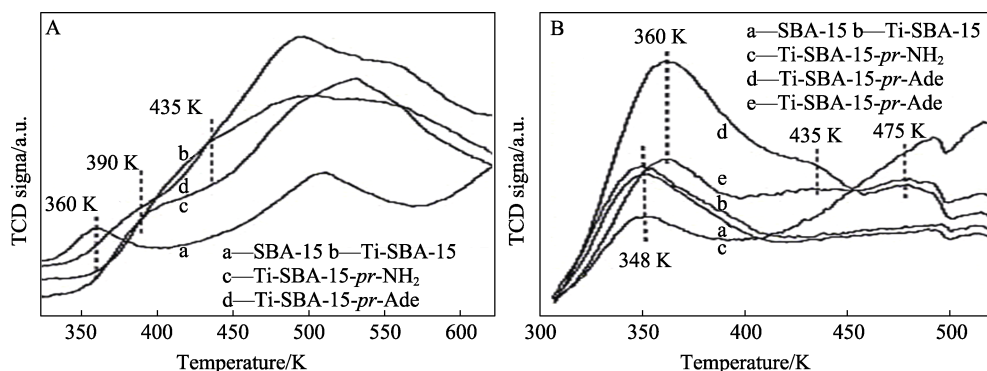
BOROUN 等^[64]将季铵盐固定在不同形态的 MCM-41、SBA-15、KIT-6 介孔硅基分子筛上, 探

究不同载体对催化反应的影响。3 个催化材料显示了不同的孔结构, 并且展现了不同的 CO₂ 吸附能力。以 MCM-41 分子筛为载体负载季铵盐时, 相比于其他 2 种材料显示出更大的转换频率 (TOF) 增加值, 载体的选择对高效合成环状碳酸酯至关重要。KOLLE 等^[65]将多羟基季铵盐负载在 3 种硅 (DMO 为无序介孔有机硅, OMO 为有序介孔有机硅, PMO 为周期性介孔有机硅) 载体上并将其用于 CO₂ 环加成反应。其中, OMO 负载多羟基季铵盐催化剂具有较高的比表面积和孔体积, 相比于其他两种载体具有更好的化学稳定性和结构稳定性。

SRIVASTAVA 等^[66]通过不同碱性的氨基有机分子 [烷基胺 (NH₂)、腺嘌呤 (Ade)、咪唑 (Im) 和鸟嘌呤 (Gua)] 对负载 Ti⁴⁺ 的 SBA-15 分子筛进行改性, 极大地促进了碳酸酯的生成, 这可能是由于 Ti⁴⁺ 的掺入和氨基功能化的 SBA-15 分别增加了催化剂原有的酸性和碱性强度。图 8 中, 经过金属 Ti 改性的 SBA-15 相比未改性的 SBA-15 含有更高的酸碱位点 (图 8A 和 B 中 a 和 b 曲线), 并且经过 Ti 金属改性和腺嘌呤改性的 SBA-15 展现出最高的酸位点数量 (图 8A 中 d 曲线) 和碱性位点数量 (图 8B 中 d 曲线)。POURHASSAN 等^[17]将金纳米粒子封装在三(2-氨基乙基)胺功能化的 SBA-15 (SBA-15/N-Au) 的中间孔道中, 与未改性和仅有 Au 改性的 SBA-15 (SBA-15/Au) 相比, 双重改性的 SBA-15/N-Au 在无溶剂条件下仅用 8 h 即可高效催化碳酸苯乙烯酯的生成 (表 3, 序号 14~16)。

表 3 分子筛催化 CO₂ 和环氧化物的环加成反应
Table 3 Cycloaddition reaction of epoxide with CO₂ catalyzed by molecular sieves

序号	催化剂	助催化剂	底物	溶剂	反应温度/°C	反应压力/MPa	反应时间/h	选择性%	产率%	参考文献
1	Fe-HMS	—	ECH	—	120	1.6	6	92.9	90.48	[48]
2	Zn/SBA-15	—	PO	DMF	150	3	3	—	55.70	[49]
3	Zn(0.15)-SBA-15	KI	PO	—	80	1	9	>99.0	96.00	[50]
4	Ni(0.15)-SBA-15	KI	PO	—	80	1	9	>99.0	54.00	[50]
5	Fe(0.15)-SBA-15	KI	PO	—	80	1	9	>99.0	79.00	[50]
6	Co(0.15)-SBA-15	KI	PO	—	80	1	9	>99.0	81.00	[50]
7	Zn-HZSM-5	TBAB	PO	—	140	1	8	>99.0	99.00	[25]
8	Mg-Si-ZSM-12	TBAB	SO	—	90	3	9	95.0	91.20	[51]
9	K-ETS-10	—	PO	—	135	—	24	—	13.74	[52]
10	Cs-ETS-10	—	PO	—	135	—	24	—	14.90	[52]
11	Mg-ETS-10	—	PO	—	135	—	24	—	1.16	[52]
12	Ca-ETS-10	—	PO	—	135	—	24	—	2.43	[52]
13	Ba-ETS-10	—	PO	—	135	—	24	—	4.34	[52]
14	SBA-15/N-Au	TBAB	SO	—	100	1	8	—	92.00	[17]
15	SBA-15/Au	TBAB	SO	—	100	1	12	—	80.00	[17]
16	SBA-15	TBAB	SO	—	100	1	20	—	25.00	[17]

图 8 不同氨基改性的 SBA-15 分子筛的 NH_3 -TPD (A) 和 CO_2 -TPD (B)^[66]Fig. 8 NH_3 -TPD (A) and CO_2 -TPD (B) of SBA-15 molecular sieves modified with different nitrogen groups^[66]

4 结束语和展望

CO_2 是目前最主要的温室气体, 过量排放造成了全球变暖、海平面上升等极端环境和气候变化。为减少 CO_2 排放, 联合国气候变化大会明确指出, 各方“迫切需要”削减导致全球变暖的温室气体排放, 以实现 CO_2 减排目标。中国在第 75 届联合国大会一般性辩论上已对世界庄严承诺, 中国将提高国家自主贡献力度, 采取更加有力的政策和措施, CO_2 排放力争于 2030 年前达到峰值, 争取在 2060 年前实现“碳达峰”、“碳中和”的双碳目标。将 CO_2 实现资源化利用, 是实现碳循环的重要途径之一。 CO_2 与环氧化物环加成合成环碳酸酯反应是 CO_2 化学转化为高附加值产品的有效途径, 同时该反应 C 的原子利用率 100%, 符合绿色化学和可持续发展的要求, 而且原料环氧化物价格相对低廉、产率和选择性高, 值得进一步深入研究。国外已经采用均相季铵盐与 KI 为催化剂, 最先实现了该工艺的工业化应用。2021 年, 中国科学院过程工程研究所联合深圳新宙邦科技股份有限公司, 在广东惠州建成了 10 万吨级离子液体催化 CO_2 合成碳酸酯工业装置, 实现了电子级标准碳酸乙酯连续稳定生产。

本文综述了金属氧化物与分子筛 2 种生产成本较低、易于规模化制备的非均相催化剂在 CO_2 环加成反应中的应用现状。旨在为金属氧化物及分子筛催化 CO_2 资源化提供理论指导和参考依据。金属氧化物和分子筛均在 CO_2 环加成反应中有较多的应用, 但其催化性能的提高是目前研究主要关注的问题。具有大比表面积的特殊形貌金属氧化物的制备与应用极大地提高了活性位点的可及性, 第二金属的引入显著提升了单一金属氧化物的酸碱位点强度、数量和种类, 以上 2 种手段对提升金属氧化物催化反应活性具有明显效果; 分子筛固有的 B 酸位点是环氧化物的活化中心之一, 金属改性分子筛可在引入 L 酸位点的同时加强分子筛的固有碱性密

度, 实现了多功能位点的协同催化, 可高效促进环状碳酸酯的合成。此外, 无论是金属氧化物还是分子筛, 通过引入适宜的第二活性组分, 构建双活性位点, 可降低反应的活化能, 但第二活性位点的选择及其与原始活性位点的配合机制是催化剂设计的关键。

目前, 金属氧化物和分子筛作为 CO_2 环加成反应催化剂的应用和机理研究仍存在诸多不足。例如: 随着中国“双碳”目标的提出, 国内加强对 CO_2 环加成反应的研究, 设计出种类繁多的催化剂材料大多具有优异的催化性能。但是, 与国外的研究相比, 缺乏对催化机理与活性位点的研究与讨论; 与离子液体、季铵盐等已实现工业应用的催化剂相比, 金属氧化物催化剂的催化活性仍有很大的提升空间, 单位固体催化剂活性位点的数量以及酸碱位点之间的配合是其活性提升的关键; 现阶段金属氧化物催化剂催化过程仍需要助催化剂的配合, 尽管有部分文献提出了无助催化剂的概念, 但溶剂 DMF 作为一种有机碱的催化剂作用仍无法忽视, 因此真正无助剂非均相催化剂的开发是今后发展的热点。

参考文献:

- [1] WANG J, FENG L, PALMER P I, *et al.* Large Chinese land carbon sink estimated from atmospheric carbon dioxide data[J]. *Nature*, 2020, 586(7831): 720-723.
- [2] SUBRAMANIAN S, SONG Y, KIM D, *et al.* Redox and nonredox CO_2 utilization: Dry reforming of methane and catalytic cyclic carbonate formation[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(5): 1689-1700.
- [3] CHEN J Y (陈家运). Ethylene oxide price center of gravity shifts downward, market may be oversupplied in 2022[N]. *China Business News (中国经营报)*, 2022-01-10(C05).
- [4] EASLEY A D, MANGANO A, FORS B P. Safer polyurethane foams with cyclic carbonates[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(20): e202218062.
- [5] AYUSO M, MATEO S, BELINCHÓN A, *et al.* Cyclic carbonates as solvents in the dearomatization of refinery streams: Experimental liquid-liquid equilibria, modelling, and simulation[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 380: 121710.
- [6] ENGLER A, PARK H, LIU N, *et al.* Dicarboxylate acrylate based

- single-ion conducting polymer electrolytes for lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 574: 233145.
- [7] JIANG X (蒋谔). Design and synthesis of metalloporphyrin catalysts and their application in the reaction of CO₂ with epoxides[D]. Lanzhou: Lanzhou University (兰州大学), 2016.
- [8] TYAGI P, SINGH D, MALIK N, *et al.* Metal catalyst for CO₂ capture and conversion into cyclic carbonate: Progress and challenges[J]. *Materials Today*, 2023, 65: 133-165.
- [9] HUA S Q (滑淑清), SUN J (孙京), ZHOU M D (周明东), *et al.* Progress in the catalysed CO₂ cycloaddition reaction catalyzed by non-homogeneous ionic liquids[J]. *Chemistry Bulletin (化学通报)*, 2023, 86(7): 775-783, 823.
- [10] CHENG B H, DENG L J, JIANG J, *et al.* Catalytic cycloaddition of CO₂ to epoxides by the synergistic effect of acidity and alkalinity in a functionalized biochar[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442: 136265.
- [11] ZHANG W, PING R, LU X, *et al.* Rational design of Lewis acid-base bifunctional nanopolymers with high performance on CO₂/epoxide cycloaddition without a cocatalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138715.
- [12] WANG L L, QIAO W Z, LIU H, *et al.* Synergistic effects of Lewis acid-base pair sites horizontal line Hf-MOFs with functional groups as distinguished catalysts for the cycloaddition of epoxides with CO₂[J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62(9): 3817-3826.
- [13] FIERRO F, LAMPARELLI D H, GENGA A, *et al.* I-LDH as a heterogeneous bifunctional catalyst for the conversion of CO₂ into cyclic organic carbonates[J]. *Molecular Catalysis*, 2023, 538: 112994.
- [14] BONDARENKO G N, DVURECHENSKAYA E G, GANINA O G, *et al.* Solvent-free synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides catalyzed by reusable alumina-supported zinc dichloride[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2019, 254: 380-390.
- [15] OZORIO L P, HENRIQUE F J S, COMERFORD J W, *et al.* Zeolite-mediated production of cyclic organic carbonates: Reaction of CO₂ with styrene oxide on zeolite Y impregnated with metal halides[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2021, 6(4): 672-678.
- [16] WEI F, TANG J, ZUHRA Z, *et al.* [M(Me₆Tren)X]X complex as efficacious bifunctional catalyst for CO₂ cycloaddition: The synergism of the metal and halogen ions[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 61: 102048.
- [17] POURHASSAN F, KHALIFEH R, ESHGHI H. Well dispersed gold nanoparticles into the multi amine functionalized SBA-15 for green chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonates under solvent free conditions[J]. *Fuel*, 2021, 287: 119567.
- [18] RAZAGHI M, KHORASANI M. Boosting the quaternary ammonium halides catalyzed CO₂ coupling with epoxides on the hollow mesoporous silica sphere[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 61: 102028.
- [19] SAHOO A, CHOWDHURY A H, SINGHA P, *et al.* Morphology of ZnO triggered versatile catalytic reactions towards CO₂ fixation and acylation of amines at optimized reaction conditions[J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 493: 111070.
- [20] DAI W L, YIN S F, GUO R, *et al.* Synthesis of propylene carbonate from carbon dioxide and propylene oxide using Zn-Mg-Al composite oxide as high-efficiency catalyst[J]. *Catalysis Letters*, 2010, 136(1/2): 35-44.
- [21] YAMAGUCHI K, EBITANI K, YOSHIDA T, *et al.* Mg-Al mixed oxides as highly active acid-base catalysts for cycloaddition of carbon dioxide to epoxides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121(18): 4526-4527.
- [22] SHEN Q, YAN H, YUAN X, *et al.* Tailoring morphology of MgO catalyst for the enhanced coupling reaction of CO₂ and glycerol to glycerol carbonate[J]. *Fuel*, 2023, 335: 126972.
- [23] YANO T, MATSUI H, KOIKE T, *et al.* Magnesium oxide-catalysed reaction of carbon dioxide with an epoxide with retention of stereochemistry[J]. *Chemical Communications*, 1997, 12: 1129-1130.
- [24] YASUDA H, HE L N, SAKAKURA T. Cyclic carbonate synthesis from supercritical carbon dioxide and epoxide over lanthanide oxychloride[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 209(2): 547-550.
- [25] ZHAO Q N, SONG Q W, LIU P, *et al.* Catalytic conversion of CO₂ to cyclic carbonates through multifunctional zinc-modified ZSM-5 zeolite[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2018, 36(3): 187-193.
- [26] YUE C H (岳昌海), HUANG Y P (黄益平), SUN Y Y (孙玉玉), *et al.* Properties of bromomethylimidazole-modified honeyleaf amine oligomers for catalytic CO₂ cycloaddition reactions[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(6): 1376-1385.
- [27] SAENGSAN S, DEL GOBBO S, D'ELIA V. Exploring the potential of nanosized oxides of zinc and tin as recyclable catalytic components for the synthesis of cyclic organic carbonates under atmospheric CO₂ pressure[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2023, 191: 630-645.
- [28] BHANAGE B M, FUJITA S, IKUSHIMA Y, *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides, and methanol using heterogeneous basic metal oxide catalysts with high activity and selectivity[J]. *Applied Catalysis A-General*, 2001, 219(1/2): 259-266.
- [29] CHOWDHURY A H, BHANJA P, SALAM N, *et al.* Magnesium oxide as an efficient catalyst for CO₂ fixation and *N*-formylation reactions under ambient conditions[J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 450: 46-54.
- [30] ZHAO L, LIU N, HUANG H, *et al.* Synthesis of propylene carbonate from carbon dioxide through high activity of magnesium oxide[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2019, 52(5): 406-412.
- [31] GAO J, YANG J W, MA T, *et al.* Mechanism study on direct synthesis of glycerol carbonate from CO₂ and glycerol over shaped CeO₂ model catalysts[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(12): 108395.
- [32] JAISWAL S, MAURYA S, SHARMA Y C. Studies on role of support metal in glycerol conversion to glycerol carbonate through Mg/MnO₂ and Mg/CuO heterogeneous catalyst[J]. *Molecular Catalysis*, 2023, 546: 113243.
- [33] RASALK B, YADAV G D, KOSKINEN R, *et al.* Solventless synthesis of cyclic carbonates by direct utilization of CO₂ using nanocrystalline lithium promoted magnesia[J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 451: 200-208.
- [34] GUO Y, ZHANG J, SUN N, *et al.* Ethylene carbonate generated efficiently via ethylene oxide and CO₂ on the Li-MgO (100) surface based on the synergistic activation of bimetal without halogen[J]. *Fuel*, 2023, 342: 127823.
- [35] PRASAD D, PATIL K N, DATEER R B, *et al.* Basicity controlled MgCo₂O₄ nanostructures as catalyst for viable fixation of CO₂ into epoxides at atmospheric pressure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126907.
- [36] ZHANG S Q, WANG Q, PUTHIARAJ P, *et al.* MgFeAl layered double hydroxide prepared from recycled industrial solid wastes for CO₂ fixation by cycloaddition to epoxides[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 34: 395-403.
- [37] ZHANG T T, ZHANG B S, LI L, *et al.* Zn-Mg mixed oxide as high-efficiency catalyst for the synthesis of propylene carbonate by urea alcoholysis[J]. *Catalysis Communications*, 2015, 66: 38-41.
- [38] RAMIN M, VAN VEGTEN N, GRUNWALDT J D, *et al.* Simple preparation routes towards novel Zn-based catalysts for the solventless synthesis of propylene carbonate using dense carbon dioxide[J]. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2006, 258(1/2): 165-171.

- [39] VELPURI V R, MURALIDHARAN K. High yield room temperature conversion of carbon dioxide into cyclic carbonates catalyzed by mixed metal oxide (CuOZnO) nano-flakes/micro-flakes (Cozi-nmf)[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2021, 35: e6224.
- [40] AL-KURDHANI J M H, WANG H J. The synthesis of glycerol carbonate from glycerol and carbon dioxide over supported CuO-based nanoparticle catalyst[J]. *Molecules*, 2023, 28(10): 4164.
- [41] ZHOU J, YANG S, WAN W, *et al.* Synergistic catalysis of mesoporous Cu/Co₃O₄ and surface oxygen vacancy for CO₂ fixation to carbamates[J]. *Journal of Catalysis*, 2023, 418: 178-189.
- [42] TAMBE P R, YADAV G D. Heterogeneous cycloaddition of styrene oxide with carbon dioxide for synthesis of styrene carbonate using reusable lanthanum-zirconium mixed oxide as catalyst[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2018, 20(2): 345-356.
- [43] ADELEYE A I, KELLICI S, HEIL T, *et al.* Greener synthesis of propylene carbonate using graphene-inorganic nanocomposite catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2015, 256: 347-357.
- [44] RIBEIRO S L S, SILVA C G, PRADO G E T O, *et al.* Nickel-cobalt hydroxide catalysts for the cycloaddition of carbon dioxide to epoxides[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2022, 48: 1907-1921.
- [45] KULAL N, VASISTA V, SHANBHAG G V. Identification and tuning of active sites in selected mixed metal oxide catalysts for cyclic carbonate synthesis from epoxides and CO₂[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 33: 434-444.
- [46] XIE Z, ZHU M, NAMBO A, *et al.* Microwave-assisted synthesized SAPO-56 as a catalyst in the conversion of CO₂ to cyclic carbonates[J]. *Dalton Trans*, 2013, 42(19): 6732-6735.
- [47] RAMESH A, RAY S. Importance of the nature of acidic sites of different aluminosilicates on fixation of carbon dioxide with styrene oxide[J]. *ChemPlusChem*, 2023, 88(3): e202300086.
- [48] LIU D, LI G, GUO H, *et al.* Facile preparation of bi-functional iron doped mesoporous materials and their application in the cycloaddition of CO₂[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 41: 52-59.
- [49] ZHONG S, LIANG L, LIU M, *et al.* DMF and mesoporous Zn/SBA-15 as synergistic catalysts for the cycloaddition of CO₂ to propylene oxide[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2015, 9: 58-65.
- [50] LIU M, GAO K, LIANG L, *et al.* Experimental and theoretical insights into binary Zn-SBA-15/KI catalysts for the selective coupling of CO₂ and epoxides into cyclic carbonates under mild conditions[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(16): 6406-6416.
- [51] WEN H, XIE J, ZHOU Y, *et al.* Straightforward synthesis of MTW-type magnesium silicalite for CO₂ fixation with epoxides under mild conditions[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(20): 5725-5735.
- [52] DOSKOCIL E J. Ion-exchanged ETS-10 catalysts for the cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, 76(1/2/3): 177-183.
- [53] DOSKOCIL E J. Effect of water and alkali modifications on ETS-10 for the cycloaddition of CO₂ to propylene oxide[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(6): 2315-2320.
- [54] AL MAKSOUD W, SAIDI A, SAMANTARAY M K, *et al.* Docking of tetra-methyl zirconium to the surface of silica: A well-defined pre-catalyst for conversion of CO₂ to cyclic carbonates[J]. *Chem Communication*, 2020, 56(24): 3528-3531.
- [55] CARVALHO P A, COMERFORD J W, LAMB K J, *et al.* Influence of mesoporous silica properties on cyclic carbonate synthesis catalysed by supported aluminium (salen) complexes[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2019, 361(2): 345-354.
- [56] BALAS M, BIDI L K, LAUNAY F, *et al.* Chromium-salophen as a soluble or silica-supported co-catalyst for the fixation of CO₂ onto styrene oxide at low temperatures[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2021, 9: 765108.
- [57] APPATURI J N, ADAM F. ImX-MCM-41 (X=Cl, Br and I): Active catalysts for the solvent free synthesis of phenyl glycidyl carbonate[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2019, 14: 305-313.
- [58] LI X, SUN J, XUE M, *et al.* The imidazole ionic liquid was chemically grafted on SBA-15 to continuously catalyze carbon dioxide to prepare propylene carbonate[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110438.
- [59] LIU Y, HU Y, ZHANG J, *et al.* SBA-15 supported pyrazolium ionic liquid efficient fixation of carbon dioxide into cyclic carbonate under mild conditions: The synergistic contribution of SBA-15 and pyrazolium ionic liquid[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 337: 111873.
- [60] WANG Y, HE R F, WANG C, *et al.* Ionic liquids supported at MCM-41 for catalyzing CO₂ into cyclic carbonates without co-catalyst[J]. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 2021, 134(2): 823-835.
- [61] VYSKOČILOVÁ E, ŠAFAŘÍK D, ZÍTOVÁ K, *et al.* Efficient catalyst based on pyridinium modified MCM-41 for carbon dioxide utilization[J]. *Catalysis Letters*, 2022, 152: 3576-3585.
- [62] QU Y, CHEN Y, YE Y, *et al.* Supercritical CO₂ assisted synthesis of SBA-15 supported amino acid ionic liquid for CO₂ cycloaddition under cocatalyst/metal/solvent-free conditions[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 66: 102294.
- [63] NATAJ S M M, KALIAGUINE S, FONTAINE F G. Post-synthetic modification of Zr-MOFs using guanidine for cyclic carbonate formation catalysis[J]. *Catalysis Today*, 2023, 422: 114216.
- [64] BOROUN S, SAHRAEI A A, MOKARIZADEH A H, *et al.* Insights into the solubility of carbon dioxide in grafted mesoporous silica for the catalytic synthesis of cyclic carbonates by nanoconfinement[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(23): 27019-27028.
- [65] KOLLE J M, SAYARI A. Novel porous organocatalysts for cycloaddition of CO₂ and epoxides[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(42): 24527-24538.
- [66] SRIVASTAVA R, SRINIVAS D, RATNASAMY P. Sites for CO₂ activation over amine-functionalized mesoporous Ti(Al)-SBA-15 catalysts[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 90(1/2/3): 314-326.