# FCSE ZnO催化剂晶面依赖性对CO2与环氧化物环加成反应的影响

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/33671.html

*本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！*

**FCSE ZnO催化剂晶面依赖性对CO2与环氧化物环加成反应的影响**。论文标题：Crystal facet-dependent CO2 cycloaddition to epoxides over ZnO catalysts

期刊：Frontiers of Chemical Science and Engineering

作者：Yongjian Wei, Ying Li, Yunfei Xu, Yinghui Sun, Tong Xu, Haiou Liang, Jie Bai

发表时间：15 May 2024

DOI： 10.1007/s11705-024-2412-6

微信链接：点击此处阅读微信文章

环碳酸酯作为一类高附加值化学品，在聚合物合成、医药制剂、极性非质子溶剂及锂电池电解质等领域具有广泛应用，例如其可替代传统增塑剂用于可降解塑料的生产，或作为锂离子电池电解液提升电化学稳定性。然而，环碳酸酯的工业合成通常依赖高活性均相催化剂，存在分离困难、含卤素活性位点毒性等问题。


Front. Chem. Sci. Eng. ›› 2024, Vol. 18 ›› Issue (5) : 53. DOI: 10.1007/s11705-024-2412-6

Catalysis for a sustainable future - RESEARCH ARTICLE

Crystal facet-dependent $CO_2$ cycloaddition to epoxides over ZnO catalysts

Yongjian Wei[1,2], Ying Li[1,2] ✉, Yunfei Xu[1,2], Yinghui Sun[1,2], Tong Xu[1,2], Haiou Liang[1,2], Jie Bai[1,2]

Author information

[1]. Inner Mongolia Key Laboratory of Industrial Catalysis, Hohhot 010051, China

[2]. College of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China

liying_2021@imut.edu.cn

内蒙古工业大学化学工程学院李莹等在《化学科学与工程前沿》（英文）发表了题为Crystal facet-dependent CO2 cycloaddition to epoxides over ZnO catalysts（ZnO催化剂晶面依赖性对CO2与环氧化物环加成反应的影响）的研究论文，通过晶面调控策略揭示了氧化锌（ZnO）表面氧空位浓度与CO2环加成活性的内在关联，为绿色合成环碳酸酯提供了新方法。

研究采用水热法设计合成了两种ZnO催化剂：以（002）极性晶面为主的纳米片（P-ZnO）和以（100）非极性晶面为主的纳米棒（R-ZnO）。X射线衍射（XRD）与高分辨透射电镜（HRTEM）显示，P-ZnO的（002）晶面衍射峰强度比（I（002）/I（100））为1.17，而R-ZnO的仅为0.48，证实了晶面取向差异（图1）。氮气吸附-脱附实验表明二者比表面积相近（P-ZnO: 4.604 m2 · g-1；R-ZnO: 4.167 m2 · g-1），排除了孔隙结构对催化性能的干扰。通过电子顺磁共振（EPR）定量分析，P-ZnO的氧空位浓度（4.34×1015 spins）达到R-ZnO（1.95×1015 spins）的2.23倍（图2），而锌空位浓度差异不足4%。密度泛函理论（DFT）计算进一步表明，（002）晶面氧空位形成能（3.07 eV）显著低于（100）晶面（6.02 eV），从电子结构层面解释了氧空位的分布规律。

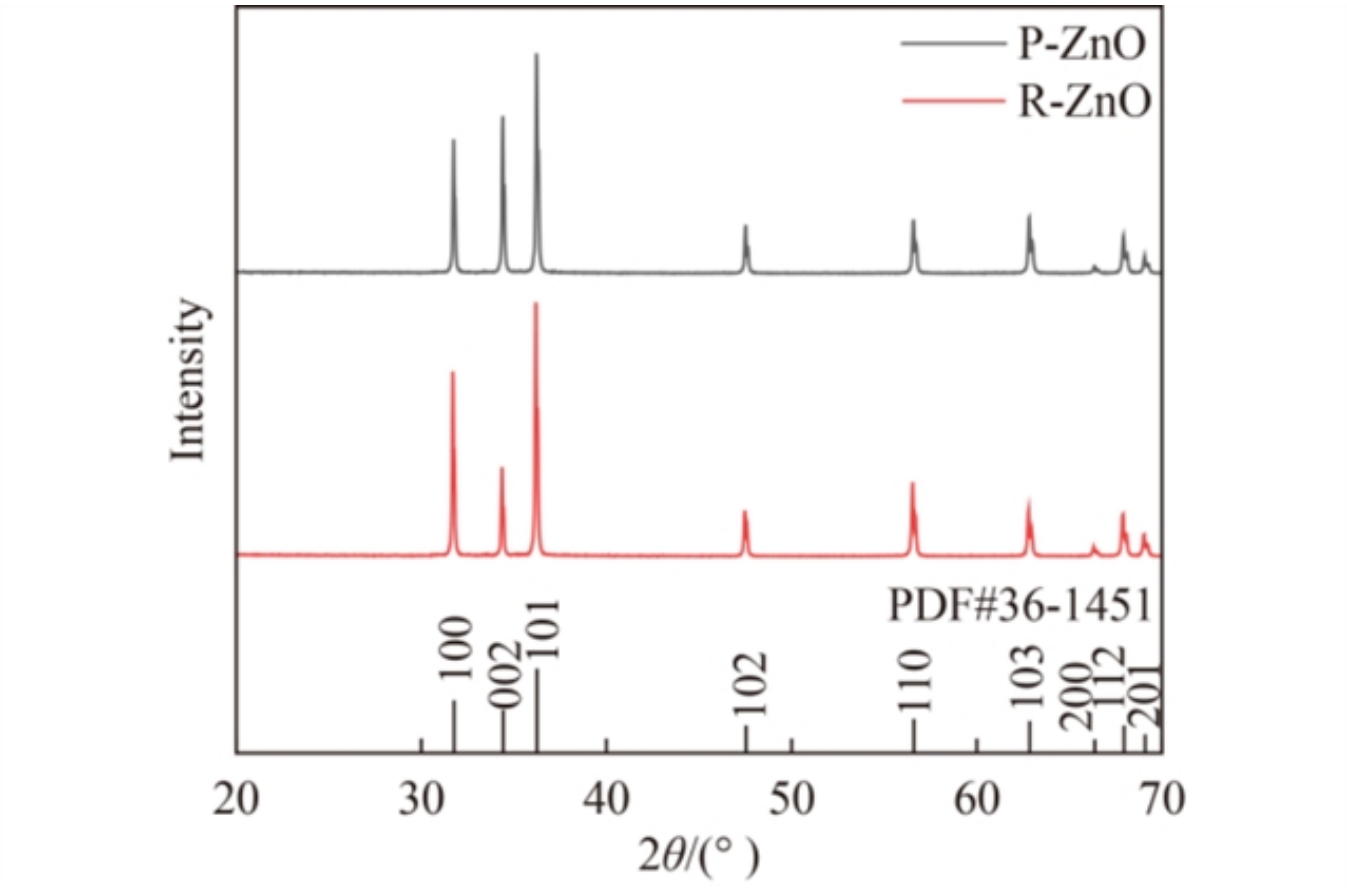



图1 P-ZnO和R-ZnO催化剂的XRD谱图

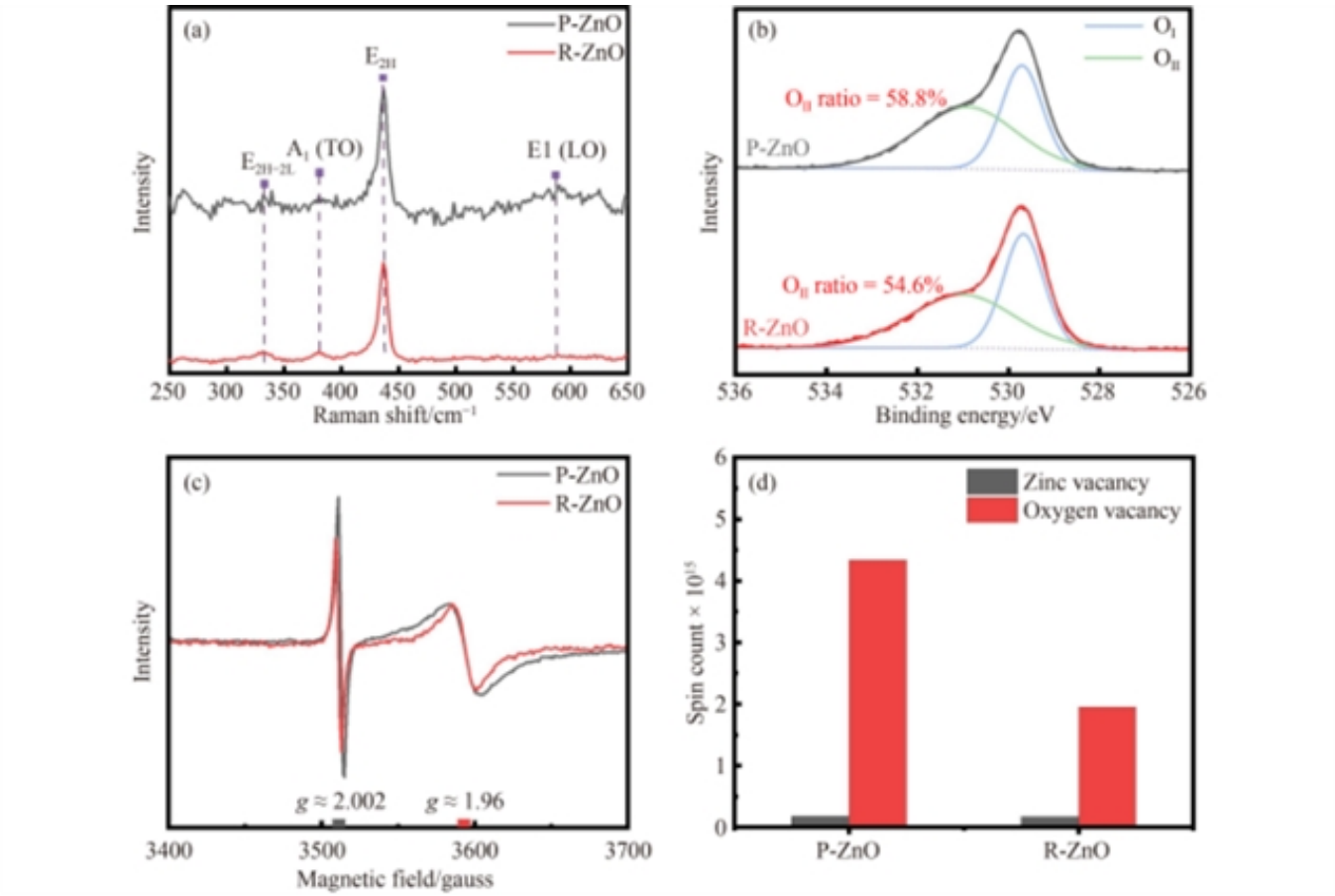



图2 (a) P-ZnO与R-ZnO的拉曼光谱，(b) P-ZnO与R-ZnO的氧（O）1sX射线光电子能谱，(c) P-ZnO与R-ZnO的电子顺磁共振谱，以及(d) P-ZnO与R-ZnO中氧空位和锌空位的总自旋数

在环氧氯丙烷与CO2的环加成反应中，P-ZnO展现出显著优势：130 ℃、2MPa的条件下反应4小时，环氯丙烷碳酸酯（CPC）产率达64.7%，远高于R-ZnO的42.3%。Arrhenius方程计算显示，P-ZnO表观活化能为191.53 kJ · mol-1，低于R-ZnO的224.23 kJ · mol-1，表明其更易促进反应的进行（图3）。循环实验发现，P-ZnO在5次使用后活性开始下降（产率47.64%），而R-ZnO仅使用2次后即衰减至30.74%（图4）。通过热重分析（TG）与EPR对失活催化剂进行研究，活性下降的主因是氧空位浓度降低（P-ZnO减少36.3%，R-ZnO减少30.0%），XPS检测到表面化学吸附氧物种（533.18 eV）的增加证实了氧空位被占据的假设。

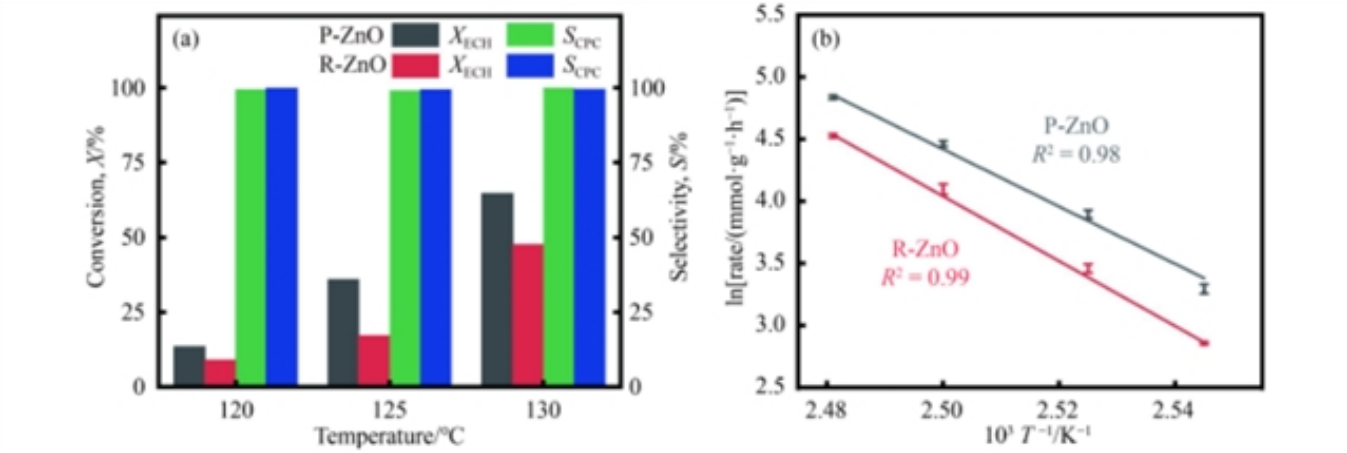



图3（a）反应温度对ZnO催化剂上CO2环加成反应的影响；(b) P-ZnO与R-ZnO催化反应的阿伦尼乌斯曲线图

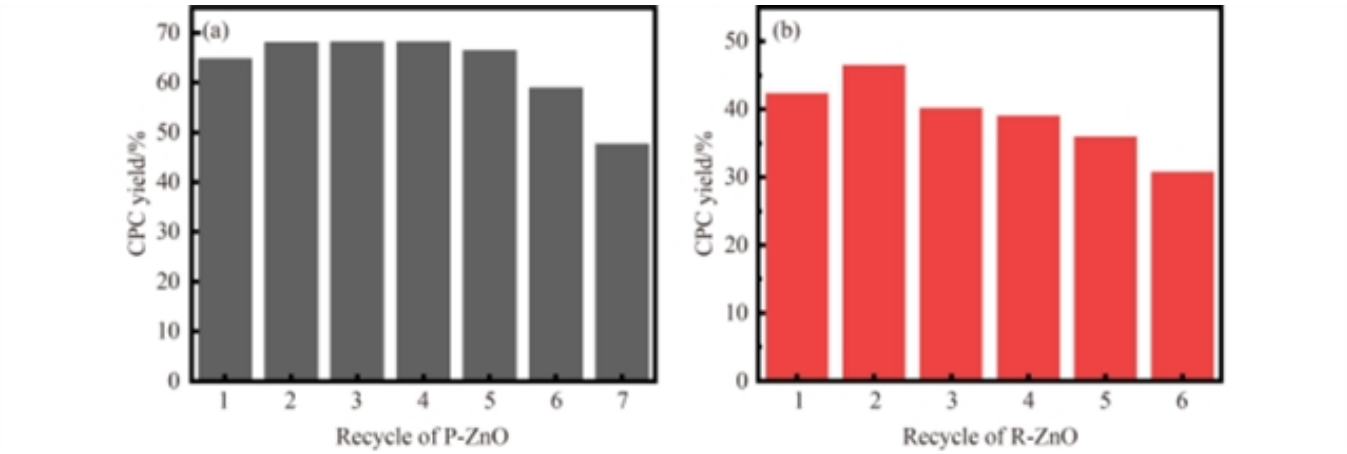



图4（a）P-ZnO与R-ZnO催化剂在CO2环加成反应中的可回收性

基于实验与理论计算，本研究提出（002）晶面的高氧空位浓度可通过双重作用提升催化效率：一，CO2在氧空位处形成三齿碳酸盐中间体（吸附能-0.34 eV），较（100）晶面的双齿吸附（-0.09 eV）更稳定；二，环氧氯丙烷在（002）晶面的吸附距离缩短至2.52 Å（R-ZnO为3.45 Å），促进开环过程。此外，溶剂DMF通过协同作用生成羧酸盐中间体，进一步降低反应能垒。本研究首次建立了ZnO晶面取向-氧空位浓度-催化活性的定量关系，证明（002）极性晶面可定向调控氧空位生成，为开发高效金属氧化物催化剂提供了实验与理论依据。

引用信息

Yongjian Wei, Ying Li, Yunfei Xu, Yinghui Sun, Tong Xu, Haiou Liang, Jie Bai. Crystal facet-dependent CO2 cycloaddition to epoxides over ZnO catalysts. Front. Chem. Sci. Eng., 2024, 18(5): 53

https://doi.org/10.1007/s11705-024-2412-6

本文来自

Special Issue—Catalysis for a sustainable future

扫描二维码 查看原文

原文链接：

https://journal.hep.com.cn/fcse/EN/10.1007/s11705-024-2412-6

《前沿》系列英文学术期刊

由教育部主管、高等教育出版社主办的《前沿》（Frontiers）系列英文学术期刊，于2006年正式创刊，以网络版和印刷版向全球发行。系列期刊包括基础科学、生命科学、工程技术和人文社会科学四个主题，是我国覆盖学科最广泛的英文学术期刊群，其中12种被SCI收录，其他也被AHCI、Ei、MEDLINE或相应学科国际权威检索系统收录，具有一定的国际学术影响力。系列期刊采用在线优先出版方式，保证文章以最快速度发表。

中国学术前沿期刊网

http://journal.hep.com.cn




来源：Frontiers of Chemical Science and Engineering

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发