

氧空位介导路易斯酸碱对：铈掺杂BiOI高效催化二氧化碳环加成

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/42609.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！

氧空位介导路易斯酸碱对：铈掺杂BiOI高效催化二氧化碳环加成。 CO₂与环氧化物经环加成反应制备环状碳酸酯是兼具环境可持续性与经济可行性的CO₂高值化转化路线。金属卤氧化物自身层间卤素离子可作为内置亲核试剂进攻环氧开环，这为高效多相CO₂环加成催化剂的设计开发提供了独特思路。常规金属卤氧化物表面较弱的环氧吸附能力使得其催化效率较低，针对这一问题，天津大学王美岩和马新宾团队在 ENG. Chem. Eng. 发表论文，通过一步溶剂热法制备了系列分散铈掺杂碘氧化铋（Ce_xBi_{1-x}OI）催化剂。亲氧型铈离子的引入有效强化了环氧化物的吸附活化，并显著提升CO₂环加成催化性能。多种表征结果证实：铈掺杂可促进生成氧空位介导路易斯酸碱对（Bi-O_v-Ce³⁺...I⁻）。该活性位点中，O_v-Ce³⁺...I⁻强化环氧化物的吸附和开环；Bi-O_v位点提供CO₂吸附位点，邻近路易斯酸碱位点的协同大幅降低了环氧丁烷与CO₂环加成反应的表观活化能——优化样品Ce_{0.1}Bi_{0.9}OI的活化能仅70.67 kJ·mol⁻¹，纯BiOI则高达108.09 kJ·mol⁻¹。在无溶剂、无助催化剂条件下，最优催化剂Ce_{0.1}Bi_{0.9}OI的碳酸丁烯酯收率可达91%。本工作提出了一种通用策略，通过在金属卤氧化物中掺杂高离子势金属离子，构建强化的路易斯酸碱协同位点，从而为高效CO₂资源化转化催化剂的设计开辟了新思路。

构效关系明确，证实氧空位-铈位点协同核心作用：通过XPS、EPR、氧气退火缺陷消除对照实验，直接证明催化活性与表面氧空位、Ce³⁺含量正相关，Bi-O_v-Ce³⁺...I⁻是决定高活性的专属路易斯酸碱活性对，同时验证了晶格碘离子不可或缺，清晰阐明了掺杂改性的增效本质。

实验结合理论，从原子尺度揭示环氧活化机制：动力学测试证明铈掺杂大幅降低反应表观活化能；DFT计算直观对比O_v-Ce³⁺与O_v-Bi³⁺点吸附差异，证实Ce³⁺可强化环氧吸附并拉长环氧C-O键，从原子层面解释了铈掺杂加速环氧开环的内在机理。

原位红外明晰反应决速步骤，完善催化循环机理：原位DRIFTS捕获反应中间物种信号，证明环氧吸附与开环是总反应决速步，环化过程速率快；结合所有表征与计算完整梳理Bi-O_v-Ce³⁺...I⁻协同催化的四步反应路径，为金属氧卤化物催化剂设计提供直接理论依据。

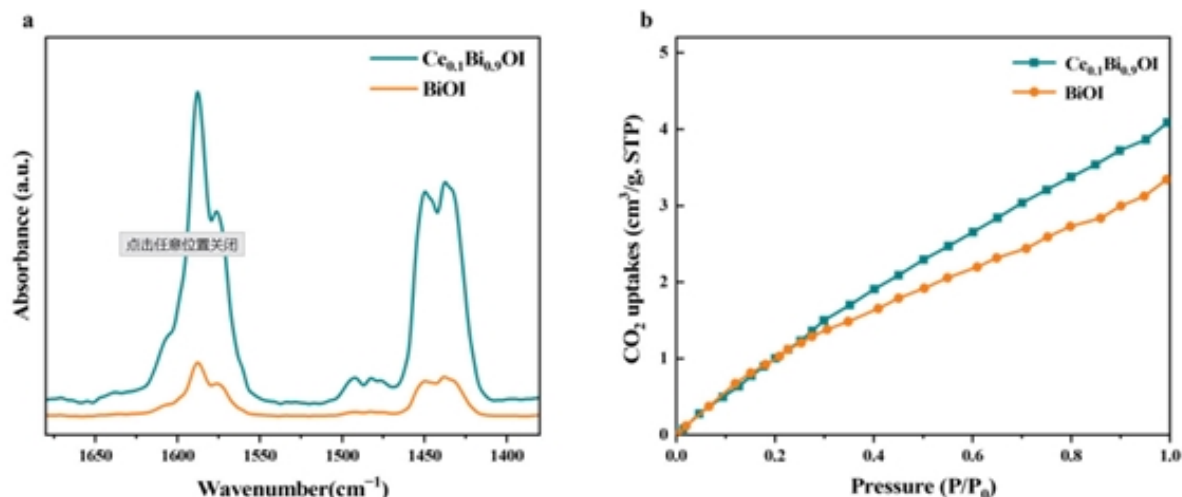


图1.展示了所制备 $Ce_xBi_{1-x}OI$ 与 $BiOI$ 样品的表面酸碱性质：（a）吡啶吸附红外；（b）二氧化碳吸附曲线。结果表明铈掺杂显著增强了 $Ce_{0.1}Bi_{0.9}OI$ 样品的表面酸性，利于环氧化物的吸附活化

。

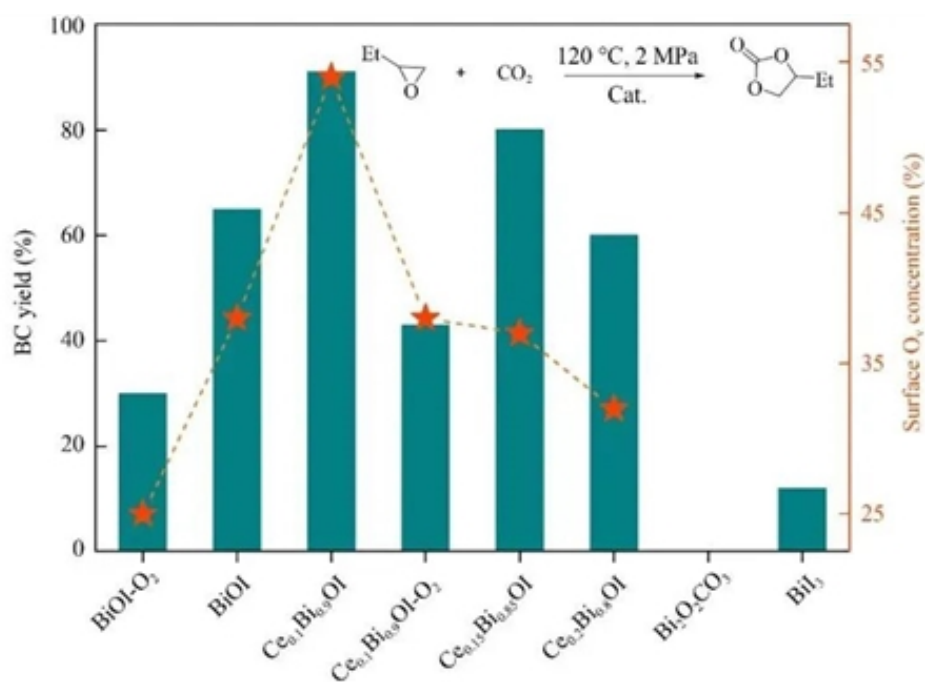


图2.展示了所制备 $Ce_xBi_{1-x}OI$ 与 $BiOI$ 样品催化环氧丁烷与 CO_2 环加成反应的催化活性。直观证明氧空位与 $Bi-O_v-Ce^{3+} \cdots I$ 位点是高活性关键。

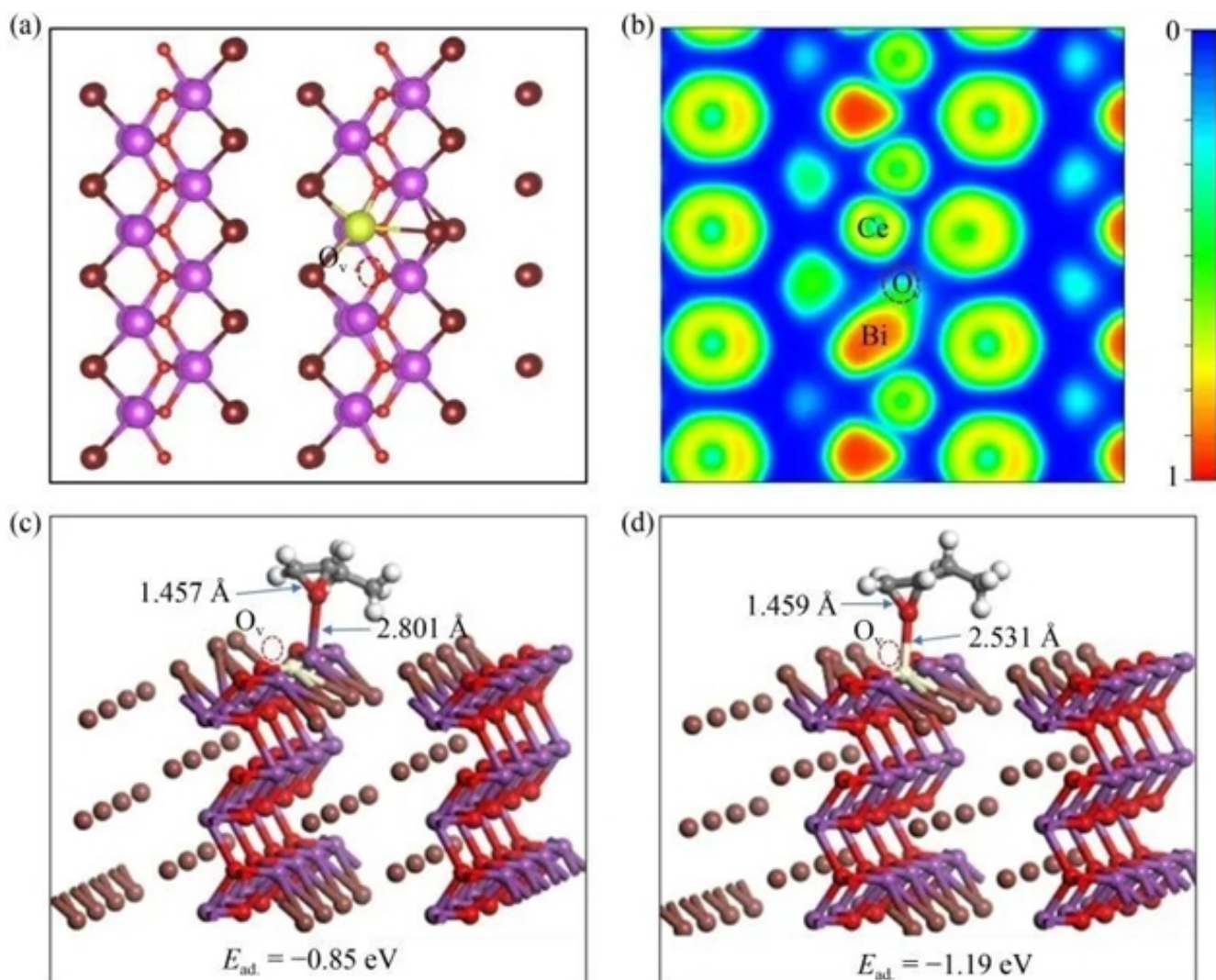


图3.从原子尺度解释铈掺杂强化环氧活化的机理：(a) $CexBi_{1-x}OI$ 的模型结构；(b) 电子局域函数分布图；(c) $O_v - Bi^{3+}$ 位点与 (d) $O_v - Ce^{3+}$ 位点的吸附模型及对应计算吸附能。

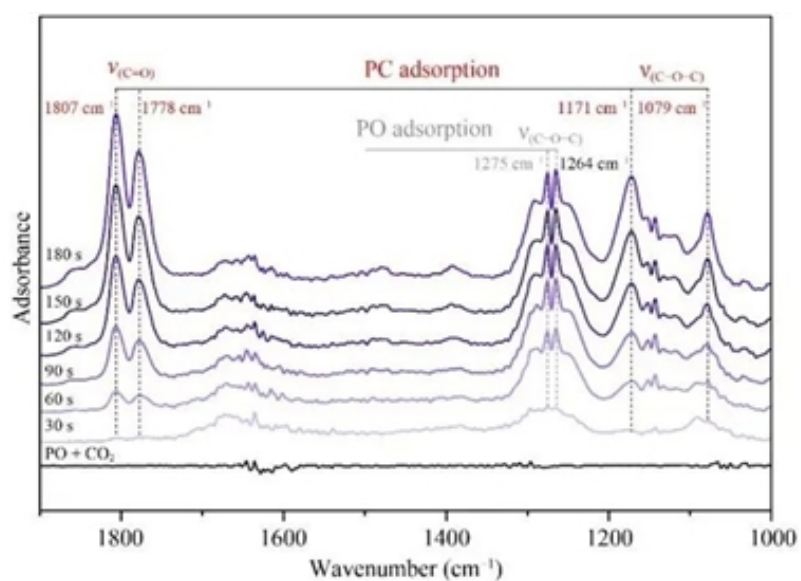


图4.120 °C条件下, Ce_{0.1}Bi_{0.9}O₁催化环氧丙烷与CO₂环加成反应的时间分辨原位漫反射红外光谱, 证实环氧开环为反应决速步骤。

相关论文信息：<https://journal.hep.com.cn/fcse/EN/10.1007/s11705-026-2677-z>

作者：王美岩等 来源：《工程·化学工程》

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](https://www.iikx.com)转发