

文章编号:2095-0411(2017)03-0018-07

介孔石墨相氮化碳催化 CO_2 环加成合成碳酸丙烯酯

陈 晔,马 丹,王 悦,许 杰,李永昕
(常州大学 石油化工学院,江苏 常州 213164)

摘要:以盐酸胍为前驱体,纳米氧化硅小球为模板剂,通过调节纳米氧化硅小球与盐酸胍的质量比,合成了一系列比表面($146\sim 194\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和孔体积($0.57\sim 0.75\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)可调的介孔石墨相氮化碳(mp- C_3N_4)。通过 N_2 吸-脱附、透射电镜、X 射线衍射、傅里叶红外光谱、X 射线光电子能谱等手段对材料的孔结构、微观形貌和化学组成等理化性质进行表征。在 CO_2 环加成反应合成碳酸丙烯酯的催化反应中,mp- C_3N_4 材料表现出良好的催化性能。在反应温度 120°C 条件下,碳酸丙烯酯的选择性和收率分别高达 98% 和 76%。根据理化表征提出了一种可能的催化机理。

关键词:石墨相氮化碳; CO_2 转化;环加成反应

中图分类号:O 643

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2017.03.004

Propylene Carbonate from the Cycloaddition of CO_2 Catalyzed by Mesoporous Graphitic Carbon Nitride

CHEN Ye, MA Dan, WANG Yue, XU Jie, LI Yongxin

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

Abstract: A series of mesoporous g- C_3N_4 materials (mp- C_3N_4) with tunable surface areas ($146\sim 194\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) and pore volumes ($0.57\sim 0.75\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) have been synthesized using guanidinium chloride as a precursor, and colloid silica nanoparticles as hard templates through a nanocasting method. The physicochemical properties of mp- C_3N_4 materials (including porosity, micrograph, and chemical compositions) were characterized by N_2 adsorption-desorption, XRD, TEM, FT-IR, and XPS spectroscopy. In the cycloaddition reactions of CO_2 with propylene oxide to propylene carbonate (PC), the mp- C_3N_4 materials showed high catalytic performances. The maximum selectivity and yield of PC were up to 98% and 76%, respectively at 120°C . On the basis of the characterization results, a possible catalytic mechanism has been proposed.

Key words: g- C_3N_4 ; CO_2 conversion; cycloaddition reaction

近年来,以碳纳米管、石墨烯、氧化石墨及含碳化合物为代表的无金属催化材料受到了催化科研工作者的极大关注^[1]。石墨相氮化碳(g- C_3N_4)材料是一种典型的无金属材料,是以三嗪或三均三嗪为母体结构通过 N 原子桥联,最终以类石墨形式(2π)多层堆积而构成的含碳共价化合物^[2]。由于其禁带宽度较低,导电能力很高,目前广泛应用于光催化和燃料电池研究领域。此外,在 g- C_3N_4 类石墨层的边缘存在大量的未缩

收稿日期:2016-08-23。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21203014);江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心资助项目(ACGM2016-06-28)。

作者简介:陈晔(1992—),女,安徽淮南人,硕士生。通讯联系人:许杰(1982—),E-mail:shine6832@163.com

聚的氨基,这一结构使得 g-C₃N₄ 成为了一典型的固体碱材料^[3-4]。近年来, g-C₃N₄ 材料在 Knoevenagel 缩合^[5]、酯交换^[6]等碱催化反应等领域凸显出较好的应用前景。

CO₂ 作为全球变暖的首要温室气体,同时也是地球上储量丰富、廉价和可再生的 C1 资源。目前对 CO₂ 的处理方式主要包括捕获、封存和转化^[7]。其中,将 CO₂ 转化成相应的化合物不但能缓解当今石油资源短缺等问题,而且能有效地解决 CO₂ 带来的温室气体效应^[8]。Antonietti 等^[9]报道 g-C₃N₄ 能活化 CO₂ 参与苯合成苯酚的催化反应。通过原位谱学, Park 等^[8]发现 g-C₃N₄ 依靠类石墨层边缘的氨基,可以和 CO₂ 分子作用形成氨基甲酸盐,从而活化 CO₂ 分子。在后续的以 CO₂ 参与的烯烃环氧化和环氧丙烷(propylene oxide, PO, 又称甲基环氧乙烷)加成反应中, g-C₃N₄ 显示出了潜在的催化应用能力。Zhang 等^[10]使用尿素为原料合成了 g-C₃N₄ (u-g-C₃N₄), 发现其在 CO₂ 环加成反应中具有一定的催化活性。尽管如此,由于 u-g-C₃N₄ 比表面较低(<50 m² · g⁻¹), 该法合成得到的 g-C₃N₄ 收率很低(<3%), 且反应条件较为苛刻。

相比低比表面的 g-C₃N₄ 材料,具有介孔结构的高比表面的 g-C₃N₄ 材料能够提供更多的表面活性位以及丰富的利于反应物扩散的介孔孔道^[11]。本课题组之前报道了使用廉价低毒的盐酸胍为前驱体^[12], 胶态纳米氧化硅小球为硬模板,通过纳米浇筑法成功制备了高比表面介孔 g-C₃N₄ 材料。表征结果显示:盐酸胍在 250℃ 内发生缩聚形成三聚氰胺,三聚氰胺在 390℃ 左右发生进一步缩聚,依次转变成密勒胺、聚合密勒胺,最终在 550℃ 左右合成得到氮化碳。而纳米胶态氧化硅颗粒(Ludox HS40)为合成介孔氮化碳的硬模板剂。作为上述材料的催化应用扩展,本文采用该法合成的介孔 g-C₃N₄ 为催化剂,通过添加卤化锌助催化剂,研究了其在环氧丙烷加成反应中的催化性能。在理化表征的基础上,初步提出了可能的反应机理。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

将 4g 盐酸胍加入 4~10g 商品胶态纳米氧化硅中(Ludox HS40,氧化硅质量分数为 40%), 50℃ 过夜干燥,得到白色固体。将该固体研细后,置于氮气气氛(20 mL · min⁻¹)的管式炉中 550℃ 焙烧 3h,得到黄色粉末。将此黄色粉末分散于 100 mL, 4 mol · L⁻¹ NH₄HF₂ 溶液中,搅拌 24h 除去氧化硅模板。再用去离子水 and 无水乙醇各洗涤 3 次。最后 50℃ 真空干燥 2h,得到介孔的 g-C₃N₄ 材料,标记为 mp-C₃N₄-*r* (*r* 代表氧化硅与盐酸胍的质量比)。为了对比,不采用氧化硅硬模板,直接将 4g 盐酸胍置于氮气气氛的管式炉中 550℃ 焙烧 3h,得到黄色粉末,标记为 C₃N₄-bulk。

1.2 催化剂表征

采用 Micromeritics ASAP 2020 型物理吸附仪测定催化剂的 BET 比表面、孔径和孔体积,测定前先将样品在 150℃ 脱气 4h;采用 JEOL 2010 型透射电子显微镜(TEM)观测样品介观结构;在 Rigaku D/Max 2500PC 型 X 射线粉末衍射仪上进行 XRD 晶相分析(Cu 靶,管电压 40kV,管电流 100mA);采用 Bruker 公司的 TENSOR 27 型傅里叶红外光谱仪对样品进行傅里叶红外(FT-IR)表征,KBr 压片后测试,室温下扫描(400~4 000 cm⁻¹);采用 Perkin-Elmer 公司生产的 PHI 5000C ESCA 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)来分析样品的表面化学组成。

1.3 催化剂性能测试

在 80 mL 不锈钢高压反应釜中加入 10 mL PO 和 0.1 g 催化剂,用 CO₂ 气体对反应釜进行充放气 3 次,再通入一定压力的 CO₂ 气体(CO₂ 压力平衡 10 min)。在磁力搅拌下将反应釜加热升温至 120℃ 并恒温反应 4h。反应结束后取样,通过离心分离,在气相色谱(SP 6890)上分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

C₃N₄-bulk 和 mp-C₃N₄ 材料的 N₂ 吸-脱附等温线及其对应的孔径分布如图 1 所示。C₃N₄-bulk 材料对

N_2 几乎无吸附作用,说明该材料几乎不存在孔结构,而使用氧化硅纳米小球为硬模板合成的 mp- C_3N_4 材料在相对压力 $p/p_0 = 0.65 \sim 0.95$ 间则呈现出典型的 IV 型吸附等温线和 H2 型滞后环,说明 mp- C_3N_4 材料具有典型的介孔结构。尽管如此,mp- C_3N_4 材料在高的相对压力区($p/p_0 > 0.95$)仍表现出一定量的毛细管凝聚。这显示 mp- C_3N_4 材料除了具有介孔结构外,还存在少量的大孔结构,造成这一现象的原因可能是由于 mp- C_3N_4 颗粒之间的堆积孔。从对应的孔径分布图可知:mp- C_3N_4 材料的介孔分布在 15 nm,且分布较集中。

表 1 列举了 C_3N_4 -bulk 和 mp- C_3N_4 材料的比表面、孔径和孔体积的数据。 C_3N_4 -bulk 的比表面和孔体积仅为 $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$;相比之下,mp- C_3N_4 样品则具有很高的比表面积和孔体积。随着模板剂用量的逐渐增加,样品的比表面积和孔体积逐渐提高。当氧化硅对盐酸胍的质量比为 0.8 时,mp- C_3N_4 的比表面积和孔体积达到最高。然而,继续提高质量比,所得产品的比表面和孔体积反而降低。因为氧化硅硬模板被包裹在盐酸胍中,提高硬模板用量后会导致盐酸胍及最终 g- C_3N_4 层变薄。在后续的除模板过程中,mp- C_3N_4 墙壁很容易发生部分的坍塌。同时,过量使用氧化硅模板也会导致 mp- C_3N_4 产率降低。

使用 TEM 来进一步表征纳米氧化硅和 mp- C_3N_4 材料的微观形貌(图 2)。以 mp- C_3N_4 -0.8 为代表,该材料具有丰富的孔道,类似蠕虫状孔(孔径约 16 nm),与 Antonietti 等^[13]报道的使用氰胺为原料合成的介孔氮化碳类似。由于本文 mp- C_3N_4 的合成技术为硬模板法(纳米浇筑法),对比原氧化硅硬模板的粒径($\sim 12 \text{ nm}$),可以看出 mp- C_3N_4 材料较好地反向复制了纳米氧化硅小球的结构。图 2(c)显示了 mp- C_3N_4 材料具有清晰的选取电子衍射(SAED)环,其衍射环半径约为 0.33 nm,显示该材料具有一定的结晶度。

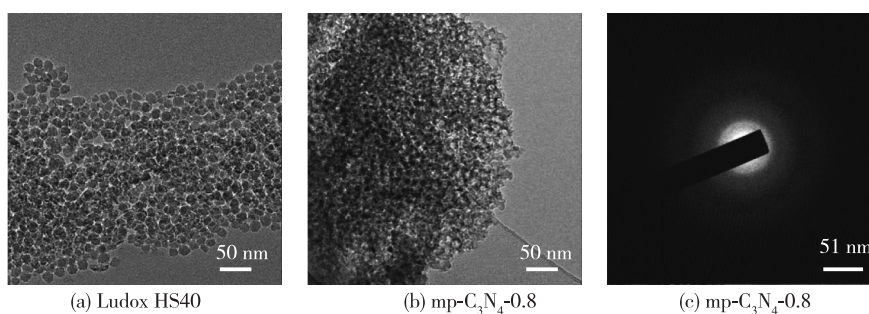


图 2 Ludox HS40、mp- C_3N_4 -0.8 材料的 TEM 形貌及 mp- C_3N_4 -0.8 的选区电子衍射图

图 3 为 C_3N_4 -bulk 和 mp- C_3N_4 的 XRD 图。 C_3N_4 -bulk 材料在 $2\theta = 27.5^\circ$ 处有一个很强的衍射峰,归属于类石墨结构材料的层间堆积(interlayer stacking),对应于(002)面^[13]。此外,在 $2\theta = 13.0^\circ$ 附近存在一个较弱的衍射峰,归属于类石墨材料的层内堆积(intralayer stacking),即(100)面^[14]。上述结果证实:利用盐酸胍为前驱体焙烧制得的 C_3N_4 具有类石墨结构。与 C_3N_4 -bulk 相似,mp- C_3N_4 样品同样具有类石墨结构。

图 4 为 C_3N_4 -bulk 和 mp- C_3N_4 材料的 FT-IR 谱图。这两种样品具有相似的谱带,其中,在 $3450 \sim 3250 \text{ cm}^{-1}$ 附近较宽的谱带为 $-NH_2$ 或吸附的水分子^[10]。在 $1700 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 处的归属于芳香型 CN 杂环结构。

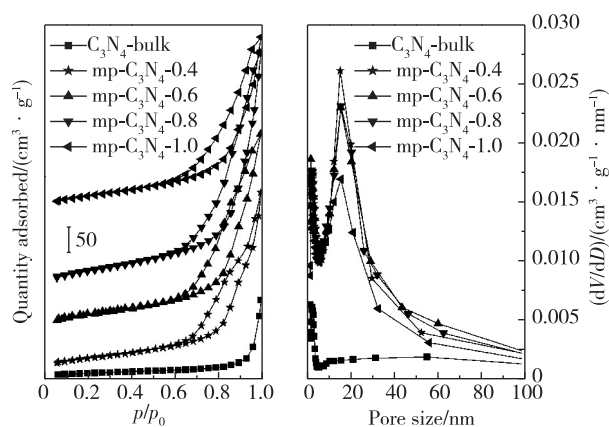


图 1 mp- C_3N_4 材料的 N_2 吸-脱附等温曲线和孔径分布图

表 1 mp- C_3N_4 材料的结构参数

r	$S_{BET}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size/nm
0	40	0.24	< 2
0.4	146	0.57	15.4
0.6	172	0.63	15.6
0.8	194	0.75	15.7
1.0	150	0.55	13.8

此外,810cm⁻¹处较强的吸收峰为 g-C₃N₄材料中三均三嗪结构的变形振动(呼吸模式)^[14]。以上红外数据说明,以盐酸胍为前驱体合成的 g-C₃N₄材料具有三均三嗪单元。进一步比较 mp-C₃N₄和 C₃N₄-bulk,前者在 2 200cm⁻¹处有一明显的吸收峰, Park 等^[8]认为这是由于高比表面的 g-C₃N₄类石墨层边缘的氨基对 CO₂的吸附。

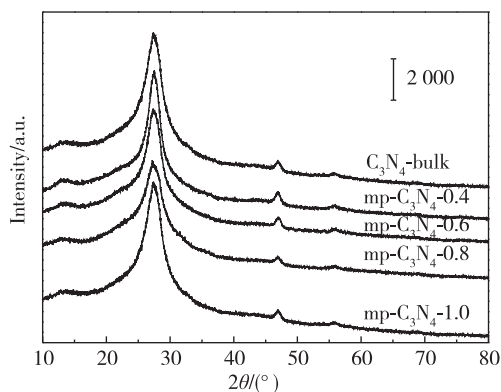


图3 C₃N₄-bulk 和 mp-C₃N₄样品的 XRD 图

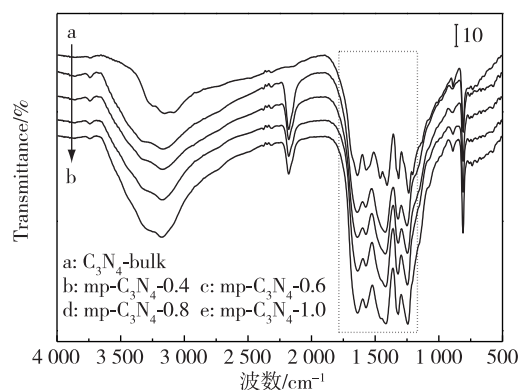


图4 C₃N₄-bulk 和 mp-C₃N₄材料的 FT-IR 图

采用 XPS 分析 mp-C₃N₄样品的表相化学组成,以 mp-C₃N₄-0.8 为例。结果显示,该样品表相化学元素主要为 C、N 和 O,未检测到 Si 的信号,说明原模板已完全除净。其中,O 元素可能来自于吸附在材料中的水分子。进一步分析 mp-C₃N₄-0.8 样品的 C 1s 谱和 N 1s 谱,结果如图 5 所示。C 谱可分为 289.8eV 和 293.1eV 两个谱带。前者归属于与 N 相连接的 sp²杂化的 C 原子,后者归属于芳环中的 sp²杂化的 C。N 谱则可划分为 3 个谱带。主峰(401.9eV)为 CN 杂环中连接 sp²杂化 C 的 N,403.7 和 407.5eV 的峰分别归属于桥联三均三嗪的 N 原子(N-(C)₃)和类石墨层边缘未缩聚的氨基(-NH₂和 -NH-)^[10, 12]。结合上述 FT-IR 谱图结果,可以看出 mp-C₃N₄材料的基本单元为三均三嗪,同时在含有大量的氨基官能团。很明显,这一结构显示 mp-C₃N₄具有典型的固体碱性质。

2.2 催化性能测试

如上所述,将 CO₂转化成高附加值的有机化合物是当今催化和环境领域重要的研究课题。而在 CO₂众多转化途径中,将 CO₂与环氧化物(如环氧丙烷)环加成反应生成环碳酸酯是一种绿色环保、可持续的转化方式^[15]。目前用于 CO₂和环氧丙烷(PO)环加成合成 PC 反应的催化剂主要有离子液体、金属配合物和金属氧化物等^[16-17]。g-C₃N₄材料作为一种典型的固体碱,在 CO₂活化和转化方面已经显示出潜在的应用能力。在本文中,将盐酸胍合成得到的介孔 g-C₃N₄材料作为催化剂,评价了其在 CO₂和 PO 的环加成反应中的催化性能。

如表 2 所示,在无催化剂参与的空白实验中,PO 基本没有转化(约 2%)。采用块状的 C₃N₄-bulk 作为催化剂时,PO 的转化率为 12%;而使用 mp-C₃N₄-0.4 作为催化剂,PO 的转化率提高至 23%,PC 选择性为 86%。其副产物主要为 1,2-丙二醇(PG),来源于 PO 在微量的水的存在下发生的水解^[18]。有文献报道卤离子的促使环氧化物分子开环而促进 CO₂分子的插入反应^[16-17]。为提高 mp-C₃N₄-0.4 的整体催化活性,向反应中加入部分 ZnI₂。由表 2 可知,加入 ZnI₂后,mp-C₃N₄-0.4 相对应的催化活性显著提高,PO 转化率达到

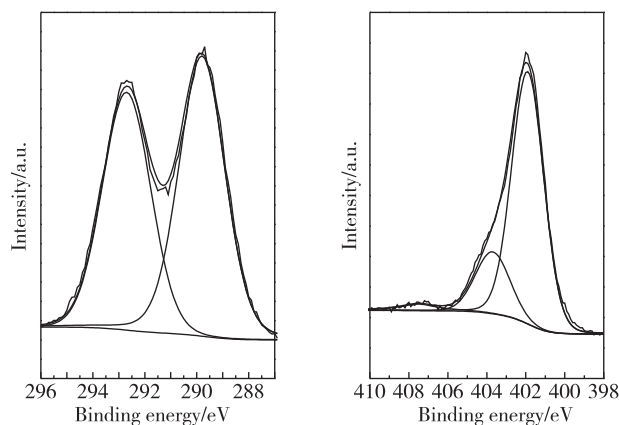


图5 mp-C₃N₄-0.8 材料的 C 1s 谱和 N 1s 精细谱

60%。 ZnI_2 的引入不但提高了催化活性,而且提高了目标产物的选择性。这可能是大部分的 PO 快速转化成了 PC,而缓解了 PO 水解成 PG。需要注意的是,若单纯 ZnI_2 作为催化剂,其催化活性很低。这一事实说明 mp- C_3N_4 和 ZnI_2 对催化 CO_2 和 PO 环加成可能具有协同作用。

使用不同的 mp- C_3N_4 样品,其催化活性也有所不同。如表 2 所示,随着模板剂/盐酸胍质量比的提高,其 PO 转化率先单调递增而后下降。在 mp- C_3N_4 -0.8 样品上,催化活性达到最高,其 PC 产率为 76%。一般而言,多相催化剂的比表面越高,其催化活性越高。对照图 1 和表 1 的织构参数,mp- C_3N_4 具有最高的比表面和孔体积,能够再 CO_2 环加成反应中暴露更多的活性位,因此催化活性最高。

为探究不同卤离子对催化性能的影响,实验测试了同物质的量卤离子的不同锌盐条件下的催化活性。如表 3 所示,采用 ZnCl_2 时,同等反应条件下,PO 转化率和 PC 选择性分别为 36%和 88%。使用 ZnBr_2 后,对比加入 ZnCl_2 后的实验结果,活性有所增加。很明显,随着卤元素周期数增加,其最终催化活性越高。进一步研究了反应温度和反应压强对 mp- C_3N_4 催化活性的影响,以 mp- C_3N_4 -1.0 样品为例,结果如图 6 所示。在反应温度达到 90℃时,PC 的收率仅为 4.2%。随着反应温度的进一步提高,催化活性显著提高。当 120℃时,PC 的收率达到 63.7%。然而,继续升高温度,PC 收率的增加幅度变小。同样, CO_2 压力也是影响催化剂活性的关键因素。在反应压力达到 1.0 MPa 时,PC 的收率达到 48.5%,随着压力进一步提高,PC 的收率得到显著提高,在压力达到 2.0 MPa 时,PC 的收率达到最大值 69.3%。随着压力进一步提高,收率呈现下降的趋势。这是 PO 溶液在高压条件下,溶解了部分 CO_2 。综合以上结果,最佳反应温度选择 120℃,最佳反应压力选择 2.0 MPa。以 ZnI_2 -mp- C_3N_4 -0.8 为催化剂代表,继续考察了其重复使用能力。如表 3 所示,经过连续 4 次重复使用后,PO 和 PC 的转化率和选择性分别为 60%和 96%。催化活性的下降很大程度上是由于固体催化剂在多次洗涤回收中的损耗。另外在高温高压的反应条件下,少量的卤化锌也很可能从载体表面上脱落。

目前报道的用于 CO_2 和环氧化物合成环碳酸酯的催化剂大致分为均相和多相催化剂。均相催化剂有季铵盐、金属配合物、离子液体等,尽管该类催化剂催化活性高,但是难与产物分离。多相催化剂有复合金属化合物($\text{Mg}-\text{Al}-\text{O}$)、固载化离子液体等材料。然而催化活性不高,而后者存在固载步骤复杂、偶联剂昂贵等缺点。从催化剂活性方面而言,本研究中 ZnI_2 -mp- C_3N_4 -0.8 催化剂对反应条件(温度和时间)要求较高,且最终 PC 收率为 76%。而离子液体为代表的均相催化体系^[15-16]对反应条件较为温和,且收率一般可达 90%。尽管如此,g- C_3N_4 是一种新型的无金属材料催化剂,制备相对而言简单,且在催化剂回

表 2 mp- C_3N_4 催化剂的催化性能¹⁾ %

Catalyst	Conv.	Sel.	Yield
Without catalyst	2	96	2
C_3N_4 -bulk ²⁾	12	83	10
mp- C_3N_4 -0.4 ²⁾	23	86	28
ZnI_2	7	90	6
C_3N_4 -G-bulk	16	80	13
mp- C_3N_4 -0.4	60	98	59
mp- C_3N_4 -0.6	70	97	68
mp- C_3N_4 -0.8	77	98	76
mp- C_3N_4 -1.0	65	97	63

1) Reaction conditions: PO 10mL, 25mg ZnI_2 , catalyst 0.1g, 2.0 MPa, 120℃, 4h; 2) Without ZnI_2 .

表 3 使用不同卤化物作助催化剂时 mp- C_3N_4 催化剂的催化性能比较¹⁾ %

Catalyst	Conv.	Sel.	Yield
ZnCl_2 -mp- C_3N_4 -0.8	36	88	31
ZnBr_2 -mp- C_3N_4 -0.8	43	95	41
ZnI_2 -mp- C_3N_4 -0.8	77	98	76
ZnI_2 -mp- C_3N_4 -0.8 ²⁾	60	96	58

1) Reaction conditions: PO 10mL, 25mg ZnI_2 , catalyst 0.1g, 2.0 MPa, 120℃, 4h; 2) Spent catalyst after four consecutive catalytic runs.

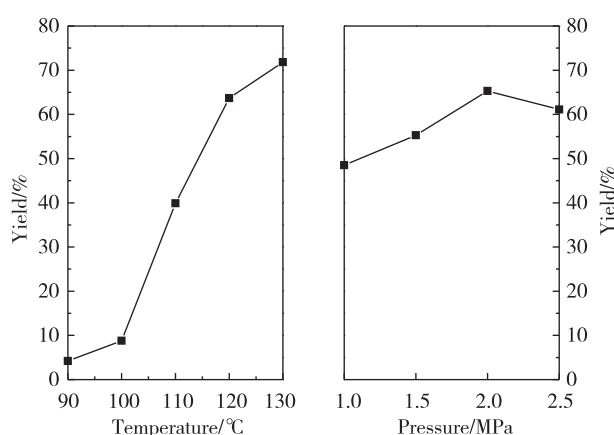


图 6 反应温度和反应压力对 mp- C_3N_4 -1.0 材料催化性能的影响

收和产物分离方面具有很大优势。

2.3 催化机理

根据已报道的研究结果^[16-17,19-21],结合本工作中的表征与催化结果,提出了一个 mp-C₃N₄ 催化 CO₂ 环加成合成 PC 的可能机理(图 7)。由于 mp-C₃N₄ 石墨层边缘存在很多未缩聚的氨基,同时比表面很高,可以吸附并活化酸性的 CO₂ 分子。另一方面,对于环氧化物 PO 而言,卤离子 X⁻ 从位阻较小的一面亲核进攻 PO 分子上的 C—O 键致使其开环,从而活化 PO 分子并产生烷氧基阴离子。然后,烷氧基阴离子亲核进攻被 mp-C₃N₄ 活化后的 CO₂,形成线型卤代碳酸酯离子中间体。最后,X⁻ 离去,碳酸酯离子中间体闭环形成 PC。由此可见,X⁻ 的体积越大,离去能力越强,从而越有利于反应进行。这也可以解释在不同的卤化锌中,ZnI₂ 参加的催化反应,最终催化活性最高。

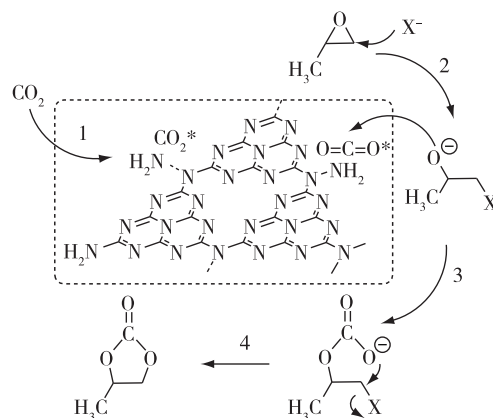


图7 mp-C₃N₄催化CO₂环加成反应的可能反应路线

3 结论

通过纳米浇筑法,以盐酸胍为前驱体,纳米氧化硅为硬模板,合成了比表面和孔体积可调的 mp-C₃N₄ 材料。在 ZnI₂ 存在下,mp-C₃N₄ 对 CO₂ 环加成合成 PC 反应显示出了较好的催化活性。在反应温度为 120℃,反应时间为 4h,CO₂ 压力为 2.0 MPa 的工艺条件下,PC 收率可达 76%。根据表征和催化结果,mp-C₃N₄ 和卤离子对 CO₂ 和 PO 分子的活化剂催化反应起到了可能的协同作用。

参考文献:

- [1]SU D S, ZHANG J, FRANK B, et al. Metal-free heterogeneous catalysis for sustainable chemistry[J]. ChemSusChem, 2010, 3(2): 169-180.
- [2]THOMAS A, FISCHER A, GOETTMANN F, et al. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts[J]. J Mater Chem, 2008, 18(41): 4893-4908.
- [3]JIN X, BALASUBRAMANIAN V V, SELVAN S T, et al. Highly ordered mesoporous carbon nitride nanoparticles with high nitrogen content: a metal-free basic catalyst[J]. Angew Chem Int Ed, 2009, 48(42): 7884-7887.
- [4]XU J, LONG K Z, CHEN T, et al. Mesoporous graphitic carbon nitride as a new base catalyst for the efficient synthesis of dimethyl carbonate by transesterification[J]. Catal Sci Technol, 2013, 3(12): 3192-3199.
- [5]XU J, SHEN K, XUE B, et al. Microporous carbon nitride as an effective solid base catalyst for Knoevenagel condensation reactions[J]. J Mol Catal A, 2013, 372: 105-113.
- [6]ANAND C, PRIYA S V, LAWRENCE G, et al. Transesterification of ethylacetoacetate catalysed by metal free mesoporous carbon nitride[J]. Catal Today, 2013, 204: 164-169.
- [7]YU K M K, CURCIC I, GABRIEL J, et al. Recent advances in CO₂ capture and utilization[J]. ChemSusChem, 2008, 1(11): 893-899.
- [8]ANSARI M B, MIN B H, MO Y H, et al. CO₂ activation and promotional effect in the oxidation of cyclic olefins over mesoporous carbon nitrides[J]. Green Chem, 2011, 13(6): 1416-1421.
- [9]GOETTMANN F, THOMAS A, ANTONIETTI M. Metal-free activation of CO₂ by mesoporous graphitic carbon nitride[J]. Angew Chem Int Ed, 2007, 46(15): 2717-2720.
- [10]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.
- [11]LI Q, YANG J, FENG D, et al. Facile synthesis of porous carbon nitride spheres with hierarchical three-dimensional mesostructures for CO₂ capture[J]. Nano Res, 2010, 3(9): 632-642.

- [12]XU J, WU H T, WANG X, et al. A new and environmentally benign precursor for the synthesis of mesoporous g-C₃N₄ with tunable surface area[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15(13): 4510-4517.
- [13]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 Ed*, 2006, 45(27): 4467-4471.
- [14]BOJDYS M J, MILLER J O, ANTONIETTI M, et al. Ionothermal synthesis of crystalline, condensed, graphitic carbon nitride[J]. *Chem-Eur J*, 2008, 14(27): 8177-8182.
- [15]DU Y, WANG J Q, CHEN J Y, et al. A poly(ethylene glycol)-supported quaternary ammonium salt for highly efficient and environmentally friendly chemical fixation of CO₂ with epoxides under supercritical conditions[J]. *Tetrahedron Lett*, 2006, 47(8): 1271-1275.
- [16]DAI W L, LUO S L, YIN S F, et al. The direct transformation of carbon dioxide to organic carbonates over heterogeneous catalysts[J]. *Appl Catal A*, 2009, 366(1): 2-12.
- [17]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*, 2006, 253(1): 265-269.
- [18]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*, 2015, 403: 77-83.
- [19]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.
- [20]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*, 2013, 136: 269-277.
- [21]TU M, DAVIS R J. Cycloaddition of CO₂ to epoxides over solid base catalysts[J]. *J Catal*, 2001, 199(1): 85-91.

(责任编辑:殷丽莉)