

# 碳捕获转化视域下多孔共价有机聚合物的催化活性调控与环状碳酸酯合成性能研究

安 翠\*, 李玲君, 张丽华, 张琬钰, 司则芳

潍坊理工学院海洋与化工学院, 山东 潍坊

收稿日期: 2026年8月19日; 录用日期: 2026年10月23日; 发布日期: 2026年10月30日

## 摘 要

二氧化碳是一种廉价、丰富而且可再生的C1资源, 利用它与环氧化物进行环加成反应来合成环状碳酸酯, 已经成为实现CO<sub>2</sub>资源化利用的一条重要途径。共价三嗪框架(CTF)因为骨架中含有大量三嗪环结构, 与CO<sub>2</sub>之间存在着较强的相互作用, 在CO<sub>2</sub>捕获和转化领域得到了不少关注, 但室温搅拌法直接合成出来的母体CTF, 其催化活性相当有限。本论文尝试把温和条件下得到的CTF与一些常规助催化剂搭配起来, 构建出一套高效的环加成催化体系。本研究选用三聚氰氨和1,4-苯二胺为原料, 室温搅拌合成了母体CTF材料, 并创新性地采用溶剂置换-冷冻干燥法进行后处理, 以提高其孔隙率。通过FT-IR、BET和TGA对材料进行了系统表征。在此基础上, 设计并实施了氨基封端控制实验和原位红外光谱实验, 揭示了CTF表面氨基的氢键活化作用及协同催化循环中各组分的功能。催化性能评价结果表明, CTF与TBAB表现出最佳的协同催化效应。在110℃、1.5 MPa、反应时间3 h、TBAB用量为底物3 mol%的最优条件下, 碳酸丙烯酯的产率可达73%。循环稳定性测试显示, 该催化体系经5次循环后仍能保持较高的活性, 证实了其良好的可重复使用性。本工作为温和条件下合成CTF并应用于CO<sub>2</sub>环加成反应提供了详实的实验和理论依据, 并为后续高性能催化剂的开发指明了方向。

## 关键词

二氧化碳, 环加成反应, 环状碳酸酯, 共价三嗪框架

## Study on Catalytic Activity Regulation of Porous Covalent Organic Polymers and Synthesis Performance of Cyclic Carbonates from the Perspective of Carbon Capture and Conversion

\*通讯作者。

文章引用: 安翠, 李玲君, 张丽华, 张琬钰, 司则芳. 碳捕获转化视域下多孔共价有机聚合物的催化活性调控与环状碳酸酯合成性能研究[J]. 自然科学, 2026, 14(6): 742-754. DOI: 10.12677/ojns.2026.146078

Cui An\*, Lingjun Li, Lihua Zhang, Wanshuo Zhang, Zefang Si

School of Ocean and Chemical Engineering, Weifang Institute of Technology, Weifang Shandong

Received: August 19, 2026; accepted: October 23, 2026; published: October 30, 2026

## Abstract

Carbon dioxide is an inexpensive, abundant and renewable C1 resource. The synthesis of cyclic carbonates via cycloaddition reaction between CO<sub>2</sub> and epoxides has become an important route for the resource utilization of CO<sub>2</sub>. Covalent triazine frameworks (CTFs) possess abundant triazine rings in their skeletons, which generate strong interactions with CO<sub>2</sub>. Therefore, CTFs have attracted substantial attention in the field of CO<sub>2</sub> capture and conversion. Nevertheless, the parent CTF directly synthesized by room-temperature stirring exhibits rather limited catalytic activity. In this paper, parent CTF obtained under mild conditions was combined with common cocatalysts to construct an efficient catalytic system for cycloaddition. Cyanuric chloride and 1,4-phenylenediamine were selected as raw materials to synthesize parent CTF via stirring at room temperature. A solvent exchange-freeze-drying method was innovatively adopted for post-treatment to improve its porosity. The materials were systematically characterized by FT-IR, BET and TGA. On this basis, amino-termination control experiments and in-situ infrared spectroscopy tests were designed and performed to reveal the hydrogen-bond activation effect of surface amino groups on CTF and the functions of each component in the synergistic catalytic cycle. Catalytic performance evaluation demonstrates that CTF combined with TBAB delivers the optimal synergistic catalytic effect. Under the optimal conditions (110°C, 1.5 MPa, reaction time of 3 h, TBAB dosage of 3 mol% relative to substrate), the yield of propylene carbonate reaches 73%. Cycling stability tests show that the catalytic system retains high activity after 5 cycles, verifying its favorable reusability. This work provides detailed experimental and theoretical foundations for synthesizing CTFs under mild conditions and applying them in CO<sub>2</sub> cycloaddition reactions, and sheds light on the development of high-performance catalysts in follow-up research.

## Keywords

Carbon Dioxide, Cycloaddition Reaction, Cyclic Carbonate, Covalent Triazine Framework

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

环状碳酸酯是实用性很强的绿色溶剂，兼具高沸点、高极性与低毒的优势。传统卤代烃、苯类溶剂存在诸多隐患，而环状碳酸酯使用更安全，如今已广泛用于涂料、胶黏剂、电子器件加工等行业[1]。在锂电池产业，碳酸乙烯酯与碳酸丙烯酯都是电解液的核心原料，碳酸乙烯酯的介电常数为 90，既能高效溶解锂盐，也会在石墨负极表面形成保护膜，减少溶剂对电极的损害，维持电池正常循环工作；而碳酸丙烯酯耐寒表现突出，可保证电解液在低温条件下稳定导电。除上述用途外，环状碳酸酯还能用来合成聚碳酸酯工程塑料，也是医药、农药合成过程中常用的溶剂与中间体。

目前环状碳酸酯合成路线主要有五种：(1) CO<sub>2</sub> 与 1,2-二醇的羧化反应；(2) CO<sub>2</sub> 与炔丙醇的羧环化反应；(3) CO<sub>2</sub> 与烯烃类的氧化羧化反应；(4) CO<sub>2</sub> 与邻位卤代醇的缩合反应；(5) CO<sub>2</sub> 与环氧化物的偶联反

应。综合对比各项工艺后可以发现,环氧化物与  $\text{CO}_2$  的组合方案优势最为突出:原料均为工业常用大宗物料,获取难度低;反应全程绿色无污染,不会产生腐蚀性有害物质,且所有反应物均可转化为目标产物,原料利用率最大化。综合多重优势,该工艺被认为是制备环状碳酸酯、实现碳资源循环利用的优选路线。

但该反应落地仍存在不小阻碍: $\text{CO}_2$  分子化学性质十分稳定,环氧化物的三元环结构也难以开环,二者反应都需要跨越较高的能垒。实验证实,无催化剂参与时,该反应几乎无法自发进行。由此可见,设计出可在温和条件下同时活化两种反应物的协同催化体系,是推动该工艺工业化落地的核心难点,也是目前该领域的主要研究方向。

本文以三聚氯氰和 1,4-苯二胺为原料,采用室温搅拌法合成母体 CTF 材料。通过溶剂置换-冷冻干燥的后处理策略提高材料的孔隙率。在催化性能评价中,系统考察几种常见的助催化剂,包括多种季铵盐和 Lewis 酸金属盐与 CTF 的组合效果,选出最优的协同催化体系。在此基础上,以环氧丙烷为底物,研究助催化剂用量、反应温度等关键参数对环碳酸酯产率的影响,建立最优反应条件窗口。结合  $\text{N}_2$  物理吸附/脱附、傅里叶变换红外光谱、热重分析等表征手段,并通过设计控制实验和原位红外光谱实验,初步探讨 CTF 骨架与助催化剂之间可能的协同催化机理。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验试剂及仪器

本论文实验过程中所用实验仪器有气相色谱-质谱联用仪、傅里叶红外光谱仪、高压反应釜、热重分析仪、磁力加热搅拌器、真空干燥箱和电子天平等。

### 2.2. 催化剂合成

母体 CTF 的合成:将 1,4-苯二胺(7.49 mmol)和碳酸钠(3 mmol)溶于 10 mL 去离子水中。随后向上述溶液中加入 25 mL 含三聚氯氰(2 mmol)的丙酮溶液,室温搅拌 8 h。反应结束后,将所得固体过滤,分别用丙酮和甲醇洗涤三次。所得固体产物在  $90^\circ\text{C}$  下真空干燥 12 h,得到灰白色粉末状 CTF。

高孔隙率 CTF 的合成:为进一步提高材料的比表面积和孔隙率,对上述 CTF-D 进行了溶剂置换-冷冻干燥后处理。将 CTF-D 样品浸泡于叔丁醇溶液中,每隔 6 小时置换一次新鲜叔丁醇,共置换 3 次,以充分替换孔道内的水和丙酮。随后,将样品在  $-50^\circ\text{C}$ 、10 Pa 条件下冷冻干燥 24 小时,获得高孔隙率样品,记为 CTF-FD。

### 2.3. 催化剂表征

#### 2.3.1. 傅里叶红外光谱(FT-IR)测试方法

本课题采用 Nicolet Magna 550 型傅里叶红外光谱仪,采用 KBr 压片技术对催化剂所含基团进行红外光谱表征。采用红外光谱扫描波数范围为  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。此外,为捕捉反应中间态,进行了原位漫反射红外光谱(in-situ DRIFTS)实验。将 CTF 样品装入原位池中,在  $110^\circ\text{C}$  下用  $\text{N}_2$  吹扫 2 小时以去除表面吸附物。随后,通入  $\text{CO}_2$  (1.5 MPa)或环氧丙烷蒸气(由  $\text{N}_2$  携带),在不同温度下采集背景光谱和样品光谱[2]。

#### 2.3.2. 气相色谱-质谱联用(GC-MS)

通过气相色谱(GC)与质谱(MS)的联用,可将 GC 分离后的纯物质进一步断裂分子为离子化碎片,并通过其质荷比来进行产品的分子量和分子式分析,进而可确定产物以及副产物的结构式。在本研究中,GC-MS 不仅用于产物定性,还用于定量分析,以正十二烷为内标物,通过内标标准曲线法测定碳酸丙烯酯的产率和选择性。

### 2.3.3. N<sub>2</sub> 物理吸附 - 脱附(BET)测试方法

采用比表面积与孔径分析仪测定样品的比表面积和孔结构参数。测试前,样品在 80℃下真空脱气处理 6 h 以去除表面吸附的水分和气体杂质。在液氮温度(77 K)下测定 N<sub>2</sub> 吸附 - 脱附等温线[3]。

### 2.3.4. 热重分析(TGA)

采用 NETZSCH STA 449F3 型热重分析仪对 CTF 材料和 TBAB 助催化剂的热稳定性进行评估。测试在 N<sub>2</sub> 气氛下进行,升温速率为 10℃/min,温度范围为室温至 800℃。

## 2.4. 催化剂性能测试

称取一定质量的 CTF 和助催化剂,依次投入到 50 mL 不锈钢高压反应釜的内衬中,配有磁力搅拌器,再加入一定质量的环氧丙烷,密闭反应釜。利用 CO<sub>2</sub> 置换釜内空气三次,然后室温下充入一定压力的 CO<sub>2</sub>,将反应釜置于加热套中加热至指定温度,反应过程中观察压力表的示数。反应结束后,将反应釜置于冰水中冷却,再用乙酸乙酯吸收尾气,避免反应底物随 CO<sub>2</sub> 释放而损失。向反应釜衬套内滴入乙酸乙酯稀释,用吸管多次吸取衬套内溶液,转移至上述吸收过尾气的乙酸乙酯溶液中,定容至 8 mL。取适量溶液进行气相色谱 - 质谱分析[4]。产物选择性(*S*)由 GC-MS 峰面积归一化法计算得出,计算公式为:
$$S = A_{PC} / (A_{PC} + A_{副产物}) \times 100\%$$
。产率(*Y*)通过内标标准曲线法计算得出。转化率(*C*)基于环氧丙烷的消耗量计算。

## 2.5. 催化剂循环稳定性测试

在最优化反应条件(110℃, 1.5 MPa, 3 h, TBAB 3 mol%)下,反应结束后,通过离心分离回收 CTF 催化剂。将回收的 CTF 用丙酮和甲醇反复洗涤,并在 90℃下真空干燥 12 h。随后,补充与初始反应相同量的新鲜环氧丙烷和 TBAB,进行下一次循环实验。如此重复 5 次。对第 5 次循环后的 CTF 进行 FT-IR 和元素分析表征,以评估其结构稳定性。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 表征分析

#### 3.1.1. 傅里叶红外光谱(FT-IR)结果分析

采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对本实验合成的母体 CTF 材料的化学结构进行了表征,结果如图 1 所示。

850 cm<sup>-1</sup> 处对应三聚氯氰中 C-Cl 键的伸缩振动峰已基本消失,仅残留极微弱的吸收信号,这表明 1,4-苯二胺与三聚氯氰之间发生了较为彻底的亲核取代反应。同时,在 1500 cm<sup>-1</sup> 和 1397 cm<sup>-1</sup> 处出现了明显的吸收峰,分别归属于三嗪环的 C=N 双键伸缩振动和 C-N 单键伸缩振动,这是共价三嗪框架材料的标志性光谱特征,直接证明了三嗪环结构已成功构建并形成了连续的聚合物骨架。此外,在 3393 cm<sup>-1</sup> 和 1213 cm<sup>-1</sup> 处分别观察到了明显的吸收带,前者归属于骨架中亚氨基基团的伸缩振动,后者则对应于亚氨基基团的弯曲振动。这两个吸收峰的存在进一步证实了在聚合反应过程中,单体之间通过共价键相互连接,形成了含有大量亚氨基基团的交联网络结构[5]。对比 CTF-D 和 CTF-FD 的红外光谱,两者的特征吸收峰位置和相对强度基本一致,表明溶剂置换 - 冷冻干燥后处理过程并未改变 CTF 的化学结构。

#### 3.1.2. N<sub>2</sub> 物理吸附 - 脱附(BET)结果与孔结构分析

借助氮气吸附 - 脱附表征手段,对自制 CTF-D 和 CTF-FD 样品的孔结构进行分析,相关测试曲线如图 2 所示。从等温线形态来看,CTF-D 样品符合 IUPAC 定义的 IV 型等温线特征,并伴随 H3 型滞后环

在低相对压力区( $P/P_0=0\sim0.8$ ), 吸附量随相对压力缓慢线性上升, 没有明显的微孔填充突跃。这表明样品中几乎不含微孔结构, 该阶段的吸附主要来自介孔内表面的单分子层及多分子层吸附。

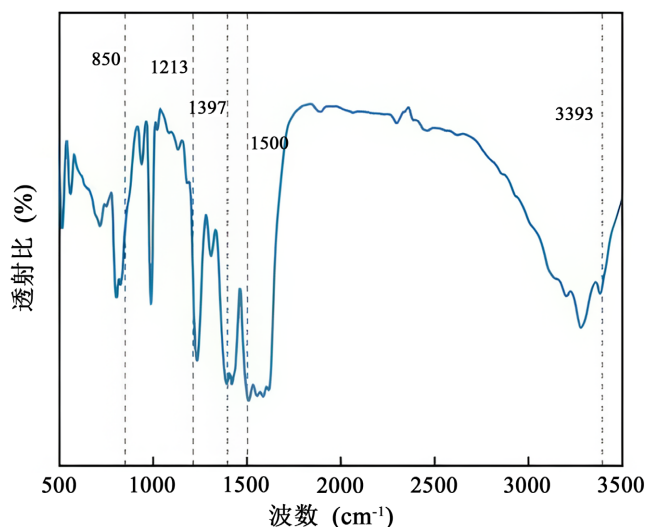


Figure 1. FTIR spectrum of the catalyst  
图 1. 催化剂的红外光谱图

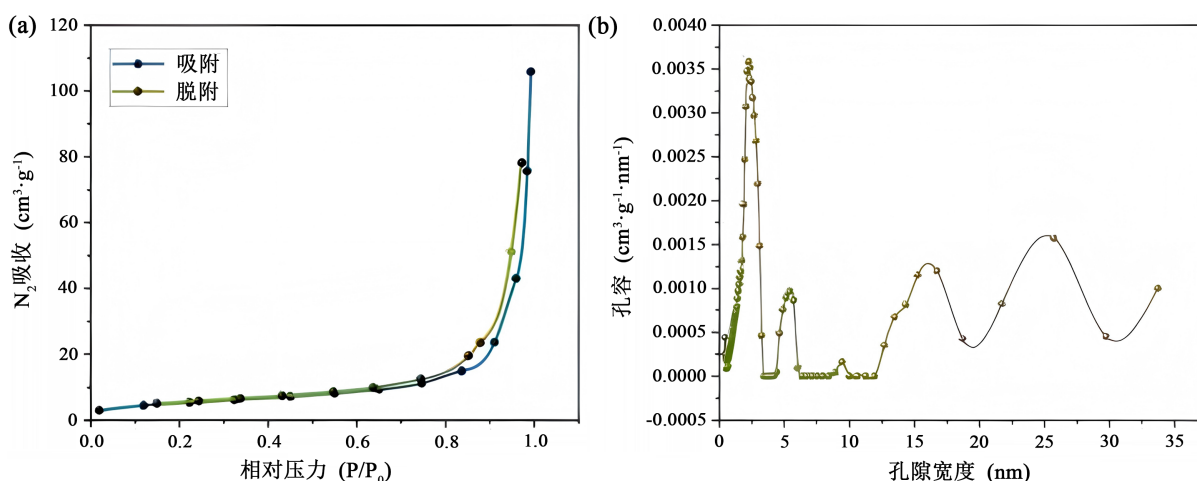


Figure 2. (a) Adsorption-desorption isotherms; (b) Pore size distribution curves  
图 2. (a) 吸附-脱附等温线; (b) 孔径分布线

当相对压力升高至 0.8~1.0 区间时, 吸附量出现垂直陡升。这是氮气在介孔孔道内发生毛细管凝聚的直接证据。由于凝聚发生在极高的相对压力区域, 可以推断样品中存在大量大尺寸介孔以及部分大孔。

依托 BJH 计算模型解析样品的孔径分布规律后发现: 2~4 nm 处的特征峰对应 CTF 本征的小介孔结构, 不过这类孔道对总孔容的贡献占比很低; 而 10~35 nm 区间内的多个宽峰, 则来源于材料片层堆叠产生的粒间孔, 该部分孔容占到整体的 70%。受此影响, 即便孔径分布主峰落在小介孔范围, 样品体积加权平均孔径依旧达到 32.51 nm。对比吸附、脱附两条曲线对应的平均孔径数据可以发现, 二者数值差距极小, 证明材料孔道形态规则, 无明显窄颈, 这也和片层堆积孔的结构特点保持一致。

对于经过溶剂置换-冷冻干燥处理的 CTF-FD 样品, 其氮气吸附-脱附等温线如图 2 所示。可以清晰地看到, CTF-FD 在低相对压力区( $P/P_0 < 0.01$ )的吸附量出现了一个明显的陡升, 这是微孔填充的特征,

表明冷冻干燥处理有效地抑制了片层坍塌，保留了一部分本征微孔。同时，其中等的介孔结构也得到了一定程度的保持。如表 1 所示，CTF-FD 的 BET 比表面积显著提高至 52.3 m<sup>2</sup>/g，孔体积也增加至 0.21 cm<sup>3</sup>/g，平均孔径则减小至 18.75 nm。这充分说明，溶剂置换-冷冻干燥法是一种有效的后处理策略，能够克服常规干燥过程中的毛细管力导致的孔结构塌陷，显著改善 CTF 材料的孔隙特性，使其更符合“多孔材料”的定位。

**Table 1.** Comparison of BET test results

**表 1.** BET 测试结果对比

| 参数   | CTF-D (本实验)               | CTF-FD (本实验)            | 文献                      |
|------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 比表面积 | 18.64 m <sup>2</sup> /g   | 52.3 m <sup>2</sup> /g  | 35.4 m <sup>2</sup> /g  |
| 孔体积  | 0.1515 cm <sup>3</sup> /g | 0.21 cm <sup>3</sup> /g | 0.13 cm <sup>3</sup> /g |
| 平均孔径 | 32.51 nm                  | 18.75 nm                | 14.46 nm                |

### 3.2. 不同条件对催化活性的影响

#### 3.2.1. 不同助催化剂的催化性能对比

为确定出与 CTF 协同效果最优的助催化剂，本节比较了四类具有代表性的助催化剂：四丁基溴化铵 (TBAB, 季铵盐类亲核试剂)、溴化钾(KBr, 碱金属卤化物)、氯化钾(KCl, 碱金属卤化物)和氯化锌(ZnCl<sub>2</sub>, Lewis 酸)。选取这四种助催化剂的依据是：TBAB 是有机季铵盐，其溴离子在有机相中具有良好的溶解性和亲核性；KBr 与 TBAB 同为溴化物，但阳离子不同，可用于考察阳离子类型对催化活性的影响；KCl 与 KBr 同属钾盐，但卤素阴离子不同(Cl<sup>-</sup> vs Br<sup>-</sup>)，可用于比较不同卤素离子对开环步骤的促进效果；ZnCl<sub>2</sub> 是典型的 Lewis 酸，可与环氧化物的氧原子配位，极化 C-O 键而活化环氧环，用于探讨 Lewis 酸活化与亲核开环之间的协同效应。所有助催化剂筛选实验均在相同的反应条件下进行，在环氧丙烷(30mmol)、CTF (84 mg)用量均相同的条件下，调节各助催化剂的加入量，使体系中卤素离子的物质的量均为环氧丙烷的 2 mol%，结果如表 2 所示。

**Table 2.** Comparison of different catalysts for cycloaddition reaction of CO<sub>2</sub> and propylene oxide

**表 2.** 不同催化剂催化 CO<sub>2</sub> 和环氧丙烷环加成反应对比

| 序号 | 催化剂 | 助催化剂              | 温度(°C) | 压力(MPa) | 时间(h) | 产率(%) |
|----|-----|-------------------|--------|---------|-------|-------|
| 1  | CTF | -                 | 120    | 1.5     | 3     | 17    |
| 2  | -   | TBAB              | 120    | 1.5     | 3     | 14    |
| 3  | -   | ZnCl <sub>2</sub> | 120    | 1.5     | 3     | 9     |
| 4  | CTF | TBAB              | 120    | 1.5     | 3     | 46    |
| 5  | CTF | ZnCl <sub>2</sub> | 120    | 1.5     | 3     | 17    |
| 6  | CTF | KBr               | 120    | 1.5     | 3     | 7     |
| 7  | CTF | KCl               | 120    | 1.5     | 3     | 5     |

参考表 2 的实验结果，各类催化体系对环加成反应的催化能力差别较大。单独投入 CTF 参与反应，碳酸丙烯酯产率只有 17%。这是由于 CTF 骨架的三嗪氮位点属于弱 Lewis 碱，仅能依靠氢键轻微活化二

氧化碳,或是通过弱作用稳定反应中间体,体系中没有有效亲核试剂,环氧丙烷的开环这一限速步骤无法顺利进行。

而单独采用 TBAB 催化时,产率为 14%,TBAB 解离出的溴离子亲核能力优异,能够实现环氧开环,但均相体系缺少可同步活化  $\text{CO}_2$ 、稳定氧负离子的界面位点,因此中间体难以继续反应,副反应也随之增多,导致产率低下。

将 CTF 与 TBAB 复配使用后,产率提升至 46%,明显超出两种催化剂单独作用的活性叠加,足以证明二者存在正向协同作用。整套协同催化过程分为多个环节:CTF 表面三嗪氮活化  $\text{CO}_2$ 、弱化环氧丙烷的 C-O 键,降低反应能垒;溴离子进攻位阻更小的碳原子实现开环;CTF 与季铵阳离子共同稳定中间体,促使  $\text{CO}_2$  插入并完成环合,最终生成目标产物并再生溴离子,催化循环得以持续。

相比之下,  $\text{ZnCl}_2$  单独使用时产率为 9%,说明其作为典型的 Lewis 酸,的确能够通过与环氧丙烷氧原子的配位作用极化 C-O 键,对环氧丙烷具有一定的活化能力。但 CTF 与  $\text{ZnCl}_2$  联用体系的产率仅为 17%,与单独 CTF 的活性完全一致,并未体现出任何协同增益效果,其原因可能有两个。首先是配位竞争效应:  $\text{Zn}^{2+}$  作为硬 Lewis 酸,与 CTF 表面三嗪环上的硬 Lewis 碱氮原子具有极强的配位倾向,会优先占据 CTF 表面有限的活性氮位点,不仅占据了 CTF 原本用于活化  $\text{CO}_2$  和稳定反应中间体的位点,还使 CTF 的界面辅助作用完全丧失。其次可能有水导致催化剂失活:本实验采用室温搅拌法合成 CTF,材料在干燥后于高湿度环境下久置,且称量过程中暴露于空气中,难免从环境中重新吸附水分,同时,反应釜的除水操作不彻底。上述因素会使反应体系中引入的  $\text{ZnCl}_2$  与水分子结合形成稳定的水合锌离子,其 Lewis 酸性较游离  $\text{Zn}^{2+}$  显著降低,无法有效极化环氧丙烷的 C-O 键。并且在水合锌离子的催化作用下,环氧丙烷会发生开环水解反应大量生成 1,2-丙二醇等副产物,严重降低了目标产物碳酸丙烯酯的选择性。上述两种效应的叠加,最终导致 CTF 与  $\text{ZnCl}_2$  联用体系的活性未得到任何提升。

CTF 与 KBr、KCl 联用体系的表现产率分别仅为 7%和 5%,甚至低于单独 CTF 的活性,这一结果主要源于其在有机反应介质中的极差溶解性和分散性。KBr 和 KCl 均为典型的离子晶体,在环氧丙烷这种非质子极性溶剂中的溶解度很低,绝大多数都只能以固体颗粒形式悬浮在反应体系中,只有微量的卤素离子能够溶解进入液相来促进环氧丙烷的开环反应。更不利的是,这些不溶性的固体盐颗粒会吸附在 CTF 的外表面和介孔孔道入口处,堵塞孔道结构,阻止反应物  $\text{CO}_2$  和环氧丙烷进入 CTF 的内表面,同时遮蔽了 CTF 表面的活性氮位点,导致 CTF 自身的催化活性也受到严重抑制,因此整体活性反而低于单独 CTF 体系。在卤素离子对比效应方面,由于  $\text{Br}^-$  具有更大的离子半径和更低的电荷密度,因此在非质子极性溶剂中受到的溶剂化作用较弱,可以表现出更强的亲核性和更好的离去能力,亲核性和离去能力均强于  $\text{Cl}^-$ ,使得 KBr 体系的产率略高于 KCl 体系。

另外,气相色谱-质谱联用分析结果显示,在  $120^\circ\text{C}$  反应条件下的反应液中可明确检测到大量三丁胺的特征信号,说明 TBAB 在该温度下发生了较大程度的分解。TBAB 在高温下会分解生成三丁胺、1-丁烯和溴化氢。该热分解过程对催化反应产生了多重负面影响,分解会直接导致体系中有效  $\text{Br}^-$  浓度降低,削弱了其促进开环的能力,并且分解产物三丁胺是一种中等强度的有机碱,能够夺取体系中水分子的质子生成强亲核性的  $\text{OH}^-$ ,进而促使环氧丙烷生成 1,2-丙二醇副产物,显著降低选择性,并且分解生成的 1-丁烯为气态物质,会占据反应釜的气相空间,降低  $\text{CO}_2$  的有效分压,进一步减缓环加成反应速率。因此,需要进一步考量温度对该反应体系的影响。

综上,通过对四类代表性助催化剂的系统考察可以发现,助催化剂的溶解性、亲核性、Lewis 酸性以及 CTF 活性位点的相互作用是决定其与 CTF 协同效果的关键因素。TBAB 凭借其良好的有机相溶解性、适中的  $\text{Br}^-$  亲核性以及 CTF 三嗪氮位点的协同作用,成为本实验所考察助催化剂中的最优选择。为进一步优化 CTF + TBAB 体系的催化性能,在提高反应速率的同时兼顾 TBAB 的热稳定性和副反应的

控制, 后续工作将以 CTF + TBAB 为最优催化体系, 系统研究反应温度对  $\text{CO}_2$  与环氧丙烷环加成反应的活性、选择性及助催化剂稳定性的影响。

### 3.2.2. 温度对催化活性的影响

由图 3 可知, 随着反应温度从  $100^\circ\text{C}$  升高至  $110^\circ\text{C}$ , 产率由 60% 增加至 67%, 表明适当升高温度有利于提高反应速率, 促进环氧丙烷的开环及  $\text{CO}_2$  插入过程。然而, 当温度进一步升高至  $120^\circ\text{C}$  时, 产率显著下降至 46%。

这一趋势说明, 在该反应体系中存在两个竞争性因素: 一方面, 升高温度有利于克服反应能垒, 提高反应速率; 另一方面, 高温会加速 TBAB 的热分解。在  $100^\circ\text{C}$  至  $110^\circ\text{C}$  范围内, 温度升高带来的正效应占主导地位, 因此产率上升; 当温度达到  $120^\circ\text{C}$  时, TBAB 的分解速率显著加快, 导致体系中有效  $\text{Br}^-$  浓度大幅下降, 协同催化作用被削弱, 从而造成产率降低。这一现象与 TGA 分析中 TBAB 在  $120^\circ\text{C}$  开始显著分解的结果完全吻合。

综上所述, CTF + TBAB 体系在该反应条件下的最适宜反应温度为  $110^\circ\text{C}$ , 此时可获得最高产率为 67%。

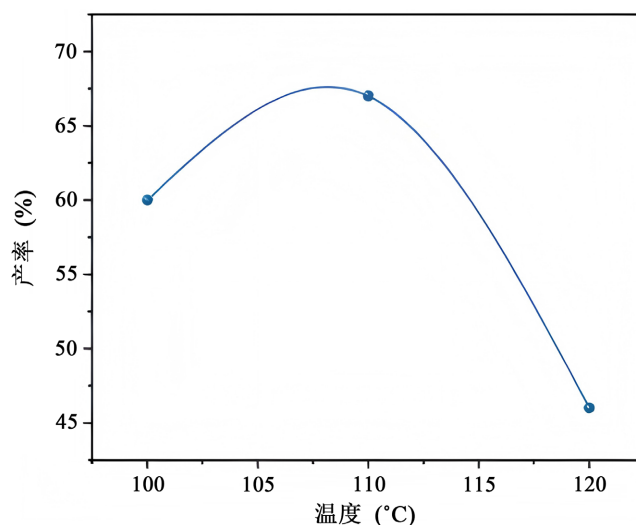


Figure 3. Effect of temperature on the yield of cyclic carbonate  
图 3. 温度对环状碳酸酯产率的影响

### 3.2.3. 助催化剂用量对催化活性的影响

实验中保持 CTF 用量、 $\text{CO}_2$  初始压力、反应温度和反应时间不变, 仅改变 TBAB 的加入量。以环氧丙烷 30 mmol 为基准, 改变 TBAB 用量为 0.6 mmol、0.9 mmol 和 1.2 mmol 时, 即底物的 2 mol%、3 mol% 和 4 mol%。如图 4 所示, 随着 TBAB 用量的增加, 碳酸丙烯酯产率由 67% 提高至 73%, 随后进一步提高至 75%, 整体呈现先明显升高、后逐渐趋于平台的变化趋势, 但其最高产率仍然较低。

母体 CTF 本身并不含强亲核位点, 单独使用时对环氧丙烷开环的促进能力有限, 因此需要 TBAB 提供  $\text{Br}^-$  作为亲核试剂。 $\text{Br}^-$  可进攻环氧丙烷位阻较小的碳原子, 促进环氧环开环生成烷氧负离子中间体, 随后  $\text{CO}_2$  插入并经分子内环化生成碳酸丙烯酯。因此, 在 TBAB 用量较低时, 体系中有效  $\text{Br}^-$  浓度不足, 环氧丙烷开环速率受限, 产率相对较低。当 TBAB 用量增加至 0.9 mmol 时, 体系中的  $\text{Br}^-$  数量增加, CTF 表面弱活化位点与  $\text{Br}^-$  之间的协同作用增强, 因此产率由 67% 提高至 73%。

然而当 TBAB 用量继续增加至 1.2 mmol 时, 产率仅由 73% 小幅提高至 75%。其原因在于, 在 CTF

用量固定的条件下, CTF 表面活化位点数量是有限的。当 TBAB 用量达到一定水平后, 继续增加 TBAB 并不能同步增加 CTF 对  $\text{CO}_2$  和环氧丙烷的富集、吸附和弱极化能力, 因此产率提升幅度明显减小。

综上, 在 CTF 用量保持不变时, TBAB 用量的增加主要通过提高  $\text{Br}^-$  有效浓度促进环氧丙烷亲核开环, 从而提高碳酸丙烯酯产率; 但由于 CTF 表面含氮位点数量有限, 其对  $\text{CO}_2$  富集和环氧丙烷弱活化的能力逐渐达到饱和, 因此当 TBAB 用量增加至 0.9 至 1.2 mmol 后, 产率提升幅度明显减小。综合考虑产率和助催化剂用量经济性, TBAB 的用量为 0.9 mmol 时产率最高, 为 73%, 可认为是本实验条件下较适宜的助催化剂用量。

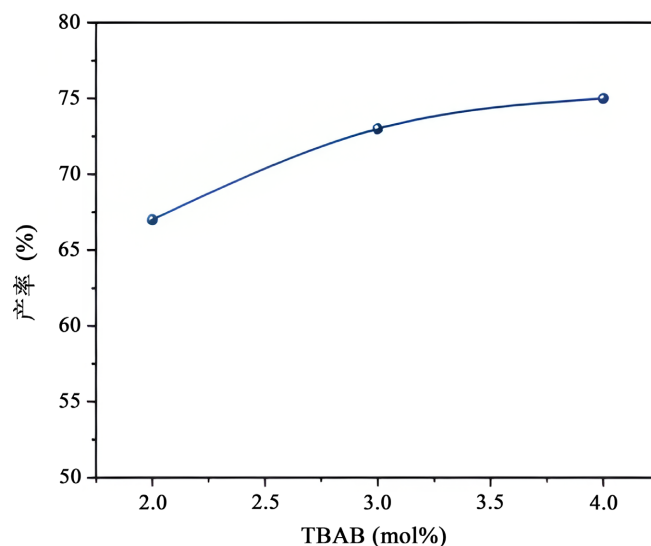


Figure 4. Effect of different cocatalyst dosages on yield

图 4. 不同助催化剂用量对产率的影响

### 3.2.4. 催化剂循环稳定性

催化剂的循环使用能力是评价其实际应用潜力的重要指标。在最优反应条件(110℃, 1.5 MPa, 3 h, TBAB 3 mol%)下, 对 CTF-FD + TBAB 体系的循环稳定性进行了测试, 结果如图 4 所示。经过 5 次循环使用, 碳酸丙烯酯的产率从初次使用的 73%略微下降至第 5 次的 68%, 显示出良好的可重复使用性。对第 5 次循环后回收的 CTF-FD 进行 FT-IR 表征, 结果显示其特征吸收峰(三嗪环  $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{N}$  及  $\text{N}-\text{H}$ )与新鲜样品几乎完全一致, 表明 CTF 的化学结构在反应条件下保持稳定。元素分析结果表明, 回收的 CTF-FD 中 N 元素含量基本不变, 排除了骨架氮物种流失的可能性。5 次循环后产率的小幅下降可能归因于 CTF-FD 在过滤、洗涤和干燥过程中不可避免的物理损失, 以及少量吸附在 CTF 孔道内难以完全脱除的有机物种(如 TBAB 分解产物)覆盖了部分活性位点。

### 3.3. 提出的反应机理

基于催化性能测试结果、FT-IR 和 bet 表征结果以及  $\text{CO}_2$  与环氧化物环加成反应的一般机理, 如图 5 所示。本文认为 CTF + TBAB 体系催化环氧丙烷与  $\text{CO}_2$  生成碳酸丙烯酯的过程主要经历四个步骤: CTF 对反应物的预组织与界面富集、 $\text{Br}^-$  亲核开环生成烷氧负离子、烷氧负离子与  $\text{CO}_2$  的亲核加成、以及最终的五元环闭环与催化剂再生。下面从 CTF 的结构特征出发, 依次分析各组分在该循环中的具体作用。

本实验所用的 CTF 由三聚氯氰和 1,4-苯二胺经室温搅拌加 90℃真空干燥得到。FT-IR 光谱确认了材料中已形成三嗪环骨架, 并存在桥联亚氨基以及少量端基伯氨基。BET 测试给出该 CTF-FD 的比表面积

提升至  $52.3 \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔体积为  $0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 说明通过改进的后处理方式, 材料的孔隙结构得到了部分恢复。这一结构特征在一定程度上改善了催化功能: 一方面, 增大的比表面积有利于底物的物理吸附; 另一方面, 部分恢复的微孔和介孔可能提供一定的孔道限域效应, 有助于稳定反应中间体。因此, CTF 在本体系中扮演着越来越重要的辅助者角色。

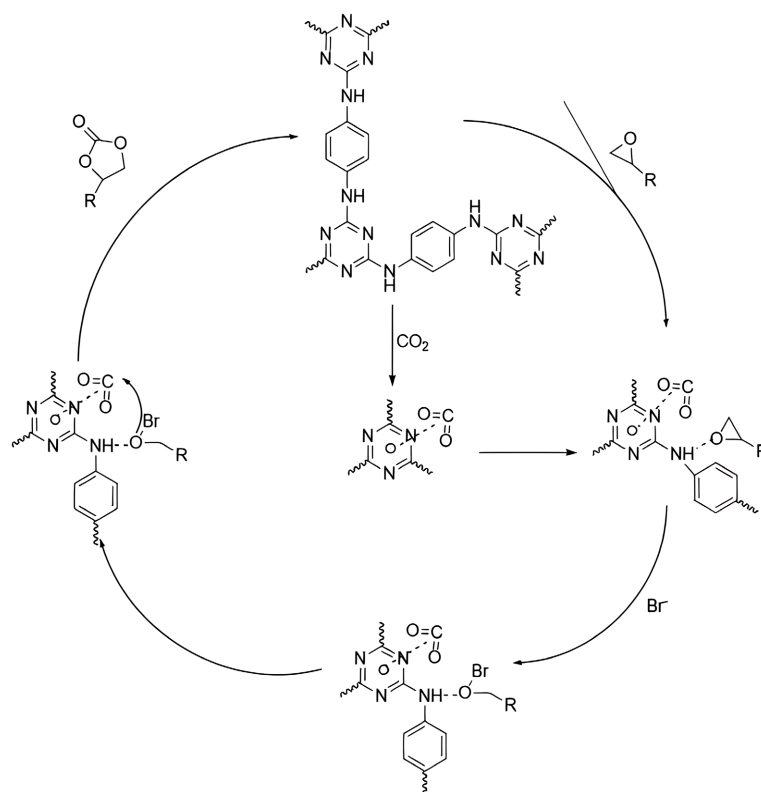


**Figure 5.** Reaction mechanism of the catalytic process  
**图 5.** 催化过程反应机理

在反应过程中, CTF 骨架中的三嗪环能够弱吸附  $\text{CO}_2$  分子。三嗪环是一个缺电子的芳香杂环, 其氮原子的孤对电子参与芳香六电子共轭体系, 使环带有较明显的面内四极矩, 可以通过四极-四极相互作用与  $\text{CO}_2$  产生范德华引力。这种相互作用的吸附焓通常在  $25\sim 30 \text{ kJ/mol}$  范围内, 属于典型的物理吸附。虽然 CTF 的比表面积不高仍有提升空间, 导致总吸附量有限, 但在固液界面处, 这种吸附作用仍然可以使紧邻 CTF 表面区域的  $\text{CO}_2$  局部浓度高于本体溶液。本实验采用  $1.5 \text{ MPa}$  的  $\text{CO}_2$  压力, 此时  $\text{CO}_2$  在环氧丙烷本体相中的溶解度不大。即使 CTF 只吸附少量  $\text{CO}_2$ , 对于寿命极短的烷氧负离子中间体而言, 界面处  $\text{CO}_2$  浓度的哪怕几十毫摩尔的提升, 都可能显著影响其被捕获的概率。因此, CTF 尽管吸附力有限, 却依然大幅提高了界面处  $\text{CO}_2$  的有效浓度, 为后续亲核加成创造了更有利的局部环境。

与此同时, CTF 结构中的亚氨基和残余的伯氨基可以作为氢键供体。这一点已由 FT-IR 光谱中约  $3300 \text{ cm}^{-1}$  附近的 N-H 伸缩振动峰所证实。为了验证氨基氢键在活化环氧丙烷中的关键作用, 设计了一个控制实验: 将 CTF-FD 中的氨基采用乙酸酐进行封端处理, 得到几乎不含自由氨基的 CTF-AD。在相同的反应条件下, CTF-AD+TBAB 体系的产率仅为 28%, 远低于 CTF-FD+TBAB 体系的 73%。这一结果直接证明了 CTF 骨架上的氨基确实通过形成氢键活化了环氧丙烷分子, 是协同催化循环中不可或缺的一环。

这些 N-H 键中的活泼氢原子具有部分正电荷, 可以与环氧丙烷分子中富电子的环氧氧原子形成氢键。

该氢键的形成会带来两个直接效应：环氧氧原子上的电子云密度被部分拉向氢键方向，导致相邻的两个 C-O 键发生不等价极化，键长略微增长、键能略有下降；同时氢键的定向作用使环氧丙烷分子固定在 CTF 表面附近，降低了 Br<sup>-</sup>进攻时的空间随机性。这两种效应加起来共同降低了后续亲核开环步骤的活化能。当然，这是一种较弱的分子间相互作用，不足以使 C-O 键自发断裂，但确实可以产生微量的促进，这与实验观察中单独 CTF 约百分之十七的产率的结果是相互呼应的。

为了进一步捕捉反应过程中的关键中间体，我们进行了原位红外光谱(in-situ FT-IR)实验。当 CTF-FD 暴露于 CO<sub>2</sub> 气氛下时，在约 2340 cm<sup>-1</sup> 处观察到一个微弱的吸附峰，归属于 CO<sub>2</sub> 分子的不对称伸缩振动，表明 CTF 的三嗪环对 CO<sub>2</sub> 存在物理吸附作用。当 CO<sub>2</sub> 和环氧丙烷同时存在时，在 1650 cm<sup>-1</sup> 附近出现了一个新的吸收峰，该峰可归属于烷氧负离子中间体与 CO<sub>2</sub> 加成形成的烷基碳酸酯物种的 C=O 伸缩振动。这一原位光谱证据直接佐证了所提出的协同催化循环路径。

TBAB 在该体系中发挥主要的、不可替代的催化作用。它是一种季铵盐，在极性有机溶剂中具有良好溶解度，能够解离出高浓度的游离 Br<sup>-</sup>。Br<sup>-</sup>作为中等强度的亲核试剂，选择性地进攻环氧丙烷分子中空间位阻较小的端基亚甲基碳原子，是该催化循环的真正活性物种。KBr 等碱金属卤化物之所以在本体系中几乎无活性，根本原因在于它们在环氧丙烷中溶解度过低，无法提供有效浓度的游离卤素离子，这与阳离子的化学性质无关。

开环生成的烷氧负离子中间体紧接着与 CO<sub>2</sub> 反应。该步骤的化学本质是亲核加成：氧负离子进攻 CO<sub>2</sub> 分子中缺电子的中心碳原子，形成一个四配位的烷基碳酸酯中间体。该中间体在热力学上不稳定，会迅速发生分子内闭环：烷氧负离子进攻连接溴原子的碳，排出 Br<sup>-</sup>，生成五元环的碳酸丙烯酯。Br<sup>-</sup>的离去使催化位点再生，可以进入下一轮循环。这一闭环步骤可以较为顺利地发生，因为五元环碳酸酯具有较高的稳定性，且副产物 Br<sup>-</sup>的离去使反应不可逆。

上述分步机理可以较为合理地解释不同催化体系之间的活性差异。单独使用 CTF 时，体系中缺少 Br<sup>-</sup>这样的亲核试剂，环氧丙烷的开环步骤无法有效发生，即使 CTF 通过氢键弱活化了环氧环，也难以完成实质性的 C-O 键断裂。单独使用 TBAB 时，Br<sup>-</sup>能够完成开环步骤生成烷氧负离子中间体，但在本实验 1.5 MPa 的低压条件下，CO<sub>2</sub> 在本体环氧丙烷中的溶解度有限。这意味着烷氧负离子生成后，其周围 CO<sub>2</sub> 分子的浓度较低，被捕获的概率不高。未能及时与 CO<sub>2</sub> 反应的烷氧负离子有两种命运：一是发生逆反应重新闭环变回环氧丙烷；二是与体系中的质子杂质反应生成副产物。因此，单独 TBAB 的表观产率虽然高于单独 CTF，但仍然不高。当 CTF 与 TBAB 联用时，二者形成功能互补的正协同作用。一方面，CTF 通过三嗪环的弱物理吸附在固液界面构建了一个局部 CO<sub>2</sub> 浓度高于本体溶液的微环境，使开环生成的烷氧负离子能够被及时捕获，大幅抑制了逆反应和副反应。另一方面，CTF 表面的氨基通过氢键对环氧丙烷产生弱活化作用，略微降低了开环步骤的活化能，使 Br<sup>-</sup>的开环效率有所提升。这两个效应叠加，使得 CTF + TBAB 联用体系的表观产率显著高于单独 CTF 或单独 TBAB 体系。

需要指出的是，这种协同作用在幅度上是有限的，远未达到强协同或双功能位点协同的水平。这一认识也为后续研究指明了改进方向：通过咪唑功能化、胍基修饰或季磷盐接枝等策略，将亲核阴离子和氢键供体位点集成到同一个多孔骨架上，有望构建出真正意义的单组分双功能催化剂，实现 CO<sub>2</sub> 环加成反应的高效协同催化。

#### 4. 实验结论

采用室温亲核取代反应合成了共价三嗪骨架材料 CTF，并创新性地引入溶剂置换-冷冻干燥后处理策略，显著提升了材料的比表面积和孔隙率。并分别与 TBAB、ZnCl<sub>2</sub>、KBr、KCl 四种助催化剂复配，用于催化环氧丙烷与 CO<sub>2</sub> 的环加成反应。通过系统考察助催化剂种类、反应温度及 TBAB 用量对产率的影响。

响, 得出以下结果。

关于助催化剂的选择。在 120℃、1.5 MPa CO<sub>2</sub> 压力、反应 3 h 的条件下, CTF 与 TBAB 联用体系的产率为 46%, 而 CTF 与 ZnCl<sub>2</sub>、KBr、KCl 的产率分别为 17%、7%和 5%。这一差异并非仅由卤素离子的亲核性强弱决定。TBAB 表现更优的原因在于: 其季铵阳离子具有良好的脂溶性, 能够将 Br<sup>-</sup>有效带入有机反应相; 同时 Br<sup>-</sup>的亲核性与离去能力与 CTF 表面的三嗪氮位点形成较好的匹配。相比之下, KBr 和 KCl 在环氧丙烷中的溶解度极低, 不仅无法提供足量的游离卤素离子, 反而可能堵塞 CTF 的孔道并遮蔽活性位点, 导致联用后的产率甚至低于单独使用 CTF。

关于反应温度的影响。当温度从 100℃升至 110℃时, 产率从 60%增至 67%; 进一步升至 120℃时, 产率降至 46%。这一先升后降的趋势表明: 适当升温有利于克服反应能垒、加快开环及 CO<sub>2</sub> 插入步骤; 但 TBAB 的热稳定性有限(TGA 数据证实其分解起始温度约为 120℃), 在 120℃下分解速率明显加快, 导致体系中有效 Br<sup>-</sup>浓度下降, 协同催化作用被削弱。因此, 110℃为本体系的最适宜反应温度。

关于 TBAB 用量的影响。当 TBAB 用量从底物的 2 mol%增加至 4 mol%时, 产率从 67%逐步提高到 75%。在用量较低时, Br<sup>-</sup>浓度不足是主要限制因素; 随着 Br<sup>-</sup>浓度增加, CTF 表面的三嗪氮和氨基位点对 CO<sub>2</sub> 和环氧丙烷的弱活化作用得以更充分地发挥。但需要指出的是, 当 TBAB 用量达到 3 mol%至 4 mol%后, 产率增长明显趋缓。这说明 CTF 表面的活性位点数量是有限的, 一旦 TBAB 提供的 Br<sup>-</sup>足以饱和这些位点, 继续增加助催化剂便不能再显著提升催化效率。综合考虑产率与助剂成本, 0.9 mmol, 即底物的 3 mol%的 TBAB 用量较为适宜。

关于产率上限的制约因素。当前最高产率为 75%, 尚未达到部分文献报道的 90%以上水平。分析认为, 制约因素主要有三个方面。第一, 室温搅拌法合成的 CTF 比表面积仅 18.64 m<sup>2</sup>/g、孔体积 0.15 cm<sup>3</sup>/g, 且三嗪环上氮原子的碱性较弱, 导致其对 CO<sub>2</sub> 的物理吸附总量和对环氧丙烷的氢键活化能力均非常有限。第二, TBAB 在 110℃下虽未大量分解, 但已接近其稳定使用温度上限, 无法通过进一步提高反应温度来加快反应速率。

第三, GC-MS 检测结果显示, 最优条件下仍有近 25%的产物为 1,2-丙二醇等水解副产物, 说明体系中的水分引发了环氧丙烷的开环水解反应, 消耗底物并可能对催化剂产生毒化作用, 其中水分可能来源于溶剂自带、CTF 称量时的表面吸附以及反应釜未彻底烘干残留的水。上述三个因素相互叠加, 说明 75%的产率很可能已接近本催化组合的固有上限。关于催化剂的循环稳定性。CTF-FD+TBAB 体系在 5 次循环使用后, 产率从 73%轻微下降至 68%, 表明该催化体系具有良好的可重复使用性。FT-IR 和元素分析表征证实 CTF 的化学结构在反应过程中保持稳定, 活性组分的流失得到有效控制。

## 5. 结语

综上, 本研究验证了 CTF 与 TBAB 协同催化 CO<sub>2</sub> 与环氧丙烷环加成反应的可行性, 明确了助催化剂种类和反应温度对协同催化效率的影响规律。通过控制实验和原位光谱技术, 揭示了 CTF 表面氨基的氢键活化作用和协同催化循环的内在机制。尽管当前产率尚未达到高水平, 但研究指出了限制催化效率的关键因素, 即 CTF 的多孔结构发育不足、TBAB 的热稳定性有限以及反应体系中微量水分的干扰。后续优化方向包括: 采用高温离子热法合成高比表面积的 CTF 材料, 严格控制反应体系中的水分含量, 以及探索热稳定性更高的季磷盐或功能化离子液体来替代 TBAB。上述实验揭示的体系固有约束, 既是实验室产率提升的瓶颈, 也是未来工程化设计必须考虑的关键边界条件。从应用前景来看, 若能通过后续研究突破上述瓶颈, 该体系有望为温和条件下 CO<sub>2</sub> 的资源化利用提供一条具有工业化潜力的技术路径。

## 参考文献

- [1] 周微, 郭雪飞, 雷仕泽, 等. 海洋负排放技术及其生态治理功能前瞻[J]. 海洋开发与管理, 2024, 41(2): 15-27.
- [2] Yusuf, N., Almomani, F. and Qiblawey, H. (2023) Catalytic CO<sub>2</sub> Conversion to C1 Value-Added Products: Review on Latest Catalytic and Process Developments. *Fuel*, **345**, Article No. 128178. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128178>
- [3] Shah, S.R., Mazumdar, N.J., Centeno-Pedrazo, A., Deka, D., Artioli, N. and Manyar, H. (2023) Recent Advances in Catalyst Design for Carboxylation Using CO<sub>2</sub> as the C1 Feedstock. *Catalysts*, **13**, Article 1489. <https://doi.org/10.3390/catal13121489>
- [4] Luo, D., Xie, S., Hu, Z. and Chang, C. (2026) Synthesis of Cyclic Carbonates by CO<sub>2</sub> Cycloaddition with Epoxides: Recent Advances, Challenges, and Perspectives. *Green Chemical Engineering*, **7**, 251-274. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2025.05.009>
- [5] 刘方旺, 韩艺, 张佳佳, 等. CO<sub>2</sub> 与环氧化物耦合制备环状碳酸酯的多相催化体系研究进展[J]. 化工进展, 2024, 43(3): 1252-1265.