

CPS 固载离子液体催化剂的制备及性能研究

徐晨霞, 吕建华*, 刘继东, 郭豹, 李文松

(河北工业大学化工学院过程工业安全研究中心, 天津 300131)

摘要:采用改性后的聚苯乙烯树脂 CPS 为载体, 制备了 CPS 固载 3 种不同离子液体的催化剂; 在无助剂条件下催化 CO₂ 和环氧丙烷(PO) 转化为碳酸丙烯酯(PC)。利用 FT-IR、XPS、SEM、TG 对不同催化剂进行表征分析, 并比较了 3 种催化剂的催化性能。结果表明, CPS-Imi/COOH 表现出最好的催化活性, 这是由于—COOH 通过形成氢键对 PO 的 C—O 键具有较强的极化能力; Br⁻ 对 PO 的亲核攻击也是其容易开环的重要因素。考察了不同反应条件下 CPS-Imi/COOH 对 PO 转化率和 PC 选择性的影响, 在 110°C、2.5 MPa、3 h 的反应条件下, PO 转化率为 95.8%, PC 选择性为 98.8%; 催化剂循环使用 6 次后仍保持良好的催化性能。

关键词: CPS 固载; 离子液体; 二氧化碳; 环氧丙烷; 碳酸丙烯酯

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)01-0195-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.01.034

Preparation and performance study of CPS immobilized ionic liquid catalysts

XU Chen-xia, LV Jian-hua*, LIU Ji-dong, GUO Bao, LI Wen-song

(Process Industry Safety Research Center, School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300131, China)

Abstract: Crosslinked polystyrene (CPS) resin is used as carrier to immobilize three kinds of ionic liquids respectively to prepare the catalysts for the conversion of CO₂ and propylene oxide (PO) to propylene carbonate (PC) under unaided conditions. These catalysts are characterized by means of FT-IR, XPS, SEM, TG and ¹³C NMR, and their catalytic performances are compared. It is indicated that CPS-Imi/COOH shows the best catalytic activity, which is attributed to the strong polarizing ability of —COOH towards the C—O bond of PO through hydrogen bonding. The nucleophilic attack of Br⁻ on PO is also an important factor for its easy ring opening. Influences of different reaction conditions on the conversion of PO and the selectivity of PC over CPS-Imi/COOH are evaluated. Under the reaction conditions of 110°C, 2.5 MPa and 3 h, the conversion of PO reaches 95.8%, and the selectivity of PC is 98.8%. The catalysts still maintain good catalytic performance after 6 times of recycling.

Key words: CPS immobilized; ionic liquid; carbon dioxide; propylene oxide; propylene carbonate

二氧化碳(CO₂)是导致温室效应的主要气体,其主要来源于人类对化石燃料的过度依赖和无节制使用^[1-3]。大气中不断增加的CO₂排放量导致严重的气候变化以及相关的能源问题^[4]。截止到2022年10月,全球平均CO₂体积分数已高达417.91 μL/L, 大约为工业革命前的1.4倍^[5]。因此CO₂减排和资源化利用是当今世界面临的最具挑战性和紧迫性的问题之一。以CO₂为原料生产甲醇、环状碳酸酯、羧酸和尿素等高附加值化工产品成为当下CO₂化学利用的研究热点。

碳酸丙烯酯(PC)是新能源领域重要的环状有机碳酸酯,可通过CO₂为主要原料合成,是CO₂循环利用的重要化工产品。PC具有毒性低、沸点高且稳定性好等特点,可作为电池电解液、极性非质子溶剂、聚碳酸酯和精细化学品的有机中间体^[6-9]。PC的合成方法主要有光气法、尿素醇解法、CO₂和环氧

丙烷(PO)环加成法^[10-11]。其中CO₂和PO环加成法生产PC具有原料易得、相对无毒和100%原子经济性的特点^[12-13],体现了绿色化学和可持续发展理念,也是目前工业上制备PC的主要方法。CO₂和PO环加成反应能够顺利进行的关键在于催化剂对CO₂和PO的活化。目前已开发了各种均相和非均相催化剂用于CO₂和PO合成PC。均相催化剂包括金属配合物^[14]、金属盐^[15]、离子液体^[16-18]和深共晶溶剂(DES)等^[19],这些催化剂存在从反应系统中分离困难,甚至其中一些催化剂的结构在反应中被严重破坏的缺点。因此,近年来通过将活性组分固载到有机或无机载体(如聚苯乙烯、纤维素、MOFs材料、SiO₂、沸石分子筛等)上来制备非均相催化剂受到了研究人员的极大关注^[20-28]。

笔者以改性后的聚苯乙烯树脂CPS为载体,首先将咪唑和CPS表面的氯甲基键合形成稳固的

收稿日期:2024-03-11;修回日期:2024-11-17

作者简介:徐晨霞(1999-),女,硕士生,研究方向为离子液体催化剂的制备与应用,18633729326@163.com;吕建华(1975-),男,博士,教授,研究方向为绿色催化及工业应用,通讯联系人,ctstljh@hebut.edu.cn。

C=N 键,再引入不同功能化基团,与 CPS 表面固载的咪唑键合,形成功能化离子液体。同时对比了不同功能化离子液体对 CO₂ 和 PO 环加成反应生成 PC 的影响,并筛选出催化效果最佳的催化剂 CPS-Imi/COOH。对 CO₂ 和 PO 环加成的反应条件进行了优化,测试了催化剂的重复使用寿命。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

主要试剂:环氧丙烷、咪唑、溴乙烷、溴乙醇、溴乙酸,AR,上海阿拉丁试剂有限公司生产;碳酸丙烯酯、乙酸乙酯,AR,麦克林生化科技有限公司生产;氯甲基化聚苯乙烯树脂,上海迈瑞尔生化科技有限公司生产;CO₂(>99.99%),天津市四知气体销售有限公司生产。

主要仪器:MSG100 机械搅拌高压反应釜,安徽科霖机械科技有限公司生产;JE1002 电子分析天平,上海浦春计量仪器有限公司生产;DZF-6020 真空干燥箱,天津讯赫科技有限公司生产;SHZ-D III 防腐型循环水式多用真空泵,上海绪航科学仪器有限公司生产;TG18G 离心机,凯特实验仪器有限公司生产;DF-101S 恒温加热磁力搅拌器,上海力辰邦西仪器科技有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

将 CPS(4 g)和咪唑(40 mmol)置于含有 100 mL 乙腈的三口烧瓶中,室温条件下反应 72 h,反应完成后用乙酸乙酯和去离子水反复洗涤 3 次,并于 60℃ 真空干燥 12 h,得到咪唑功能化的 CPS-Imi。将 CPS-Imi 和 2-溴乙醇(2.4 mmol)加入到含有 100 mL 乙腈的三口烧瓶中,70℃ 条件下冷凝回流 24 h,反应完成后用乙酸乙酯和去离子水反复洗涤 3 次,并于 60℃ 真空干燥 12 h,得到 CPS 固载化溴代咪唑离子液体 CPS-Imi-OH。

采用上述相同方法将 2-溴乙醇分别替换为溴乙烷和溴乙酸制得 CPS-Imi-CH₃ 和 CPS-Imi-COOH。

1.3 催化剂表征

利用美国 Thermo Scientific Nicolet iS20 红外吸收光谱仪分析样品在红外区域的吸收光谱,测试范围 400~4 000 cm⁻¹。利用美国 ESCALAB 250XI 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对催化剂进行表征,以 C 1s 电子结合能(284.8 eV)为能量标准进行校正。利用扫描电子显微镜(SEM)对催化剂表面形貌和微观结构进行分析。采用美国 TA 公司生产的 SDT

Q-600 型号的热重分析仪对水解产物及催化剂进行表征,称量 20 mg 样品置于陶瓷坩埚中,使用流速 100 mL/min 的氮气进行吹扫,在氮气气氛中从 50℃ 升温至 800℃,升温速率为 10℃/min。

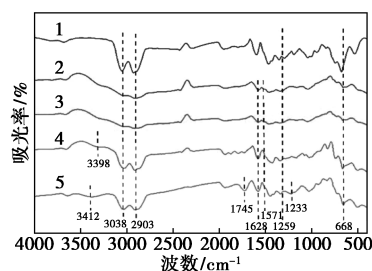
1.4 催化剂评价

CO₂ 和 PO 环加成反应在 100 mL 高温高压反应釜内进行。首先向反应釜内依次加入 0.2 g 催化剂和 5.8 g PO,密封反应釜,检查气密性;然后用 CO₂ 置换釜内空气 3 次,置换完成后向反应釜内充入一定压力 CO₂,加热至设定温度并保持一定时间。反应完成后,立即将反应器放入水浴中冷却至常温,在离心机中分离反应液和催化剂,用气相色谱仪对所得滤液进行分析。采用浙江福立分析仪器生产的 GC-9790plus 型气相色谱仪对产物进行分析,Rtx-5 型毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm),氢火焰离子化检测器,进样器温度和检测器温度均为 250℃。程序升温:初温 70℃,保持 2 min;15℃/min 升温至 250℃,保持 10 min;汽化室温度为 250℃;进样量为 0.1 μL。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

不同阴离子功能化的催化剂的 FT-IR 图谱如图 1 所示。从图 1 中谱线 1 可以看出,—CH₂Cl 中 C—H 键的吸收峰在 1 259 cm⁻¹处出现,C—Cl 键的吸收峰在 668 cm⁻¹处出现。与其他谱线相比,谱线 1 中 668 cm⁻¹处的吸收峰明显变弱,说明氯甲基与咪唑发生了键合,咪唑成功地修饰到了 CPS,咪唑结构中 C=C 和 C=N 的伸缩振动吸收峰分别在 1 600 cm⁻¹和 1 571 cm⁻¹出现。从图 1 中谱线 3~谱线 5 中可以看出,与 CPS-Imi 相比,谱线 3 无明显吸收峰出现,谱线 4 在 3 398 cm⁻¹处出现了 1 个新的吸收峰,对应溴乙醇中羟基 O—H。谱线 5 显示出羧基的吸收



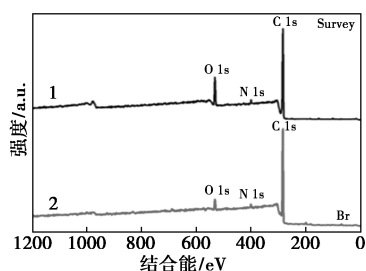
1—CPS;2—CPS-Imi;3—CPS-Imi/CH₃;4—CPS-Imi/OH;
5—CPS-Imi/COOH

图 1 CPS 及 CPS 固载离子液体催化剂的 FT-IR 图谱

峰,在 $1\ 233$ 、 $1\ 745\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 412\ \text{cm}^{-1}$ 处分别对应羧基的 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{H}$ ^[1]。在 $2\ 903\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 038\ \text{cm}^{-1}$ 处分别对应亚甲基和甲基的吸收峰。

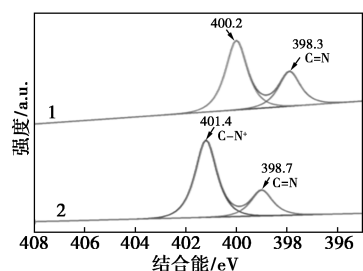
2.2 XPS 分析

通过 XPS 进一步研究了 CPS-Imi 和 CPS-Imi/COOH 的化学元素组成和状态,结果如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出,CPS-Imi 和 CPS-Imi/COOH 中分别存在 C、O、N 和 C、O、N、Br 元素。从图 2(b) 中可以看出,CPS-Imi 中的 N 1s 可以被反卷积为 2 个峰,在结合能 $400.2\ \text{eV}$ 和 $398.3\ \text{eV}$ 处分别归因于咪唑环中的叔氮和吡啶氮^[29]。对于 CPS-Imi/COOH, N 1s 也可以被反卷积成 2 个峰,在 $401.4\ \text{eV}$ 处和 $398.7\ \text{eV}$ 处分别对应于季氮和吡啶氮,而咪唑环中的叔氮消失,说明 CPS-Imi 上的叔氮转化为 CPS-Imi/COOH 中的季氮,表明 CPS 表面成功固载咪唑基离子液体。从图 2(c) 中可以看出,在 $68.45\ \text{eV}$ 和 $69.41\ \text{eV}$ 处存在 2 个峰,分别对应 $\text{Br}\ 3\text{d}_{5/2}$ 和 $\text{Br}\ 3\text{d}_{3/2}$ ^[30]。根据以上分析,证明了 CPS-Imi/COOH 中离子液体固载成功。



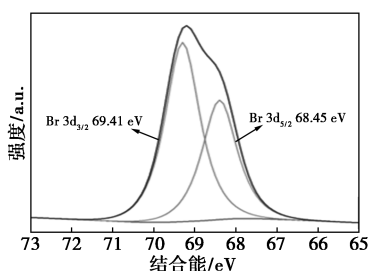
1—CPS-Imi; 2—CPS-Imi/COOH

(a) CPS-Imi 和 CPS-Imi/COOH 的 XPS 总谱图



1—CPS-Imi; 2—CPS-Imi/COOH

(b) CPS-Imi 和 CPS-Imi/COOH 的 N 1s 高分辨能谱图



(c) CPS-Imi 和 CPS-Imi/COOH 的 Br 3d 高分辨能谱图

图 2 CPS-Imi 和 CPS-Imi/COOH 的 XPS 谱图

2.3 SEM 表征

CPS 及 CPS 固载不同离子液体催化剂的 SEM 图如图 3 所示。由图 3(a) 可知,CPS 载体由直径约为 $100\ \mu\text{m}$ 表面平滑的均匀微球组成。由图 3(b) 中可以看出,当咪唑固定在 CPS 上时,微球表面略显粗糙。在 CPS 表面固载离子液体时,其形态和尺寸几乎没发生变化,但是其表面均出现不同程度的粗糙化现象,且粗糙程度增大,这归因于负载离子液体后 CPS 载体的对称性和规则性崩溃。

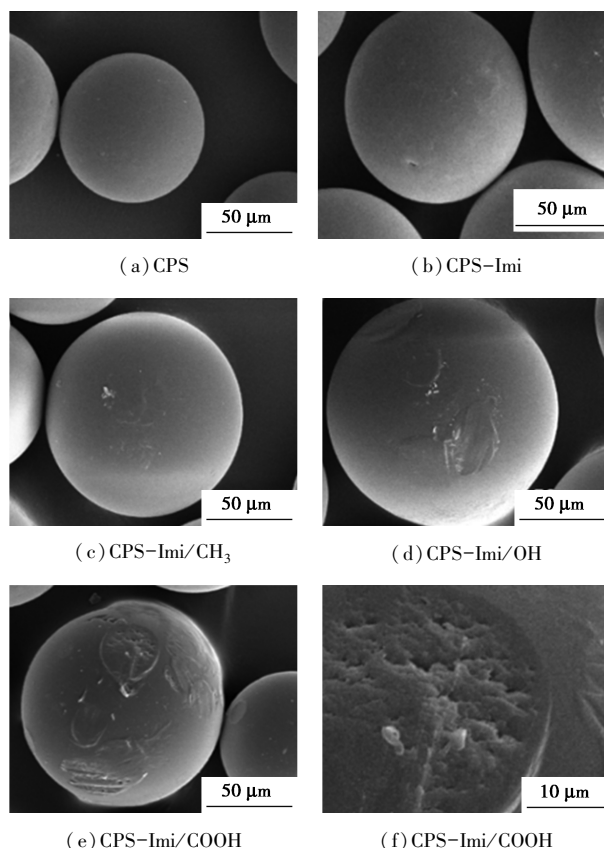
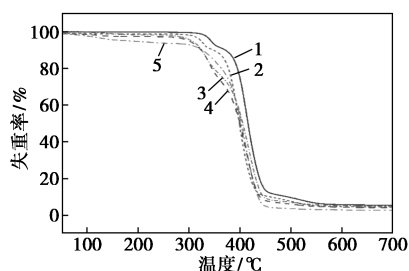


图 3 样品的 SEM 分析结果

2.4 TG 分析

CPS、CPS-Imi、CPS-Imi/CH₃、CPS-Imi/OH 和 CPS-Imi/COOH 的热重分析结果如图 4 所示。与 CPS 载体相比,离子液体固载化的 CPS 失重温度略向低温方向移动,失重率也略有增高。从图 4 中可以看出,所有材料在 $200\ ^\circ\text{C}$ 之前出现了轻微质量损失,这是由于材料表面物理吸附的水分子的蒸发所致;但是 $300\ ^\circ\text{C}$ 以内催化剂并未发生分解,表明其具有优良的热稳定性;从 $300\sim 400\ ^\circ\text{C}$ 开始,离子液体开始分解且失重明显,表明在该温度范围内活性组分离子液体分解; $400\sim 600\ ^\circ\text{C}$ 范围内为 CPS 载体的分解;当温度升高到 $600\ ^\circ\text{C}$ 后,失重曲线几乎不再变化,催化剂热分解过程结束。热重分析结果说明所

制备的催化剂热稳定性良好,并在催化过程中催化剂在 300℃ 以下不会分解。



1—CPS; 2—CPS-Imi; 3—CPS-Imi/CH₃; 4—CPS-Imi/OH;
5—CPS-Imi/COOH

图 4 CPS 及 CPS 固载离子液体催化剂的 TG 图

2.5 催化剂筛选

考察了 CPS 及 CPS 固载不同离子液体催化剂对 CO₂ 和 PO 环加成反应的催化性能,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,CPS 固载不同功能化的离子液体对催化转化 CO₂ 效果差异明显。首先,CPS 及 CPS-Imi 在 CO₂ 和 PO 环加成反应中催化活性很低,这是因为没有活性位点促进 PO 开环。将 Br⁻ 作为离子液体的阴离子时,由于活性中心的增加,催化剂的催化效果明显增加,这是由于 Br⁻ 作为亲核位点,会攻击 PO 内空间位阻较小的 β-C 原子,进行 PO 开环步骤。此外,重点研究了 CPS 固载咪唑类离子液体中的不同末端基团对反应的影响,根据反应结果得到结论,确定了催化剂的催化活性顺序为 CPS-Imi/COOH>CPS-Imi/OH>CPS-Imi/CH₃,这归因于羧基的极化能力大于羟基。在环加成反应中羧基与环氧丙烷形成氢键,导致 PO 的 C—O 键极化,大大提高了 PO 的开环速率,这也被证明是 CO₂ 环加成反应中的速率控制步骤。由上述分析得出催化性能最好的催化剂为 CPS-Imi/COOH,后续实验都以此为催化剂进行。

表 1 不同催化剂对 CO₂ 和 PO 反应的影响

催化剂	温度/ °C	压力/ MPa	时间/ h	转化率/ %	选择性/ %
CPS	110	2.5	3	5.2	87.6
CPS-Imi	110	2.5	3	10.6	89.5
CPS-Imi/CH ₃	110	2.5	3	84.3	96.8
CPS-Imi/OH	110	2.5	3	90.2	98.5
CPS-Imi/COOH	110	2.5	3	95.8	98.8

2.6 反应温度对催化性能的影响

反应温度对 CPS-Imi/COOH 催化剂用于 CO₂ 和 PO 环加成反应的影响如表 2 所示。由表 2 可以

看出,随着反应温度升高,PO 转化率明显提高,当温度升至 110℃ 时,PO 转化率达到最大值 95.8%,同时 PC 选择性也最高。这是由于温度升高,可以使反应物分子获得能量,增加反应物分子之间的碰撞次数,从而增加反应速率,提高转化率和选择性。然而当温度进一步提高,PC 选择性略有下降,这是因为温度过高,生成了小部分聚碳酸酯副产物,或者 PO 异构化为丙酮和丙二醇^[30-31]。结果表明,该反应在 CPS-Imi/COOH 催化作用下的最佳反应温度为 110℃。

表 2 反应温度对 CO₂ 和 PO 反应的影响

温度/°C	压力/MPa	时间/h	转化率/%	选择性/%
90	2.5	3	69.1	72.3
100	2.5	3	80.8	82.1
110	2.5	3	95.8	98.8
120	2.5	3	95.2	98.3
130	2.5	3	94.8	97.7

2.7 反应压力对催化性能的影响

在 110℃、3 h 的条件下,PC 转化率和 PC 选择性随 CO₂ 压力变化而变化的趋势如表 3 所示。由于 CO₂ 和 PO 之间的气液扩散对传质反应动力学有影响,因此 CO₂ 压力的变化会对 PO 转化率产生显著影响。由表 3 可知,CO₂ 压力在 1 MPa 到 2.5 MPa 范围内调节时,PO 转化率由 52.4% 持续增加到 95.8%,原因是由于此时反应体系中存在气液两相,反应主要在含有催化剂的液相中进行。随着压力增大,CO₂ 在 PO 中的溶解度增大,增加了 CO₂ 和 PO 的接触面积,从而提高了反应速率,加速了环加成反应进行。当压力由 2.5 MPa 增加到 3 MPa 时,PO 转化率出现下降趋势,这是由于反应体系中压力过高,更多的 PO 存在气相中,导致液相中 PO 浓度较低,造成 PO 转化率下降^[32]。综上所述,CO₂ 和 PO 环加成反应最佳反应压力为 2.5 MPa。

表 3 反应压力对 CO₂ 和 PO 反应的影响

温度/°C	压力/MPa	时间/h	转化率/%	选择性/%
110	1.0	3	52.4	90.1
110	1.5	3	68.5	92.3
110	2.0	3	85.7	98.1
110	2.5	3	95.8	98.8
110	3.0	3	94.8	98.8

2.8 反应时间对催化性能的影响

研究了反应时间对 CPS-Imi/COOH 催化 CO₂

和 PO 环加成反应的影响,结果如表 4 所示。由表 4 可知,在反应时间为 1~3 h 时,PO 转化率和 PC 选择性呈上升趋势,在 3 h 时达到最高,PO 转化率和 PC 选择性分别为 95.8% 和 98.8%。随着反应时间从 3 h 增加到 5 h,PO 转化率开始趋于平缓,这是由于随着反应进行,底物浓度越来越低,导致反应速率明显减缓;PC 选择性略有降低。这是由于 PO 完全转化后,PC 没有及时分离,在反应釜内发生了聚合、异构化等反应,导致选择性略有下降。因此,选取 3 h 为最佳反应时间。

表 4 反应时间对 CO₂ 和 PO 反应的影响

温度/℃	压力/MPa	时间/h	转化率/%	选择性/%
110	2.5	1	38.9	79.8
110	2.5	2	79.5	83.4
110	2.5	3	95.8	98.8
110	2.5	4	95.0	98.0
110	2.5	5	94.5	97.3

2.9 催化剂质量对 CPS-Imi/COOH 催化性能的影响

在反应温度 110℃、CO₂ 压力为 2.5 MPa、反应时间为 3 h 的条件下,考察了催化剂质量对该反应的影响,结果如表 5 所示。从表 5 中可以看出,随着催化剂质量的增加,CO₂ 和 PO 与催化剂的接触更充分,使催化剂的催化效果更强,因此提高了反应过程中的催化速率。当催化剂质量为 150 mg 时,PO 转化率和 PC 选择性达到最高,分别为 95.8% 和 98.8%。进一步增加催化剂质量,PO 转化率和 PC 选择性趋于平稳。此外,不同催化剂质量下 PC 选择性均保持在 95% 以上。基于催化剂的成本和催化活性的综合考量,催化剂较为合适的加入质量为 150 mg。

表 5 催化剂用量对 CO₂ 和 PO 反应的影响

温度/℃	压力/MPa	时间/h	质量/mg	转化率/%	选择性/%
110	2.5	3	75	75.4	92.5
110	2.5	3	100	82.1	93.1
110	2.5	3	125	90.8	93.5
110	2.5	3	150	95.8	98.8
110	2.5	3	175	95.8	98.8

2.10 催化剂的稳定性

以 CPS-Imi/COOH 为催化剂,在反应温度为 110℃、反应时间为 3 h、CO₂ 压力为 2.5 MPa、催化

剂质量为 150 mg 的反应条件下,考察了其在 CO₂ 和 PO 环加成反应中的稳定性,结果如表 6 所示。将反应后的催化剂过滤回收,并用无水乙醇洗涤 3 次,以除去其表面的吸附物,在 100℃ 下干燥 24 h 后用于下次循环实验。从表 6 中可以看出,新鲜的 CPS-Imi/COOH 作为 CO₂ 和 PO 环加成催化剂时,转化率可达到 95% 以上。在 3 次的循环使用过程后,催化活性略有下降,这是由于咪唑基离子液体少量脱落导致的。而在接下来的 3 次循环中,PO 转化率和 PC 选择性基本不变,说明催化剂达到稳定状态。经过 6 次循环使用以后,PO 转化率和 PC 选择性分别为 82.1% 和 88.6%。CPS-Imi/COOH 催化剂在反应中具有良好的化学稳定性和热稳定性。

表 6 催化剂循环次数对 CO₂ 和 PO 反应的影响

温度/℃	压力/MPa	时间/h	循环次数	转化率/%	选择性/%
110	2.5	3	1	95.8	98.8
110	2.5	3	2	93.1	98.1
110	2.5	3	3	91.5	92.3
110	2.5	3	4	89.1	91.4
110	2.5	3	5	85.4	90.1
110	2.5	3	6	82.1	88.6

3 结论

制备了以 CPS 为载体的一系列咪唑基离子液体非均相催化剂用于 CO₂ 和 PO 在无溶剂无助剂条件下合成 PC。其中羧基化的 CPS-Imi/COOH 比羟基化 CPS-Imi/OH 和无官能团化 CPS-Imi/CH₃ 的催化剂表现出更高催化活性,这是由于羧基—COOH 对 PO 中氧原子的极化能力大于—OH 和—CH₃。在 110℃、2.5 MPa、反应时间 3 h、催化剂质量 150 mg 的反应条件下,PO 转化率为 95.8%,PC 选择性为 98.8%,这归因于 CPS-Imi/COOH 中多个活性中心(氢键供体、Lewis 碱和亲核离子中心)的协同作用。循环使用 6 次后,催化剂活性略有下降但随后保持稳定。该催化剂具有良好的化学稳定性和热稳定性,且易于分离和重复使用,对 CO₂ 和 PO 合成 PC 的工业化生产具有重要意义。

参考文献

- [1] Gao F, Ji C, Wang S, *et al.* Carboxy-functionalized imidazolium ionic liquid immobilized on MCM-41 as recyclable catalysts for carbon dioxide conversion to cyclic carbonates [J]. *Colloids and Surfaces*

- A; Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 666; 131304.
- [2] Khatun R, Bhanja P, Molla R A, *et al.* Functionalized SBA-15 material with grafted CO₂H group as an efficient heterogeneous acid catalyst for the fixation of CO₂ on epoxides under atmospheric pressure [J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 434; 25–31.
- [3] Rehman A, Saleem F, Javed F, *et al.* Recent advances in the synthesis of cyclic carbonates via CO₂ cycloaddition to epoxides [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9 (2); 105113.
- [4] Figueres C, Quéré C L, Mahindra A, *et al.* Emissions are still rising: Ramp up the cuts [J]. *Nature*, 2018, 564 (7734); 27–30.
- [5] Zhang K, Guo D, Wang X, *et al.* Sustainable CO₂ management through integrated CO₂ capture and conversion [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2023, 72; 102493.
- [6] Grignard B, Gennen S, Jérôme C, *et al.* Advances in the use of CO₂ as a renewable feedstock for the synthesis of polymers [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48 (16); 4466–4514.
- [7] Kamphuis A J, Picchioni F, Pescarmona P P. CO₂-fixation into cyclic and polymeric carbonates: Principles and applications [J]. *Green Chemistry*, 2019, 21 (3); 406–448.
- [8] 赵丹, 王文珍, 贾新刚等. 二氧化碳合成有机碳酸酯和聚碳酸丙烯酯的研究进展 [J]. *现代化工*, 2015, 35 (7); 32–36+38.
- [9] Yang Y, Lee J W. Toward ideal carbon dioxide functionalization [J]. *Chemical Science*, 2019, 10 (14); 3905–3926.
- [10] 史亚飞, 王海玥, 王昊楠等. 硅烷偶联 HY 分子筛固载离子液体催化剂的制备与性能研究 [J]. *现代化工*, 2023, 43 (10); 201–207.
- [11] 张广宇, 赵健, 孙峰等. CO₂ 催化转化制碳酸丙烯酯研究进展: 催化剂设计、性能与反应机理 [J]. *化工进展*, 2022, 41 (S1); 177–189.
- [12] Adeleye A I, Patel D, Niyogi D, *et al.* Efficient and greener synthesis of propylene carbonate from carbon dioxide and propylene oxide [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53 (49); 18647–18657.
- [13] Khatib S J, Oyama S T. Direct oxidation of propylene to propylene oxide with molecular oxygen: A review [J]. *Catalysis Reviews*, 2015, 57 (3); 306–344.
- [14] Qin Y, Guo H, Sheng X, *et al.* An aluminum porphyrin complex with high activity and selectivity for cyclic carbonate synthesis [J]. *Green Chemistry*, 2015, 17 (5); 2853–2858.
- [15] Khalifeh R, Sorouri M, Damirchi E K, *et al.* Efficient and selective CO₂ and CS₂ conversion to cyclic carbonates and trithiocarbonates by using multishell hollow CoAl₂O₄ microsphere as a unique catalyst under solventless condition [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, 115; 229–241.
- [16] Li C, Liu F, Zhao T, *et al.* Highly efficient CO₂ fixation into cyclic carbonate by hydroxyl-functionalized protic ionic liquids at atmospheric pressure [J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 511; 111756.
- [17] Qu Y, Chen Y, Sun J. Conversion of CO₂ with epoxides to cyclic carbonates catalyzed by amino acid ionic liquids at room temperature [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 56; 101840.
- [18] Shen W, Ju J, Nie Y, *et al.* Efficient catalysts of mixed amino-functionalized ionic liquids and zinc halides for cycloaddition of CO₂ to propylene oxide without solvent [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2021, 44 (8); 1528–1533.
- [19] Wu K, Su T, Hao D, *et al.* Choline chloride-based deep eutectic solvents for efficient cycloaddition of CO₂ with propylene oxide [J]. *Chemical Communications*, 2018, 54 (69); 9579–9582.
- [20] Bobbink F D, Van Muyden A P, Gopakumar A, *et al.* Synthesis of cross-linked ionic poly(styrenes) and their application as catalysts for the synthesis of carbonates from CO₂ and epoxides [J]. *ChemPlusChem*, 2016, 82 (1); 144–151.
- [21] Liu Y, Li S, Yu X, *et al.* Cellulose nanofibers (CNF) supported (Salen)Cr(III) composite as an efficient heterogeneous catalyst for CO₂ cycloaddition [J]. *Molecular Catalysis*, 2023, 547; 113344.
- [22] Sankar M, Ajithkumar T G, Sankar G, *et al.* Supported imidazole as heterogeneous catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ [J]. *Catalysis Communications*, 2015, 59; 201–205.
- [23] Dai W, Mao P, Liu Y, *et al.* Quaternary phosphonium salt-functionalized Cr-MIL-101: A bifunctional and efficient catalyst for CO₂ cycloaddition with epoxides [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 36; 295–305.
- [24] Feng C, Qiao S, Guo Y, *et al.* Adenine-assisted synthesis of functionalized F-Mn-MOF-74 as an efficient catalyst with enhanced catalytic activity for the cycloaddition of carbon dioxide [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 597; 124781.
- [25] 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.
- [26] 李庆朝, 汤国辉, 史利娟等. 温和条件下高效催化转化 CO₂ 的催化体系 ZIF-8/TBAB 的研究 [J]. *现代化工*, 2017, 37 (6); 112–115.
- [27] 崔钟艺, 郭立颖, 石开宇等. 改性 SBA-15 固载离子液体催化剂的制备与性能 [J]. *现代化工*, 2019, 39 (12); 72–75.
- [28] 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.
- [29] Wu D, Wang R, Yang C, *et al.* Br doped porous bismuth oxychloride micro-sheets with rich oxygen vacancies and dominating {001} facets for enhanced nitrogen photo-fixation performances [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 556; 111–119.
- [30] Shi T Y, Wang J Q, Sun J, *et al.* Efficient fixation of CO₂ into cyclic carbonates catalyzed by hydroxyl-functionalized poly(ionic liquids) [J]. *RSC Advances*, 2013, 3 (11); 3726–3732.
- [31] Sun J, Wang J, Cheng W, *et al.* Chitosan functionalized ionic liquid as a recyclable biopolymer-supported catalyst for cycloaddition of CO₂ [J]. *Green Chemistry*, 2012, 14 (3); 654–660.
- [32] Xiong Y, Bai F, Cui Z, *et al.* Cycloaddition reaction of carbon dioxide to epoxides catalyzed by polymer-supported quaternary phosphonium salts [J]. *Journal of Chemistry*, 2013, 2013; 1–9. ■