

二氧化碳催化导向的MOF材料的合成与性质研究

应化2101班：安欣月 指导教师：李磊磊 论文类型：毕业论文

摘要：为解决 UiO-66 在 CO_2 到环状碳酸酯转化中存在的活性低、转化条件苛刻的难题，本研究通过水杨醛接枝和金属离子负载对 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 进行功能化改性，合成了两种 MOF 催化剂 M-Sal-UiO-66 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$)。通过红外光谱、X-射线粉末衍射、X-射线光电子能谱等一系列表征手段，证实 M-Sal-UiO-66 的成功构建。并对其在 CO_2 到环状碳酸酯转化中活性、底物普适性和循环性能进行了研究。

关键词：金属有机框架； CO_2 催化；环加成；环状碳酸酯

1 研究背景

为应对 CO_2 过量排放问题，开发高效催化剂将 CO_2 转化为高附加值化学品至关重要。近几十年来，许多 MOFs 凭借突破性的孔隙结构、超大比表面积和优异的结构可调控性，被用于 CO_2 与环氧化物转化为环状碳酸酯的反应中。然而，很多所研究的 MOFs 材料存在稳定性不足、催化活性位点较少等缺点，使得这类反应通常需要在较为苛刻的条件下才能进行，限制了它们的工业化转化。

$\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 是一种高热和化学稳定性的为主体，但在碳酸酯合成中的催化活性不足，部分文献报道表明 Cu^{2+} 和 Ag^+ 可高效催化该转化，因此为了实现优势互补，本研究通过后修饰法构建了席夫碱金属单元接枝的 M-Sal-UiO-66 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$)，对其在 CO_2 到环状碳酸酯转化中的催化活性、底物普适性和稳定性进行了系统考察。

2 实验部分

2.1 合成

$\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 根据文献方法合成。将 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 与水杨醛在无水乙醇中回流反应 (80°C , 6 h, N_2 保护) 得到 Sal-UiO-66 ，再将其与 CuBr_2 或 AgNO_3 在无水乙醇中回流反应 (80°C , 6 h, N_2 保护) 得到 M-Sal-UiO-66 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$)。

2.2 催化实验

在反应釜中进行 CO_2 与环氧化物 (10 mmol) 环加成反应。反应条件： Cu-Sal-UiO-66 (基于 Cu^{2+} 中心计算的物质的量 0.1 mmol)，TBAB (0.4 mmol)， 80°C ，1.2 MPa。产物经离心分离，上清液用核磁共振氢谱 (CDCl_3) 分析计算转化率/产率。

3 结果与讨论

3.1 结构与组成表征

(1) 红外光谱：改性后的三个样品在 1656 cm^{-1} 处 ($-\text{NH}_2$ 的面内弯曲振动) 的吸收均出现显著减弱[图 1 (a)], 表明 $-\text{NH}_2$ 与水杨醛中的 $-\text{C}=\text{O}$ 发生了反应, 实现了接枝改性。

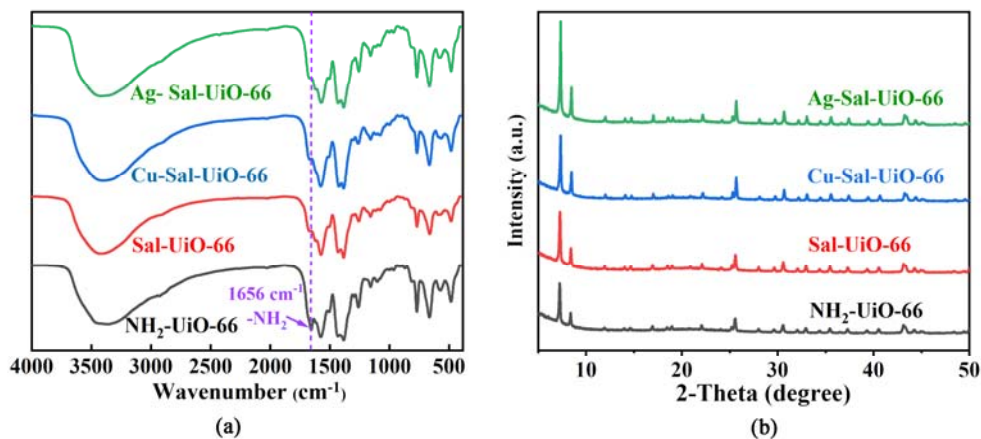


图 1 $\text{NH}_2\text{-Uio-66}$ 改性前后的红外谱图 (a) 和 X-射线粉末衍射谱图 (b)

(2) X-射线粉末衍射：如图 1 (b) 所示, 所有改性样品在衍射峰的角度及相对强度上均未展现出显著改变, 表明改性未改变 $\text{NH}_2\text{-Uio-66}$ 自身的框架结构, 体现出 Uio-66 框架结构的高化学稳定性。

(3) N_2 物理吸附-脱附测试：如图 2 (a) 所示, Cu-Sal-Uio-66 的 N_2 吸附量下降程度更大, 且 Cu-Sal-Uio-66 的 BET 比表面积和孔体积降低更为显著, 表明 Cu-Sal-Uio-66 的金属负载量应该更高, 高于 Ag-Sal-Uio-66 。

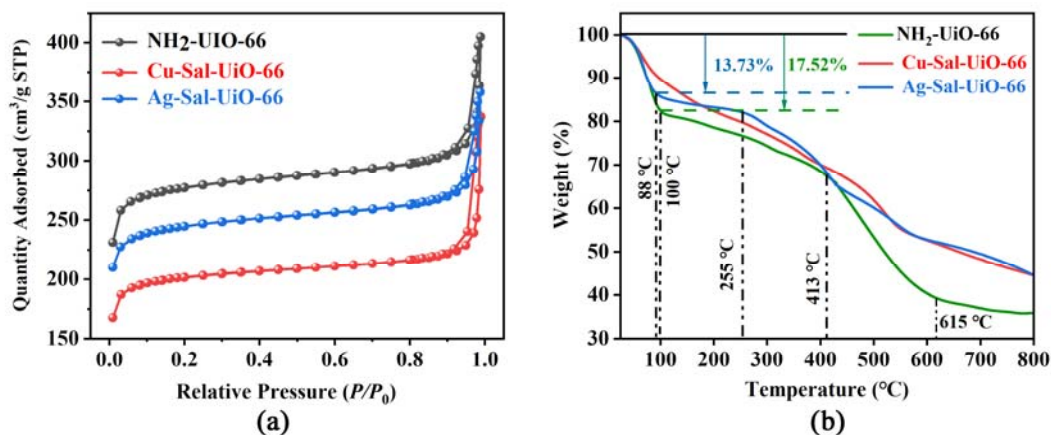


图 2 $\text{NH}_2\text{-Uio-66}$ 改性前后的 N_2 物理吸附-脱附等温线 (a) 和热失重曲线 (b)

(4) 电感耦合等离子体发射光谱测试：原子发射光谱测试表明, 在 Cu-Sal-Uio-66 中, Cu 与 Zr 的摩尔比为 0.49:1, 负载量较高。而在 Ag-Sal-Uio-66 中, Ag 与 Zr 的摩尔比为 0.06:1, 负载量较低, 这与 N_2 吸附测试结构是一致的。

(5) 热重分析测试： $\text{NH}_2\text{-Uio-66}$ 在 413°C 继续上升, 有机组分开始分解并导致

NH₂-UiO-66 的框架坍塌，因此其质量快速下降。Ag-Sal-UiO-66 在 413℃ 以上的失重主要由对苯二甲酸的分解所致。Cu-Sal-UiO-66 的热重曲线在整个测试范围内均没有显著平台出现，因此无法对其框架的热稳定性进行确定分析。

(6) X-射线光电子能谱测试：Cu 的精细光电子能谱图[图 3 (b)]中的 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2} 轨道，自旋-轨道分裂间距为 19.91 eV，符合 Cu²⁺ 的特征 (~20 eV)。证明 Cu²⁺ 在被负载至 Sal-UiO-66 中后，价态未发生改变。

在图 3 (d) 所示的 Ag-Sal-UiO-66 的 Ag 3d 轨道电子精细能谱在 367.50 eV 和 373.50 eV 处呈现出两个主要特征峰，证明了 Ag⁺ 被成功负载至 Sal-UiO-66 中，且价态未发生改变。

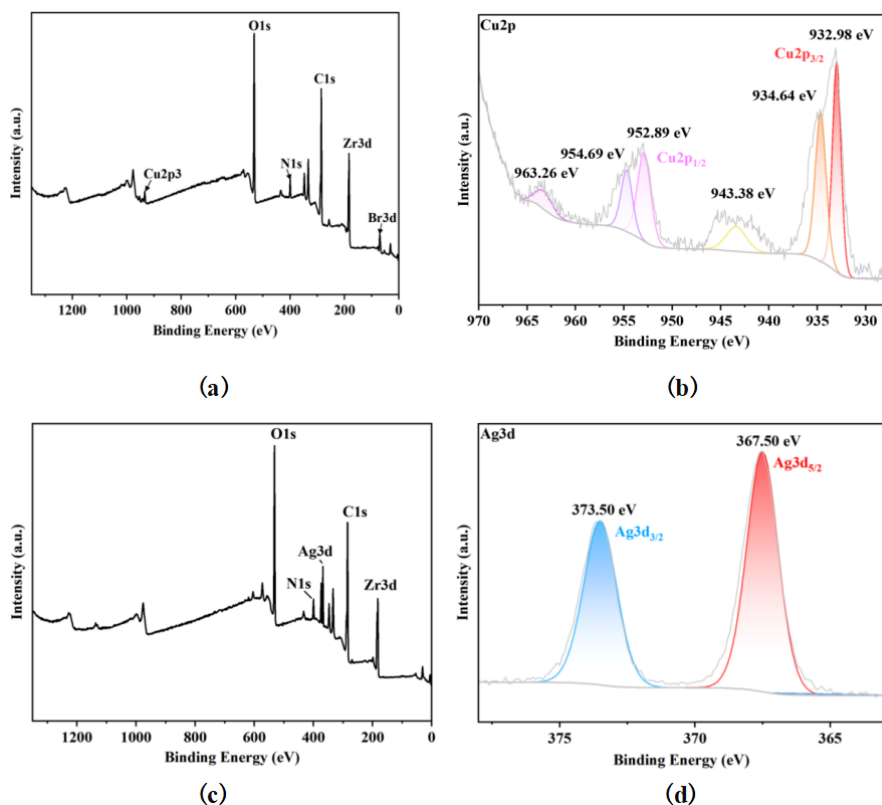


图 3 Cu-Sal-UiO-66 的 X-射线光电子能谱图：全谱 (a) 和 Cu 2p 的高分辨率精细谱 (b)；Ag-Sal-UiO-66 的 X-射线光电子能谱图：全谱 (c) 和 Ag 3d 的高分辨率精细谱 (d)

3.2 Cu-Sal-UiO-66 在 CO₂ 与环氧化物反应中的催化性能

(1) 反应条件的优化。如表 1 所示，系统考察了反应温度、时长和压力对催化反应产率的影响，最终确定最优的催化反应条件：80℃、0.1 MPa、4 h。

(2) 活性验证。在 TBAB 和相应的 MOF 材料均存时（表 2，条目 3、5 和 7），碳酸酯的产率均高于两者单独存在时的催化产率之和，证明它们之间存在协同催化作用，且这种协同作用在 Cu-Sal-UiO-66/TBAB 体系中尤为显著，表明 Cu²⁺ 的引入是提高 NH₂-UiO-66 催化活性的关键，充分证明了它作为主要催化活性中心的作用。

(3) 底物适用性。Cu-Sal-UiO-66 对多种环氧化物的转化均展现出较高活性，

相应的产率为：环氧氯丙烷，92%；环氧丙基苯基醚，92%；正丁基缩水甘油醚，87%；氧化苯乙烯，52%。

表 1 催化条件的优选结果^a

Entry	T/°C	P/MPa	Time/h	Yield (%)	TON _{ECH}	TOF _{ECH} /h ⁻¹
1	40	1.2	24	76	152	6
2	60	1.2	24	80	160	7
3	80	1.2	24	92	184	8
4	90	1.2	24	92	184	8
5	80	1.2	2	37	74	37
6	80	1.2	4	92	184	46
7	80	1.2	6	92	184	31
8	80	1.2	12	92	184	15
9	80	1.2	24	92	184	8
10	80	0.1	4	92	184	46
11	80	0.5	4	92	184	46
12	80	1.0	4	92	184	46
13	80	1.2	4	92	184	46

^a 其它反应条件：1% mmol Cat.和 5%mmol 的 TBAB，10 mmol ECH；碳酸酯产物的选择性均 > 99%。

表 2 催化活性的验证实验结果^a

Entry	Cat.	TBAB (mmol)	Yield (%)	TON _{ECH}	TOF _{ECH} /h ⁻¹
1	——	0.4	27	54	14
2	NH ₂ -UiO-66	——	9	18	5
3	NH ₂ -UiO-66	0.4	39	78	20
4	Sal-UiO-66	——	10	20	5
5	Sal-UiO-66	0.4	43	86	22
6	Cu-Sal-UiO-66	——	21	42	11
7	Cu-Sal-UiO-66	0.4	92	184	46

^a 反应条件：4 h，0.1 MPa，80°C，1% mmol Cat.，10 mmol ECH；碳酸酯产物的选择性均 > 99%。

(4) 循环催化性能：五轮循环后，环氧氯丙烷转化率保持稳定(92%→88%)。循环后 Cu-Sal-UiO-66 结构与初始一致，证明其具有优良的化学稳定性。

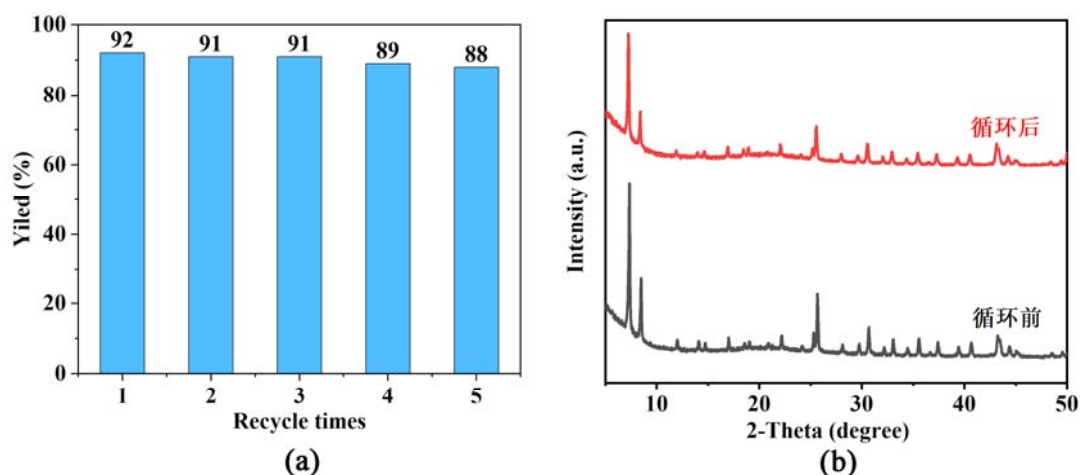


图 4 Cu-Sal-UiO-66 在 5 轮催化循环测试前后的 X-射线粉末衍射谱图 (a) 与红外谱图 (b)

4 结论

本研究通过水杨醛亚胺化及金属离子配位改性 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ ，合成了高热河化学稳定性的 M-Sal-UiO-66 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$)，其中 Cu-Sal-UiO-66 能在温和条件 (80°C , 0.1 MPa , 4h) 下高效催化 CO_2 与环氧氯丙烷环加成 (产率 92%)，活性提升源于 Cu^{2+} 催化中心，且具有较好的底物适用性和循环稳定性。本研究为 CO_2 高效利用的催化剂开发提供了一个优秀范例，可供 MOF 基催化剂的设计开发参考。