



核壳型 $\text{SiO}_2@\text{Cu-TiO}_2@\text{SiO}_2$ 催化剂用于 CO_2 羧化反应研究

刘雪慧¹, 兰瑛慧¹, 李林娜¹, 凌雨轩¹, 殷雄^{1,2*}

1. 北京化工大学化学学院, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

2. 北京化工大学软物质科学与工程高精尖创新中心, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: yinxiong@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2024-06-24; 接受日期: 2024-07-29; 网络版发表日期: 2024-09-29

国家自然科学基金(编号: 21771019)资助项目

摘要 针对Cu基纳米颗粒作为活性组分催化 CO_2 与末端炔烃反应制备丙炔酸类产品中存在的端炔自偶联副反应和转化率低等问题, 本研究开发了一种“外壳层保护”策略, 设计并制备了低Cu负载量的 $\text{SiO}_2@\text{Cu-TiO}_2@\text{SiO}_2$ 催化剂. 外层 SiO_2 壳可以保护 TiO_2 在煅烧过程中形成稳定的锐钛矿晶相, 此外, 煅烧过程中形成的孔结构在催化过程中可以通过空间限域作用有效抑制偶联副反应. 通过优化, 800°C 煅烧得到的 $\text{SiO}_2@\text{Cu-TiO}_2@\text{SiO}_2$ 催化剂在常压 CO_2 气氛中, 苯丙炔酸产率达82.4%. 本研究为炔酸类所需的非贵金属纳米催化剂的设计与合成提供了新的思路与方法.

关键词 非贵金属催化剂, CO_2 资源化利用, 高附加值化学品, 炔酸

1 引言

自工业革命以来, 为保持经济和社会的快速发展, 煤炭、石油和天然气等化石燃料作为主要能源被开发利用. 伴随着化石燃料的过度消耗, 生态及能源问题日益突出. 如何遏制由于二氧化碳的过度排放造成的负面影响已经成为当今社会面临的严峻挑战. 近年来, 直接将 CO_2 转化为高附加值化学品成为达成“二氧化碳减排措施”的一个重要途径^[1]. 目前 CO_2 转化主要通过热催化^[2-6]、光催化^[7-10]、电催化^[11-16]、光热协同催化^[17-22]和生物催化^[23-26]等技术实现, 其中热催化适用范围广、应用场景多、反应条件易控制, 具有良好

的发展前景.

丙炔酸作为一类重要的化合物, 是合成吡咯^[27]、吡啶^[28]和香豆素等产品的重要中间体, 在医药、化工及材料领域的应用十分广泛. 传统的合成方法中^[29], 使用的催化剂以均相催化剂为主, 但不利于工业上的回收利用. CO_2 是理想的羧化原料, 其所含碳为碳的最高氧化态, 在热力学上处于稳定状态, 在动力学上也是惰性的. 这些为在温和条件下实现常压热催化转化带来极大的挑战. 因此, 开发高效、价格低廉且能够在温和条件下催化末端炔烃与 CO_2 发生羧化反应的非均相催化剂具有重要的研究意义. 前期研究表明, Cu、Ag、Au 3种金属均可以有效催化 CO_2 与末端炔烃直接

引用格式: Liu X, Lan Y, Li L, Ling Y, Yin X. Core-shell $\text{SiO}_2@\text{Cu-TiO}_2@\text{SiO}_2$ catalysts toward CO_2 carboxylation reactions. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1888–1896, doi: 10.1360/SSC-2024-0140

羧化反应. 与Ag^[30,31]、Au^[32,33]两种贵金属相比, Cu资源丰富、价格低, 更能满足工业生产的需要. 但Cu金属相对活泼, 在其催化的反应体系中存在羧化/脱羧反应, 同时还存在末端炔烃自偶联副反应.

针对这些问题, 本研究提出了一种“外壳层保护”策略来抑制副反应和提高转化率, 以SiO₂为模板, 通过离子交换法制备了具有低Cu负载量的SiO₂@Cu-TiO₂@SiO₂催化剂. 经过优化催化剂的煅烧温度发现, 在800℃煅烧得到的催化剂在常压、反应温度为80℃, 反应12 h, 苯丙炔酸产率可达82.4%. 本研究对末端炔烃与CO₂羧化反应提供了一种新的研究思路.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

氨水(25.0%~30.0%, Innochem, 中国)、四乙氧基硅烷(98%, 麦克林, 中国)、四正丁醇钛(99%, J&K百灵威, 中国)、高纯乙腈(≥99.9%, Sigma-Aldrich, 中国)、高纯乙醇(99.9%, Innochem, 中国)、羟丙基纤维素(99.0%, Sigma-Aldrich, 中国)、聚乙烯吡咯烷酮(≥99.0%, Solarbio, 中国)、硝酸铜(99%, 山西西亚化学, 中国)、乙醇(≥99.7%, 富宇精细化工, 中国)、氢氧化钠(≥96%, 福晨化学, 中国)、苯乙炔(97.0%, Innochem, 中国)、2-乙炔基-萘(98%, Innochem, 中国)、4-乙炔基甲苯(98%, 阿拉丁, 中国)、4-乙炔基苯甲醚(98%, Innochem, 中国)、3-乙炔基甲苯(97%, Innochem, 中国)、1-乙炔基-4-氟苯(98%, Innochem, 中国)、碳酸铯(99%, 阿拉丁, 中国)、*N,N*-二甲基甲酰胺(≥99.5%, 富宇精细化工, 中国)、盐酸(31%, 通广, 中国)、正己烷(≥97.0%, 福晨化学, 中国)、乙酸乙酯(≥99.5%, 富宇精细化工, 中国).

分析天平(METTLER-TOLEDO AL-104, 瑞士), 六联搅拌器(上海司乐 84-1A, 中国), 离心机(湖南安君研 A16K-M, 中国), 真空干燥箱(上海一恒 DZF-6022, 中国), 管式炉(科晶 OTF-1200X, 中国), 控温加热搅拌器(IKA 德国), 400 M核磁共振波谱仪(Bruker Advance-III, 德国), 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂 RE-52AA, 中国), 场发射透射电子显微镜(Thermo Tecnai G2 F20 U-TWIN, 美国), X射线衍射仪(Bruker D8-Advanced, 德国), 比表面积和孔隙度分析仪(Micromeritics ASAP2020, 美国), 等离子体发射光谱仪(Ther-

mo Icap 6000 series, 美国), 六圆衍射仪(Huber 5020, 德国).

2.2 实验方法

2.2.1 SiO₂@TiO₂-Cu@SiO₂催化剂的制备

催化剂合成过程如附图S1(补充材料)所示. 采用溶胶凝胶法合成二氧化硅纳米球. SiO₂纳米球的合成: 取0.86 mL四乙氧基硅烷注射进23 mL乙醇中, 搅拌3 min后, 加入4 mL去离子水, 再搅拌3 min, 最后注入0.65 mL氨水, 室温下搅拌4 h. 反应结束后, 离心收集固体并用乙醇洗涤, 最后将得到的材料分散在10 mL高纯乙醇中^[34].

SiO₂@TiO₂的合成: 取10 mL高纯乙醇和7 mL高纯乙腈, 搅拌3 min混合均匀后, 加入50 mg羟丙基纤维素充分溶解. 加入上一步中得到的SiO₂纳米球10 mL乙醇分散液, 搅拌10 min, 加入0.2 mL氨水, 搅拌10 min后, 缓慢注射加入配制好的四正丁醇钛溶液(3 mL高纯乙醇, 1 mL高纯乙腈, 1 mL四正丁醇钛), 在室温下搅拌3 h后, 离心收集沉淀, 洗涤后分散在25 mL去离子水中.

SiO₂@TiO₂-Cu²⁺的制备: 取上一步得到的分散液, 在搅拌下加入一定量的NaOH溶液(2.5 mol/L), 搅拌30 min后离心收集, 用去离子水洗涤3次, 分散在40 mL去离子水中; 再加入 x mL ($x=1/2/3$)的硝酸铜溶液(0.05 mol/L), 室温下搅拌12 h后, 离心收集沉淀、洗涤后分散于20 mL去离子水中(离子交换时, 钠离子的加入量和铜离子的加入量需保持一致).

SiO₂@Cu-TiO₂@SiO₂的制备: 将200 mg PVP ($M_w=40000$)溶解在2 mL去离子水中, 加入上一步的分散液中, 搅拌12 h, 离心收集并用去离子水洗涤3次, 用无水乙醇洗涤3次, 分散在23 mL乙醇中, 依次加入4.3 mL去离子水、0.86 mL四乙氧基硅烷和0.65 mL氨水, 室温下搅拌3 h后, 离心收集固体并洗涤后, 放置在真空干燥箱中60℃干燥12 h. 将干燥后的材料充分研磨后置于管式炉中, 氮气气氛下升温至所需温度, 升温速率为5℃/min, 保持2 h, 得到催化剂SiO₂@Cu _{x} -TiO₂@SiO₂- T (x 表示Cu²⁺的用量, T 表示催化剂的煅烧温度).

2.2.2 Cu-TiO₂催化剂的制备

使用NaOH刻蚀除去SiO₂模板, 具体操作步骤如

下: 将 $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Cu}@\text{SiO}_2$ 置于50 mL圆底烧瓶中, 加入26 mL去离子水并将它们充分分散, 加入4 mL NaOH溶液(2.5 mol/L), 置于油浴锅中升温至 90°C , 搅拌4 h. 反应结束后自然冷却至室温, 离心收集沉淀并用去离子水洗涤至上清液呈中性, 放置在真空干燥箱中, 60°C 干燥12 h后, 得到 Cu-TiO_2 催化剂.

2.2.3 催化性能测试和评价

取80 mg催化剂, 0.5 mmol苯乙炔, 1 mmol碳酸铯于10 mL史莱克管中, 加入3 mL N,N -二甲基甲酰胺作为溶剂. 使用不锈钢长针向溶剂中通入 CO_2 气体20 min以排净溶剂中的空气, 然后在史莱克管上端插入冷凝管, 通入 CO_2 排净管中的空气后在冷凝管顶套上一个 CO_2 气球, 确保维持 CO_2 气氛. 将装置转移到加热搅拌器上, 通入冷凝水, 80°C 条件下搅拌反应12 h. 待反应结束后自然冷却至室温. 过滤除去无机盐和催化剂后, 用20 mL去离子水稀释反应液; 加入15 mL正己烷萃取3次, 取水层用2 mol/L的盐酸水溶液酸化至 $\text{pH}=1$; 加入15 mL乙酸乙酯萃取3次, 有机层经饱和氯化钠水溶液洗涤后用无水硫酸钠干燥; 最后旋转蒸发浓缩除去溶剂, 得到产物.

2.2.4 催化性能分析方法

使用AVANCE III HD 400 型核磁共振谱仪进行检测后处理结束, 加入一定质量的均三甲氧基苯作为内标物, 用氘代氯仿溶解, 转移至核磁管中, 使用400 MHz核磁共振谱仪测得产物核磁共振氢谱(^1H NMR)图, 进行定性定量分析, 并计算目标产物的产率.

3 结果与讨论

3.1 催化剂合成与形貌表征

如图1a所示, 使用Stöber法制备的 SiO_2 纳米球, 其尺寸在220 nm左右且具有良好的分散性. 随后以 SiO_2 为模板, 控制四正丁醇钛的水解速度, 通过 Si-O-Ti 作用在 SiO_2 表面包覆 TiO_2 壳层, 形成 $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 结构(图1b); 接着使用NaOH溶液对 TiO_2 壳进行碱刻蚀, 碱溶液可以破坏 TiO_2 壳中的部分 Ti-O 结构, 形成 Ti-O-Na 结构; 接下来在溶液中加入与 Na^+ 等量的 Cu^{2+} 盐, 通过长时间搅拌保证离子的充分交换, 得到含有 Ti-O-Cu 的 $\text{SiO}_2@\text{Cu}^{2+}\text{-TiO}_2$ 样品(图1c); 最后, 在 $\text{SiO}_2@\text{Cu}^{2+}\text{-TiO}_2$

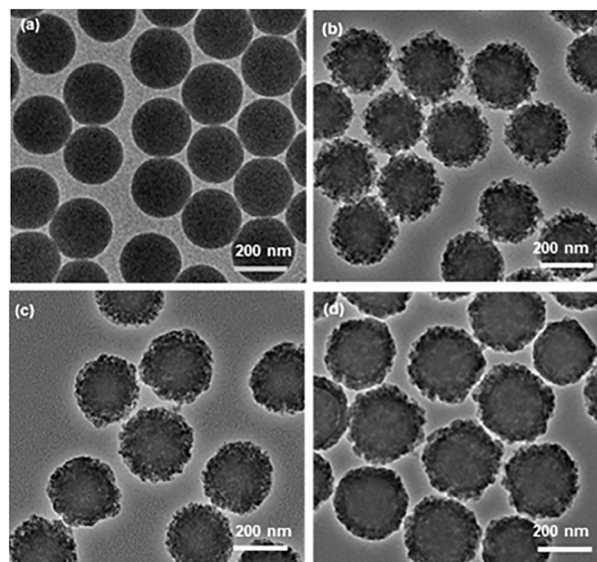


图1 (a) SiO_2 纳米球, (b) $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, (c) $\text{SiO}_2@\text{Cu}^{2+}\text{-TiO}_2$, (d) $\text{SiO}_2@\text{Cu-TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-800}$ 的TEM图

Figure 1 TEM images of (a) SiO_2 nanospheres, (b) $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, (c) $\text{SiO}_2@\text{Cu}^{2+}\text{-TiO}_2$ and (d) $\text{SiO}_2@\text{Cu-TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-800}$ samples.

表面再包覆一层 SiO_2 , 包覆后一层 SiO_2 后, 材料表面的粗糙度降低, 尺寸略微变大. 高温煅烧过程使 Cu 离子固定在 TiO_2 壳中(图1d). 外层 SiO_2 在煅烧过程中起到了关键的保护作用: (1) 使材料维持稳定的球形结构; (2) 在高温煅烧时促使 TiO_2 形成粒度小和锐钛矿相; (3) 通过空间限域作用限制了 Cu 离子的移动, 避免在高温煅烧时 Cu 离子团聚并形成大尺寸的 Cu 纳米颗粒. 对比催化剂则是在高温以及高浓度的NaOH水溶液中对 $\text{SiO}_2@\text{Cu-TiO}_2@\text{SiO}_2$ 催化剂进行刻蚀, 移除 SiO_2 模板后, 得到没有外壳保护的 Cu-TiO_2 材料, 其透射电镜图(TEM)如附图S2所示. 它们具有均匀小晶粒的介孔空心球.

3.2 催化剂物相结构分析

对不同煅烧温度的 $\text{SiO}_2@\text{Cu-TiO}_2@\text{SiO}_2$ 催化剂进行了X射线衍射(XRD)表征分析, 探究煅烧温度对催化剂物相组成的影响. 如图2所示, 结果表明, 煅烧温度越高, 材料的结晶度越好, 在 25.3° 和 48.0° 处可以观察到明显的锐钛矿相 $\text{TiO}_2(101)$ 和 (200) 晶面的特征峰, 说明材料在煅烧过程中形成了稳定的锐钛矿晶相. 并且在 43.3° 、 50.4° 处, 可以观察到微弱的 Cu 的 (111) 、 (200) 晶面特征峰, 说明材料在煅烧的过程中, 有铜颗粒的

形成。

为了进一步探究煅烧温度对催化剂微结构的影响, 通过氮气吸-脱附测试对在不同煅烧温度催化剂的比表面积以及孔结构进行了分析(BET). 由于催化剂是多壳层包覆的结构, 改变煅烧温度对催化剂的比表面积并不会产生很大影响, 但是孔结构发生了明显的变

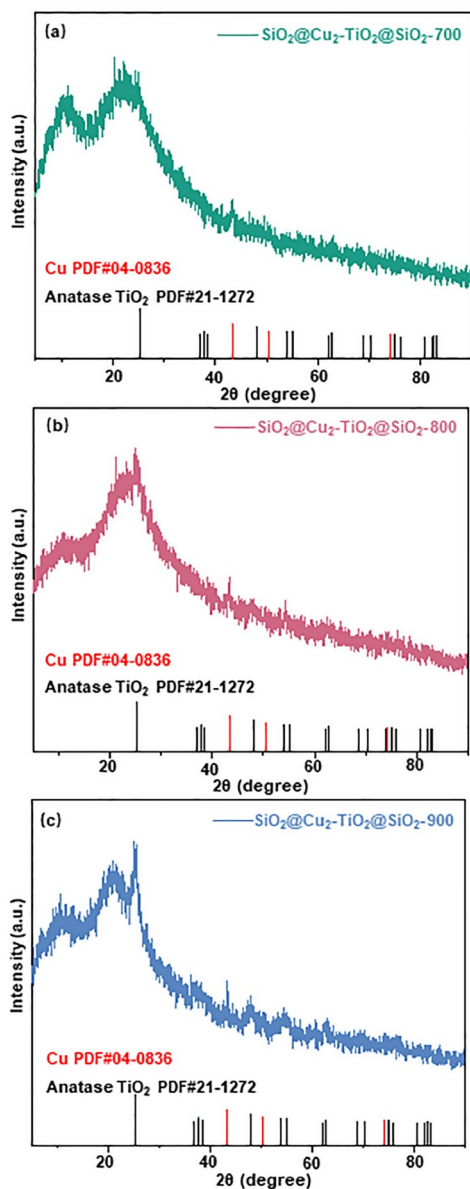


图 2 (网络版彩图) $\text{SiO}_2@\text{Cu}_2\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2$ 样品在不同煅烧温度的XRD谱图: (a) $\text{SiO}_2@\text{Cu}_2\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-700}$; (b) $\text{SiO}_2@\text{Cu}_2\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-800}$; (c) $\text{SiO}_2@\text{Cu}_2\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-900}$

Figure 2 (Color online) XRD spectra of $\text{SiO}_2@\text{Cu}_2\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2$ samples sintered at different temperatures: (a) $\text{SiO}_2@\text{Cu}_2\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-700}$; (b) $\text{SiO}_2@\text{Cu}_2\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-800}$; (c) $\text{SiO}_2@\text{Cu}_2\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-900}$.

化. 如图3所示, 结合催化剂的 N_2 吸-脱附等温线以及孔径分布图发现: 700、800℃下煅烧得到的催化剂的比表面积以及孔结构比较类似, 都含有一定的微孔和介孔结构, 孔径分布中心在1.5 nm处, 其次是在2.7 nm处, 而900℃煅烧得到的催化剂, 孔结构发生了一定程度上的变化, 不再具备微孔结构, 仅能测得2.5 nm左右的介孔。

3.3 催化剂电子结构分析

所制备的催化剂含有 SiO_2 外壳包覆层, Cu元素的ICP测试结果为0.62 wt%, 说明Cu负载量较低. 所以, 在荧光模式下, 通过X射线吸收精细结构谱(XAFS)来表征 $\text{SiO}_2@\text{Cu-TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-800}$ 催化剂中Cu元素的价态以及主要存在形式. 如图4a所示, K边的X射线吸收近边结构光谱(XANES)显示催化剂中Cu元素吸收边的

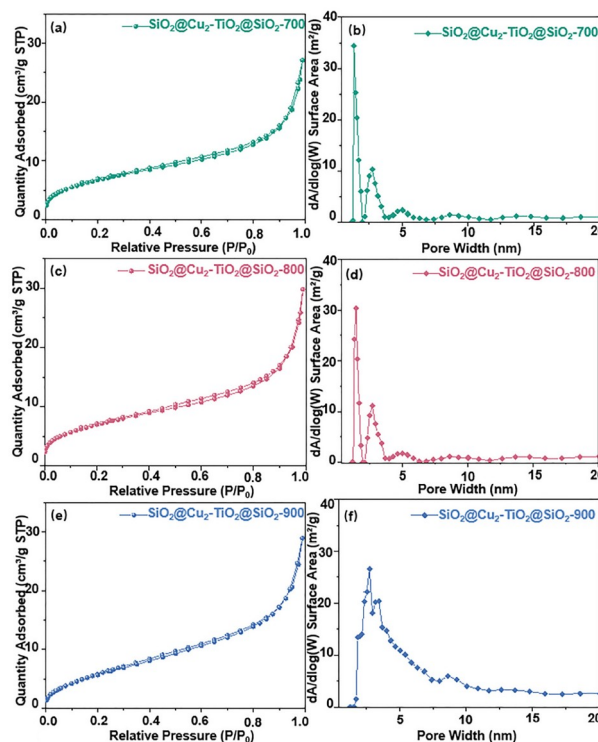


图 3 (网络版彩图) 3个煅烧温度得到的 $\text{SiO}_2@\text{Cu}_2\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2$ 样品的 N_2 吸-脱附等温线(a, c, e)和孔径分布图(b, d, f): (a, b) $\text{SiO}_2@\text{Cu}_2\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-700}$, (c, d) $\text{SiO}_2@\text{Cu}_2\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-800}$, (e, f) $\text{SiO}_2@\text{Cu}_2\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-900}$

Figure 3 (Color online) N_2 isothermal absorption-desorption curves (a, c, e) and the corresponding pore size profile (b, d, f) of $\text{SiO}_2@\text{Cu}_2\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2$ samples sintered at different temperatures: (a, b) $\text{SiO}_2@\text{Cu}_2\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-700}$, (c, d) $\text{SiO}_2@\text{Cu}_2\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-800}$, (e, f) $\text{SiO}_2@\text{Cu}_2\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-900}$.

能量略高于Cu箔, 低于 Cu_2O 样品, 这说明 $\text{SiO}_2@\text{Cu-TiO}_2@\text{SiO}_2$ -800催化剂中Cu的氧化态在0~+1价之间. 如图4b所示, 在扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)的傅里叶变换光谱图中观察到催化剂中Cu物种的特征峰与Cu箔高度重合, 在2.27 Å处有明显的Cu-Cu配位壳层特征峰, 说明催化剂中含有Cu纳米颗粒. 由于有Cu颗粒的存在, 它们会屏蔽Cu-O的配位信号. 通过催化剂K边吸收光谱的吸收边位移也可以判断出 $\text{SiO}_2@\text{Cu-TiO}_2@\text{SiO}_2$ -800催化剂中存在正价的Cu单原子, 使得材料中Cu元素整体的价态高于Cu箔. 另外, $\text{SiO}_2@\text{Cu-TiO}_2@\text{SiO}_2$ -800催化剂的白线峰位于Cu箔和 Cu_2O 标准样品之间, 也说明该催化剂中Cu元素的平均价态处于0~+1价之间. 以上结果表明Cu以单原子和纳米颗粒混合的形式存在于 $\text{SiO}_2@\text{Cu-TiO}_2@\text{SiO}_2$ -800催化剂中.

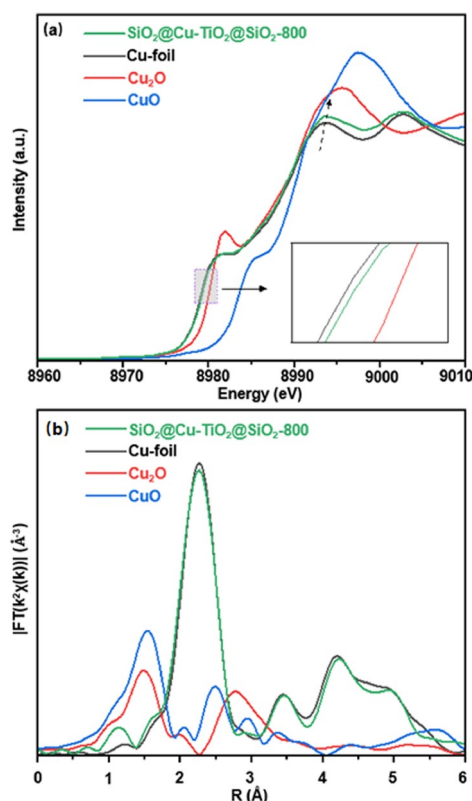


图4 (网络版彩图) (a) $\text{SiO}_2@\text{Cu-TiO}_2@\text{SiO}_2$ 样品、参比样Cu箔、 Cu_2O 和CuO中Cu的K边吸收谱, 插图为吸收边的局部放大图; (b) 扩展X射线吸收精细结构的傅里叶变换光谱图

Figure 4 (Color online) (a) XANES spectra at the Cu K-edge of Cu foil, Cu_2O , CuO and $\text{SiO}_2@\text{Cu-TiO}_2@\text{SiO}_2$ -800 samples. The inset is a partial enlarged view of the absorbing edge. (b) Fourier-transformed EXAFS spectra of $\text{SiO}_2@\text{Cu}_2\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2$, Cu foil, Cu_2O and CuO samples.

3.4 催化性能测试

用 CO_2 与苯乙炔间的羧化反应对催化剂的催化性能进行评估. 首先对催化剂的金属添加量进行了筛选, 对比了离子交换过程中分别添加1.0、1.5、2.0、3.0和4.0 mL 0.05 mol/L硝酸铜水溶液所得到的催化剂的催化性能. 产物苯并炔酸的 ^1H NMR参见附图S3. 如图5a所示, 随着催化剂中铜含量的增加, 其催化性能呈火山型曲线变化, 其中添加量为2 mL的催化剂具有最佳催化活性. 当金属负载量较低时, 活性位点不饱和, 提高金属添加量可以增强催化剂活性; 继续增加金属添加量, 活性位点达到饱和并且Cu原子会在煅烧过程中聚集形成较大颗粒, 减少了有效接触面积, 并诱导端炔自偶联反应的发生, 导致催化剂性能下降. 高温碱处理刻蚀掉 $\text{SiO}_2@\text{Cu-TiO}_2@\text{SiO}_2$ -800催化剂中的 SiO_2 模板得到 Cu-TiO_2 -800催化剂, 在相同的催化条件下也进行了性能测试, 仅能获得21.6%的苯丙炔酸产率(图5b). 对比实验结果表明 SiO_2 外壳在催化过程中发挥着关键的作用.

其次, 研究了煅烧温度对催化剂性能的影响, 将

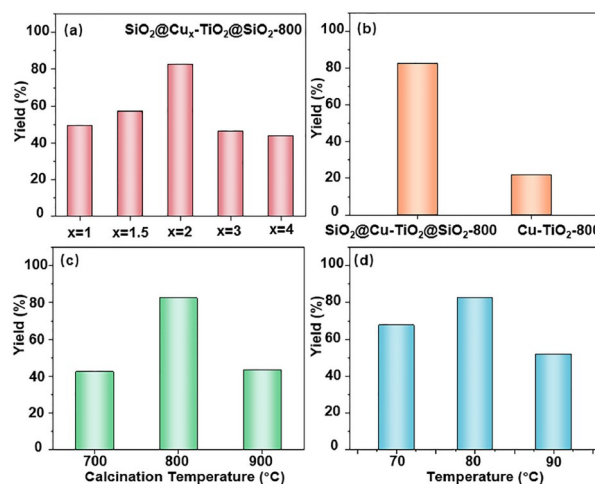


图5 (网络版彩图) (a) 不同Cu负载量 $\text{SiO}_2@\text{Cu}_x\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2$ 催化剂的催化性能图; (b) $\text{SiO}_2@\text{Cu}_2\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2$ -800和 Cu-TiO_2 -800催化剂的催化性能对比图; (c) 不同煅烧温度得到的催化剂的催化性能对比图; (d) $\text{SiO}_2@\text{Cu}_2\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2$ -800催化剂在不同反应温度下的催化性能图

Figure 5 (Color online) (a) Catalytic performance of $\text{SiO}_2@\text{Cu}_x\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2$ -800 catalysts with different Cu loading amounts. (b) Comparison of catalytic performances of $\text{SiO}_2@\text{Cu}_2\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2$ -800 and Cu-TiO_2 -800 catalysts. (c) Catalytic performance of catalysts prepared at different calcination temperatures. (d) Catalytic performance at different reaction temperatures in case for the $\text{SiO}_2@\text{Cu}_2\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2$ -800 catalyst.

SiO₂@Cu₂-TiO₂@SiO₂材料分别在700、800和900℃的氮气气氛下煅烧, 并进行性能测试. 结果如图5c所示, 800℃煅烧得到的催化剂具有最佳的催化性能. 结合XRD以及孔径分布图分析发现, 煅烧温度越高, 所形成的锐钛矿TiO₂结晶度越高. 但继续提高煅烧温度, 会破坏外层SiO₂的孔结构, 从而影响对底物分子的空间限域作用, 导致副反应的发生. 因而, 800℃是催化剂的最佳煅烧温度, 在不破坏外层SiO₂微孔结构的同时形成了结晶度良好的锐钛矿相TiO₂, 有利于催化反应的进行.

最后, 还探究了催化温度对催化性能的影响, 用SiO₂@Cu₂-TiO₂@SiO₂-800催化剂分别在70、80和90℃的温度下与CO₂在环境压力下反应并对催化结果进行测试. 结果如图5d所示: 80℃为最佳反应温度. 升高反应温度可以提高底物分子与CO₂的运动速率, 增加有效碰撞次数, 提高反应速率. 但反应体系中存在着羧化/脱羧平衡, 继续提高温度, 反而会进一步促进脱羧反应的进行, 导致性能下降. 另外, 催化剂经过3次循环后, 产物收率保持为初始值的85%左右. 且使用后的催化剂的核壳结构保持良好, 如附图S4所示. 以上结果表明催化剂具有很好的催化稳定性.

为说明SiO₂@Cu₂-TiO₂@SiO₂-800催化剂催化性

能的普适性, 选取了文献中常报道的典型端炔分子作为底物, 保持其他所有实验条件不变, 在常压下与CO₂进行羧化反应, 所得催化结果如表1所示. 实验结果表明所合成的催化剂对不同的炔烃衍生物羧化反应具有较好的普适性. 但催化性能在一定程度上受不同取代基电子效应的影响. 对于甲基、甲氧基这类的给电子取代基, 催化剂表现出良好的催化活性; 而吸电子的氟取代基, 对底物有一定的钝化作用, 使得催化剂催化性能有所下降.

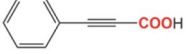
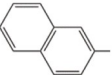
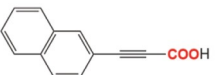
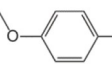
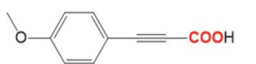
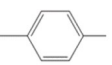
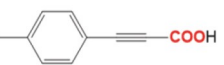
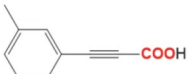
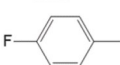
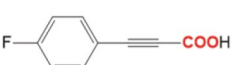
3.5 催化机理探究

通过¹H NMR研究了催化剂和Cs₂CO₃与苯乙炔之间的相互作用, 从而初步探索反应机理. 如图6所示, 当底物和Cs₂CO₃混合后, 底物中炔氢的¹H信号(δ=3.35)几乎消失; 而在底物与催化剂的混合体系中, 炔氢峰强度未发生明显变化, 但是峰型展宽, 这些说明Cs₂CO₃可以活化苯乙炔的炔氢, 使其去质子化, 而催化剂中的活性位点与C≡C有相互作用, 因而对炔氢的化学位移有一定的影响.

基于上述结果, 我们提出了末端炔烃和CO₂直接羧化的可能机理, 如图7所示: (1) 末端炔烃在Cs₂CO₃的作用下去质子化, 并与Cu位点相连形成炔铜中间体;

表 1 CO₂与末端炔烃羧化反应底物拓展实验催化性能表^{a)}

Table 1 The catalytic performance for CO₂ with various terminal alkynes, catalyzed by SiO₂@Cu-TiO₂@SiO₂ catalyst^{a)}

$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{CO}_2 \xrightarrow[2. \text{HCl}]{1. \text{Catalyst, CsCO}_3, \text{DMF}} \text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$			
底物	R	产物	产率(%)
1			82.4
2			70.6
3			77.7
4			71.0
5			81.1
6			53.3

a) 反应条件: 催化剂: SiO₂@Cu-TiO₂@SiO₂-800 (80 mg), 底物(0.5 mmol), 80℃, 12 h

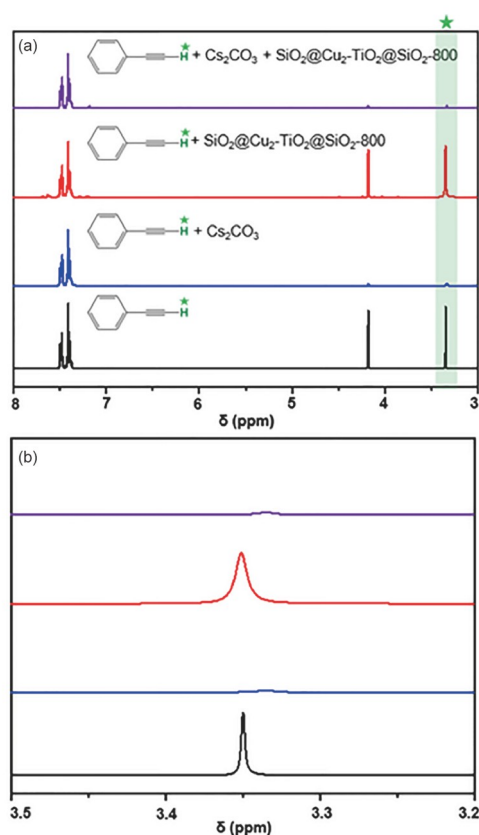


图6 (网络版彩图) (a) 苯乙炔底物及与不同样品混合后的 ^1H NMR谱图; (b) 局部放大 ^1H NMR谱图

Figure 6 (Color online) (a) ^1H NMR spectra of phenylacetylene with various samples. (b) Localized magnification of the ^1H NMR spectra.

(2) 炔铜中间体亲核进攻 CO_2 分子的C中心, 使 CO_2 插入Cu-C键中, 形成羧酸盐中间体; (3) 羧酸盐中间体在碱的作用下脱离金属催化剂活性位; (4) 经过酸化得到丙炔酸类产品。

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责。

参考文献

- De S, Dokania A, Ramirez A, Gascon J. *ACS Catal*, 2020, 10: 14147–14185
- Mehla S, Kandjani AE, Babarao R, Lee AF, Periasamy S, Wilson K, Ramakrishna S, Bhargava SK. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 320–352
- Hao L, Xia Q, Zhang Q, Masa J, Sun Z. *Chin J Catal*, 2021, 42: 1903–1920
- Baddour FG, Roberts EJ, To AT, Wang L, Habas SE, Ruddy DA, Bedford NM, Wright J, Nash CP, Schaidle JA, Brutchey RL, Malmstadt N. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 1010–1019

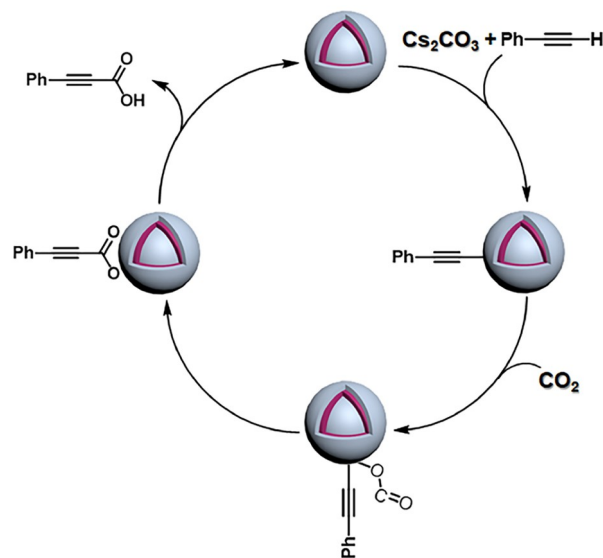


图7 (网络版彩图) 苯乙炔与 CO_2 羧化反应可能的机理图
Figure 7 (Color online) Schematic diagram of the catalytic mechanism for the reaction between CO_2 and phenylacetylene.

4 结论

综上所述, 本研究提出了一种“外壳保护”策略, 设计和制备了 $\text{SiO}_2@\text{Cu-TiO}_2@\text{SiO}_2$ 催化剂用于催化 CO_2 与端炔羧化反应。通过XAFS表征发现催化剂中的Cu元素是以颗粒和单原子的混合形式负载在 TiO_2 壳中。使用TEM、XRD和BET等表征手段表明外层 SiO_2 壳可以保证内部的 TiO_2 层在高温煅烧的过程中维持纳米球结构的同时形成锐钛矿晶相; 其次, 在催化反应过程中, SiO_2 外壳煅烧后形成了丰富的孔结构, 通过其空间限域作用抑制了苯乙炔自偶联副反应的发生, 提高了 CO_2 与苯乙炔发生羧化反应的转化率。该催化剂在常压 CO_2 气氛中, 80°C 下反应12 h, 苯丙炔酸产率达82.4%。

- 5 Komarala EP, Alkhoori AA, Zhang X, Cheng HM, Polychronopoulou K. *J Energy Chem*, 2023, 86: 246–262
- 6 Sakakura T, Choi JC, Yasuda H. *Chem Rev*, 2007, 107: 2365–2387
- 7 Nakajima T, Tamaki Y, Ueno K, Kato E, Nishikawa T, Ohkubo K, Yamazaki Y, Morimoto T, Ishitani O. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 13818–13821
- 8 Li D, Kassymova M, Cai X, Zang SQ, Jiang HL. *Coord Chem Rev*, 2020, 412: 213262
- 9 Fu J, Jiang K, Qiu X, Yu J, Liu M. *Mater Today*, 2020, 32: 222–243
- 10 Li X, Zhu QL. *EnergyChem*, 2020, 2: 100033
- 11 Wang H, Tong Y, Chen P. *Nano Energy*, 2023, 118: 108967
- 12 Ma W, He X, Wang W, Xie S, Zhang Q, Wang Y. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 12897–12914
- 13 Wang C, Lv Z, Yang W, Feng X, Wang B. *Chem Soc Rev*, 2023, 52: 1382–1427
- 14 Yan T, Chen X, Kumari L, Lin J, Li M, Fan Q, Chi H, Meyer TJ, Zhang S, Ma X. *Chem Rev*, 2023, 123: 10530–10583
- 15 Xu D, Li K, Jia B, Sun W, Zhang W, Liu X, Ma T. *Carbon Energy*, 2023, 5: e230
- 16 Wu Y, Jiang Z, Lu X, Liang Y, Wang H. *Nature*, 2019, 575: 639–642
- 17 Wang S, Tountas AA, Pan W, Zhao J, He L, Sun W, Yang D, Ozin GA. *Small*, 2021, 17: 2007025
- 18 Wang Z, Yang Z, Kadirova ZC, Guo M, Fang R, He J, Yan Y, Ran J. *Coord Chem Rev*, 2022, 473: 214794
- 19 Wang Z, Yang Z, Fang R, Yan Y, Ran J, Zhang L. *Chem Eng J*, 2022, 429: 132322
- 20 Guo Y, Li T, Li D, Cheng J. *Renew Sustain Energy Rev*, 2024, 189: 114053
- 21 Wang H, Wang Y, Guo L, Zhang X, Ribeiro C, He T. *Chin J Catal*, 2020, 41: 131–139
- 22 Li P, Liu L, An W, Wang H, Guo H, Liang Y, Cui W. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 266: 118618
- 23 Alissandratos A, Kim HK, Easton CJ. *Bioresource Tech*, 2014, 164: 7–11
- 24 Terholsen H, Huerta-Zerón HD, Möller C, Junge H, Beller M, Bornscheuer UT. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202319313
- 25 Xu S, Qiao Z, Luo L, Sun Y, Wong JWC, Geng X, Ni J. *Bioresource Tech*, 2021, 332: 125037
- 26 Luan L, Ji X, Guo B, Cai J, Dong W, Huang Y, Zhang S. *Biotechnol Adv*, 2023, 63: 108098
- 27 Stuart DR, Alsabeh P, Kuhn M, Fagnou K. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 18326–18339
- 28 Gao D, Back TG. *Chem Eur J*, 2012, 18: 14828–14840
- 29 Mannam S, Sekar G. *Tetrahedron Lett*, 2008, 49: 2457–2460
- 30 Zhang X, Liu H, Shi Y, Han J, Yang Z, Zhang Y, Long C, Guo J, Zhu Y, Qiu X, Xue G, Zhang L, Zhang B, Chang L, Tang Z. *Matter*, 2020, 3: 558–570
- 31 Lan X, Du C, Cao L, She T, Li Y, Bai G. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 38953–38962
- 32 Yun Y, Sheng H, Bao K, Xu L, Zhang Y, Astruc D, Zhu M. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 4126–4130
- 33 Wei RJ, Xie M, Xia RQ, Chen J, Hu HJ, Ning GH, Li D. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 22720–22727
- 34 Ling Y, Ge H, Chen J, Zhang Y, Duan Y, Liang M, Guo Y, Wu T, Soo Y, Yin X, Ding L, Wang L. *Adv Sci*, 2022, 9: 2202144

Core-shell $\text{SiO}_2\text{@Cu-TiO}_2\text{@SiO}_2$ catalysts toward CO_2 carboxylation reactions

Xuehui Liu¹, Yinghui Lan¹, Linna Li¹, Yuxuan Ling¹, Xiong Yin^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

² Innovation Centre for Soft Matter Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

*Corresponding author (email: yinxiong@mail.buct.edu.cn)

Abstract: As for the Cu-based heterogeneous catalysts toward CO_2 carboxylation reactions, there exist self-coupling reaction of end-alkyne and low conversion toward alkyne acid. In this study, an “outer-shell layer protection” strategy was developed to synthesize the $\text{SiO}_2\text{@Cu-TiO}_2\text{@SiO}_2$ catalysts with low loading amount of Cu species. The SiO_2 outer layer can promote the formation of anatase TiO_2 during the calcination process. Meanwhile, there were abundant pore formed within the SiO_2 layer during the calcination process. The as-formed pores could effectively inhibit the self-coupling reactions of end-alkyne through the spatial limiting effect. More importantly, under the optimal conditions, a yield of 82.4% was achieved for the phenylpropionic acid catalyzed by the as-developed $\text{SiO}_2\text{@Cu-TiO}_2\text{@SiO}_2$ catalysts. Our findings will guide the design and syntheses of non-precious metal heterogeneous catalysts for CO_2 utilization.

Keywords: non-precious metals-based catalysts, CO_2 utilization, high-value chemicals, alkyne acid

doi: [10.1360/SSC-2024-0140](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0140)