二氧化碳化学: 碳捕集、活化与资源化

何良年

南开大学化学学院, 元素有机化学国家重点实验室, 天津 300071

E-mail: helin@nankai.edu.cn

Carbon dioxide chemistry: Carbon capture, activation and utilization

Liang-Nian He

State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China

E-mail: helin@nankai.edu.cn

doi: [10.1360/TB-2021-0157](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0157)

何良年

南开大学教授, 英国皇家化学会会士(FRSC, 2011). 从事绿色化学、二氧化碳资源化利用、生物质高值化等领域的研究工作. 在二氧化碳化学、绿色化学及可再生碳基能源化学领域取得了系列创新成果, 编著了《二氧化碳化学》与《绿色化学基本原理》, 推动了二氧化碳化学领域的发展. 曾获天津市自然科学奖、军队科学技术进步奖.

国际能源署宣称, 如不部署碳捕集与封存(CCUS), 几乎不可能实现净零排放. 据报道, 2050年, CO₂化学利用潜力约为每年3~6亿吨CO₂用于能源载体和燃料; 资源化利用总规模为10~42亿吨. 对工业CO₂利用途径的生命周期分析表明, CO₂化学利用减排潜力显著. 例如, 聚碳酸酯多元醇生产过程中, 每消耗1吨CO₂可避免3吨的CO₂排放. 因此, CO₂的捕集与资源化利用, 将在减缓气候变化与缓解化石燃料消耗中发挥巨大作用. 因此, 探索CO₂活化与转化反应, 在实现其减排目标的同时还可实现其资源化利用, 这对于减缓和适应全球气候变化^[1], 部分替代化石原料的绿色生产方式及实现可持续发展具有重要意义^[2]. 以促进碳中性为目标, 发展适用于低能耗、CO₂高值化的新方法、新途径, 如原位转化、还原功能化等策略^[2~4]; 开发新型反应过程, 开发原子、步骤经济性的新反应以及制备重要化学品、平台分子(丙烯酸酯、CO、甲酸等)/大宗化学品(如苯、苯乙烯、乙烯、烃类、甲醇、C₂⁺多碳醇)高效、绿色合成方法, 并为构建杂环化合物(药物分子)提供新思路. 通过光及可再生电催化还原, 以克服转化中的能源问题, 开辟利用太阳能光解水制氢与转化CO₂相结合的新途径, 即可再生能源储存和CO₂转化的可持续发展模式.

《科学通报》2020年组织出版了“面向可持续发展的二氧化碳化学(I)”专题^[5], 本期为第II期, 包含7篇评述论文和2篇研究论文. 随着工业化的迅速发展, 大气中CO₂含量逐步增加并造成日益严重的环境问题. 合理利用CO₂并将其转变为燃料或化学品, 成为学术界和工业界共同关注的热点. 电化学还原CO₂因反应条件温和、反应产物可调, 且利用可再生或分布式电能, 而备受关注. 张香平课题组^[6]针对CO₂电化学还原过程中电解质的研究现状及性能等进行了论述, 重点总结了碱金属盐和离子液体两类电解质对电化学还原CO₂反应的电流密度、产物选择性和过电势的影响, 分析了CO₂还原生成不同产物的机理, 展望了CO₂电化学还原电解质体系的发展趋势. 金属配位型离子液体是一类由金属离子与有机或无机配体通过配位作用形成的低温熔盐, 当配体具有多齿配位点时, 被称为金属整合型离子液体. 金属配位(整合)型离子液体具有热稳定性

好、活化底物能力强和多位点反应性能等优点,在 CO_2 化学吸收与转化方面表现出了优异性能,已被广泛用于气体吸收和有机催化等领域.许映杰课题组^[7]对金属配位(整合)型离子液体在 CO_2 吸收与化学转化中的应用进行综述,重点讨论了金属离子和配体种类等因素对 CO_2 吸收和化学转化的影响,阐述了面临的挑战与机遇.苯炔是高活性的中间体,其参与的 CO_2 化学转化反应可以实现苯环邻位同时构建两个官能团的策略,在温和条件下构筑C—C键,获得精细化学品中重要的中间体芳香羧酸类化合物.可以预期将苯炔化学与 CO_2 化学相结合,极具潜力和发展空间.刘岚和马然^[8]总结了苯炔经由亲核试剂驱动参与的 CO_2 多组分反应以及过渡金属催化的反应,着重描述其反应特性和反应机理.不同于过渡金属活化炔丙醇结构中碳碳三键,离子液体和 CO_2 加合物能够通过打破 CO_2 直线型结构来活化 CO_2 ,或者与炔丙醇的羟基形成氢键间接活化碳碳三键,从而促进或催化此羧化环化反应.张帅等人^[9]对无过渡金属参与的有机小分子促进/催化 CO_2 与炔丙醇羧化环化合成环状碳酸酯的反应体系进行概述,并重点介绍离子液体和 CO_2 加合物在催化炔丙醇羧化环化反应中的研究进展.对无过渡金属体系促进的羧化环化反应的机理进行了分析,对发展无过渡金属参与有机小分子催化体系提供参考.过渡金属催化以 CO_2 为羰基源的羧基化反应可以有效构建许多具有重要应用价值的羧酸及其衍生物,是实现 CO_2 资源化利用的理想途径之一.钌是有机合成中用途最广的重要过渡金属之一,钌催化剂具有高反应活性、高选择性等特点,在 CO_2 羧基化反应中发挥重要作用.江涣峰课题组^[10]基于钌催化 CO_2 羧基化的反应形式,着重从反应底物类型出发,分别阐述了各类烯丙基、芳基和烯烃试剂与 CO_2 羧基化反应研究进展,并介绍这些反应的机理以及对未来的发展方向进行展望.以 CO_2 为原料进行羧化反应,生成丙烯酸,苯甲酸或其他高附加值的羧酸衍生物,具有十分重要的研究意义.利用 CO_2 进行的羧化反应通常有:(1)较强的亲核试剂,如格氏试剂;(2)化学计量的金属还原剂;(3)高温、高压等条件来活化在热力学和动力学都较为稳定的 CO_2 .近十年来,光催化/诱导的均相有机化学反应取得了长足的进展,其具有反应条件温和、选择性高、绿色环保等多种优点.席婵娟课题组^[11]对光催化 CO_2 参与的均相羧化反应进行介绍和总结.基于机理研究在有机催化反应中的重要性,以反应中产生的不同种类的中间体为界分,通过分析各种反应策略的相似与不同点,系统介绍了均相光催化 CO_2 参与的羧化反应及其规律,预期大大推动本领域的相关研究.利用无毒廉价的 CO_2 合成可生物降解的塑料不仅可以缓解资源压力,还能解决不可降解塑料带来的环境压力.在 CO_2 基共聚物中, CO_2 与环氧化物共聚得到的聚碳酸酯材料研究最为广泛.通过三元共聚的方法往聚碳酸酯链段中引入第三单体不仅能控制聚合物结构,还能改变聚合物的性能.孟跃中课题组^[12]总结了 CO_2 基共聚物的序列结构调控方法,通过典型示例重点介绍了其立体构型的控制及其对共聚物热性能的影响,并讨论了无规、嵌段、多嵌段以及交联结构的三元共聚物合成方法及不同结构对性能的影响,着重关注聚合物的热性能、力学性能、结晶性能和降解性能.同时对 CO_2 基共聚物的发展方向进行了展望.

利用低品阶可再生电能将 CO_2 直接高效地转化成高附加值化学品,能够在减少碳排放的同时,实现 CO_2 的资源化利用及可再生能源的合理转化与存储.针对气相 CO_2 电催化体系能够解决 CO_2 在电解液中溶解度受限、还原产物分离困难等问题,魏伟、陈为课题组^[13]以铜中空纤维为基体,利用原电池置换反应将银修饰于铜中空纤维表面,制备了Ag-Cu中空纤维电极,研究了中空纤维电极的表面形貌、体相结构与表面元素价态等性质对电催化气相 CO_2 转化反应性能的影响规律.相比铜中空纤维,Ag-Cu中空纤维电极的反应电流密度以及 C_3 产物丙醛、丙酮的法拉第效率均显著提高.Ag枝晶的引入,既提高了电极对气相 CO_2 的电催化反应活性,又有利于促进关键中间物种碳-碳偶联生成多碳含氧产物.研究结果为设计气相 CO_2 转化生成多碳含氧产物的电催化体系提供了思路.光电催化还原二氧化碳是一种环境友好的高效方法,可将过量排放的 CO_2 转化为有机物,减少温室效应并存储太阳能为化学能.景欢望课题组^[14]设计制备了磷掺杂的 WO_3 催化剂,并将其用于将 CO_2 和水转化为碳基化学品.实验结果还表明,磷掺杂具有氧空位的 WO_3 比 WO_3 有更高的活性,光电池效率为0.4%与植物的光合作用相当.且导带位置越高越有利于甲酸和乙酸产物的生成,而相对较低的导带更有利于乙醇的生成;同时,氧空位对反应的影响也通过 H_2O_2 猝灭反应进行了验证.

综上所述,期望本专题能引起更多关注,推动 CO_2 资源化研究与应用及相关学科的发展,进一步提升我国 CO_2 化学理论研究和新技术研发的竞争力和国际地位.值此专题出版之际,对参与本专题的作者、审稿人以及《科学通报》编辑部的大力支持和帮助表示诚挚感谢!特别感谢《科学通报》副主编韩布兴院士对专题的大力支持!谨以此专题,献给南开大学化学学科100周年华诞.

参考文献

- 1 He M Y, Sun Y H, Han B X. Green carbon science: Scientific basis for integrating carbon resource processing, utilization, and recycling. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 9620–9633
- 2 Chen K H, Li H R, He L N. Advance and prospective on CO₂ activation and transformation strategy (in Chinese). *Chin J Org Chem*, 2020, 40: 2195–2207 [陈凯宏, 李红茹, 何良年. 二氧化碳活化和转化策略研究进展. *有机化学*, 2020, 40: 2195–2207]
- 3 Liu A, Ma R, Song C, et al. Equimolar CO₂ capture by *N*-substituted amino acid salts and subsequent conversion. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 11306–11310
- 4 Liu X, Li X, Qiao C, et al. Betaine catalysis for hierarchical reduction of CO₂ with amine and hydrosilane to formamide, amination and methylamine. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 7425–7429
- 5 He L N. Carbon dioxide chemistry towards sustainable development (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2020, 65: 3347–3348 [何良年. 面向可持续发展的二氧化碳化学. *科学通报*, 2020, 65: 3347–3348]
- 6 Jiang C Y, Feng J Q, Zeng S J, et al. Research process and trend of electrolytes in the electrochemical reduction of CO₂ (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 716–727 [江重阳, 冯佳奇, 曾少娟, 等. CO₂电化学还原过程中电解质研究现状及趋势. *科学通报*, 2021, 66: 716–727]
- 7 Xu Y J, Shu H G, Liu J J, et al. Research progress on CO₂ absorption and conversion by metal coordination-based (chelatebased) ionic liquids (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 728–738 [许映杰, 舒荷刚, 刘佳佳, 等. 金属配位(螯合)型离子液体在二氧化碳吸收和转化中的研究进展. *科学通报*, 2021, 66: 728–738]
- 8 Liu Y, Ma R. Recent progress in CO₂ incorporation with arynes (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 739–747 [刘岚, 马然. 芳炔参与二氧化碳化学转化的研究进展. *科学通报*, 2021, 66: 739–747]
- 9 Zhou R N, Yan S R, Zhang S. The carboxylative cyclization of propargyl alcohol and carbon dioxide promoted organocatalysts (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 748–756 [周瑞年, 闫绍瑞, 张帅. 有机小分子催化剂促进的炔丙醇与二氧化碳羧化环化反应. *科学通报*, 2021, 66: 748–756]
- 10 Xiong W F, Qi C R, Jiang H F. Recent advances in the Pd-catalyzed carboxylation reactions using carbon dioxide as carbonyl source (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 757–772 [熊文芳, 戚朝荣, 江焕峰. 钯催化二氧化碳为羰基源的羧基化反应. *科学通报*, 2021, 66: 757–772]
- 11 Wu Z Q, Fan Z N, Xi C J. Recent advances in photocatalyzed carboxylation reaction using CO₂ (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 773–797 [吴中乾, 樊正宁, 席婵娟. 均相光催化CO₂参与的羧化反应进展. *科学通报*, 2021, 66: 773–797]
- 12 Liang J X, Ye S X, Wang S J, et al. Sequence structure control of CO₂-based copolymer and the relationship between structure and properties (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 798–815 [梁嘉欣, 叶淑娴, 王拴紧, 等. 二氧化碳共聚物的序列结构控制及其结构与性能的关系. *科学通报*, 2021, 66: 798–815]
- 13 Dong X, Li G H, Chen W, et al. Ag modified Cu hollow fiber for gas-phase CO₂ electrocatalytic conversion to oxygenates (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 816–824 [董笑, 李桂花, 陈为, 等. Ag-Cu中空纤维电催化气相CO₂转化合成含氧化合物. *科学通报*, 2021, 66: 816–824]
- 14 Yu X G, Wei Y, Chen Y, et al. P-doped WO₃ semiconductor with enhanced conduction band on highly efficient photoelectrocatalytic reduction of CO₂ (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 825–832 [于晓刚, 魏艳, 陈云, 等. 磷掺杂提升三氧化钨导带用于高效二氧化碳还原. *科学通报*, 2021, 66: 825–832]