

二氧化碳还原转化

刘志敏¹, 孙振宇²

¹ 中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家实验室, 胶体与界面与热力学重点实验室, 中国科学院化学研究所分子科学卓越教育中心, 北京 100190

² 有机-无机复合材料国家重点实验室, 化学工程学院, 北京化工大学, 北京 100029

Reductive Transformation of Carbon Dioxide

Zhimin Liu¹, Zhenyu Sun²

¹ Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Colloid and Interface and Thermodynamics, CAS Research/Education Center for Excellence in Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China.

² State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.

Emails: liuzm@iccas.ac.cn (Z.L.); sunzy@mail.buct.edu.cn (Z.S.)

Published online: December 17, 2020.

二氧化碳是一种主要温室气体,也是来源丰富、环境友好的可再生碳一资源。其化学转化不仅可固定CO₂,还可获得高附加值能源产品、化学品以及可降解的高分子材料,因此其资源化利用引起了科技界的广泛关注和研究兴趣。本专刊中收集了我国部分科学家在相关领域的研究成果,将展示通过热、电、光催化还原CO₂制备化学品和能源产品方面的最新研究进展。

CO₂/H₂参与的羰基化反应可获得醇、羧酸、胺、醛等大宗或精细化学品,是二氧化碳还原转化研究最为广泛的一个方向。孙子罕等¹系统总结了过渡金属催化CO₂/H₂参与的烯烃、卤代烃、甲醇及其衍生物等羰基化反应的研究进展,探讨了催化反应机制,并对未来发展方向进行了展望。何林等²综述了近年来均相催化CO₂/H₂参与的烯烃、胺、醇/醚等羰基化反应研究及发展现状,重点探讨了不同种类的金属催化剂对反应过程的影响。

由于其气体特性,CO₂参与的化学转化过程通常涉及多相体系,其中介质起重要作用。功能离子液体在CO₂转化过程中,不仅可用作反应介质,还可用作CO₂的吸附剂、活化剂,进而催化CO₂转化。刘志敏等³总结了离子液体介导的CO₂转化研究进展,探索了离子液体的作用,以及离子液体催化体系的催化反应机制。

二氧化碳加氢制甲醇受到广泛研究,其实现工

业化的关键在于催化剂。刘国亮和洪昕林等⁴以有机框架材料UiO-66作为ZrO₂的前驱体,将Cu纳米颗粒限制在UiO-66的孔隙/缺陷内构建了Cu/ZrO₂纳米复合催化剂,对CO₂加氢制甲醇显示高反应活性,归因于催化剂中含有大量的Cu-ZrO₂活性界面。机理研究发现该反应遵循甲酸盐为中间体的反应路径。杨恒权等⁵制备了三种具有不同强度金属-载体相互作用的Cu/ZnO-SiO₂催化剂,探究其催化性能,发现Cu/ZnO间强的相互作用引起了催化剂结构重构,促使体相中的ZnO物种向催化剂表面Cu物种迁移,形成了更多的Cu/ZnO界面,有利于甲醇的生成。

以水为氢源,通过光、电催化实现CO₂还原,能够从本质上解决氢来源问题,是当前CO₂还原转化的热点领域。其中,电催化转化CO₂是将可再生电能转化为化学能的有效途径。程涛等⁶系统总结了二氧化碳电还原领域的理论研究进展和成果,重点关注反应机理的研究。铜催化剂因其在电催化还原CO₂过程中可以产生高附加值的碳氢化合物而受到广泛关注与研究。张生等⁷介绍了近五年Cu基催化剂在选择性制备C₂₊产物方面的研究进展,概述了可能的反应机理,总结了影响产物选择性的因素,并对该领域未来研究方向进行了展望。汪国雄等⁸分析了三种CO₂电解器(H型电解池、流动电解池和膜电极电解池)的研究进展,基于电流密度、法拉第效率、能量效率和稳定性等四个关键性

能参数, 比较和讨论了不同电解器构型的优缺点及其对CO₂电还原性能的影响, 指出膜电极电解器被认为是最具工业应用前景的技术方案。孙振宇等⁹构建了一系列Cu/CeO₂纳米催化剂, 通过利用Cu和不同形状的CeO₂纳米晶之间的相互作用, 实现了对电催化CO₂还原产乙烯性能的有效调控。

利用太阳能实现CO₂还原是模拟自然界光合作用、实现CO₂转化的最理想途径。因其大比表面积、大量低配位表面原子, 以及从内部到表面转移距离更短等性能优势, 超薄层状材料在光催化二氧化碳还原方面显示独特优势。纪红兵等¹⁰对超薄二维光催化剂进行了分类, 对其制备方法和光催化CO₂还原机理进行了介绍, 系统总结了这类光催化材料的最新研究进展。非贵金属配合物作为分子催化剂, 因其价格方面的优势在光催化CO₂还原研究方面受到人们的关注。鲁统部等¹¹系统介绍Co(II)配合物分子催化剂在光催化CO₂还原方面的最新研究进展, 重点分析了配合物分子结构对催化效率、选择性和稳定性的影响, 并针对存在的问题提出了Co(II)配合物分子催化剂的设计思路。在众多光催化材料中, CdS和CdSe是研究较多的两种半导体材料。王锋等¹²介绍了基于CdS或CdSe纳米材料的光催化还原二氧化碳的催化体系及其光催化反应机制。

催化剂在CO₂还原中起关键作用。因其接近100%的原子利用率和独特的催化性能, 单原子催化剂可实现催化CO₂加氢选择性转化为一氧化碳、甲烷、甲醇、甲酸以及C₂₊化合物等化学品。崔新江和石峰¹³系统总结了近几年来单原子催化剂电催化、光催化以及热催化二氧化碳加氢方面的研究进展, 探讨了单原子催化剂的构效关系及其催化反应机制。

在本专刊组织期间, 我们收到了一篇关于CO₂对全球气温影响的来稿¹⁴。Dautzenberg博士及其合作者从全新的角度阐释了由于CO₂排放而可能引起的气温变化。我们认为这篇文章对从事CO₂资源化利用和关注CO₂问题的科研工作者具有重要的参考价值, 因此将此文收录在本专刊中。

二氧化碳还原转化是当前化学领域的前沿研究课题, 研究成果不断涌现, 在本专刊组织期间, 国内学者在国际重要期刊上发表一系列创新性成果, 我们遴选了其中的5篇作为亮点评述, 与读者一起分享。

References

- (1) Hua, K.; Liu, X. F.; Wei, B. Y.; Zhang, S.; Wang, H.; Sun Y. H. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2021**, *37* (5), 2009098. [华凯敏, 刘晓放, 魏百银,

- 张书南, 王慧, 孙子罕. 物理化学学报, **2021**, *37* (5), 2009098.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202009098
- (2) Zhang, X. H.; Cao, Y. W.; Chen, Q. Y.; Shen, C. R.; He, L. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2021**, *37* (5), 2007052. [张雪华, 曹彦伟, 陈琼遥, 沈超仁, 何林. 物理化学学报, **2021**, *37* (5), 2007052.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202007052
- (3) Wang, H.; Wu, Y. Y.; Zhao, Y. F.; Liu, Z. M. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2021**, *37* (5), 2010022. [王欢, 吴云雁, 赵燕飞, 刘志敏. 物理化学学报, **2021**, *37* (5), 2010022.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202010022
- (4) Wang, Y. Q.; Zhong, Z. X.; Liu, T. K.; Liu, G. L.; Hong, X. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2021**, *37* (5), 2007089. [王艳秋, 钟子欣, 刘唐康, 刘国亮, 洪昕林. 物理化学学报, **2021**, *37* (5), 2007089.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202007089
- (5) Li, C. M.; Chen, K.; Wang, X. Y.; Xue, N.; Yang, H. Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2021**, *37* (5), 2009101. [李聪明, 陈阔, 王晓月, 薛楠, 杨恒权. 物理化学学报, **2021**, *37* (5), 2090101.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202009101
- (6) Yuan, Q.; Yang, H.; Xie, M.; Cheng, T. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2021**, *37* (5), 2010040. [苑琦, 杨昊, 谢淼, 程涛. 物理化学学报, **2021**, *37* (5), 2010040.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202010040
- (7) Meng, Y. C.; Kuang, S. Y.; Liu, H.; Fan, Q.; Ma, X. B.; Zhang, S. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2021**, *37* (5), 2006034. [孟怡辰, 况思宇, 刘海, 范群, 马新宾, 张生. 物理化学学报, **2021**, *37* (5), 2006034.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202006034
- (8) Gao, D. F.; Wei, P. F.; Li, H. F.; Lin, L.; Wang, G. X.; Bao, X. H. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2021**, *37* (5), 2009021. [高敦峰, 魏鹏飞, 李合肥, 林龙, 汪国雄, 包信和. 物理化学学报, **2021**, *37* (5), 2009021.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202009021
- (9) Chu, S. L.; Li, X.; Robertson, A. W.; Sun, Z. Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2021**, *37* (5), 2009023. [楚森林, 李欣, Robertson, A. W., 孙振宇. 物理化学学报, **2021**, *37* (5), 2009023.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202009023
- (10) Qin, Z. Z.; Wu, J.; Li, B.; Su, T. M.; Ji, H. B. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2021**, *37* (5), 2005027. [秦祖贻, 吴靖, 李斌, 苏通明, 纪红兵. 物理化学学报, **2021**, *37* (5), 2005027.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202005027
- (11) Zhang, J. H.; Zhong, D. C.; Lu, T. B. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2021**, *37* (5), 2008068. [张继宏, 钟地长, 鲁统部. 物理化学学报, **2021**, *37* (5), 2008068.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202008068
- (12) Wu, J.; Liu, J.; Xia, W.; Ren, Y. Y.; Wang, F. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2021**, *37* (5), 2008043. [吴进, 刘京, 夏雾, 任颖异, 王锋. 物理化学学报, **2021**, *37* (5), 2008043.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202008043
- (13) Cui, X. J.; Shi, F. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2021**, *37* (5), 2006080. [崔新江, 石峰. 物理化学学报, **2021**, *37* (5), 2006080.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202006080
- (14) Dautzenberg, F. M.; Lu, Y.; Xu, B. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2021**, *37* (5), 2008066. [Dautzenberg, F. M., 路勇, 徐彬. 物理化学学报, **2021**, *37* (5), 2008066.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202008066