



二氧化碳化学转化的科学基础及其路径

何良年*, 李红茹, 谢汶均, 武安国, 赵兰, 张永康, 姚向阳, 陈金梅

南开大学化学学院, 元素有机化学国家重点实验室, 天津 300071

* 联系人, E-mail: heln@nankai.edu.cn

2024-02-20 收稿, 2024-03-05 修回, 2024-03-18 接受, 2024-03-27 网络版发表

国家自然科学基金(22171149, 22361132527)和国家重点研发计划(2022YFB4101800)资助

摘要 二氧化碳(CO₂)是主要的温室气体,也是丰富的可再生资源,通过催化转化可定向制备为化学品、能源产品与功能材料,即实现“变废为宝、高值化利用”的资源化利用过程.因此,面向资源化/能源化利用的二氧化碳化学研究,对于可持续发展具有重要意义及应用前景.二氧化碳资源化利用的贡献不仅仅局限于减排的绝对量,更重要的意义与价值在于:(1)减缓化工生产对化石资源的依赖;(2)提供更加环境友好的生产方法,减少化工生产对环境的影响;(3)在一定程度上调节碳循环.我们试图从热力学、动力学角度分析CO₂转化反应所涉及的CO₂活化、能量问题、作用机制和催化剂的理性设计等科学基础,并提出相应的转化途径.本文基于CO₂分子活化原理认识及转化路径分析,介绍CO₂资源化领域的现状,分析所面临的挑战;主要包括热催化转化及反应类型、电催化CO₂还原及电羧化反应、光催化CO₂还原及光驱动CO₂参与的有机反应,并简要介绍过程耦合、接力催化等策略及生物催化和耦合策略、等离子体催化技术在二氧化碳资源化中的应用.总之,对于二氧化碳化学的基础科学认识,为发展二氧化碳资源化新反应、新方法与新技术提供理论支撑,推动二氧化碳基产品的规模化生产与工业应用.

关键词 二氧化碳, 资源化, 催化活化, 反应机理, 转化途径

人类社会的发展正面临资源、能源短缺与环境污染问题的巨大挑战,因此,有效利用资源、保护环境、发展绿色化学成为大势所趋.众所周知,二氧化碳(CO₂)的过度排放是全球气候变化的主要诱因.从可持续化学的角度来看,CO₂是丰富、可再生C₁合成子,通过催化转化可定向制备为化学品、能源产品与功能材料,即实现“变废为宝、高值化利用”的资源化利用过程.因此,采用绿色化学原理与技术,面向资源化利用的CO₂化学备受关注^[1-3].据CO₂ Value Europe评估,如果没有二氧化碳捕集与利用(carbon dioxide capture and utilization, CCU^[4,5])技术作为减缓气候变化的解决方案,欧盟将无法实现气候中和.这些CCU技术在通过减少温室气体排放以及提供替代化石原料生产欧盟经

济的基础产品中发挥着重要作用.

CO₂中碳原子处于最高氧化态,是对称的线性分子,具有热力学稳定性($\Delta_f G^\ominus = -394.38 \text{ kJ mol}^{-1}$).一般情况下,输入能量是其发生转化的基础.因此,设计合适的转化途径及发展可再生能源驱动的转化反应成为本领域的发展趋势.另一方面,鉴于CO₂动力学相对惰性,活化CO₂分子以加快反应速率和提高产物选择性,使得转化反应具有可行性.正因如此,基于活化机制及反应机理的催化剂理性设计是实现CO₂选择性、定向转化的关键^[1].此外,CO₂资源化利用还面临产物选择性调控、使用当量的有机金属试剂、在一定温度压力下的机理研究以及亟须开发规模化、经济的实用技术等问题.

引用格式: 何良年, 李红茹, 谢汶均, 等. 二氧化碳化学转化的科学基础及其路径. 科学通报, 2024

He L N, Li H R, Xie W J, et al. Fundamental science for carbon dioxide valorization and its transformation pathways (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, doi: 10.1360/TB-2024-0186

1 二氧化碳分子的活化及其转化路径

鉴于CO₂动力学相对惰性,活化CO₂分子以加快反应速率和提高产物选择性,使得转化反应具有可行性.基于CO₂活化的温和条件下转化策略通常有:(1)采用高活性过渡金属催化剂、碱、新型活化试剂(如受阻路易斯酸碱对)以及精心设计的固体催化剂表面特殊结构等对CO₂活化;(2)通过选择合适的底物和催化剂,使底物转化为高活性亲核物种,如阴离子自由基、碳负离子或碳-金属加合物等,从而促进与CO₂偶联;(3)基于底物和CO₂协同活化的多功能催化剂的设计;(4)采用CO₂衍生物进行反应,即CO₂间接转化;(5)光能活化CO₂或底物.

1.1 二氧化碳分子的活化原理

基于CO₂分子结构,CO₂的活化模式通常分为以下4种^[2,6],如图1所示.

(1) CO₂分子的几何形变:过渡金属催化剂、酸碱及有机小分子催化剂与CO₂分子作用,使CO₂分子弯曲,其线性结构的形变会引起分子轨道形状和能级的变化.CO₂分子的几何形状越弯曲,其最低未占据轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能级越低.当键角从180°减小到157°,碳上的LUMO比例从61%增加到78%,但C-O键长和键能不变,并且碳原子具有亲电性.

(2) CO₂分子电荷重新分布:CO₂分子中碳原子带部

分正电荷(+0.368 e),两个氧原子带负电荷(-0.184 e).而受极性分子(如溶剂水)的影响,其碳上所带的正电荷会增加到+0.407 e.因此,适合的催化剂和溶剂效应会导致电荷重新分布,其与CO₂分子弯曲这两种活化策略相结合可使CO₂的碳原子更活泼,提高反应活性.

(3) 电子转移活化:通常在光、电、等离子体等条件下,单电子转移到CO₂分子形成相应的阴离子自由基CO₂^{•-}.电子转移过程更容易发生在CO₂的LUMO能级较低时,CO₂^{•-}的几何结构高度弯曲(键角约135°),单电子占据(分子)轨道(singly occupied molecular orbital, SOMO)的能级非常高,与中性CO₂的LUMO能级接近.C-O键长比中性未活化的CO₂分子增加约0.08 Å.CO₂^{•-}在真空环境中处于亚稳态(比未活化CO₂的能量高0.5 eV).在该状态下,C-O极性反转,碳原子带部分负电荷(-0.133 eV),具有强亲核性.因此,CO₂^{•-}很容易与亲电物种反应,形成新的C-C键,发生羧化反应,制备高附加值的羧酸及其衍生物.

(4) 负氢物种转移活化:CO₂与负氢物种如硼氢化物、氢硅烷、氢气等反应,被还原形成新的C-H键.在各种还原转化中,甲酸酯是常见的中间产物之一.CO₂在进一步转化之前需要经历甲酸阴离子和甲酸自由基中间体,由氢化物或氢原子分别与CO₂的碳结合形成.甲酸阴离子的轨道特征、OCO键角和C-O键长与CO₂^{•-}非常相似,这可以解释为CO₂^{•-}与负氢较弱地结合并不

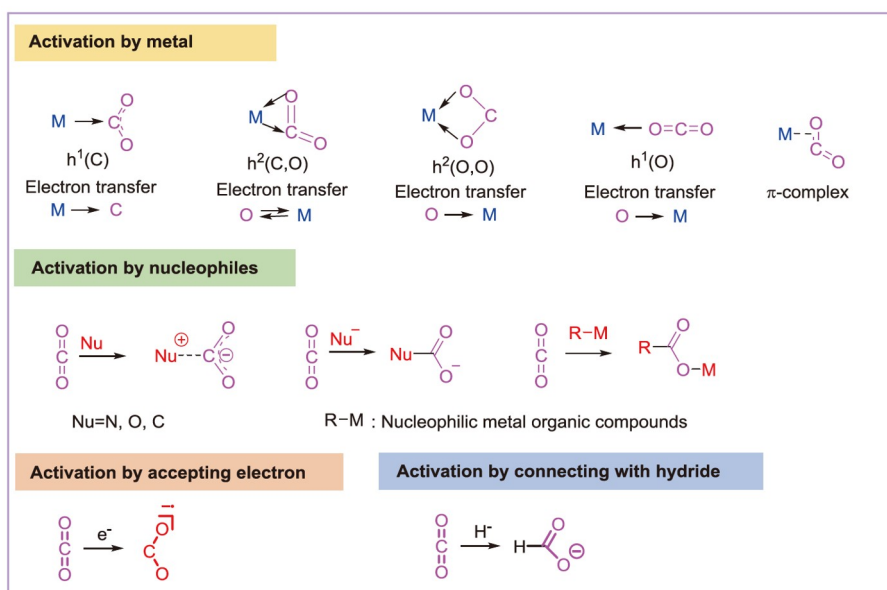


图1 (网络版彩色)二氧化碳活化方式^[1]

Figure 1 (Color online) Strategies for CO₂ activation^[1]

改变其化学性质。CO₂⁻的SOMO轨道比甲酸阴离子的HOMO轨道更活泼。与CO₂⁻的反应性质相似，最高占据(分子)轨道(highest unoccupied molecular orbital, HOMO)的高能量使甲酸阴离子表现出强的亲核性，但从低能级的LUMO和SOMO来看，甲酸阴离子的反应性和轨道性质非常不同，这导致甲酸阴离子具有高亲电性。

1.2 基于CO₂活化的通用转化路径

CO₂的四种活化模式具有相关性，电荷转移可引起CO₂分子的几何形变，反之亦然；构建电荷再分配的环境(如酸碱催化)，从而促进电子转移(如光催化和电催化)。因此，通过热、光、电和等离子体可实现CO₂分子活化。根据活化方式以及反应中间体和产物，通用的反应路径分两大类^[2]，如图2所示：(1) 还原转化路径：CO₂经CO、CO₂⁻或HCOO⁻中间体还原至甲酸、甲醇、甲烷、C₂₊产物、燃料等能源小分子；(2) 非还原成键路径：CO₂直接与环氧化物、醇、胺、卤代物等反应，制备碳酸酯、聚碳酸酯、氨基甲酸酯、脲、杂环化合物、羧酸及其衍生物等精细化学品。鉴于CO₂的热力学低能态，一般情况下，输入能量是其发生转化的基础。在热、光、电、等离子体作用下，构建反应环境，促进电荷转移过程，以活化CO₂分子，实现其化学转化。因此，基于活化机制及反应机理的催化剂理性设计是实现CO₂选择性、定向转化的关键。设计合适的转化途径及发展可再生能源驱动的转化反应成为本领域的热点。

2 热催化转化与反应类型

CO₂热催化转化是指在热驱动下CO₂转化制备化学品、能源产品和功能材料的过程，主要反应类型包括CO₂催化氢化反应、CO₂参与的C-C/C-O成键反应及其环化反应，如羧化反应、羰基化反应、羧化(环化)反应、还原功能化反应等，为缓解化工产品生产对化石资源的依赖，提供环境友好的制备方法。

到目前为止，CO₂还原转化过程中涉及最重要的中间体是CO₂⁻和甲酸阴离子，并且基于电子结构这些中间体表现出类似的反应性。例如，Ni催化剂体系中，产物甲酸或CO的形成取决于金属选择性地与CO₂分子中的C配位还是O配位。采用现有的理论方法、实验技术及反应器工程，最大限度地应用基于活化机理的合理设计方法，开发新一代催化剂，以实现CO₂活化和后续的选择性转化。

2.1 催化氢化反应

CO₂的催化氢化反应是通过催化技术，用H₂(或氢硅烷、硼氢化物等其他氢源)对CO₂进行选择性的加氢得到CO、HCOOH、HCHO、CH₃OH、CH₄等能源小分子以及C₂₊产物(如烯烃、烷烃、高级醇)的过程，典型的反应式如式(1)~(6)所示(ΔH⁰表示标准状态下的反应焓变，ΔS⁰表示标准状态下的反应熵变，ΔG⁰表示标准状态下的反应吉布斯自由能变)。

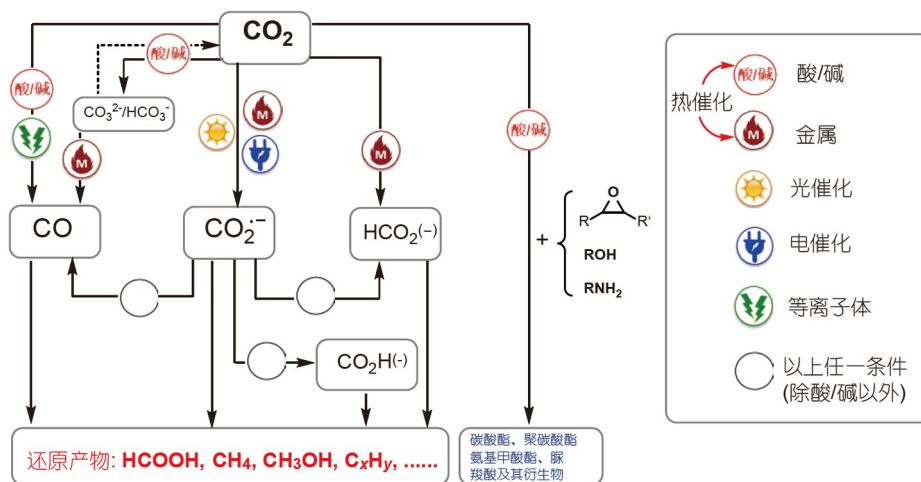
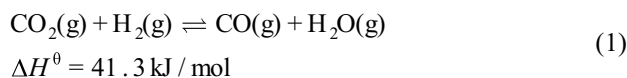
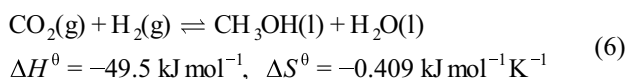
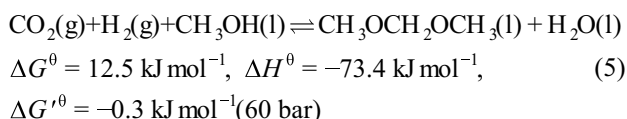
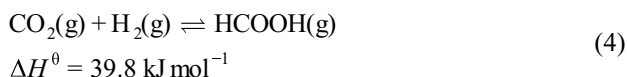
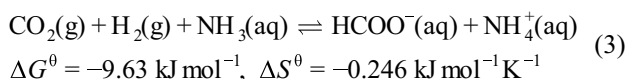
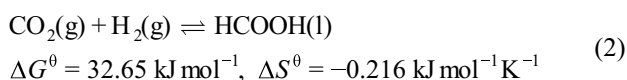


图2 (网络版彩色)基于不同催化活化方式的CO₂转化路径^[2]

Figure 2 (Color online) CO₂ conversion pathways based on different catalytic activation modes^[2]



从热力学数据可以看出, CO_2 还原至CO、甲酸、甲醛均是热力学不利的过程^[7,8]. 除此以外, 还可以得知逆水煤气变换是吸热反应需要较高的反应温度(式(1)); 将甲酸进一步转换为甲酸盐可以使得反应的 $\Delta G^\ominus < 0$, 反应能够自发进行(式(2)和(3)); CO_2 制甲醛是强吸热反应, 较高氢气分压利于反应的进行, 与制甲酸的策略类似, 在醇辅助下形成缩醛可以降低反应的 ΔG^\ominus , 使反应变为放热反应, 降低反应温度, 条件更为温和(式(4)和(5)); 与还原至甲酸相比, 还原至甲醇的热力学更有利, 但是该过程是6电子还原, 涉及多步加氢及电子转移, 动力学上具有挑战性, 需要考虑动力学与热力学上的均衡(式(6)). CO_2 催化氢化的催化剂主要包括Pd、Pt、Fe、Cu、Au、Ni、Ru等过渡金属、金属合金及其相应的负载催化剂以及Ru、Rh、Ir配合物等分子催化剂.

将 CO_2 氢化还原至甲醇或乙醇, 主要采用非均相Cu基催化剂. 近年来, 通过设计限域催化剂、调控载体和催化剂形貌、引入促进剂等策略, 已开发了多种非均相Cu基催化剂用于 CO_2 加氢制甲醇. CO_2 氢化合成乙醇涉及到C-C键偶联, 通过设计多功能催化剂并与分子筛的限域和调控作用相结合, 开发出分子筛封装的Cu催化剂、多功能催化剂Co-Mn氧化物/Cu-Zn-Al-Zr复合氧化物、Mo的硫化物/Zn-Cr-Al氧化物的复合物等均可作为 CO_2 基乙醇合成的高效催化剂^[6]. 在 CO_2 氢化方面成功的商业经验是冰岛格林达维克的乔治·奥拉工厂, 该工艺利用地热生产甲醇, 其成功源于该地区特有的低成本热源.

目前 CO_2 催化氢化面临的主要挑战包括: (1) 现阶段的催化体系使用的通常是贵金属, 提升廉价金属的

催化活性并使其达到工业化标准成为关键; (2) 发展经济、环保且实用的可再生电能或光能驱动的产氢技术; (3) 将CCU策略应用在 CO_2 氢化反应中是极具挑战性的, 仍存在技术难点需要解决, 例如发展更加新颖且经济的 CO_2 捕集策略; (4) 目前基础研究产业化转化的成功例子较少, 因此开发可以工业应用的催化氢化体系制备甲醇、乙醇、甲醛、甲酸等规模化产品, 势必会促进碳中和进程.

2.2 羰基化反应

羰基化反应是指在催化剂的作用下, 在有机底物中引入羰基及其衍生基团的一类反应. 经典的羰基化反应使用CO与卤代烃、甲醇以及不饱和化合物(烯烃、炔烃)等在亲核试剂存在下反应制备大宗化学品羰基化合物和醇等产物^[9]. 鉴于CO的毒性, 采用 CO_2 原位还原产生CO的策略备受关注^[10]. 主要有三种路径, 如图3所示: (1) 逆水煤气变换(reverse water gas shift, RWGS), (2) 氢硅烷还原 CO_2 制CO, (3) 氢气还原 CO_2 经甲酸释放CO.

此外, 利用硅工业废弃物聚甲基氢硅氧烷(poly-methylhydrosiloxane, PMHS)与氢气作为还原剂, 开发Rh(acac)(CO)₂和螺环亚膦酸酯配体的催化体系(图4)^[3], 在5/20 bar CO_2/H_2 (1 bar=10⁵ Pa), 100°C的温和条件下成功实现了烯烃的氢甲酰化反应, 选择性地制备直链醛, 其中醛收率可达70%, 直链醛/支链醛比可达10:1.

烯烃等不饱和底物与 CO_2 的羰基化反应, 具有很高的工业应用潜力, 但目前仍然存在挑战^[11,12]. 首先, 有效的催化剂主要依赖于贵金属, 特别是Ru、Rh, 丰产金属催化剂活性低, 相关报道较少; 其次, 目前的方法多为体系复杂的一锅法反应, 对接力催化剂及反应体系

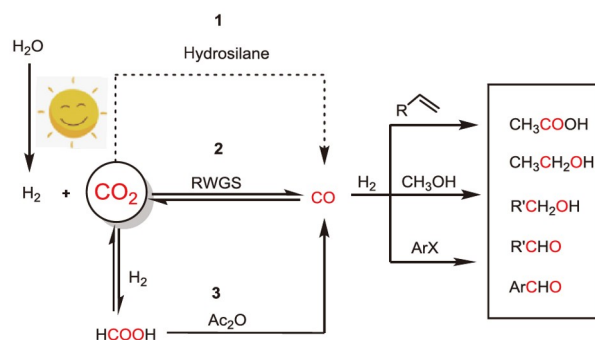


图3 (网络版彩色) CO_2/H_2 参与的烯烃还原羰基化反应
Figure 3 (Color online) Reductive carbonylation of olefins with CO_2/H_2

的兼容性不利, 而一锅多步反应及串联反应可有效地解决兼容性的问题。此外, 提高CO的形成速率及氢甲酰化的效率依赖于更高效催化剂开发。

2.3 羧化反应

通过构建C-C键将CO₂制备为羧酸化合物是极具吸引力的, 羧基广泛存在于天然产物、农用化学品和药物分子结构中^[13,14]。羧酸及其衍生物广泛用于制备化妆品、洗涤剂、塑料、染料、橡胶、农用化学品或药物等, 预计2024年可能达到160亿欧元的全球市场价值。羧化反应可分为两类: 直接羧化和还原羧化。最早以CO₂作为羧化设计的反应要追溯到19世纪60年代发展的由苯酚和CO₂合成水杨酸的Kolbe-Schmitt反应。

进入21世纪以来, 以CO₂为羧化试剂的反应快速发展。酸性X-H(X=C、N)键的羧化, 在碱作用下, 酸性X-H键脱质子, 进而与CO₂发生亲核反应, 生成相应的羧酸, 其中代表性例子包括端炔以及杂环芳烃酸性C-H键的羧化反应^[14]。不饱和烃的还原羧化是CO₂所采用的还原剂包括有机锌或格氏试剂、氢硅烷、氢硼烷等。早期关于不饱和烃与CO₂的羧化反应需采用当量的镍试剂如Ni(cod)₂等, 形成镍内酯环后在酸性条件下水解, 形成 α,β -不饱和羧酸类化合物(图5)。镍内酯环还可以与烷基锌R₂Zn或RZnX、Mn等发生转金属化, 进而减少镍试剂的用量。

基于发展过渡金属配合物为催化剂, 现今已建立

了各类不饱和底物与CO₂的各种羧化反应, 这些高效的催化体系具有良好的官能团耐受性、高选择性和温和的反应条件, 为绿色有机合成提供了有用的方法^[14]。目前的发展趋势表现在: (1) 开发更新颖、更温和的CO₂催化羧化反应具有重要意义, 光催化途径和电化学方法等其他高效体系的引入将是一个值得关注和有前景的方向; (2) 探索不饱和底物的不对称羧化合成手性羧酸仍然是有机合成中的一大挑战, 这关系到含羧基的天然产物和生物活性分子的合成; (3) 过渡金属催化羧化反应的底物范围通常局限于活化的不饱和化合物, 简单烯烃、炔烃的羧化反应制备大宗化学品尚有待突破。

能与CO₂发生羧化环化反应的底物一般具有特定的结构, 即底物分子内含有羧化及环化位点^[15]。羧化位点通常是具有较强的亲核性的基团, 包括氨基、羟基和酸性C-H键; 环化位点通常是能够被亲电活化的碳碳双键、三键和联烯。含有氧亲核位点的底物如炔丙醇与CO₂的羧化环化反应生成环状碳酸酯类化合物, 碱能够活化CO₂和强化底物中的亲核位点, 从而促进烷基碳酸阴离子的形成, 而金属Lewis酸易于和底物中不饱和键的 π 电子配位, 促进不饱和键的亲电活化。因而, 催化体系通常含有金属Lewis酸和碱。银催化剂作为Lewis酸有效催化的炔丙醇与CO₂在温和条件下的羧化环化反应^[16]。研究表明, 醋酸银和1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯催化剂体系, 能够有效地将CO₂结合到各种

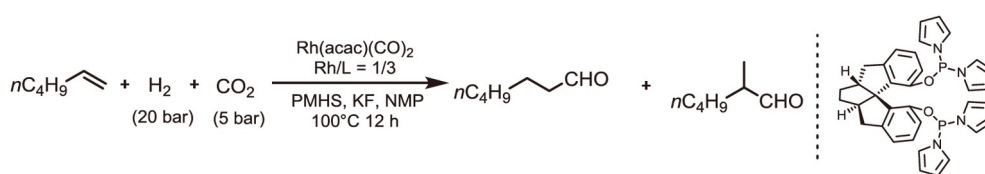


图4 Rh(acac)(CO)₂和螺环亚膦酸酯配体催化烯烃的氢甲酰化反应

Figure 4 Hydroformylation of olefins catalysed by Rh(acac)(CO)₂ and spirocyclic phosphinic acid ester ligands

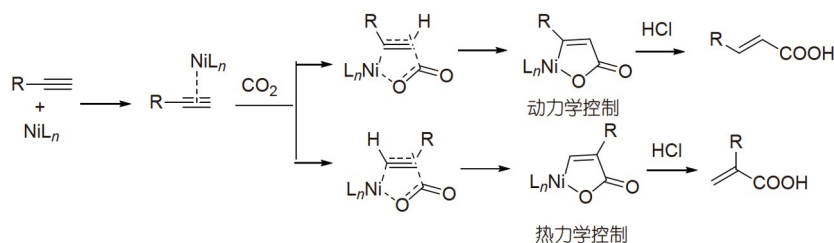


图5 镍催化炔烃与CO₂的加氢羧化反应

Figure 5 Ni-catalyzed hydrocarboxylation of alkynes with CO₂

炔丙醇中,以高收率获得相应的环状碳酸酯^[15].机理研究表明,银催化剂活化了碳酸酯另一侧的碳碳三键,通过5-exo-dig环化促进反式加成.除银催化体系外,其他具有路易斯酸性的金属,如Ru、Pd、Co和Fe也可用于此类反应.与炔丙醇比较,炔丙胺表现出更好的羧化环化反应性,为含氮杂环化合物提供温和、绿色合成方法.近年来,将自由基促进的烯炔双功能化方法用于羧化环化反应,发展了一系列基于自由基机理的三组分CO₂羧化环化反应,实现了烯丙胺/醇类化合物在与CO₂羧化环化以及烯炔底物的双功能化^[17].

2.4 还原功能化反应

CO₂通过非还原路径(即C-C、C-O或C-N键形成,图6中水平方向)制备的化学品主要包括尿素、环状碳酸酯、羧酸酯、聚碳酸酯等,这是CO₂的功能化过程,碳的价态不变和几乎没有能量积累.然而,CO₂的还原(图6中的垂直方向)为CO、甲酸、甲醇、甲醛、甲烷等能源及规模化产品,现行的工业生产主要依赖于化石资源.不过,CO₂还原过程的产物选择性控制以及产物的市场竞争力仍是亟须解决的问题.为此,提出了CO₂还原功能化的新方法^[18].CO₂在亲核试剂存在下同时发生还原与功能化(图6中的对角线方式),CO₂分别通过2、4、6电子还原以甲酰基或亚甲基或甲基与(C-N/O-)亲核物种成键,进入到产物分子中.因此,

CO₂还原功能化能够制备众多的化工产品,如亚胺、酰胺、酯、醇、醚等,成为替代石油化工制备工艺的有效方式.还原功能化为CO₂化学转化利用提供了新方法、新途径,拓展了从CO₂直接获取化学品的范围,一定程度上缓解化工生产对化石资源的过度依赖^[19].

甲酸或相应的甲酸硅/硼酯可在氢气、氢硅烷或氢硼烷等还原剂的存在下从CO₂制备,生成的产物随后可与亲核试剂反应,形成甲酰化产物.由CO₂经过4电子还原制备缩醛胺是极具挑战性的研究,这是因为与甲酸或甲酰胺等衍生物还原成C(0)物种的速度相比,C(0)物种还原成甲醇或甲胺类化合物等C(II)物种的速度更快,这就给捕获和分离C(0)物种带来了困难.通常,CO₂会以亚甲基-CH₂-的形式进入目标产物来实现还原到甲醛水平的功能化.三甲基乙醇内酯铵可作为一种高效、可持续的有机小分子催化剂,在胺和二苯基硅烷存在下进行CO₂的还原官能化反应,从而实现CO₂的分级可控还原^[19],这是一种通过调节2、4和6电子还原结合C-N键构建来还原CO₂官能度的范例.

虽然如此,但在现有的催化体系中,还存在着很多不足之处:(1)现有催化体系仍以贵金属催化剂为主,尤其是适用于氢气为还原剂的催化剂还很少;(2)难以实现高选择性调控CO₂进行2电子或6电子还原;(3)难以有效调控CO₂进行4电子还原至C(0)化合物;(4)仍有待进一步深入探索反应机理和反应路径;(5)使用的

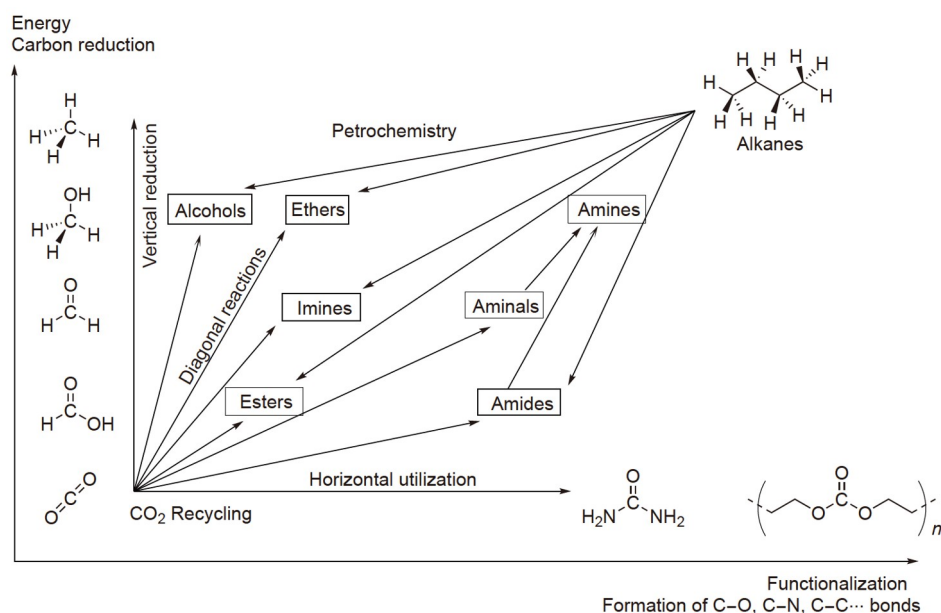


图6 CO₂还原功能化反应

Figure 6 Reductive functionalization of CO₂

CO₂压力与反应温度相对较高,但在大多数情况下,催化效率低;(6)反应类型主要局限于N-甲酰化和N-甲基化,亲核试剂多为含氮试剂,氢硅烷为还原剂。

3 电催化转化方法

可再生、清洁电能作为的间歇性能源形式,过剩的电力需要设计合适的储存能源系统,而电催化CO₂转化能将电能以化学能的方式储存,将大量的CO₂重新纳入碳循环,从而受到工业界和科学界的广泛关注。电催化CO₂转化分为电还原和电羧化反应。

3.1 电催化CO₂还原

与热催化CO₂的氢化反应类似,电催化CO₂还原反应(ECO₂RR)也可获得CO、甲酸、草酸、甲醛、甲醇以及C₂₊产物等能源小分子。电催化CO₂还原可利用间歇式可再生清洁能源电能,是生产高附加值的能源产品,后续串联反应制备化学品的绿色替代途径。目前主要使用三电极体系进行电催化CO₂还原反应的相关研究,三电极是指参比电极、工作电极(阴极)和对电极(阳极)。在施加外部电源的作用下,工作电极和CO₂之间发生电荷转移被活化,随后经过多次电子转移、耦合质子化,或质子耦合电子转移反应,获得还原产物。而在对电极上则会发生氧化反应,通常为析氧反应,为工作电极提供电子和质子,以此保证电流回路完整。参比回路的存在使研究者们能够有效对工作电极上的电位进行调控。

电催化CO₂还原可得到如表1所示的多种产物,在没有添加催化剂时,CO₂^{•-}是电催化CO₂还原过程产生

高能中间体,随着多电子、多质子转移,吉布斯自由能变逐渐降低甚至变为负值。尽管热力学电位较低,但多电子、多质子的复杂转移却使其具有较低的产物选择性。此外,在热力学上水溶液中CO₂的还原相较质子的还原并不占据优势,因此,如何抑制二氧化碳还原过程伴随着竞争的析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)成为了挑战。需要催化剂的使用来降低CO₂还原反应过程中存在的能垒和过电位,以获得具有高选择性的CO₂还原产物。

从1870年报道的水溶液中电催化CO₂还原至甲酸的研究至今已经发展了一系列种类繁多的催化剂,包括金属基固体材料、分子催化剂、三维多孔材料(金属有机框架、共价有机框架等)、氮掺杂的碳材料等^[20,21]。金属基催化剂包括金属、金属氧化物、金属硫化物等,具有良好的导电性,可以使电子快速转移到表面活性位点,通过晶体表面工程设计可以调控催化活性。根据金属与CO₂还原中间体结合能力的大小,按照CO₂电催化还原主要产物可以将金属基催化剂分为四类:H₂、甲酸盐、CO和其他两电子以上还原产物(如甲烷、乙烯、乙醇等)。由于与CO₂还原中间体结合能力弱,Pb、In、Sn、Bi等金属能够有效催化CO₂还原至甲酸或甲酸盐。通过与*CO中间体的结合能力大小可以将其他金属进行划分,例如Au、Ag、Zn、Pd等金属结合*CO中间体能力弱,导致CO₂还原一旦在这些金属位点上的形成*CO中间体,就会直接解吸附,主要以CO为产物。另外,Ni、Fe、Pt、Ti等金属被认为与*CO中间体的结合过于强烈,抑制了CO₂的持续还原,只留下间隙位置的质子还原,以发生析氢反应为主。Cu是唯一

表1 水相中CO₂还原和析氢反应的吉布斯自由能和标准电位

Table 1 Gibbs free energy and standard potential of ECO₂RR and HER in aqueous media

电还原半反应	ΔG^{\ominus} (kJ/mol)	E^{\ominus} (V vs. SHE, pH 0)
$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet-}$	183.32	-1.9
$\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HCOOH}$	38.40	-0.20
$\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	19.88	-0.10
$\text{CO}_2 + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-17.95	0.03
$\text{CO}_2 + 8\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-130.40	0.17
$12\text{CO}_2 + 12\text{e}^- + 12\text{H}^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	-49.21	0.085
$2\text{CO}_2 + 12\text{e}^- + 12\text{H}^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	-40.52	0.07
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0	0

能够以显著速率将CO₂还原为至乙烯、乙醇等多碳产物的金属, 与其他金属的不同之处在于其对*CO具有中等的结合强度, 实现了在CO₂活化和*CO进一步发生还原或C-C耦合障碍之间的平衡。

分子催化剂由于其具有明确的活性中心与分子结构, 易于构建准确的结构模型以开展机理探究; 且分子结构便于通过有机合成技术进行修饰, 基于构效关系对催化剂进行优化, 进而实现催化剂的合理设计^[22]。图7展示了四类适用于电化学CO₂还原的金属络合物催化剂。

最常见的还原产物是CO, 作为合成气的组分, 可用于费托合成经下游加工获得液体燃料、低碳烯烃和芳烃等大宗化工产品。乙烯是规模最大, 乙烯产品占石化产品的75%以上, 电催化还原CO₂产生乙烯的法拉第效率可超过70%, 最高电流密度可达到A/cm²水平, 已进入技术研发阶段^[22,23]。电催化CO₂制备其他产品(如甲酸、甲醇、多碳产品)的研究尽管尚处于初级阶段, 但发展迅速。电解装置和电极也在快速向工业化发展, 从最初的玻碳电极和H型电解池, 到气体扩散电极和流动池以及膜电极体系。本领域面临如下挑战^[24-26]: (1) 获得碳氢化合物需要经历复杂的多电子、多质子转移基元步骤, 由此导致催化剂对产物的选择性还不够高, 给随后的产品分离和纯化带来压力; (2) 为了达到特定产物的理想选择性, 催化剂通常需要高的活化过电位, 导致低能量效率, 同时阳极半反应的能耗也很高; (3) 反应机制了解甚少, 迄今为止很少报道对长碳链产物具有选择性的电催化剂; (4) 电流密度能达到理想A/cm²级别的体系还很少; (5) 电解设备的整体性能需要进一步提高。

基于此, 还需要利用理论计算、原位分析技术等对反应机制进行深入探究, 为了提升电解系统的整体

性能, 需要进一步提升电极的耐久性、离子交换膜的性能、催化剂的稳定性和电解池结构的效率等。

3.2 电羧化反应

电有机合成是利用电在“电极/溶液”界面上实现有机分子或催化介质的电荷转移, 以及电能和化学能的相互转换, 这使旧化学键断裂并形成新的化学键成为可能。电化学方法具有绿色、高效的优势, 可以直接通过电子得失来实现氧化或还原反应, 从源头上避免了化学计量的化学氧化剂或还原剂的使用, 更加符合绿色化学的理念。耦合绿色电能的有机电合成转化将为化学工业的绿色可持续发展提供一种新的途径。

通过电化学驱动实现CO₂与有机分子的羧化反应是CO₂利用和合成羧酸及其衍生物的重要途径, 受到越来越多的关注。根据反应底物和CO₂的还原电位, 直接电还原羧化的反应机理有两种方式(图8)^[27]。当反应底物的还原电位比CO₂的还原电位更正时, 主要通过底物的电还原产生相应的阴离子物种, 然后对CO₂进行亲核进攻, 产生羧酸根离子, 酸化后生成羧酸产物。当底物的还原电位比CO₂的还原电位更负时, 优先发生CO₂的单电子还原过程, 产生CO₂阴离子自由基物种CO₂^{•-}, 进一步与有机底物发生反应, 获得单羧酸或二羧酸根离子, 酸化后生成相应的羧酸。

(1) 含离去基团化合物与CO₂的电羧化反应: 含离去基团的化合物是一类理想的羧化底物, 因为离去基团可以在电流或金属催化剂的作用下被还原^[28]。反应由C-X键(X为离去基团)的单电子转移引发, 随后形成碳自由基R[•]和阴离子X⁻。接下来, 碳自由基R[•]进一步还原为碳阴离子R⁻, 碳阴离子R⁻进而捕获CO₂以提供所需的羧酸。

(2) 不饱和化合物与CO₂的电羧化反应: 具有不饱

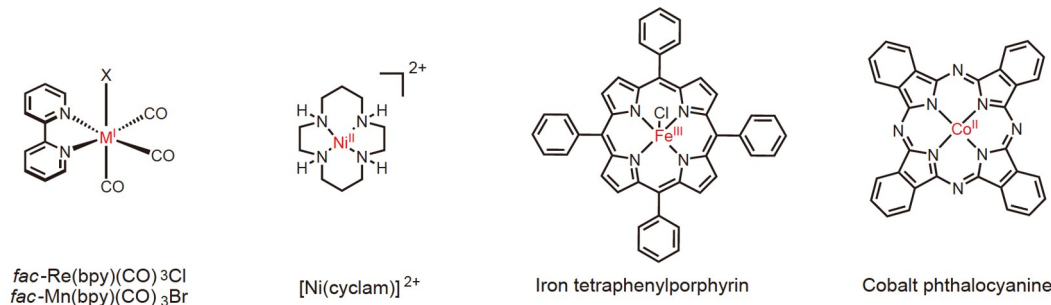


图7 (网络版彩色)适用于电化学CO₂还原的金属络合物催化剂
Figure 7 (Color online) Metal complex catalysts for ECO₂RR

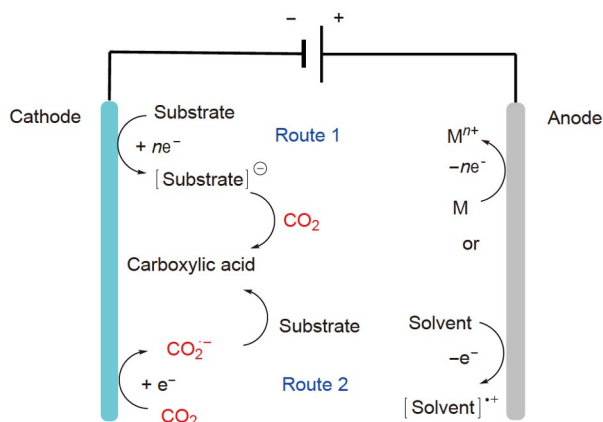


图8 (网络版彩色)直接电还原羧化的两种可能反应机制
Figure 8 (Color online) Two plausible mechanisms for reductive electrocarboxylation with CO_2

和基团的化合物能够进行电还原生成相应的碳阴离子物种, 然后与 CO_2 反应, 发生电羧化反应^[29,30]. 常见的不饱和基团包括 $\text{C}=\text{C}$ 双键、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 三键、羰基、亚胺基团和芳环等. 三乙醇胺作为质子源和牺牲还原剂成为烯烃区域选择性加氢羧化的关键. 其作用机制为: 烯烃先被吸附在阴极表面, 电子转移形成烯烃的阴离子自由基. 随后与 CO_2 偶联, 最后质子化形成单羧化产物.

(3) 非牺牲阳极的电羧化体系: 电羧化反应通常使用 Mg 、 Al 、 Zn 等具有非常低氧化电位的廉价金属作为牺牲阳极. 牺牲阳极在反应过程中被消耗掉, 进而防止了反应物、产物或中间体发生氧化而产生副产物, 此外这些金属离子可以作为介质或阴离子稳定剂进一步参与反应^[31]. 虽然牺牲阳极有利于反应的顺利发生, 但是金属阳极的再生会产生额外的 CO_2 排放. 非牺牲阳极的使用避免了化学计量的金属消耗, 并促进了可持续电合成系统的构建. 因此, 非牺牲阳极体系更具有实用性和可持续性. 在未分隔的电解池中, 可以选用铂片、石墨片等惰性材料作为非牺牲阳极, 此时阳极可以设计电解液的阴离子或者溶剂发生电化学氧化反应.

(4) 成对电合成反应: 目前, 常规的电羧化反应都是在阴极上发生还原反应, 而阳极会采用廉价金属作为牺牲电极发生氧化反应. 在未分隔的电解池中设计成对电合成体系, 即将阳极反应和阴极反应同时利用起来获得有价值的产品, 可以提高有机电化学合成的电能效率. 例如, 在阳极上, TEMPO 可以在少量水的存在下将芳香醇高效氧化为酮或醛. 由此产生的产物可以迁移到阴极进行电还原, 并与 CO_2 反应生成 α -羟基酸^[32].

(5) 双羧化反应: 二元酸是聚合物工业中构建有价值材料的重要单体. 利用环丙烷、环丁烷作为反应底物与 CO_2 发生电化学二羧化反应, 高效地制备了多种戊二酸和己二酸衍生物. 其中锌作为牺牲阳极, 取代的小环在阴极首先经历单电子转移还原生成阴离子自由基, 然后对 CO_2 亲核攻击以生成羧基化碳自由基. 随后该自由基再次在阴极经历单电子还原, 与 CO_2 偶合生成二酸产物.

关于不对称电羧化的例子很少. 研究主要集中在容易还原的底物上, 如活化的烯烃和卤化物, 而关于底物如醇类、未活化的烯烃和炔烃的电羧化报道较少. 金属催化和电化学催化的耦合接力, 可以有效地减少金属还原剂的使用, 具有良好的底物耐受性, 甚至可以在一定程度上实现区域选择性和对映选择性. 不使用金属而在电极上直接还原底物和 CO_2 的直接电羧化策略, 则更为方便和有效. 目前, 牺牲阳极的使用仍然是电羧化策略中最常见和有效的方法. 许多替代方法也被发现对不使用牺牲阳极的电羧化反应是有效的.

4 光驱动催化转化

利用可见光催化 CO_2 转化反应类型, 主要分为两大类, 一类是光催化 CO_2 还原, 另一类是光催化 CO_2 参与的有机化学反应, 包括羧化反应、羰基化反应等.

4.1 光催化 CO_2 还原

光催化 CO_2 还原过程涉及多电子转移、多质子耦合过程^[33,34]. 从热力学角度考虑 CO_2 还原为能源小分子是一个能量积累的过程, 通过光催化方式可将 CO_2 在相对温和的条件下还原为一氧化碳、甲酸、甲醇、甲烷、 C_{2+} 等多种能源分子. 这些能源分子其化学键储存的能量密度相对较高(例如, 甲醇为 20 MJ kg^{-1}), 远远高于目前电池的能量密度($0.1\sim 0.7 \text{ MJ kg}^{-1}$), 并且能够按需可控释放而不产生额外的碳排放. 将太阳能转化为甲醇等可储存的化学能载体, 是有效利用波动、不连续的自然能源的一种有吸引力的方法.

光敏剂(photosensitizer, PS)、催化剂(catalyst, Cat)和电子牺牲试剂(sacrificial electron donor, SD)是构建光催化 CO_2 还原体系的主要组分. 其中, PS受光激发后电子跃迁到高能级形成激发态 PS^* . 通常激发态 PS^* 会经历两种淬灭途径进行电子转移, 在氧化淬灭机制中处于高能级的激发态电子具备较强的还原能力直接转移到分子催化剂的活性位点; 在还原淬灭机制中激发

态PS*具有较强的氧化能力优先接受SD的电子而形成单电子还原物种, 随后通过分子间的电子转移过程还原催化剂, 形成的催化活性物种将吸附在活性中心的CO₂还原, 同时PS自身回到基态. 目前的光催化CO₂还原体系主要以还原淬灭途径为主.

光敏剂是光催化CO₂还原体系中最关键的组分. 常用的光敏剂包括贵金属、非贵金属配合物、染料分子、半导体材料四种, 在均相催化体系中贵金属配合物是最常用的光敏剂^[6], 主要包括钌(Ru)、铼(Re)、铱(Ir)、锇(Os)等配合物, 这些配合物的金属中心在配位后具有较高的d轨道分裂能, 有利于d轨道的电子到二亚胺配体 π^* 轨道的跃迁(即金属到配体之间的电荷转移), 使得贵金属光敏剂具有更长的激发态寿命和更强的可见光吸收能力. 例如, 三联吡啶Ru配合物对于可见光的强吸收峰分布在452 nm左右, 该吸收峰归属于金属Ru的d轨道电子到三联吡啶配体的电荷转移. 由于非贵金属的3d轨道距离原子核较近在配位后产生的轨道分裂能相对较小, 因此不利于获得长激发态寿命以及可见光吸收能力的光敏剂. 近年来, 使用具有强 σ 供体性质的膦配体与铜(Cu)金属中心结合制备平面四边形配体场光敏剂为非贵金属光敏剂的开发提供了新的研究思路. 有机染料分子代表了一类无金属光敏剂, 对于有机光氧化还原催化领域, 特别是天然产物合成中具有重要的应用价值. 但现阶段其对自然光利用效率相对较低, 并且存在不同程度的光漂白现象, 导致其稳定性差. 半导体材料主要用于非均相催化领域, 具有原料丰富, 易于合成, 光、热、化学稳定性高等优势. 通常半导体材料具有较宽的禁带和较强的氧化能力, 另外可通过掺杂、构建缺陷位点等方式进行带隙调节以满足不同氧化还原反应的电位要求. 其不足之处在于缺乏明确的活性位点以及光生载流子易复合等问题.

均相催化体系的类型主要有三种: (1) 双组分催化体系^[35]: 将具有强可见光吸收能力的光敏剂与CO₂还原催化剂同时添加到反应体系中, 该类催化体系涉及的分子间电子传输较慢, 通常需要添加过量的贵金属光敏剂, 不利于对光催化性能的优化; (2) 超分子催化体系: 超分子光催化剂代表了一类通过共价键连接光敏剂和催化剂组建而成的双核分子催化剂, 其优点是光敏单元的不稳定激发态或还原态可通过分子内电子转移而被更快地淬灭, 从而提高了光催化体系的性能, 然而, 构建该体系涉及复杂且繁琐的合成步骤, 且受限于贵金属光敏剂较高的成本等问题; (3) 功能集成的单分

子催化体系: 在这种类型的体系中光敏单元与催化单元共用一个金属中心, 可见光吸收和随后的CO₂还原都在分子内进行, 无需光敏单元与催化单元之间的电子传输过程. 常见的半导体光催化剂, 包括TiO₂、Cu₂O、CdS等金属氧化物和硫化物、g-C₃N₄、COFs、MOFs等有机聚合物材料, 碳纳米管、石墨烯等碳材料. 此外, 还可以通过分子催化剂与半导体催化剂杂化策略来改善半导体催化剂的性能.

虽然近年来光催化CO₂还原研究已取得了显著进展, 但光催化CO₂效率及催化体系的稳定性仍然无法令人满意. 光催化CO₂还原实质上是一个在可见光驱动下的电子转移质子耦合过程, 在提升CO₂还原性能方面除了要求足够的可见光吸收效率、电子传输效率外, 确保质子耦合效率也同样重要. 光敏剂的吸光性能、催化剂接受电子与给出电子的能力、活性中心对CO₂的吸附活化能力、光敏剂与催化剂之间的电子传输方式、反应介质的影响等都将决定着CO₂还原性能. 从目前的研究进展来看, 电子传输效率低可能是制约光催化CO₂还原效率最主要的因素, 表现在光敏剂自身光生电荷的复合问题以及光敏剂与催化剂分子间电子传输问题等.

4.2 光驱动CO₂参与的有机反应

与热催化、电催化不同, 光催化系统通过吸收高能光子变成激发态来满足反应所需的热力学要求, 再通过能量转移、电子转移或光促氢原子转移等方式来降低反应过电位或能垒而完成反应. 基于此, 光化学体系能够在温和条件下形成高活性中间体, 在促进惰性键和小分子活化领域有重要应用前景.

(1) 羧化反应: 通过光催化实现CO₂的羧化反应, 可以避免使用苛刻的条件(如高温、高压和强碱)以及有机金属试剂带来的官能团耐受性问题^[36]. 在温和条件下利用可见光驱动CO₂参与的羧化反应, 主要包括不饱和烃、醛酮和亚胺的还原羧化, C-X (X为卤素、O、N等)键还原羧化, C(sp³)-H键羧化及去芳构化羧化. 羧化机理可分两大类: (1) 反应经历底物阴离子中间体或CO₂阴离子自由基, 例如, 对三联苯经紫外光激发后可与1,2,2,6,6-五甲基哌啶发生单电子转移得到能量较高的阴离子自由基, 然后再与CO₂分子进行还原淬灭得到CO₂阴离子自由基; 接下来, 具有强亲核性的阴离子自由基对C=C双键进行反马氏加成生成的碳自由基中间体再被还原为苄基阴离子; 最后用质子淬灭苄基阴离

子, 得到羧化加成的物质^[37,38]. 这一研究展示了在体系中加入氧化型或还原型的添加剂, 可以改变光催化过程中SET过程的电子流动方向. (2) 光激发的协同反应, 以邻烷基苯酮的苄位羧化反应为例说明, 在紫外光激发下, 底物直接被激发为三线态, 然后发生[1,5]-氢迁移得到1,4-双自由基中间体; 再重排为*E*型异构体, 进一步与CO₂的碳氧双键发生[4+2]环加成反应; 最后, 半缩醛解离得到羧化产物.

(2) CO₂还原与羰基化串联反应: 这种串联策略主要包括两步, CO₂光催化还原为CO, 继而CO原位与底物发生羰基化反应制备芳基酮、酰胺和酯等羰基化合物. 不仅可以避免直接操作CO, 而且有利于光催化还原的效率, 为合成羰基化产物提供新方法^[39]. 该策略可将光催化还原产物CO原位转化为高附加值的羰基化合物. 本方法成功的关键在于: 设计高效光催化体系, 提高CO的产量; 构建合适的CO传输机制, 以利后续反应; 设计合适的羰基化反应, 得到高附加值产品^[40].

(3) CO₂还原与有机氧化反应耦合: 将光催化CO₂还原与有机合成耦合, 则能充分利用光生电子和空穴, 提升整体光催化效率, 同时获得氧化产物与还原产物. 当采用导带合适的半导体作为光催化剂时, 有机底物被光生空穴活化为高能活性中间体, 再与CO₂反应, 在消耗电子的同时形成新的C-C键. 当光催化剂能够还原CO₂形成CO₂阴离子自由基, 并且与光生空穴同时诱导底物也形成自由基, 发生C-C偶联反应. 当不能形成CO₂阴离子自由基时, CO₂可先被还原为多电子还原产物, 然后再与空穴诱导的底物自由基相互作用, 生成目标产物. 这种光氧化还原耦合策略避免了牺牲剂的使用, 相较于以水为牺牲剂的光催化CO₂还原反应, 以上策略避免了水氧化的多电子转移过程; 与使用有机牺牲剂相比, 利用了光生空穴的能量, 避免了牺牲供体(如甲醇)氧化反应^[41]. 此外, 还展现了如下优势: (1) 无氧条件既利于CO₂转化, 也利于有机物的选择性氧化, 提高产物选择性; (2) 对于某些氧化半反应, CO₂可以作为催化剂促进反应进行; (3) 溶解的CO₂可以降低溶液的pH, 改变溶液的极性, 增强产物的解吸能力, 以防止过氧化, 而催化剂表面上形成的碳酸盐可以提高光生载流子的分离效率. 构建有效的耦合体系, 取决于催化剂的设计、产物选择性调控、反应机理的认识以及反应器设计等.

设计复合光催化剂的基本原则: (1) 将半导体与金属有机框架、共价有机框架等强CO₂吸附材料结合, 提

高CO₂吸附能力; (2) 构建和优化Z型异质结, 获得更强的氧化还原能力, 促进载流子的分离; (3) 将半导体光催化剂与金属配合物、有机催化剂或超分子光催化剂等均相助催化剂相结合, 扩大耦合范围, 提高反应效率; (4) 附加偏置电场能够加速电子空穴对的定向分离, 促进反应物的活化以及后续的氧化还原反应, 将光催化与电催化相结合, 发展光电催化反应体系, 可能是提高这一耦合催化过程整体效率的一种有前途的新策略.

通过设计催化活性位点, 利用晶体缺陷工程技术调整光催化剂的结晶度和表面性质, 以调控CO₂还原和有机底物氧化产物的选择性. 机理的深入研究方面, 通过同位素标记实验(如¹³CO₂和D₂O)、原位技术如原位红外、原位拉曼、原位X射线衍射(XRD)、原位电子顺磁共振(EPR)来跟踪反应过程, 对中间体/反应物和催化剂表面的相互作用、活性物种的演变以及反应过程中催化剂结构的变化.

模拟光合作用, 在实现可持续的光氧化还原催化方面更具吸引力, 符合绿色化学和可持续发展要求^[42,43]. 如图9所示, 与传统单一的CO₂还原半反应相比, 发展CO₂还原与有机合成相耦合的光催化反应可同时获得高附加值的氧化产物以及CO₂还原产物. 通过发展多相光催化实现更高效的CO₂还原和有机合成的耦合, 对发展更高效的人工光合作用具有重要意义.

5 生物催化转化及耦合策略

生物酶催化CO₂转化主要包括酶直接催化CO₂转化、化学催化CO₂还原与酶催化过程耦合.

(1) 酶直接催化CO₂转化: 能直接催化CO₂转化的生物酶包括固氮酶、碳酸酐酶、甲酸脱氢酶、脱羧酶、一氧化碳脱氢酶等, 在温和条件下将CO₂催化还原, 生成CO、甲酸、甲烷及多碳产物. 甲酸脱氢酶(F_{atc}DH)是一种典型的氧化还原酶, 在辅酶NADH协助下催化CO₂转化为甲酸. F_{atc}DH将NADH吡啶环C₄原子上的氢传递给CO₂, CO₂和NADH紧邻地吸附在F_{atc}DH活性中心以促进氢的传递, 形成产物甲酸和NAD⁺. 此外, 脱羧酶能有效地催化CO₂的羧化反应, 不过, 因为CO₂具有较低的反应活性、高热力学稳定性和弱亲电能力, 羧化反应的速率及转化率通常较低. CO₂在生物体内的转化较复杂, 通常涉及各种酶进行协同级联催化, 需要合适的微环境和细胞的层级结构来保护各级催化反应有序高效进行. 因此, 这种由多种生物酶级联催化的方法为CO₂转化制备高附加值化学品提供新的机会^[44].

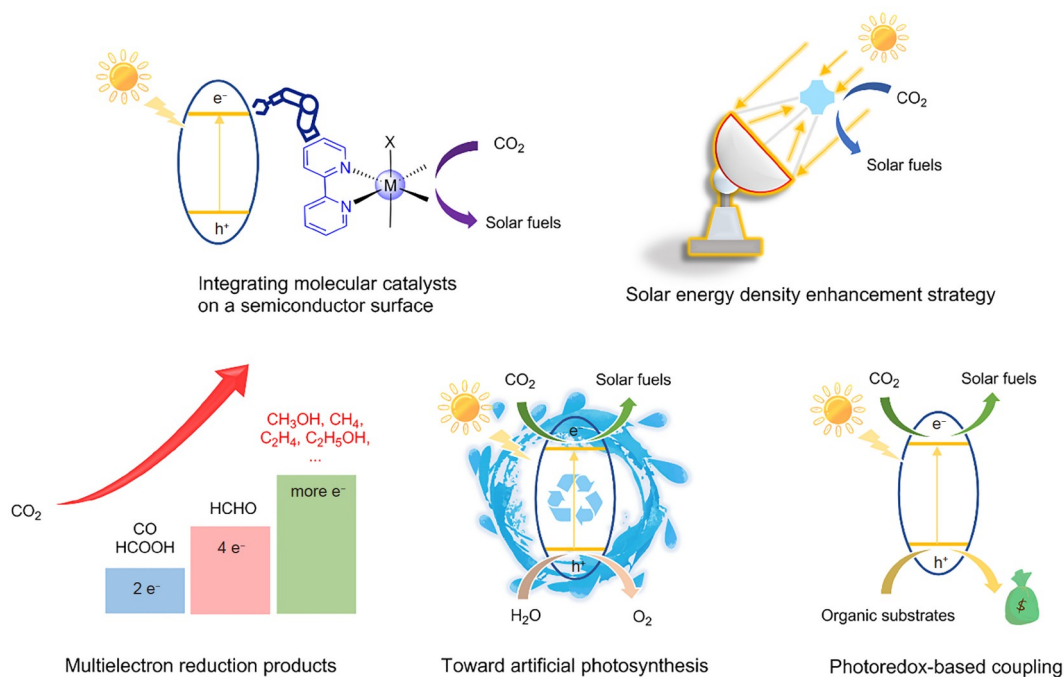


图9 (网络版彩色)光催化CO₂还原转化策略^[6]
 Figure 9 (Color online) Strategies for photocatalytic reductive conversion of CO₂^[6]

(2) 酶促电合成: 作为新发展起来的绿色合成方式, 酶促电合成在CO₂转化方面引起了越来越多的关注. 例如, 基于还原性甘氨酸途径的体外多酶级联和酶电催化体系, 可以同时转化CO₂和NH₃为甘氨酸^[45,46]. 通过电化学辅助因子再生与多酶级联反应的耦合及优化, 获得了0.81 mmol L⁻¹的甘氨酸, 最高反应速率为8.69 mg L⁻¹ h⁻¹, 法拉第效率为96.8%. 因此, 这是一种很有前途的CO₂电还原替代方法, 并且, 产物范围可扩展到其他含氮化学品. 目前CO₂还原产物局限于C₁和C₂等小分子产物, 如何可持续地将CO₂转化为多碳分子仍然是挑战.

(3) 化学合成与生物催化过程耦合: 自然界中淀粉的合成, 需要60多步生化反应和复杂的生理调控, 能量转化效率极低. 为突破CO₂化学还原产物的局限性, 将CO₂的化学还原与生物催化转化耦合, 将化学还原产物作为中间体, 经微生物后续发酵制得长碳链产物. 最近研究表明, 通过人工构建了11步反应的非自然淀粉合成途径, 在实验室条件下实现从CO₂经甲醇中间体再到淀粉的全合成^[47], 这是化学合成与生物催化过程耦合的范例. 利用化学催化将CO₂还原为甲醇; 然后通过构建C₁聚合新酶, 由C₁化合物构建C₃化合物; 最后由生物途径优化, 将C₃化合物聚合为C₆化合物; 最后合成直链

和支链淀粉(C_n化合物). 使用耦合化学与生物催化体系的方式, 扩展了人工光合作用的应用范围.

(4) 电催化CO₂还原与生物催化耦合: 因为气体产物在水中溶解度低, 选择CO₂电还原的液相产物作为生物发酵的电子载体, 可以提高生物利用率, 因此, 将电催化-生物合成耦合, 实现“由CO₂和H₂O合成葡萄糖及脂肪酸”的全过程^[48]. 采用两步法电解方式, 即基于优化催化剂条件和反应器设计, 先将CO₂高效还原为CO, 再用固态电解质反应器通过晶界铜催化剂高选择性地得到乙酸. 细胞体将乙酸转化为乙酰辅酶A后进入中枢代谢, 糖异生、脂肪酸合成等途径将碳链延伸, 得到葡萄糖、脂肪酸等C₆~C₁₈长链多碳化合物.

受自然界碳固定的启发, CO₂的生物捕获及转化, 为CO₂还原转化提供新思路. 与传统光或电化学催化等方法相比, 生物催化转化具有一系列优点: 反应温和、高选择性、环境友好等, 为CO₂高值化利用带来新的契机.

6 等离子体催化转化

除了热活化、电活化和光活化之外, 等离子体活化作为一种活化CO₂的方法也越来越受欢迎. 等离子体是物质的第四种形态, 有别于固体、液体和气体, 包含

了电子、离子、激发态的原子以及自由基等元素。值得注意的是,其电子与正离子的电荷数是一样的,表现为电中性。低温等离子体的特点是其电子温度远高于离子和气体分子等其他粒子的温度。在气相中,CO₂只有在高温(1600~2000 K)下才能分解成CO和O₂。然而,在低温等离子体中,高能电子在电场的作用下与CO₂气体分子发生非弹性碰撞,使CO₂能够在温和的条件下被分解。在低温等离子体中,电子能量通常在1~20 eV之间,而CO₂分子中C=O键的解离能为5.5 eV,因此,低温等离子体中的高能电子具有解离CO₂分子的能力,进而转化为O₂和CO^[49]。等离子体还能在温和的条件下促进其他在热力学上具有挑战性的反应,为传统化学反应提供新的技术支持^[50,51]。

低温等离子体催化可以活化惰性分子,这是传统热催化所不能比拟的。另外,低温等离子体也拥有极强的催化作用和产物选择性,可以在常温常压条件下迅速激活反应物分子,突破了反应动力学的限制,显著增强了平衡转换率和反应速度^[52]。应用于该领域的催化剂主要以金属及金属氧化物催化剂为主,如Ni、Cu、Pt、Pd等。其中,镍以高活性低成本和强抗积碳能力受到关注。同时,以金属氧化物、沸石分子筛和金属有机框架为载体的催化剂研究较多。现阶段,等离子体驱动的CO₂裂解和CO₂/CH₄重整技术较为成熟,可实现较为理想的CO₂转化效果和能量效率。目前,低温等离子体介导的CO₂转化反应主要包括CO₂裂解反应、甲烷重整反应(CO₂/CH₄)^[53,54],人工光合作用(CO₂/H₂O)和CO₂加氢反应。

等离子体催化CO₂的活化与转化一般遵从自由基机制,这涉及高能电子在气相中迅速产生活性物种,并直接与催化剂中的金属活性位点结合,产生反应中间产物,这有利于快速的表面化学反应并增强反应过程^[52]。然而,由于存在自由基、高能电子等各种活性物种,以及电磁、辐射等不同的影响因素,在等离子体催化的CO₂重整过程中控制产物选择性是一项挑战。即使在温和的条件下,等离子体特有的高能电子能够有效激活气相中高度稳定的CO₂和CH₄,产生活性物种,与催化剂结合发生表面化学反应。

现阶段,低温等离子体催化剂协同催化二氧化碳转化技术在等离子体驱动的CO₂裂解和CO₂/CH₄重整方面取得了重大进展,从而提高了二氧化碳转化率和能源效率^[55]。然而,该技术的大规模应用仍面临挑战,主要原因是大多数低温等离子体二氧化碳转化装置的

规模较小,例如,小型的交流电源和脉冲源激励可以实现稳定的放电反应装置,然而,在处理通量和工业规模相比还有很大差距。另外,等离子体催化二氧化碳转化工艺产生的产品成分较为复杂,对产品的选择性分离需要配套的后端纯化装置,但是传统的分离手段较多涉及压力和温度的突然变化,可能会干扰气体放电过程,影响转化效果。同时,该技术的能量效率仍未能达到工业化标准。

7 总结与展望

从科学层面来看,CO₂资源化利用一般而言面临热力学与动力学挑战^[56-58]。鉴于CO₂的热力学低能态,一般情况下,输入能量是其发生转化的基础。基于活化机制及反应机理的催化剂理性设计是实现CO₂选择性、定向转化的关键。设计合适的转化途径及发展可再生能源驱动的转化反应成为本领域的发展趋势。迄今为止,催化反应已被证明是应对挑战的关键技术,并有望出现惊人的发展。催化技术大大提高了产品的经济效益,尤其是金属催化、光催化、电催化等相耦合的接力催化能大大提高反应效率,减少对金属前体的需求。在CO₂参与的均相反应中,对CO₂活化机理的认识是设计金属配合物、有机小分子催化剂等活性组分的基础,对CO₂分子与催化剂和底物间的相互作用及其机理的理解^[58],有助于设计开发新的催化剂和反应路线。在CO₂参与的非均相反应中,研究CO₂与固体催化剂表面的相互作用及活化机制,将有助于催化材料的设计,以开发实用型非均相催化体系。然而,许多涉及CO₂的反应机理仍不清楚,这给合理设计催化剂带来了挑战。此外,中间产物的不稳定性和高压条件也增加了探索活化机理的难度。有些转化过程还需要化学计量金属试剂或添加剂,这不仅增加了成本,还造成了环境问题。

分子催化剂具有确定的结构,可以在分子水平上阐明反应机理。根据对机理的理解,可以对分子催化剂的结构进行修改和优化,从而提高催化效率,实现催化剂的合理设计^[1]。同时,通过分子工程技术可以实现非均相化,使分子催化剂更加稳定,并实现催化剂的分离和再利用,大大提高了CO₂转化技术的经济性和实用性。例如,纳米材料具有比表面积大、结构可控等特点,将催化活性单元引入纳米材料,构建复合纳米催化材料,是实现CO₂温和条件下定向转化的关键。基于对CO₂活化机制及其反应机理的认识,设计优化分子催化

剂, 并通过分子工程技术实现从分子催化到非均相催化, 发展CO₂催化转化新方法.

由于CO₂分子稳定、转化过程复杂且其还原反应电位与某些副反应(如析氢副反应)电位相近, 因此, 在CO₂转化过程中存在催化效率低和产物选择性差的问题. 在实际反应条件下, 所涉及的催化剂可能会进行连续重构, 导致有关CO₂还原活性位点和反应机理存在争议. 因此, 在实验条件下实时监测催化剂和反应中间体的动态演化是非常有必要的. 在CO₂转化中, 通过控制实验、原位谱学技术、同位素标记实验、DFT计算、扫描隧道显微镜等技术研究CO₂活化机理, 使得设计开发高活性的催化剂成为可能, 为设计新型廉价金属催化剂提供科学依据. 目前, CO₂化学领域^[56-60]的研发工

作主要集中于开发新的反应、方法途径, 以实现CO₂低能耗、规模化的高值化转化, 这包括原位转化、还原功能化和热-光-电-生物多元耦合策略. 此外, 重点还包括开发原子和步骤经济性的新反应, 以及制备重要化学品、复杂分子、平台分子/大宗化学品和能源载体的绿色合成方法, 并为构建杂环化合物, 特别是药物分子提供新思路. 为了应对自然界的能源问题, 采用可再生的光催化和电催化还原将太阳能光解水制氢和CO₂转化结合起来, 形成CO₂转化和可再生能源储存的可持续发展模式. 此外, CO₂作为弱酸型促进剂、弱氧化剂应用于化学合成及环境友好工艺开发等展现出了应用价值. 我们借本文抛砖引玉, 激发年轻学者兴趣, 旨在推动CO₂资源化领域的发展.

参考文献

- 1 Qiu L Q, Li H R, He L N. Incorporating catalytic units into nanomaterials: Rational design of multipurpose catalysts for CO₂ valorization. *Acc Chem Res*, 2023, 56: 2225–2240
- 2 Álvarez A, Borges M, Corral-Pérez J J, et al. CO₂ activation over catalytic surfaces. *ChemPhysChem*, 2017, 18: 3135–3141
- 3 He M, Sun Y, Han B. Green carbon science: Efficient carbon resource processing, utilization, and recycling towards carbon neutrality. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: 202112835
- 4 Yang Z Z, Zhao Y N, He L N. CO₂ chemistry: Task-specific ionic liquids for CO₂ capture/activation and subsequent conversion. *RSC Adv*, 2011, 1: 545–567
- 5 Yang Z Z, He L N, Gao J, et al. Carbon dioxide utilization with C–N bond formation: Carbon dioxide capture and subsequent conversion. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 6602–6639
- 6 Qiu L Q. Design and synthesis of rhenium-based catalysts and their application in visible light-driven carbon dioxide reduction (in Chinese). Doctor Dissertation. Tianjin: Nankai University, 2022 [邱丽琪. 铼基催化剂的设计合成及其可见光驱动二氧化碳还原性能研究. 博士学位论文. 天津: 南开大学, 2022]
- 7 Gao P, Zhang L, Li S, et al. Novel heterogeneous catalysts for CO₂ hydrogenation to liquid fuels. *ACS Cent Sci*, 2020, 6: 1657–1670
- 8 Cauwenbergh R, Goyal V, Maiti R, et al. Challenges and recent advancements in the transformation of CO₂ into carboxylic acids: Straightforward assembly with homogeneous 3d metals. *Chem Soc Rev*, 2022, 51: 9371–9423
- 9 Sang R, Hu Y, Razaq R, et al. A practical concept for catalytic carbonylations using carbon dioxide. *Nat Commun*, 2022, 13: 4432
- 10 He X, Cao Y, Lang X, et al. Integrative photoreduction of CO₂ with subsequent carbonylation: Photocatalysis for reductive functionalization of CO₂. *ChemSusChem*, 2018, 11: 3382–3387
- 11 Hua K M, Liu X F, Wei B Y, et al. Research progress regarding transition metal-catalyzed carbonylations with CO₂/H₂ (in Chinese). *Acta Phys Chim Sin*, 2021, 37: 2009098 [华凯敏, 刘晓放, 魏百银, 等. 过渡金属催化 CO₂/H₂ 参与的羰基化研究进展. 物理化学学报, 2021, 37: 2009098]
- 12 Ren X, Zheng Z, Zhang L, et al. Rhodium-complex-catalyzed hydroformylation of olefins with CO₂ and hydrosilane. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 310–313
- 13 Yan S S, Fu Q, Liao L L, et al. Transition metal-catalyzed carboxylation of unsaturated substrates with CO₂. *Coord Chem Rev*, 2018, 374: 439–463
- 14 Tortajada A, Juliá-Hernández F, Börjesson M, et al. Transition-metal-catalyzed carboxylation reactions with carbon dioxide. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 15948–15982
- 15 Cai S F. Study on palladium-catalyzed carbon dioxide participated multi-component carboxylative cyclization reaction (in Chinese). Master Dissertation. Tianjin: Nankai University, 2022 [蔡帅方. 钯催化二氧化碳参与的多组分羧化环化反应研究. 硕士学位论文. 天津: 南开大学, 2022]
- 16 Yamada W, Sugawara Y, Cheng H M. Silver-catalyzed incorporation of carbon dioxide into propargylic alcohols. *Eur J Org Chem*, 2007, 2007: 2604–2607
- 17 Ye J, Song L, Zhou W, et al. Selective oxytrifluoromethylation of allylamines with CO₂. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 10022–10026
- 18 Das Neves Gomes C, Jacquet O, Villiers C, et al. A diagonal approach to chemical recycling of carbon dioxide: Organocatalytic transformation for

- the reductive functionalization of CO₂. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 187–190
- 19 Liu X, Li X, Qiao C, et al. Betaine catalysis for hierarchical reduction of CO₂ with amines and hydrosilane to form formamides, amins, and methylamines. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 7425–7429
- 20 Francke R, Schille B, Roemelt M. Homogeneously catalyzed electroreduction of carbon dioxide—Methods, mechanisms, and catalysts. *Chem Rev*, 2018, 118: 4631–4701
- 21 Wu Y, Jiang Z, Lu X, et al. Domino electroreduction of CO₂ to methanol on a molecular catalyst. *Nature*, 2019, 575: 639–642
- 22 Yang Z W, Chen J M, Qiu L Q, et al. Molecular engineering of metal complexes for electrocatalytic carbon dioxide reduction: From adjustment of intrinsic activity to molecular immobilization. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202205301
- 23 Ren S, Joulié D, Salvatore D, et al. Molecular electrocatalysts can mediate fast, selective CO₂ reduction in a flow cell. *Science*, 2019, 365: 367–369
- 24 Huang J E, Li F, Ozden A, et al. CO₂ electrolysis to multicarbon products in strong acid. *Science*, 2021, 372: 1074–1078
- 25 Li F, Thevenon A, Rosas-Hernández A, et al. Molecular tuning of CO₂-to-ethylene conversion. *Nature*, 2020, 577: 509–513
- 26 She X, Wang Y, Xu H, et al. Challenges and opportunities in electrocatalytic CO₂ reduction to chemicals and fuels. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202211396
- 27 Chantarojsiri T, Soisuwan T, Kongkiatkrai P. Toward green syntheses of carboxylates: Considerations of mechanisms and reactions at the electrodes for electrocarboxylation of organohalides and alkenes. *Chin J Catal*, 2022, 43: 3046–3061
- 28 Wang B, Peng P, Ma W, et al. Electrochemical borylation of alkyl halides: Fast, scalable access to alkyl boronic esters. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 12985–12991
- 29 Wan, Y, Zhao Z, Pan D, et al. Metal-free electrochemical carboxylation of organic halides in the presence of catalytic amounts of an organomediator. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202210201
- 30 Ang N W J, Oliveira J C A, Ackermann L. Electroreductive cobalt-catalyzed carboxylation: Cross-electrophile electrocoupling with atmospheric CO₂. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 12842–12847
- 31 Muechez L, De Vos D E, Kim M J. Sacrificial anode-free electrosynthesis of α -hydroxy acids via electrocatalytic coupling of carbon dioxide to aromatic alcohols. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 15860–15864
- 32 Liao L L, Cao G M, Jiang Y X, et al. α -Amino acids and peptides as bifunctional reagents: Carboxylation of activated alkenes via recycling CO₂. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 2812–2821
- 33 Schäppi R, Rutz D, Dähler F, et al. Drop-in fuels from sunlight and air. *Nature*, 2022, 601: 63–68
- 34 Wang Y, Chen E, Tang J. Insight on reaction pathways of photocatalytic CO₂ conversion. *ACS Catal*, 2022, 12: 7300–7316
- 35 Guo Z, Chen G, Cometto C, et al. Selectivity control of CO versus HCOO⁻ production in the visible-light-driven catalytic reduction of CO₂ with two cooperative metal sites. *Nat Catal*, 2019, 2: 801–808
- 36 Wu Z Q, Fan Z, Xi C. Recent advances in homogeneous photocatalytic carboxylation incorporated with CO₂ (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2020, 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, 2020, 66: 773–797]
- 37 Zhang Z, Ye J H, Ju T, et al. Visible-light-driven catalytic reductive carboxylation with CO₂. *ACS Catal*, 2020, 10: 10871–10885
- 38 Seo H, Liu A, Jamison T F. Direct β -selective hydrocarboxylation of styrenes with CO₂ enabled by continuous flow photoredox catalysis. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 13969–13972
- 39 Qiu L Q, Yao X, Zhang Y K, et al. Advancements and challenges in reductive conversion of carbon dioxide via thermo-/photocatalysis. *J Org Chem*, 2023, 88: 4942–4964
- 40 Fu S, Yao S, Guo S, et al. Feeding carbonylation with CO₂ via the synergy of single-site/nanocluster catalysts in a photosensitizing MOF. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 20792–20801
- 41 Yuan L, Qi M, Tang Z, et al. Coupling strategy for CO₂ valorization integrated with organic synthesis by heterogeneous photocatalysis. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 21150–21172
- 42 Liu H, Jiang H L. Solar-powered artificial photosynthesis coupled with organic synthesis. *Chem*, 2019, 5: 2508–2510
- 43 Guo Q, Liang F, Li X B, et al. Efficient and selective CO₂ reduction integrated with organic synthesis by solar energy. *Chem*, 2019, 5: 2605–2616
- 44 Liang S, Zong M H, Lou W Y. Recent advances in enzymatic catalysis for preparation of high value-added chemicals from carbon dioxide (in Chinese). *Acta Chim Sin*, 2019, 77: 1099–1114 [梁珊, 宗敏华, 娄文勇. 酶法催化二氧化碳制备高附加值化学品研究进展. 化学学报, 2019, 77: 1099–1114]
- 45 Castillo R, Oliva M, Martí S, et al. A theoretical study of the catalytic mechanism of formate dehydrogenase. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 10012–10022
- 46 Wu R, Li F, Cui X, et al. Enzymatic electrosynthesis of glycine from CO₂ and NH₃. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202218387
- 47 Cai T, Sun H, Qiao J, et al. Cell-free chemoenzymatic starch synthesis from carbon dioxide. *Science*, 2021, 373: 1523–1527
- 48 Zheng T, Zhang M, Wu L, et al. Upcycling CO₂ into energy-rich long-chain compounds via electrochemical and metabolic engineering. *Nat Catal*, 2022, 5: 388–396

- 49 Guo D T, Ding H L, Pan W G, et al. Recent advances in catalyzed conversion and utilization of CO₂ (in Chinese). *Proc CSEE*, 2019, 39: 7242–7252 [郭得通, 丁红蕾, 潘卫国, 等. CO₂催化转化的研究现状及趋势. *中国电机工程学报*, 2019, 39: 7242–7252]
- 50 George A, Shen B, Craven M, et al. A review of non-thermal plasma technology: A novel solution for CO₂ conversion and utilization. *Renew Sustain Energy Rev*, 2021, 135: 109702
- 51 Li S, Zhang B, Gu G, et al. Triboelectric plasma decomposition of CO₂ at room temperature driven by mechanical energy. *Nano Energy*, 2021, 88: 106287
- 52 Chen H H, Fan X L. Review on non-thermal plasma (NTP) catalytic conversion of C₁ molecules and its catalysts (in Chinese). *Chem Ind Eng Progr*, 2021, 40: 3034–3045 [陈焕浩, 范晓雷. 非热等离子体催化转化C₁分子及其催化剂研究进展. *化工进展*, 2021, 40: 3034–3045]
- 53 Dębek R, Azzolina-Jury F, Travert A, et al. A review on plasma-catalytic methanation of carbon dioxide—Looking for an efficient catalyst. *Renew Sustain Energy Rev*, 2019, 116: 109427
- 54 Ahmad F, Lovell E C, Masood H, et al. Low-temperature CO₂ methanation: Synergistic effects in plasma-Ni hybrid catalytic system. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 1888–1898
- 55 Snoeckx R, Ozkan A, Reniers F, et al. The quest for value-added products from carbon dioxide and water in a dielectric barrier discharge: A chemical kinetics study. *ChemSusChem*, 2017, 10: 409–424
- 56 He L N, Wang J Q, Wang J L. Carbon dioxide chemistry: Examples and challenges in chemical utilization of carbon dioxide. *Pure Appl Chem*, 2009, 81: 2069–2080
- 57 Aresta M. Carbon Dioxide as Chemical Feedstock. Weinheim: Wiley-VCH, 2010
- 58 He L N. Carbon Dioxide Chemistry (in Chinese). Beijing: Science Press, 2013 [何良年. 二氧化碳化学. 北京: 科学出版社, 2013]
- 59 Song Q W, Zhou Z H, He L N. Efficient, selective and sustainable catalysis of carbon dioxide. *Green Chem*, 2017, 19: 3707–3728
- 60 He L N. Carbon dioxide chemistry: Carbon capture, activation and utilization (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 713–715 [何良年. 面向可持续发展的二氧化碳化学(II): 碳捕集、活化与资源化. *科学通报*, 2021, 66: 713–715]

Summary for “二氧化碳化学转化的科学基础及其路径”

Fundamental science for carbon dioxide valorization and its transformation pathways

Liang-Nian He^{*}, Hong-Ru Li, Wen-Jun Xie, An-Guo Wu, Lan Zhao, Yong-Kang Zhang, Xiangyang Yao & Jin-Mei Chen

State Key Laboratory and Institute of Elemento-organic Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China

^{*} Corresponding author, E-mail: heln@nankai.edu.cn

Since the industrial revolution, the growing global climate problem, caused by the gradual increase of CO₂, the main greenhouse gas in the atmosphere, has prompted a large number of research and development projects to explore various methods of CO₂ valorization to contribute to sustainable development. As it is also an abundant renewable C₁ resource, CO₂ can catalytically be converted into chemicals, energy products, and functional materials to achieve the resource utilisation process of “turning waste into treasure and utilising it in a high-value way”, providing an effective way to alleviate the dependence on fossil resources for the production of chemical products. These technologies play a significant role in reducing greenhouse gas emissions and in providing alternative feedstock to prepare essential products and substitute fossil fuel-based raw materials in several key industry sectors. Therefore, the research on CO₂ chemistry for resource utilisation is of great significance and application prospect for sustainable development.

In general, CO₂ valorization faces thermodynamic and kinetic challenges. In view of thermodynamic low-energy state of CO₂, energy input is generally the basis for its conversion. And in consideration of the relative inertness of CO₂ kinetics, activation of CO₂ molecule to accelerate the reaction rate and improvement of product selectivity makes the conversion reaction feasible. We attempt to summarize and analyze the scientific basis of CO₂ energy issue, activation mechanism and rational design of effective catalysts for CO₂ conversion reactions from thermodynamic and kinetic perspectives. Additionally, we propose corresponding CO₂ transformation pathways. Rational design of catalysts based on activation and reaction mechanism is crucial to achieve selective conversion of CO₂ into the desired products with full specificity. The development of appropriate conversion pathways and renewable energy-driven conversion reactions has become the frontier area and trend in this exciting field.

Based on the understanding of the activation principle of CO₂ molecules and the analysis of the conversion pathway, this review comprehensively introduces the state of the art advancement on CO₂ utilization and analyses the challenges faced in these fields. Firstly, the traditional thermocatalytic conversion and reaction types are summarised, and the main reaction types include CO₂ catalytic hydrogenation reactions, new C–C/O bonds formation with CO₂, and their cyclization reactions, such as carbonylation, carboxylation, cyclization, and reductive functionalization reactions. Electrocatalytic CO₂ conversion can store excess renewable and clean electrical energy as chemical energy and achieve oxidation or reduction reactions directly through electron gain or loss, avoiding the use of stoichiometric chemical oxidants or reductants at source. Photocatalytic systems, on the other hand, satisfy the thermodynamic requirements needed for the reaction by absorbing high-energy photons into an excited state, and then complete the reaction by lowering the reaction overpotential or energy barrier through energy transfer, electron transfer, and photo-promoted hydrogen atom transfer. In this article, the electric and light-driven CO₂ reduction and CO₂-involved organic reactions are briefly introduced, along with the application of biocatalysis and plasma catalytic technologies in CO₂ utilization, while strategies such as process coupling/intensification and relay catalysis are also emphasized accordingly. In summary, understanding those scientific fundamentals would be a prerequisite to develop new reactions, methodologies and advanced technologies, thus resulting in facilitating production of CO₂-derived products in a large scale in industry. As reported, we will not reach climate neutrality without carbon capture and utilization as climate-mitigating solutions.

carbon dioxide, valorization, catalytic activation, reaction mechanism, conversion pathway

doi: [10.1360/TB-2024-0186](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0186)