

## “碳”险

陈玥光\*, 孙文强

北京化工大学化学学院, 北京 100029

**摘要:** 随着工业的迅速发展, 二氧化碳(CO<sub>2</sub>)排放量不断增加, 引发了气候变暖等环境问题。利用储量丰富、无毒、价格低廉的CO<sub>2</sub>作为C1资源, 通过化学手段催化转化生产高附加值化学品, 为CO<sub>2</sub>的可持续资源化利用提供了可行的解决方案。本文采用第一人称视角的拟人化手法, 就几种典型的催化剂对CO<sub>2</sub>分子的吸附和活化机理进行了介绍。

**关键词:** 二氧化碳; 催化转化; 资源化利用

**中图分类号:** O6; G64

## “Carbon” Adventures

Yueguang Chen\*, Wenqiang Sun

College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.

**Abstract:** In the wake of rapid industrial development, the ever-increasing emissions of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) have given rise to environmental concerns, including climate change. Harnessing CO<sub>2</sub>, an abundant, non-toxic, and cost-effective C1 resource, through chemical catalysis to produce high-value-added chemicals presents a viable solution for the sustainable utilization of CO<sub>2</sub> resources. This paper employs a first-person perspective and a personification approach to introduce the adsorption and activation mechanisms of CO<sub>2</sub> molecules by several typical catalysts.

**Key Words:** Carbon dioxide; Catalytic conversion; Resource utilization

在自然界中, CO<sub>2</sub>分子无处不在。然而, 随着工业化的进程加快, 原有的碳循环被打破, 随之而来的是温室效应等一系列环境问题。在微观世界的化学城里, 有着许许多多的CO<sub>2</sub>分子, 他们最近要经历一场冒险, 不妨跟着他们的脚步, 我们一起去一探究竟吧!

### 1 催化博士的神秘邀请

大家好, 我是一个CO<sub>2</sub>分子, 我的身体中心是1个碳原子, 两侧分别与2个氧原子形成化学键, 三个原子处于一条水平线, 化学性质十分稳定<sup>[1]</sup>(图1), 是一个耿直又固执的分子。我的熔点为-56.6 °C (527 kPa), 沸点为-78.5 °C, 因此在正常条件下我是气体, 可以自由地飞翔于世间, 可是在特定的温度和压力下, 我也可以转变为固体, 人类给固态CO<sub>2</sub>起了个好听的名字, 叫“干冰”。我的兄弟姐妹遍布世界各地。

我的分子骨架稳定性强、键能高, 往往保持180°直线身体形态, 难以活化变弯曲, 继而参与化学反应。因此, 想撼动我固执笨拙的身体, 往往需要高温、高压等苛刻的化学反应条件, 导致反应

收稿: 2023-08-20; 录用: 2023-09-22; 网络发表: 2023-11-03

\*通讯作者, Email: chenyg@mail.buct.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金面上项目(22275009); 北京化工大学“双一流”建设交叉学科创新平台项目(XK2020-02)

难、能耗高。听说，科学家们掌握了一种“催化”的本领，可以很轻松地将我的身体活化，不仅易与其他分子结合发生化学反应，而且有利于降低反应条件，最终高效地将CO<sub>2</sub>分子转化为更有价值的物质。

这天早上，我从花田中苏醒，发现身边放着一封信，写道：“尊敬的CO<sub>2</sub>先生，您好！实验公园今日正式对外营业，参加冒险派对，获胜者可获得最后的神秘大奖。”——落款人，催化博士。我的CO<sub>2</sub>兄弟姐妹们也收到了博士的邀请来到公园。公园大门缓缓打开，迎面而来的是一群身穿白色大褂，戴着橡胶手套与护目镜的神秘人。神秘人开启按钮，几个反应瓶滚了过来，上边写着：欢迎进入反应器，参与冒险派对！作为CO<sub>2</sub>气体分子，我们具有扩散的能力，于是我和我的兄弟姐妹们毫不犹豫地进入瓶子。瞬间天旋地转，飞速前进……

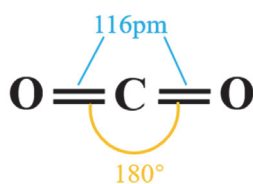


图1 CO<sub>2</sub>的直线型分子构型

## 2 钢铁丛林

我睁开双眼，面前是一片一望无际的钢铁丛林。这时，一道冰冷的电子音传来广播：“大家好，欢迎来到金属-有机框架丛林，本关的任务是从林探险。”想要闯关成功的必经之路，就是穿过这片丛林了！

抬头望去，这片丛林是金属-有机框架(MOFs)，一种充满大小空洞的晶体粉末。它的身体“骨骼”是由金属离子(或团簇)和有机配体相互连接，进而通过组装形成了这种多孔的有机-无机杂化材料<sup>[2]</sup>(图2)。实验公园的博士们，通过灵活的化学调节手段，让MOFs丛林孔隙的尺寸、大小和形状改变，赋予其更多的功能<sup>[3]</sup>。看着他们的身体里密密麻麻的孔隙，哪怕仅仅是1 g MOF，它展开的内表面积也可将足球场覆盖呢。这么大的比表面积，对气体的吸附能力显著增强，身怀绝技。

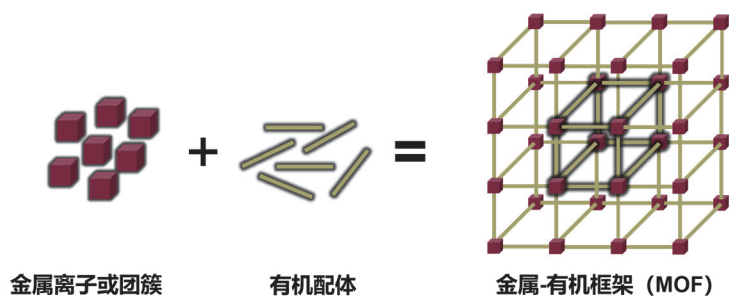
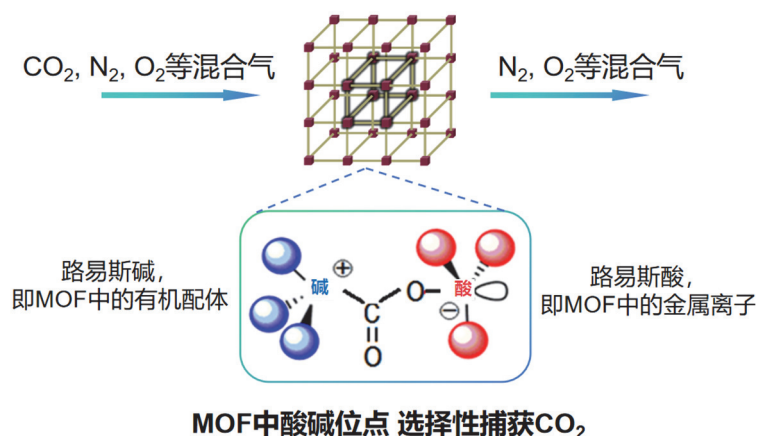


图2 MOFs结构示意图

通常，N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>等气体分子，比MOF的孔径要小，气体分子们轻盈灵活，可以扩散并穿梭在这MOF丛林的孔洞中。但是，钢铁丛林其实也暗含难关啊！哪怕我们与其他气体组成了混合气体，想在MOF中蒙混过关，也是难上加难。在科学家们的设计下，MOF丛林骨架的金属离子，能够作为路易斯酸(Lewis Acid)位点，骨架中的部分有机配体可以作为路易斯碱性(Lewis Base)位点，这两种位点可以分别抓牢我们的O和C原子，从而达到对CO<sub>2</sub>分子的捕获、吸附和活化作用(图3)。与其他气体分子(例如N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>O)相比，钢铁丛林上的酸碱位点对我们CO<sub>2</sub>分子的相互作用更强<sup>[4,5]</sup>，实现了对CO<sub>2</sub>分子的选择性捕获，如同锁链般将我们套牢，在丛林中插翅难逃。

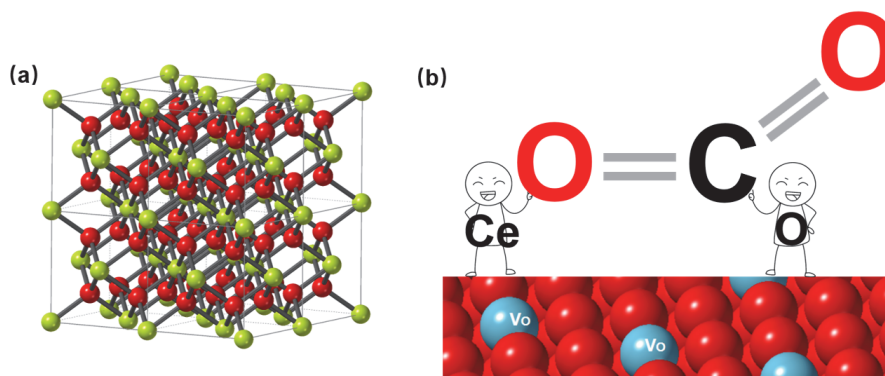
图3 MOFs结构中酸碱位点选择性捕获CO<sub>2</sub>实现CO<sub>2</sub>在混合气体中的分离

好多的CO<sub>2</sub>兄弟姐妹们朝着MOF钢铁丛林冲了出去，纷纷被捕获在了这张大网上，无法挣脱。好在我有所准备，看准时机，冲向一处缝隙，逃逸出来。忽然，一扇大门出现，传出广播：“恭喜各位顺利通过第一关，请前往下一关。”

### 3 舞台诱惑

进入门内，面对我们的是一个堆满鲜花的舞台，灯光暖而温馨，广播又响起：“演出即将开始，请有序就坐。”我们疑惑地停留在舞台前观望，伴奏响起，出现一群二氧化铈(CeO<sub>2</sub>)纳米片，她们身子轻盈地跳起了舞。

二氧化铈是实验公园里常见的一种无机氧化物材料，她身体中的铈原子和氧原子通过离子键的形式组成晶体(图4a)，十分美丽。突然，平整的二氧化铈纳米片表面的氧原子脱落，表面斑驳难看起来，看到她们的变化，有同胞大喊，“不好，是氧缺陷！”原来这里也有陷阱！当二氧化铈表面部分氧原子离开形成氧空位时，表面产生了路易斯碱性位点，铈离子可以作为路易斯酸性位点，从而变身成为一种无机固体酸碱催化材料<sup>[6]</sup>(图4b)。

图4 (a) CeO<sub>2</sub>的晶体构型；(b) 含有氧缺陷的CeO<sub>2</sub>对CO<sub>2</sub>的活化

“啊，救命啊，好疼啊！”周围的求救声音四起。由Ce和O组成的路易斯酸碱位点，吸附“抓住”我们CO<sub>2</sub>身体中C、O原子，使得身体中的C=O键被拉长，分子键角减小，从而CO<sub>2</sub>分子对称性减弱被活化，更容易发生接下来的化学反应。随着时间推移，被CeO<sub>2</sub>纳米片“抓牢”的CO<sub>2</sub>分子们越来越多，逐步饱和，她们的捕获能力好像在逐渐减弱。我趁机拼命逃逸出去，后续广播传来：“演出结束，请幸存的观众有序离场……”

## 4 离子洪流

紧接着，我们幸存的CO<sub>2</sub>分子们又进入了一个完全封闭的房间，所剩的同伴越来越少。这时广播道：“各位游客来享受一下本公园特供的‘离子浴’吧，放松一下身心。”突然，头顶出现了好多喷头，突然间喷洒出大量粘稠的液体，有同伴大喊道：“是离子液体，大家小心啊！”

原来，这些是经过化学催化博士设计的功能化离子液体(ILs)，是一种由阴阳离子构成的、室温下为液态的新型介质，挥发性低、溶解性高<sup>[7]</sup>。只见他们挥舞着阳离子、阴离子两种基团，作为路易斯酸、碱催化中心，赫赫向我们袭来。CO<sub>2</sub>的O和C原子如果和离子液体酸碱位点接触，就容易捕获和吸附(图5)，这次又遇到了CO<sub>2</sub>活化的高手呀！

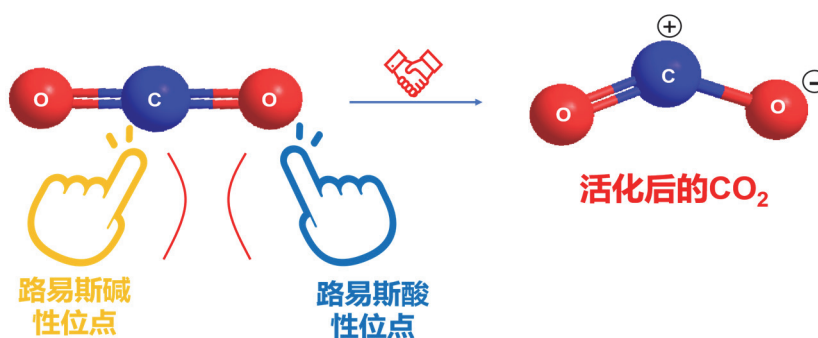


图5 离子液体中受阻路易斯酸/碱位点活化CO<sub>2</sub>

大门打开，几道黑影跑了进来，原来是邻氨基苯腈小分子。在离子液体的催化作用下，一部分CO<sub>2</sub>和邻氨基苯腈小分子发生化学反应，得到喹唑啉酮类等具有药物活性的化合物<sup>[8]</sup>，因此，很多CO<sub>2</sub>同胞的O和C原子就固定在了喹唑啉酮的体内。原来，部分高效的离子液体具有“催化魔法”，可以使CO<sub>2</sub>和其他有机小分子有效结合，发生化学反应，从而实现CO<sub>2</sub>的“化学固定”。为了闯关成功，同伴纷纷紧迫地聚集在一起。少部分CO<sub>2</sub>分子没有被活化，我们逃逸了出来，只听到所剩无几同伴们的喘息声……

## 5 胜利者的加冕

到达了终点，阳光明媚，掌声四起，身穿白色衣服的催化博士又出现了，说道：“恭喜几位通过挑战，在这次的冒险活动中，我加入了新设计的金属-有机框架、无机固体酸碱催化材料和离子液体催化剂，没想到各位都能够沉着冷静地应对。祝贺各位，接下来就是颁奖时间！”

随着一阵机器的轰鸣声，我的身体又发生了变化，仿佛如液体般可以流动，一种舒适感传遍四肢百骸。在特定的物理条件下，CO<sub>2</sub>分子们又实现了华丽的变身。在31 °C、7.3 MPa的条件下，我们CO<sub>2</sub>出现了超临界形态<sup>[9]</sup> (图6)，既有气态性质，又有液态性质，密度近于液体，粘度近于气体。超临界CO<sub>2</sub>的扩散系数为液体的100倍，具有惊人的溶解能力。超临界CO<sub>2</sub>有的奔赴进入了香料萃取工艺<sup>[10]</sup>，有的进入了烟草行业提取尼古丁，为“增香减害”工作立下了汗马功劳。

经历这次丰富的探险活动，我仿佛做了个美梦，看到我的兄弟姐妹们有了新的“职业”(图7)，他们通过“催化博士”的“魔法”的改造，有了不同的新身份，实现了“华丽的变身”——有的转化为合成气、甲醇等燃料驱动着马达轰鸣、燃料电池运作，有的化作水杨酸、尿素、碳酸盐等大宗化学品，有的作为C1合成子化作碳酸酯、恶唑烷酮、喹唑啉等高附加值的高分子单体、锂电池电解液、杀菌剂、有机化学品以应用于医疗、化工等领域。慢慢地，全球变暖现象逐渐缓解，拥有了更多的绿水青山，碳资源实现了更好的捕获、利用和循环。我深知，这次“碳险”不是梦，这是我们的未来！

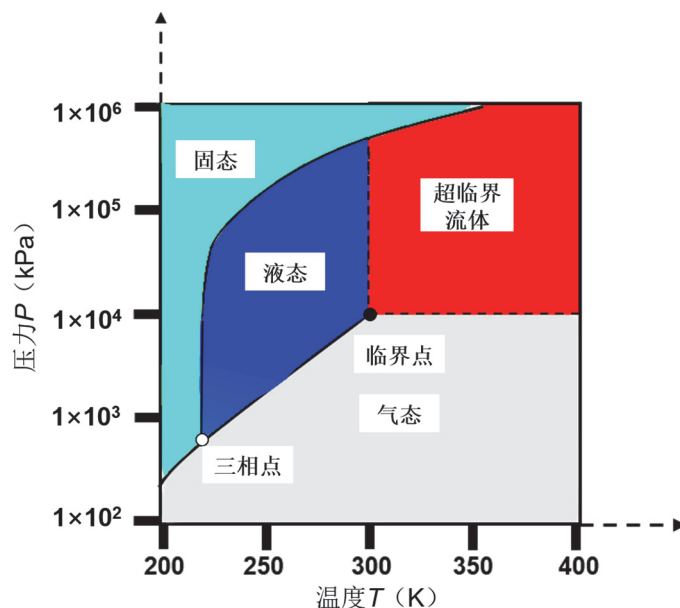


图6 超临界CO<sub>2</sub>相图

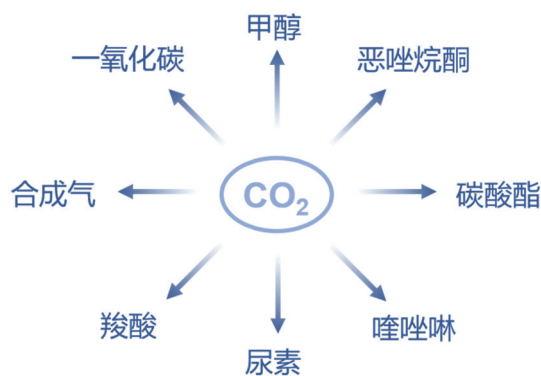


图7 CO<sub>2</sub>的资源化利用

## 6 结语

CO<sub>2</sub>们的冒险之旅接近了尾声，而科学家们的脚步并没有停止。目前研究人员已开发出多种CO<sub>2</sub>转化催化剂，通过利用CO<sub>2</sub>制备高附加值医药、化工、能源化学产品。拓展CO<sub>2</sub>资源化利用的绿色化学与化工工艺，减少CO<sub>2</sub>气体排放，节能提效，有利于经济、社会、资源和环境保护协调发展。

## 参 考 文 献

- [1] 王丽敏, 苏连江. 自然科学基础 无机化学卷. 黑龙江: 哈尔滨地图出版社, 2004: 315.
- [2] 化工百科全书. 北京: 化学工业出版社, 1996: 70.
- [3] 陈强. 功能化MOFs的合成及对低浓度二氧化碳选择性捕获和催化转化性能研究[博士学位论文]. 沈阳: 辽宁大学, 2022.
- [4] Li, J. R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H. C. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (5), 1477.
- [5] Boyd, P. G.; Chidambaram, A.; García-Díez, E.; Ireland, C. P.; Daff, T. D.; Bounds, R.; Smit, B. *Nature* **2019**, 576 (7786), 253.
- [6] Zhang, S.; Xia, Z.; Zou, Y.; Cao, F.; Liu, Y.; Ma, Y.; Qu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141 (29), 11353.

- [7] 柏杨, 曹晓燕, 代军. 当代化工, **2010**, *39* (4), 445.
- [8] Liu, F.; Ping, R.; Gu, Y.; Zhao, P.; Liu, B.; Gao, J.; Liu, M. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (7): 2910.
- [9] 熊仕奴, 刘启阳. 现代化工, **1992**, *12* (2), 4.
- [10] 熊国玺, 朱巍, 喻世涛, 王娜, 马舒翼, 李丹. 湖北农业科学, **2010**, *49* (7), 1690.