

•科普•

doi: 10.3866/PKU.DXHX202304056

www.dxhx.pku.edu.cn

CO₂变形记

王本坤, 刘小杨, 郑苏彬, 刘婧媛*

哈尔滨工业大学化工与化学学院, 哈尔滨 150001

摘要: 光催化还原CO₂的基本原理是当入射光能量大于或等于半导体的禁带宽度时, 其价带中的电子将受激发跃迁到导带, 于导带发生还原反应, 光催化还原CO₂是解决能源危机和环境污染的新技术之一。本文通过CO₂拟人化方式, 以CO₂分子变形的经历介绍光催化还原CO₂转化为碳一产物的反应途径与机理, 介绍了各产物在生活中的应用。

关键词: 光催化; CO₂还原; 碳一产物

中图分类号: G64; O6

CO₂ Photocatalytic Reduction

Benkun Wang, Xiaoyang Liu, Subin Zheng, Jingyuan Liu *

School of Chemical Engineering and Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China.

Abstract: When incident light energy is greater than or equal to the forbidden bandwidth of a semiconductor, the electrons in its valence band will be excited to the conduction band, and a reduction reaction will occur. This is the basic principle of the photocatalytic reduction of CO₂. In this paper, we introduce the reaction mechanism of the photocatalytic reduction of CO₂ into C1 products, and we describe the potential applicability of each product.

Key Words: Photocatalysis; CO₂ reduction; C1 products

小A和小B都是二氧化碳分子, 他们是形影不离的好朋友, 每天都和其他成千上万的二氧化碳分子小伙伴结伴悠闲地漂浮在世界中。然而, 这一天, 远处一阵喧嚣打破了他们宁静自在的生活。他们飘过去一看, 原来是一群大家在慷慨激昂地声讨着什么。

“要不是温室效应加剧, 我晶莹剔透的身体就不会融化!” 南极冰川抱住自己明显缩小的身体委屈地说道。

“冰川融化之后, 海平面上升, 我的好多地方都被海水淹没了!” 大陆板块边舀自己身上的水边气愤地说道。

“温室效应加剧使得气候反常, 最近海洋风暴都增多了……” 码头的轮船颤颤巍巍地说道。

“温室效应加剧使得土地干旱, 沙漠化的面积增大了好多, 我的好多树苗都死掉了!” 痛哭的森林呜咽地说道, 原来它浑身遍布着郁郁葱葱的绿色枝干, 现在都开始干枯发黄了。

最后, 他们异口同声地说: “都怪那么多的二氧化碳! 如果不是他们, 温室效应也不会这么严重, 我们也不会受到这么多伤害! 我们讨厌二氧化碳!”

小A和小B听到自己被点到名字, 大吃一惊, 在被大家伙发现之前偷偷地溜走了。等到了没人的

收稿: 2023-04-18; 录用: 2023-05-31; 网络发表: 2023-06-30

*通讯作者, Email: liujingyuan10@hit.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金青年基金(22002029)

地方,小A抱着小B痛哭道:“什么是温室效应呢?为什么温室效应会加剧呢?我们和温室效应加剧又有什么关系呢?为什么所有人都因为温室效应加剧而讨厌我们呢?”

小B抹了抹眼泪说:“温室效应是具有高能量的太阳短波透过大气射入地面,在地面增暖后放出的长波热辐射被大气中的物质吸收,产生大气变暖的效应,从而使地表和底层大气温度上升,而我们是热辐射吸收的主力军,因为我们二氧化碳的存在,地球才保持了相对稳定的温度,只不过这些年人类使用了太多的煤炭、石油和天然气,释放出了我们大量的同胞,当我们数量过多的时候,反而变成了祸害,加剧了温室效应,引起了全球变暖,带来各种负面影响,让所有人嫌弃^[1]。”

1 变形契机——光催化

当他们还在悲伤叹息自己被嫌弃的身份时,远处一阵喧嚣吸引了他们的注意。只见在一个充满阳光的地带,有着一座巨大的工厂,工厂的牌匾上赫然写着“光催化加工厂”几个金光闪闪的大字。喧嚣声来自一群陌生的分子,他们正排队走进这个工厂。

小A拉住一个分子,问道:“请问你是谁呀,你们这是要去做什么?”

这个分子友好地回答他:“你好,二氧化碳分子,我们是抗生素分子。我们本来对人类有益,然而由于人类大量滥用我们,导致我们也出现在了某些水体中。但是,是药三分毒,如果没病的人类喝了携带我们的水,就会对人类的肝脏产生危害。因此,我们要去的是这个光催化加工厂的转化车间。在这里,我们将完成变身,变为氮气、二氧化碳和水,这样我们就不会再对人类身体产生危害。”

抗生素分子转脸指向不远处另一队分子:“你看,水分子也会来到光催化加工厂进行转化。在这里他们可以变成氢气和氧气,氢气可以制作人类世界中的氢气球,还可以作为一种清洁能源使用;而氧气呢,是动植物呼吸必备的物质^[2]。”

小A、小B听罢兴奋地说道:“太好了,既然抗生素先生你和水分子哥哥都能在光催化加工厂里成功地变成对人类更有利的物质,那我们二氧化碳分子是不是也能在这里变身呢?我们也要去光催化加工厂体验体验,来改变我们,改变我们整个族群。”

它们说着,也随着抗生素分子和水分子一起进入光催化加工厂的大门。这时,一个满面笑容的大块头叔叔走上前来欢迎它们:“你们好,二氧化碳分子们!我是你们的专属接待员,欢迎你们来到光催化加工厂!接下来,我将会带你们参观讲解整个厂区的分布和工作原理,最终带你们来到适合你们的生产线。”

小A、小B齐声回答:“太好了,快带我们去吧!”

大块头叔叔带着他们边走边说:“图1展示的是咱们的工厂图,催化加工厂主要由导带区(CB)和价带区(VB)两个部分构成。导带区与价带区之间有一定的间隔,所以从导带前往价带需要乘坐运输车。价带区主要产生电子,这些产生的电子在一定能量的作用下通过运输车带走,运输到导带区域。这时价带区域就会留下一个个空的操作台,而这些空操作台就是将刚刚你们见到的抗生素变为氮气、水和二氧化碳的关键;而在导带加工区,通过与搬运过去的电子和其他物质合作,你们就可以在生产线上变形成各种对人类有利的物质。运输车需要在太阳光的驱动下才能带领电子完成跨区运输,导带区和价带区的距离越远,需要的太阳光的能量越大,用人类物理上的公式来说就是 $E_g = h\nu$,其中 E_g 就是从导带到价带之间运输车所需要的能量, ν 则是太阳光的频率^[4]。”

大块头叔叔讲着催化加工厂的事情,不知不觉和小A、小B走到了导带区的一条生产线入口。他转过头对这两个二氧化碳分子说:“这就到了专属于你们的生产路径了。在这条路径里,你们会不断地遇到电子先生和氢离子女士,在他们一步步改造下,你们会脱胎换骨。每当你们变成一种新的物质,你们就有一次机会离开这条生产路径,现在你们可以出发了。不要担心,我也会全程陪着你们的。孩子们,注意安全。”大块头叔叔叮嘱道。

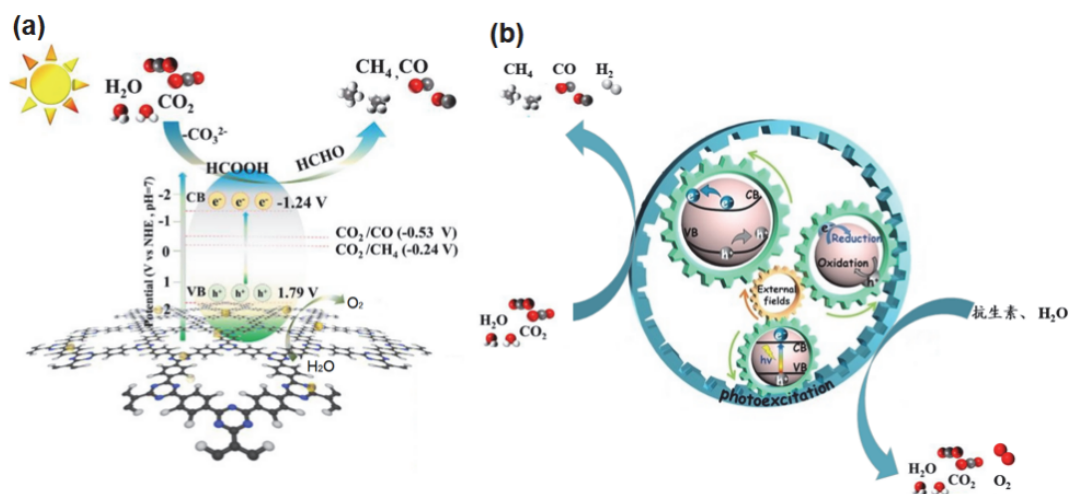


图1 (a) 催化加工厂“厂区”分布^[3]; (b) 催化运转图

2 脱胎换骨

小A和小B一头钻进属于他们的这条生产线，在一片耀眼的光芒中分别坐上工作车缓缓向前进发。当他们同时到达第一个变形站点时，电子先生和氢离子女士一拥而上，把这两个CO₂分子都变形成了一COOH。他们惊讶地看着自己的新身体，嬉笑着互相打趣，没留神两辆工作车开到了一个岔路口，带着他们进了不同的生产路线里。在小A所在的路线中，它再一次遇到了一个电子先生和一个氢离子女士，它们亲切地再一次拥抱了小A，将它变身成了—C≡O，同时产生了一个水(H₂O)宝宝。小A惊讶地望着这个新生成的水分子离开车飞走了，没留神到此时工作车已经驶出生产路线，带它来到外面。

大块头接待员满面笑容走上前，亲切地对小A说：“欢迎你回来。如果你现在选择离开工作车，你将成功地变身成为一氧化碳(CO)。CO是对人类有益的物质，可用于从原矿中提取高纯度镍，获得高纯度粉末金属。CO也可以作为一种很好的燃料给人类提供能量。此外呀，CO通常用于保存水果和蔬菜以及袋装大米，特别是用于保存生鱼片，在人类世界已得到广泛的应用哦^[5]，所以你变成CO就不会被人类嫌弃了。”

与此同时，载着小B的工作车也从另一个岔路口开出来了，车里只有它自己，并且它已经变成了一种全新的物质：—CHOOH。大块头叔叔对它说：“小B，如果你现在选择离开工作车，你将成功地变身成为甲酸(HCOOH)。甲酸作为一种重要的生物质平台分子和储氢材料，是一种重要的化工原料，在橡胶、制革、医药、农药、染料、燃料电池、催化制氢等多种行业具有广泛用途^[6]，所以，你变成HCOOH也不会被人类嫌弃了。”

然而，小A和小B望着更远更深邃的生产线，犹豫了一下然后齐声开口说道：“叔叔，我们还想走得更远些，看看经过更多步骤的变形，我们还能再变成什么对大家有益的物质。”

大块头接待员看着他们坚持的模样，点了点头，替他们打开了启动的开关，它们的工作车又按照不同的路线，轰隆隆地进入到各自的反应路径中。

已经变身成—CHOOH的小B又快速经过了变形站点。随着两个电子先生和两个氢离子女士进入小B的工作车，在电子先生和氢离子女士的改造下，一个水分子从小B上脱落下来，小B由刚刚的—CHOOH变成了—CHOH。他知道，如果此时离开工作车，他就可以变身成甲醛(HCOH)。甲醛分子是合成胶粘剂、聚甲醛、多聚甲醛等重要化工产品的原材料。另外，35%–40%的甲醛水溶液俗称福尔马林，具有防腐杀菌性能，可用来浸制生物标本、给种子消毒等，在人类社会中发挥着重要作用^[7]。虽然变成甲醛也是益处多多，但是小B还是没有选择从工作车上离开，它选择耐着性子继续前进着。

在随之而来的新的变形站点，又有两个电子先生和两个氢离子女士进入小B的工作车，小B摇身一变，从 $-\text{CHOH}$ 变成了 $-\text{CH}_3\text{OH}$ 。

大块头叔叔又说道：“你在这时候离开工作车，就能变身成甲醇(CH_3OH)。甲醇在人类世界作为一种基础化工原料，得到广泛的应用，例如在企业生产醋酸的时候，就需要用到甲醇；甲醇可以用来制备甲烷，也可以用作调和剂，对汽油进行调和，使汽油燃烧更充分并减少有害气体的排放，甚至可以完全替代汽油。同时，在农业方面，甲醇也有应用的地方，如敌百虫等农药的生产配制当中就需要用到甲醇^[8]。所以，你在人类世界会非常受欢迎，你可以现在选择离开哦。”

然而已经变成 $-\text{CH}_3\text{OH}$ 的小B犹豫地望着小A的那条生产路线，那边静悄悄的，还没有一点动静。他说：“可是小A那边还没有完成变身呢。我还是再继续往下走一走，等一等小A吧，我想和他一起走。”

在管理员叔叔的帮助下，小B所乘坐的工作车得以继续向前，在新的变形站点，随着两个电子先生和两个氢离子女士进入小B的工作车，一个水分子又从小B上脱落下来。小B由 $-\text{CH}_3\text{OH}$ 变成了 $-\text{CH}_4$ 。

而令它惊喜的是，随着一阵轰隆隆的响声，小A坐着工作车，也和它到达了同一个站点。原来它从 $-\text{C}\equiv\text{O}$ 也变成了 $-\text{CH}_4$ 。

大块头叔叔微笑着走上前说道：“你们现在可以从工作车上下来了。你们已经体验了通过‘卡宾途径’和‘甲醛途径’这两条不同的路径，同时变成了新的物质：甲烷(CH_4)。甲烷就是含有一个碳原子化合物催化加氢的最终产物，又是热值最大的烃类化合物，也是最简单的有机物，是天然气、沼气等物质的主要成分，又称为瓦斯，是人类常用的燃料之一，在人类世界同样扮演着重要的角色，甲烷高温分解还可以得到炭黑，可以用作颜料、油墨、油漆以及橡胶的添加剂^[9]。”

“小A，我们分开之后，我的变身路线可以归纳为图2路线，我从甲酸(HCOOH)变为甲醛(HCOH)，又变为甲醇(CH_3OH)，最后变成了甲烷(CH_4)，但是一直都没有看到你从生产线上出现过，你一路上都经历了什么呀？”小B带有疑惑地说。

“别提了，分开之前我还是 $-\text{C}\equiv\text{O}$ ，后来分别有两个电子先生和两个氢离子女士也上了工作车，把我直接给改造了，产生的水分子直接溜走了，我就变成 $-\text{C}$ ，直接给我薅秃了。不过，后来一个又一个电子先生和氢离子女士坐上工作车，我经历了一 $\text{C} \rightarrow -\text{CH} \rightarrow -\text{CH}_2 \rightarrow -\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4$ ，然后，咱们就在这里见面了，我的变身路线可以归纳为图3路线。没想到啊，咱们经过了不同的途径，竟然变成了相同的物质。”小A略有些无奈地说道。

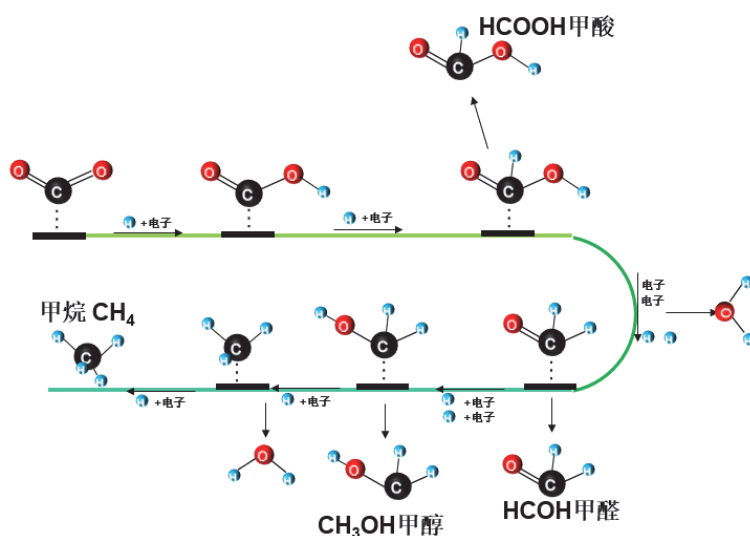


图2 小B“改造”路线

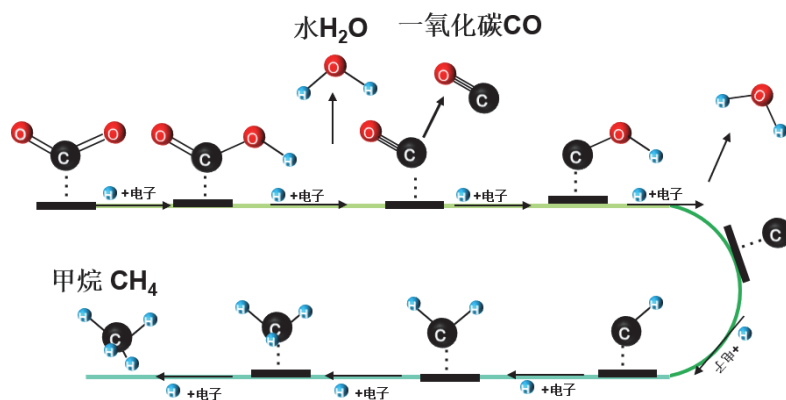


图3 小A“改造”路线

“是呀，我们终于不用再被大家讨厌和嫌弃了，终于能变成受大家欢迎的物质了。”小B兴奋地说道。

大块头叔叔略有深意地说道：“如果你们想变回二氧化碳，那么你们在氧气的帮助下就能变回你们原来的模样。这个过程你们将产生能量，在人类社会中也扮演着重要的角色。”

3 新生余谈

大块头叔叔接着说道：“每一种物质在自然界中都发挥着至关重要的作用，就你们而言，人类喝的雪碧、啤酒，无一不存在你们的身影。人类使用的灭火器，其中灭火的主力军便是你们。舞台上的‘仙气’更是固态的你们升华使水变成液滴产生的效果。没有你们，植物无法进行光合作用，无法释放氧气并产生有机物，如蔬菜大棚中，将你们浓度提升数倍，瓜果蔬菜产量‘飙升’30%。人类医学中CO₂激光器更是你们的杰作，因为有你们，患者才能在损伤最小的基础上治疗好疾病。你们是焊接气体，也是化学和食品加工过程中的惰性保护气体，更是许多工业加工过程中的冷冻剂。尽管说因为你们的数量激增，温室效应加剧，但如果没有温室效应，地表的平均温度将从15℃降到-18℃，会使冻土延伸并覆盖大部分地表，绝大部分生命体都不能存在于地球上^[10,11]。大家呀，只是看到你们数量太多而导致的负面问题。但是你们也要记住，你们在自然界和人类社会同样发挥着重要作用。”

最后，小A和小B说道：“叔叔，我们明白了，每一种物质在自然界中都有其各自的作用，现在我们再也不用被人类嫌弃了。我们想把这个好消息告诉我们的族长，进一步控制我们族群的数量，在自然界和人类社会更好地发挥我们的作用。”

参 考 文 献

- [1] 谭超. 燃煤电厂碳排放监测方法研究[硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [2] 张崇文, 陈巧玲, 王思琪, 郑毅. 化工技术与开发, **2022**, 51 (12), 35.
- [3] Huang, G. C.; Niu, Q.; Zhang, J. W.; Huang, H. M.; Chen, Q. S.; Bi, J. H.; Wu, L. *Chem. Eng. J.* **2022**, 427, 131018.
- [4] Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, 238, 37.
- [5] 王栋, 钟达忠, 郝根彦, 李晋平, 赵强. 燃料化学学报, **2021**, 49 (9), 1379.
- [6] 强元圆, 王跳跳, 陈严丁, 王康乾, 高文雪, 李萌. 山东化工, **2022**, 51 (16), 5.
- [7] 胡波, 田义群, 彭春雪, 胡付超. 化工技术与开发, **2022**, 51 (4), 40.
- [8] 米乐, 黄伟, 左志军. 天然气化工(C1化学与化工), **2020**, 45 (5), 128.
- [9] 谢君. 广东化工, **2021**, 48 (22), 114.
- [10] 陈亚光. 大学化学, **2016**, 31 (4), 74.
- [11] 叶鑫, 杨蓉, 张恒, 谢钢. 大学化学, **2023**, 38 (7), 12.