

多孔有机聚合物催化 CO₂ 转化的研究进展

甘天宇, 廖 旭

(湖南科技学院化学与生物工程学院, 湖南 永州 425199)

摘 要 为应对全球变暖与环境污染的挑战, 降低大气中的 CO₂ 浓度势在必行。其中, 开发环境友好型策略以捕获 CO₂ 并将其转化为高附加值产物产品是一种可行的策略。在此背景下, 多孔有机聚合物 (POPs) 因其高比表面积、化学稳定性和纳米级孔隙率, 在 CO₂ 选择性吸附和非均相催化 CO₂ 转化领域展现出巨大潜力。本文系统阐述了各类 POPs 的制备方法, 并重点探讨了 POPs 在光 / 电催化 CO₂ 还原及化学转化 CO₂ 过程中面临的挑战与未来的发展趋势, 以期为相关人员提供参考。

关键词 多孔有机聚合物; 非均相催化; 光催化; 电催化; CO₂ 化学转化

基金项目: 超交联离子聚合物表面微环境的调控及其快速催化二氧化碳环加成反应的研究 (湖南省自然科学基金, 2023JJ40298); 吡啶基超交联离子聚合物的制备及其催化 CO₂ 环加成转化的机制研究 (湖南省教育厅优秀青年项目, 24B0759)。

中图分类号: TQ317; X701

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2097-3365.2025.30.005

0 引言

工业化石燃料的燃烧导致大气中 CO₂ 浓度显著提升被普遍认为是产生温室效应的主要诱因。通过环境友好途径将 CO₂ 捕获并转化为高附加值产物, 为降低 CO₂ 浓度提供了极具前景的解决方案。然而, 目前催化 CO₂ 转化工艺的发展仍面临巨大挑战, 包括开发具有高 CO₂ 吸附容量与选择性的材料、实现温和条件下 CO₂ 的高效转化、确保高效催化剂的成本效益与可循环性^[1]。基于 POPs 的非均相催化剂因其高比表面积、可调控孔结构、合成多样性、优良理化稳定性以及易于功能化构建金属活性中心等特性, 在 CO₂ 捕获与转化领域展现出独特优势^[2]。目前已被验证的 CO₂ 转化策略包括光 / 电催化还原以及化学转化, 这些方法能够高效地将 CO₂ 转化为甲醇、乙醇、甲酸、一氧化碳、甲烷、环状碳酸酯、羧酸、尿素衍生物和甲酰胺等高附加值化学品 (见图 1)。

本文重点概述了几种用于 CO₂ 催化转化的 POPs 材料的合成方法, 总结了其在 CO₂ 催化转化中的研究进展, 并对该领域当前面临的挑战以及未来发展趋势进行了探讨。

1 多孔有机聚合物的合成

POPs 是由碳、氮、氧等元素构成的有机大分子, 具备制备方法多样、易于功能化、高比表面积、低密度和良好的物理化学稳定性等优势^[3]。

1.1 超交联聚合物 (HCPs)

HCPs 作为一类永久性微孔聚合物材料, 近年来因其合成方法多样、易于功能化、比表面积高、原料成本低廉以及反应条件温和等优势而获得广泛关注。最初, Tsyurupa 和 Davankov 提出的 HCPs 是由聚苯乙烯基前体和交联剂反应制备, 而 Cooper 等人则创新性地使用小型多官能团有机分子作为单体和交联剂, 简化了合成过程。此后, 采用高活性试剂二甲醇缩甲醛和无水 FeCl₃ 催化剂的“针织法”被报道。

1.2 共价有机框架 (COFs)

COFs 是一种新兴的由有机分子组成以共价键连接的结晶性多孔材料。大多数 COFs 是通过溶剂热法合成, 其反应条件高度依赖于组分的溶解性、反应活性及反应的可逆性。反应体系的温度与压力对产物收率、结晶度与孔隙率具有显著影响。机械化学合成法作为一种简单、经济、环保的替代方案, 但在研磨过程中可能导致形貌变化、化学键断裂与重构。此外, 室温合成 COFs 具有显著吸引力, 特别是对于易损结构单元或敏感底物。

1.3 共价三嗪框架 (CTFs)

CTFs 是一种专门利用三嗪成环反应在有机建筑单元之间形成延伸多孔骨架的 COFs。其高氮含量和强共价键使其在非均相催化、气体存储与分离等领域被广泛应用。2008 年, Thomas 课题组首次通过离子热法合

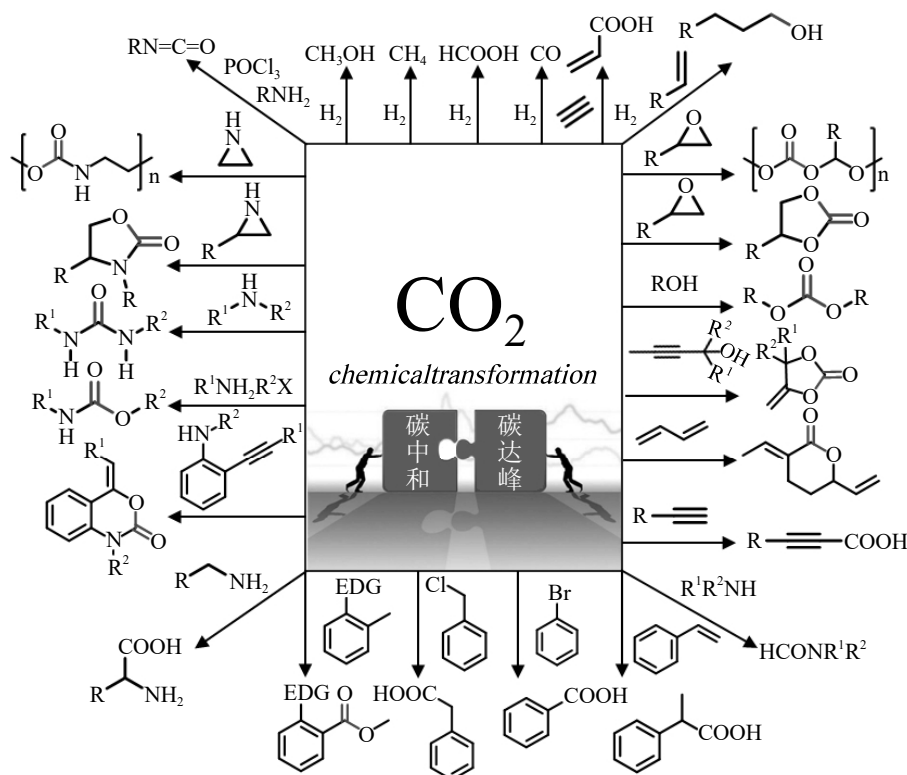


图1 CO₂作为C1组分转化为高附加值能源产品和化学品的典型实例

成了 CTFs。之后 Cooper 团队将该研究推进了一步，成功在微波条件下以三氟甲磺酸为催化剂，在室温环境合成了 CTFs。此外，替代标准三聚反应的硫介导路线也被开发，该方法无需任何额外催化剂或溶剂。

1.4 共轭微孔聚合物 (CMPs)

为引入轻质炔基团, Jiang 等人通过 Sonogashira-Hagihara 交叉偶联反应首次制备了 CMPs。该反应在胺碱存在下, 通过钯催化剂和铜助催化剂将卤代芳烃与含炔基单体偶联, 但反应需严格的无氧无水条件。其他合成方法包括 Suzuki-Miyaura 交联反应、Yamamoto 偶联法和 Heck 反应 (即 Mizoroki-Heck 反应), 这些方法各具优缺点, 如 Suzuki-Miyaura 反应条件温和, 但存在氧敏感性副产物, Yamamoto 偶联法对水敏感, 需要在手套箱中操作。

2 光 / 电催化 CO₂ 还原

2.1 光催化 CO₂ 还原

光催化 CO_2 还原是以太阳能为驱动力, 从而实现将 CO_2 转化为 C1 至 C4 等高附加值产物。其中, 开发具有高活性和选择性的光催化剂是实现高效 CO_2 光还原反应的核心。POPs 由于具有更宽的可见光吸收范围和更高的

的比表面积,使得其在将 CO_2 转化为高附加值产物方面展现出卓越的催化活性、选择性和耐久性^[4]。

将具有未填充 d 轨道的贵金属（如铈、铈等）引入 POPs，能更易吸附 CO_2 并在活性位点形成中间体。Xu 等人以 2,6-二氰基吡啶为结构单元合成多孔网络，通过离子热法将铈-羧基配合物固载其上，构建了富氮杂化体系。结果表明，所制备的催化剂在将 CO_2 还原为 CO 方面表现出显著效率，10 小时后体系的光还原 CO 产率高达 $353.05 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。Yang 等人合成了钴活性中心的三嗪基 CMPs，在调节骨架结构后实现了 $1210 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 的高效率。

无金属 POPs 因其成本效益高、避免金属失活问题而具有广泛的工业应用前景。Guo 等人通过六氯环三磷腈与巴比妥酸缩合制备了掺杂 N、O、P 的多孔聚合物, 该聚合物 CO_2 光还原制甲烷展现出了优异的性能, 产率为 $22.5 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 选择性超过 90%。

构建无机半导体与 POPs 的复合材料, 是提升光催化效率的有效策略。Dai 等人以聚苯胺、聚吡咯等导电聚合物为修饰剂, 对 Bi_2WO_6 中空微球进行改性。所制得的复合材料在可见光照射下, 表现出将 CO_2 高效转化为甲醇和乙醇的显著活性。

2.2 电催化 CO₂ 还原

电催化 CO₂ 还原为有用化学品是实现环境可持续性与绿色能源利用的重要课题。其中,可以在以下三个方面提高电催化 CO₂ 还原效率:(1)调控催化体系的电子特性;(2)增强对 CO₂ 的亲和能力;(3)改善催化剂与电极的接触效果^[5]。

为最大限度地暴露活性位点,Yaghi 团队在高定向热解石墨表面构建了 COF 膜。研究发现,引入强吸电子基团的 COF-366-F-Co 表现出最优性能,其 CO 生成电流密度高达 65 mA·mg⁻¹。Yao 课题组通过 NaBH₄ 还原亚胺连接的 3D COF-300,制备了胺连接的 COF-300-AR。其生成的氨基甲酸酯中间体可促进银电极上 CO₂ 电化学还原为 CO 的反应,相对于可逆氢电极,在 -0.85 V 电位下该反应的法拉第效率达 80%,且具有高选择性。

CTFs 衍生物在 CO₂ 电还原中表现出优异的选择性与结构可调性。研究表明,含氟的 FN-CTF-400 在 -0.7 V 至 -0.9 V 的宽电位内,对 CH₄ 的法拉第效率高达 99.3%,而高温制备的 FN-CTF-700/900 因结构重构,产物由 CH₄ 转向 CO。通过引入金属活性中心,Co-CTF 与 Ni-CTF 可在较低过电位(-0.5 V 起)下高效催化 CO₂ 至 CO 转化,其中 Ni-CTF 因其低配位结构更利于 COOH* 中间体吸附,在 -0.8 V 时 CO 法拉第效率达 90%。

3 CO₂ 的化学转化

基于咪唑环 C2 氢的特性,咪唑鎓修饰的 COF-IL 可作为高效催化剂用于催化 CO₂ 环加成反应制备环状碳酸酯。通过将 COF-IL 末端烯烃与硫醇功能化壳聚糖进行光诱导硫烯反应可制备复合材料 COF-IL@chitosan,该材料催化产率高达 91%。Thomas 课题组最早报道了一类无金属 CTFs,可在温和条件下催化 CO₂ 环加成反应。高催化活性主要归因于其无定形结构带来的高比表面积、分级孔隙结构及额外介孔。相较于仅含微孔的晶态框架,该结构更有利于活性位点的扩散。

多项研究证明,CMPs 在捕获 CO₂ 并将其转化为环状碳酸酯方面具有广泛应用。含 Salen 配体及配位金属(包括 H、Cr、Zn、Al 和 Co)的 CMPs 能在温和条件下高效吸附 CO₂,进而催化 CO₂ 与环氧化物的环加成反应。基于锌-Salen 的 CMP 转换频率可达 11 600 h⁻¹,铝-卟啉基 CMPs 也能同步实现 CO₂ 捕获与环状碳酸酯转化。

超交联聚合物以其可调的孔道结构、易功能化的特点及稳定的框架,可作为高效、稳定 CO₂ 催化转化的理想平台。Tan 课题组采用新型溶剂“针织”法合成了

一种金属卟啉基微孔有机聚合物(HUST-1-Co),在环境条件下可实现 CO₂ 的高效化学转化。Dou 等人则通过一步“针织”策略合成了 HCP-FePs 催化剂,用于醛与 2,3-二甲基-1,3-丁二烯环加成反应,产率达 87.2%。Islam 等人通过氮掺杂 HCP 负载钨纳米颗粒,催化 N-甲基苯胺与 CO₂ 的甲酰化反应,产率高达 87%。

4 结束语

通过环境友好方式捕获 CO₂ 并将其转化为高附加值产品,为降低大气 CO₂ 浓度及应对气候变化问题提供了更具前景的解决方案。基于 POPs 的非均相催化剂因其独特性质和多样化的制备方法,在 CO₂ 转化领域备受关注。然而,根据现有文献报道,当前 CO₂ 转化条件与工业实际烟气工况之间仍存在差距。烟气中 CO₂ 的分压较低(约 15 bar),温度较高(40~80℃),且常伴随水分存在。此外,烟气中除 CO₂ 外还含有 N₂、NO₂、SO₂ 等组分,这些都会导致催化剂稳定性问题^[6]。未来仍需深入探索如何制备兼具高吸附容量、高催化活性、高稳定性、高选择性、高可回收性及低成本的 POPs 催化剂。以废弃 CO₂ 为原料的催化转化技术能解决这些关键问题,拥有广阔的应用前景,并可能成为可持续发展化工产业的核心支柱。

参考文献:

- [1] Du J, Ouyang H, Tan B E. Porous organic polymers for catalytic conversion of carbon dioxide[J]. Chemistry-An Asian Journal, 2021(16):3833-3850.
- [2] 张政,卢金荣.三嗪基多孔有机聚合物光催化还原 CO₂ 的研究进展[J].化工新型材料,2025(53):33-37.
- [3] Luo D, Li M, Ma Q Y, et al. Porous organic polymers for Li-chemistry-based batteries: functionalities and characterization studies[J]. Chemical Society Reviews, 2022(51): 2917-2938.
- [4] Ji G P, Zhao Y F, Liu Z M. Design of porous organic polymer catalysts for transformation of carbon dioxide[J]. Green Chemical Engineering, 2022(03): 96-110.
- [5] Kong C, Jiang G F, Sheng Y, et al. Progress on Cu-based metal-organic frameworks for high-efficiency electrochemical CO₂ conversion[J]. Chemical Engineering Journal, 2023(460): 141803.
- [6] Song K S, Fritz P W, Coskun A, et al. Porous organic polymers for CO₂ capture, separation and conversion[J]. Chemical Society Reviews, 2022(51): 9831-9852.