

# 二氧化碳直接还原成碳及进一步合成甲烷的研究进展

傅毛生 陈林深<sup>\*#</sup> 陈诵英

(浙江大学催化研究所 <sup>#</sup>浙江大学分析测试中心 杭州 310028)

**摘 要** 介绍了二氧化碳直接还原成碳以及利用原位分解的碳进一步合成甲烷的研究成果, 探讨了基本反应原理, 并对今后此领域研究的发展趋势和前景作了展望。

**关键词** 二氧化碳 还原 铁酸盐 甲烷化

## Research on the Direct Decomposition of Carbon Dioxide to Carbon and Further Methanation of the in-situ Carbon Deposited

Fu Maosheng, Chen Linshen<sup>\*#</sup>, Chen Songying

(Institute of Catalysis, Zhejiang University <sup>#</sup> Center Lab., Zhejiang University, Hangzhou 310028)

**Abstract** The current research achievements on the direct decomposition of carbon dioxide to carbon and further methanation of the in-situ carbon deposited have been introduced, and the mechanism of the CO<sub>2</sub> decomposition and further methanation has been discussed. In this paper, the trends of development and the prospect of the research in this field have been anticipated too.

**Key words** Carbon dioxide, Reduction, Ferrite, Methanation

随着工业的高速发展, 人类生存的生态环境正在遭受到严重的破坏, 其中影响最大的当属 CO<sub>2</sub> 温室效应, 加上石化能源紧张, 合理利用 CO<sub>2</sub> 已成为世界各国普遍关注的研究课题。

CO<sub>2</sub> 是碳氢化合物燃烧的最终产物, 其标准生成热为  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -394.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 性质极为稳定, 不易活化。近年来, 人们采用多种方法(如均相和多相催化加氢、电催化、光催化、热解、生物活化等)对 CO<sub>2</sub> 进行活化, 取得了长足的发展, 并合成出甲烷、甲醇、甲酸等有机化合物或高分子化合物<sup>[1~4]</sup>, 有人预期 CO<sub>2</sub> 化学化工可能取代石油、煤化学化工而成为一个新的有机化工体系<sup>[5]</sup>。

1990 年, 日本学者 Tamaura 等<sup>[6]</sup>首先发现氧缺位磁铁矿 Fe<sub>3</sub>O<sub>4-δ</sub> 分解 CO<sub>2</sub> 成碳具有高的活性和选择性, 能够将 CO<sub>2</sub> 几乎 100% 地分解成碳, 为 CO<sub>2</sub> 化学固定开拓了一个崭新的研究天地。不经过固定而直接分解 CO<sub>2</sub> 成碳, 是一种全新的技术, 有望在环境保护、特别是清除宇宙飞船和核潜艇等密闭舱体系中 CO<sub>2</sub> 等领域发挥重要的作用, 因而二氧化碳直接还原成碳领域的研究日益受到许多研究小组的注意。目前, 这方面研究工作主要集中在对尖晶石结构的铁酸盐(或铁氧体)催化剂的性能和应用方面的研究。

### 1 研究进展

傅毛生 男, 31 岁, 硕士生, 现从事二氧化碳的催化分解及转化方面的研究。\*联系人 E-mail: chenls@zju.edu.cn

国家自然科学基金资助项目(20277033)

2003-01-14 收稿

### 1.1 二氧化碳直接还原成碳反应

Tamaura 等<sup>[6]</sup>首次报道利用氢气还原得到的氧缺位磁铁矿  $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$  能将  $\text{CO}_2$  直接转化成碳的反应, 并提出了这一反应原理。张春雷等<sup>[7,8]</sup>采用不同方法制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品, 研究发现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶粒越细, 其氧缺位度越大, 分解  $\text{CO}_2$  活性越好, 他们还详细考察了氧缺位度( $\delta$ )大小与分解  $\text{CO}_2$  活性的关系, 从图 1 可看到, 氧缺位度 $\delta=0.1719$ , 分解  $\text{CO}_2$  活性最好。

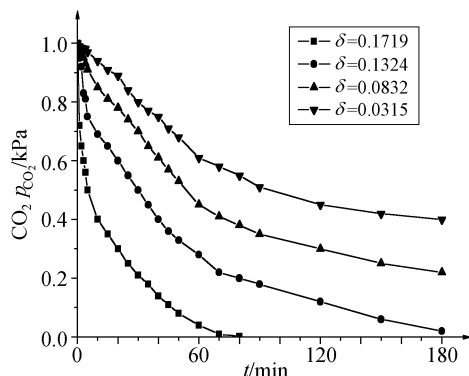


图 1 不同氧缺度 $\delta$ 的磁铁矿对分解  $\text{CO}_2$  活性的关系曲线

Fig.1 The relative curves between the partial pressure of  $\text{CO}_2$  for reaction time 180min and  $\delta$ -value of  $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$  at 573K

(a)  $\delta=0.1719$ , (b)  $\delta=0.1324$ , (c)  $\delta=0.0832$ , (d)  $\delta=0.0315$

Kato 等<sup>[9]</sup>对掺杂 Ni(II)的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (即 Ni(II)铁氧体) 分解  $\text{CO}_2$  的反应进行研究, 发现其催化活性明显好于磁铁矿, 原因可能是氢气还原 Ni(II)铁氧体时, 表面上产生的金属 Ni 促进氢吸附解离( $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_{\text{ads}}$ )和  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C} + 2\text{O}_{\text{ads}}$  分解反应进行。图 2 给出  $\text{CO}_2$  分别在磁铁矿和 Ni(II)铁氧体上其分压随反应时间变化关系。

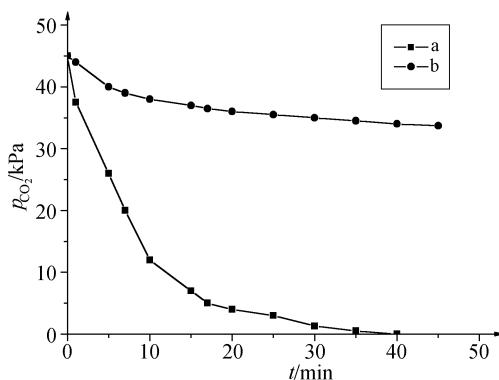


图 2  $\text{CO}_2$  在 Ni(II)铁氧体(a)和磁铁矿(b)上其分压随反应时间变化关系

Fig.2 Change in  $p_{\text{CO}_2}$  as a function of time for reaction with ferrite(a) and Ni(II)-bearing  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b) at 300°C

Yamamoto 等<sup>[10]</sup>研究发现掺杂 1%的 Pt、Rh 或 Ce 可提高 Ni(II)铁氧体催化剂分解  $\text{CO}_2$  的活性, 其活性顺序为  $\text{Ce} < \text{Pt} < \text{Rh}$ , 且均比未掺杂的 Ni(II)铁氧体的活性好。究其原因他们认为, 氢气还原掺杂 Rh 或 Pt 的 Ni(II)铁氧体时, 表面上形成的金属态 Rh 或 Pt 产生氢溢流和氧溢流作用<sup>[11,12]</sup>, 加速促进  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$  的吸附解离, 因而提高 Ni(II)铁氧体的活化速率(即  $d\delta/dt$  更大)和  $\text{CO}_2$  的分解速率。表面上形成的 Ce 同样能产生氧溢流作用<sup>[12]</sup>, 促进了  $\text{CO}_2$  的吸附解离。

Wada 等<sup>[13,14]</sup>报道氧缺位磁铁矿通过延长氢气还原时间获得了由氧缺位  $\text{Fe}_3\text{O}_{4-d}$  与  $\alpha\text{-Fe}$  组成的混合相, 此混合相经过  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  循环反应 9 次后, 每克  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  分解  $\text{CO}_2$  量可达 30mmol, 且  $\text{CO}_2$  转化率可稳定在 72%~86%。研究表明此混合相对分解  $\text{CO}_2$  成碳仍有较好的活性, 并能循环使用, 且研究显示还原度  $\delta=2$  时  $\text{CO}_2$  转化率最高。但从实验发现,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  还原过度时产生的  $\alpha\text{-Fe}$  会与  $\text{CO}_2$  反应生成  $\text{Fe}_3\text{C}$ , 而  $\text{Fe}_3\text{C}$  对分解  $\text{CO}_2$  无活性, 因而在循环反应时其活性明显下降, 循环 8 次后就失活。Kodama 等<sup>[14]</sup>还研究发现镍铁氧体在较高还原度条件下生成的氧缺位  $\text{Ni}(\text{II})$  铁氧体  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-d}$  与  $\text{Fe-Ni}$  合金组成的混合相对分解  $\text{CO}_2$  成碳同样有较好的活性。

张春雷等<sup>[15,16]</sup>研究发现氧缺位尖晶石结构的铁酸盐  $\text{MFe}_2\text{O}_{4-\delta}$  ( $d>0$ ,  $\text{M}$  为过渡金属元素)对直接分解  $\text{CO}_2$  成碳有很好的催化作用, 也能够几乎 100% 地分解成碳, 并认为其作用原理与 Tamaura<sup>[6]</sup>所述相似。这一研究也拓宽了二氧化碳直接还原成碳反应领域。王力军等<sup>[17]</sup>分别考察了同为尖晶石结构的氧缺位  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  等完全还原  $\text{CO}_2$  成碳的反应性能。表 1 列出其研究结果。

表 1 氧缺位的铁酸盐分解  $\text{CO}_2$  的活性  
Tab.1 Results of the reaction performance of  $\text{CO}_2$  decomposition on different oxygen-deficient ferrite

样品	$\text{CO}_2$ 转化率/%	C 选择性/%	CO 选择性/%	烃类选择性/%
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	100.0	99.7	0.2	0.1
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	99.8	99.8	0	0.2
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	85.2	99.4	1.2	0
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	75.8	99.6	0.2	0.2
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	38.5	99.6	0.3	0.1
$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	27.4	99.9	0.2	0
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	20.4	99.96	0.1	0.1

反应条件: 温度 573K,  $\text{H}_2$  还原时间 3h,  $\text{H}_2$  的流速  $40\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\text{CO}_2$  的分解反应时间 5h

从表 1 可发现, 还原得到的氧缺位铁酸盐对  $\text{CO}_2$  的分解成碳反应都具有较好的活性及选择性。在同样条件下, 铁酸镍与磁铁矿分解  $\text{CO}_2$  活性更好。

关于  $\text{CO}_2$  直接还原成碳的反应, 除了采用尖晶石结构的氧缺位铁酸盐(或铁氧体)为催化剂外, Ishihara 等<sup>[18]</sup>尝试了金属氧化物或复合氧化物为催化剂对  $\text{CO}_2$  催化加  $\text{H}_2$  生成碳的反应, 研究发现  $\text{WO}_3$  活性最好, 选择性也较高。

## 2.2 原位分解的碳与氢气反应生成甲烷

从上述可知, 尖晶石结构的氧缺位铁酸盐(或铁氧体)对  $\text{CO}_2$  直接分解生成碳反应有很好的催化作用。但是, 当催化剂循环使用时, 沉积的碳覆盖表面上, 尤其在高覆盖度时会不利于催化剂的还原活化和  $\text{CO}_2$  在其上的吸附分解, 因而其分解  $\text{CO}_2$  活性明显会下降。如果能使原位沉积的碳进一步与氢气反应生成甲烷, 这样催化剂循环使用问题就可以得到解决。

Tsuiji 等<sup>[19-21]</sup>对  $\text{CO}_2$  在氧缺位磁铁矿分解而沉积的碳进行甲烷化研究。研究显示, 催化剂表面上沉积碳的密度大小对原位碳的甲烷化有很大的影响。沉积碳的密度低时, 碳多以  $\alpha$  形式存在, 活性好, 易与氢气反应生成甲烷, 反应的活化能较低; 而沉积碳的密度高时, 碳多以聚合态  $\beta$  形式、无定性碳或碳化物(如  $\text{Fe}_3\text{C}$ )形式存在, 性质很不活泼, 不容易生成甲烷, 反应活化能也较高。两者之间的关系如图 3 所示。从图 3 可看出, 原位碳的甲烷化率随着催化剂表面上吸

附 CO<sub>2</sub> 的分子数(即碳密度)增大而急剧下降。此外, Nishizawa 等<sup>[21]</sup>探讨了反应温度对沉积碳的甲烷化率的影响, 发现 300℃ 条件下最好, 而高于 350℃ 时碳转化成甲烷率明显下降, 主要原因是原子态碳(α形式)在温度较高时易向聚合态β形式、无定性碳等形式转化。

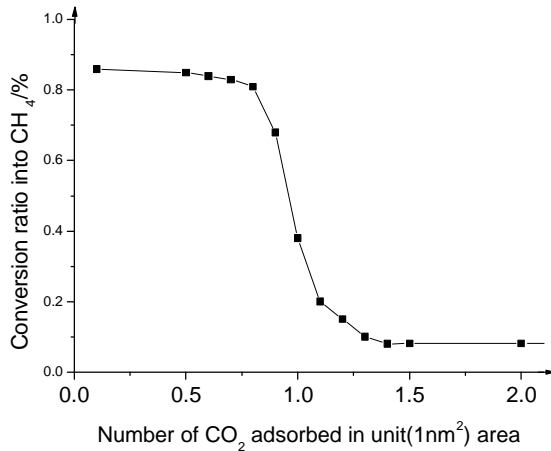


图 3 原位碳转化成甲烷率与氧缺陷磁铁矿单位面积上所吸附的 CO<sub>2</sub> 量的关系  
Fig.3 Relationship between the conversion ratio of carbon deposited on H<sub>2</sub>-reduced magnetite into CH<sub>4</sub> and the number of the CO<sub>2</sub> molecules adsorbed to the unit surface area(1nm<sup>2</sup>) of Fe<sub>3</sub>O<sub>4.4</sub> at 300℃ in 30 min of methanation reaction time

Tsuji 等<sup>[22,23]</sup>采用两种不同的制备方法, 一是通过 Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>与 Ni<sup>2+</sup>混合离子共沉淀法制备出纳米镍铁氧体, 二是通过 Fe<sup>2+</sup>和 Ni<sup>2+</sup>的氢氧化物湿法空气氧化方法制备出一般的镍铁氧体。这两种催化剂在比表面积和平均晶粒大小有显著的差异, 纳米镍铁氧体的平均晶粒只有 16nm, 比表面积为 73 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 远远大于一般的镍铁氧体的 9 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。对它们进行 CO<sub>2</sub> 催化加氢生成甲烷的研究发现, 纳米镍铁氧体的 CO<sub>2</sub> 的甲烷化率明显高于一般的镍铁氧体。纳米镍铁氧体由于有较大的比表面积和较大的还原度, 明显能抑制中间物 CO 的生成, 所分解沉积的碳密度较低, 活性好, 因而这种元素碳与氢气反应易生成甲烷。由表 2 可看出, 采用纳米镍铁氧体作催化剂, CH<sub>4</sub> 产率和选择性明显提高, 分别为 37.3%和 96.4%。此外, 作者还探讨了这一反应原理, 认为以纳米镍铁氧体为催化剂将 CO<sub>2</sub> 催化加氢生成甲烷反应的机理是 CO<sub>2</sub> 先分解成碳后再与氢生成甲烷, 它与传统的 CO<sub>2</sub> 催化加氢生成甲烷反应不同<sup>[24,25]</sup>。后者采用的催化剂一般是负载的金属或过渡金属的簇化合物, 一般认为其机理需经形成 CO 中间体阶段, 它属一般意义上的环境保护课题, 而前者仍属 CO<sub>2</sub> 直接分解成碳领域, 属高技术, 它的应用对象主要是宇宙飞船和核潜艇等密闭舱狭小空间中的生命保障系统。

表 2 两种镍铁氧体对 CO<sub>2</sub> 甲烷化率的影响  
Tab.2 Conversion of CO<sub>2</sub>, Yield and Selectivity of gaseous products in CO<sub>2</sub> methanation using Ni(II) ferrite and ultrafine Ni(II) ferrite after 2-h run

样品	CO <sub>2</sub> 转化率/%	产率/%		选择性/%	
		CH <sub>4</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO
镍铁氧体	30.9	25.1	5.3	81.3	17.0
纳米镍铁氧体	38.7	37.3	1.1	96.4	2.8

反应条件: 催化剂量 1.0g, 反应温度 300℃, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 摩尔比 4, 反应流速 25cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>

近年来, 以尖晶石结构的氧缺陷铁酸盐(或铁氧体)为催化剂, 将 CO<sub>2</sub> 直接还原成碳以及利

用原位所分解的碳进一步合成甲烷反应已引起人们越来越浓厚的兴趣,因为它可以实现碳资源回收,使  $\text{CO}_2$  再资源化,为控制治理  $\text{CO}_2$  温室效应提供一个新思路。Yoshida 等<sup>[26,27]</sup>首先报道利用  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{CH}_4$  反应运用在以 LNG 为燃料的火力发电厂烟道尾气中  $\text{CO}_2$  处理的工艺流程设计上。其工艺设计流程如图 4 所示。

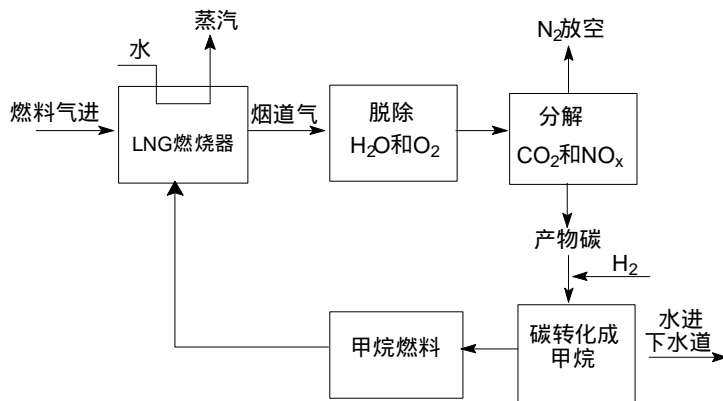


图 4 运用氧缺位铁酸盐在  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  转化的设计流程图

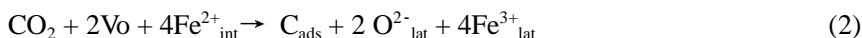
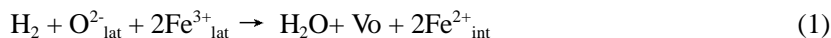
Fig.4 Schematic diagram of  $\text{CO}_2$  methanation system by the oxygen-deficient ferrite process

从图 4 可看出,利用此流程工艺不但可脱除烟道气中的  $\text{CO}_2$ ,还能消除  $\text{NO}_x$  的污染,达到保护环境目的。此  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  转化流程,与传统的  $\text{CO}_2$  催化加氢生成甲烷反应<sup>[24,25]</sup>相比,它具有无需额外的  $\text{CH}_4$  的分离操作、烟道气中  $\text{CO}_2$  无需固定浓缩、能耗损失较少等优点,如以低成本氢气供给源为前提,其应用前景十分可观。

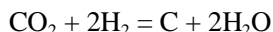
## 2 反应机理

目前关于  $\text{CO}_2$  直接还原成碳以及利用原位分解的碳再进一步合成甲烷反应的原理,大多数研究者<sup>[6,9,10]</sup>认为它是基于尖晶石型催化剂的还原和氧化过程,以及在反应前后尖晶石结构保持不变。此类反应所采用的催化剂均具有尖晶石型结构  $\text{AB}_2\text{O}_4$ ,共同构成尖晶石型催化剂<sup>[23]</sup>,通式为  $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}$  等,且  $0 < x \leq 1$ )。该反应主要涉及两个步骤: (1)  $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  被  $\text{H}_2$  还原,晶体中  $\text{O}^{2-}$  向晶格外迁移,与吸附的氢结合生成  $\text{H}_2\text{O}$ ,催化剂本身被活化成氧缺位  $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-d}$  ( $d>0$ ); (2) 活化态  $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-d}$  ( $d>0$ ) 被  $\text{CO}_2$  氧化,  $\text{CO}_2$  中氧以  $\text{O}^{2-}$  形式进入  $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-d}$  ( $d>0$ ) 的氧缺位,活化态的催化剂得以恢复其正常结构,而  $\text{CO}_2$  中  $\text{C}^{+4}$  得到  $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-d}$  供给的电子而还原成单质碳,这种碳在一定条件下与  $\text{H}_2$  反应可生成甲烷。

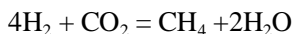
该基元反应步骤<sup>[22]</sup>可表示为:



反应式(1)和(2)合并,即为  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}_2$  结合转化成碳反应:



而上述三个反应式合并,是  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}_2$  结合生成  $\text{CH}_4$  反应,也即  $\text{CO}_2$  经三步生成  $\text{CH}_4$  反应:



Nishizawa 等<sup>[28]</sup>从动力吸附学角度探讨了  $\text{CO}_2$  在氧缺位磁铁矿上吸附分解机理, 指出氧缺位氧化物表面原子由于存在极其不饱和性的键, 有剩余价力,  $\text{CO}_2$  易在其表面上吸附。研究认为  $\text{CO}_2$  被吸附时发生解离成三个粒子, 即两个氧离子和一个碳离子, 而且各占一个吸附中心, 其解离吸附可表示为:  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}^{+4}_{\text{ad}}(-\text{s}) + 2\text{O}^{2-}_{\text{ad}}(-\text{s})$ , 其中(-s)代表氧缺位磁铁矿表面上的吸附位。他们通过实验验证了  $\text{CO}_2$  的解离吸附符合兰缪尔等温解离三个粒子吸附公式即:

$$\frac{1}{V_{\text{ad}}} = \frac{1}{V_{\infty} K^{1/3}} \cdot \frac{1}{p^{1/3}} + \frac{1}{V_{\infty}}$$

其中  $V_{\text{ad}}$  和  $V_{\infty}$  分别为表面单分子层实际吸附  $\text{CO}_2$  的体积和饱和吸附体积,  $K$  为吸附系数, 它的大小代表固体表面吸附气体能力的强弱程度。 $\text{CO}_2$  在氧缺位磁铁矿上的解离吸附可用图 5 表示。

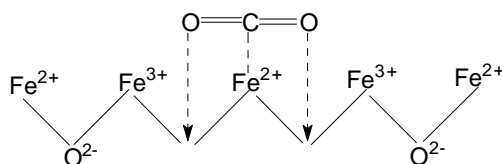


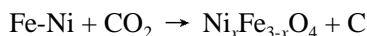
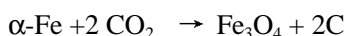
图 5  $\text{CO}_2$  在氧缺位磁铁矿表面上解离吸附示意图

Fig.5 Illustration of the interaction between  $\text{CO}_2$  and the adsorption site on the surface of oxygen-deficient magnetite

他们还认为, 氧缺位磁铁矿对  $\text{CO}_2$  直接还原成碳有很好的催化作用, 归功于它有许多这样的反应活性位: 一是  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  之间电子易迁移,  $\text{C}^{+4}_{\text{ad}}$  易得到  $\text{Fe}^{2+}$  的电子而还原成零价碳;二是存在晶格氧缺位,  $\text{CO}_2$  中氧能很快地以  $\text{O}^{2-}$  形式进入。

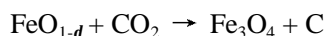
李爽等<sup>[7]</sup>研究发现  $\text{CO}_2$  在氧缺位磁铁矿  $\text{Fe}_3\text{O}_{4-d}$  上分解过程会有少量中间气体  $\text{CO}$  生成, 且还原度  $d$  越小,  $\text{CO}$  的生成量越多, 因而认为  $\text{CO}_2$  还原成碳反应要经历中间物  $\text{CO}$  生成的阶段, 即  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}^{2-}$  和  $\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{O}^{2-}$  (而  $\text{CO}$  的歧化反应  $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$  几乎不发生), 其中前一个步骤是总反应速度控制步骤, 后一步反应速率非常快。

$\text{CO}_2$  直接还原成碳的活性相或活性组分, 除了氧缺位铁酸盐或铁氧体尖晶石结构外, Kodama 等<sup>[13,14]</sup>认为  $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\text{Fe-Ni}$  合金也是分解  $\text{CO}_2$  的活性组分。它们在把  $\text{CO}_2$  分解成碳的同时分别转变成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , 其作用机理为:



但  $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\text{Fe-Ni}$  与  $\text{C}$  同时会生成  $\text{Fe}_3\text{C}$ , 它对分解  $\text{CO}_2$  无活性, 逐渐降低催化剂分解  $\text{CO}_2$  的活性。

此外, Kodama 等<sup>[29,30]</sup>发现具有  $\text{NaCl}$  结构的  $\text{FeO}_{1-d}$  也对分解  $\text{CO}_2$  也有活性, 研究表明  $\text{FeO}_{1-d}$  与  $\text{CO}_2$  反应后自身转变成具有尖晶石型  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。其反应式如下:



目前, 该反应机理仍需进一步深入完善, 如碳沉积机理, 催化剂表面上元素富集对  $\text{CO}_2$  的吸附分解和碳的沉积有何作用, 以及催化剂失活或中毒机理等。

### 3 结束语

利用氧缺位尖晶石结构的铁酸盐(或铁氧体)作催化剂,把  $\text{CO}_2$  直接还原成碳或将所还原的碳进一步合成甲烷反应,是一种较有前途的  $\text{CO}_2$  化学固定方法。此领域由于起步较晚,研究仍显得较薄弱,文献报道也不多,尽管近年来取得了较大进展,但离实用化尚有很大差距,许多问题有待解决(如催化剂循环使用寿命短,碳沉积量偏低等)。今后的研究仍需在如下方面作较大的努力:(1)进一步深入研究揭示反应机理,如碳沉积机理、催化剂失活机理等,并针对循环反应中的失活机理,探讨如何稳定  $\text{AB}_2\text{O}_4$ 、 $\text{AB}_2\text{O}_{4-d}$  的骨架结构,提高循环反应寿命;(2)优化和完善  $\text{CO}_2/\text{C}$  和  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  的转化工艺等。随着  $\text{CO}_2$  转化成碳的研究不断地深入,相信在不远的将来上述方面会有更大的突破,为  $\text{CO}_2$  再资源化和治理温室效应、保护人类赖以生存的环境发挥重要作用。

### 参考文献

- [1] 王建伟,钟顺和. 化学进展, 1998, 4: 374~380.
- [2] 张一平,费金华,郑小明. 化学世界, 2002(4): 214~216.
- [3] Y Souma, H Ando, M Fujiwara et al. Energy Convers. Mgmt., 1995, 36: 593~596.
- [4] 银小龙,王常有. 石油化工, 1993, 22(8): 557~561.
- [5] 周忠清. 化学反应工程与工艺, 1994, 10(4): 421~426.
- [6] Y Tamaura, M Tabata. Nature, 1990, 346: 255~256.
- [7] C L Zhang, S Li, L J Wang et al. Mater. Chem. Phys., 2000, 62: 44~51.
- [8] C L Zhang, S Li, L J Wang et al. Mater. Chem. Phys., 2000, 62: 52~61.
- [9] H Kato, T Kodama, M Tsuji et al. J. Mater. Sci., 1994, 29: 5689~5692.
- [10] M Tsuji, T Yamamoto, Y Tamaura et al. Appl. Catal. A:General, 1996, 142: 31~44.
- [11] P A Sermon, G C Bond. Catal. Rev., 1973, 8: 211~239.
- [12] B Delmon. Appl. Catal. A, 1994, 113: 121~124.
- [13] Y Wada, T Yoshida, Y Tamaura et al. Energy Convers. Mgmt., 1995, 36: 641~644.
- [14] T Kodama, T Sano, T Yoshida et al. Carbon, 1995, 33: 1443~1447.
- [15] 张春雷,李爽,彭艳兵等. 高等学校化学学报, 1998, 19: 1537~1541.
- [16] 张春雷,吴通好,杨洪茂等. 无机化学学报, 1996, 12(1): 61~66.
- [17] 王力军,张春雷,吴通好等. 环境科学学报, 1998, 18: 462~465.
- [18] T Ishihara, T Fujita, Y Mizuhara. Chem. Lett, 1991: 2237~2240.
- [19] T Yoshida, K Nishizawa, M Tabata et al. J. Mater. Sci., 1993, 28: 1220~1226.
- [20] M Tsuji, H Kato, T Kadama et al., J. Mater. Sci., 1994, 29: 6227~6230.
- [21] M Tsuji, K Nishizawa, T Yoshida et al., J. Mater. Sci., 1994, 29: 5481~5484.
- [22] M Tsuji, T Kosama, T Yoshida et al., J. Catal., 1996, 164: 315~321.
- [23] T Kodama, Y Kitayama, M Tsuji et al., Energy, 1997, 22: 183~187.
- [24] 陈荣梯,邓国才,江琦. 化学研究与应用, 1995, 7: 1~7.
- [25] 夏勇德,赵维君,张书笈. 石油化工, 1996, 7: 513~522.
- [26] T Yoshida, M Tsuji, Y Tamaura et al. Energy Convers. Mgmt., 1997, 38: s443~s448.
- [27] N Hasegawa, T Yoshida, M Tsuji et al. Energy Convers. Mgmt., 1996, 37: 1333~1338.
- [28] K Nishizawa, T Kodama, M Tabata et al. J. Chem. Soc. Faraday. Trans., 1992, 88(18): 2771~2773.
- [29] T Kodama, K Tominaga, T Fujita et al, J. Am. Ceram. Soc., 1992, 75: 1287~1290.
- [30] C L Zhang, S Li, T H Wu et al. Materials Chemistry and Physics, 1999, 58: 139~145.