

甲烷催化裂解制备碳纳米管过程中二氧化碳的影响

刘玉莹^{1,2}, 王小琦^{1,2}, 翟茂菁^{1,2}, 朱晓玮^{1,2}, 杨安宇^{1,2},
董 艺^{1,2}, 蔡冰玉^{1,2}, 朴桂林^{1,2}, 王昕晔^{1,2}

(1. 南京师范大学能源与机械工程学院, 江苏 南京 210023)

(2. 南京师范大学江苏省物质循环与污染控制重点实验室, 江苏 南京 210023)

[摘要] 生物质发酵沼气含有高浓度 CH_4 , 具有制备碳纳米管的潜力, 但其中所含的大量 CO_2 对碳纳米管制备存在潜在影响. 研究了 CH_4 催化裂解制备碳纳米管过程中 CO_2 的影响, 使用商用 Ni 基催化剂和水平管式炉装置开展碳纳米管制备试验. 采用 TPR、TPO、SEM、TEM 等手段对催化剂和碳纳米管进行表征. $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时催化裂解效率最高, 碳产物最大质量为催化剂质量的 4 倍, 其中主要产物为多壁碳纳米管. CO_2 对最佳催化裂解温度、催化裂解效率及多壁碳纳米管产量无显著影响, 但 CO_2 的存在增加了碳纳米管内外径、长度和平滑度. 这可能是由于 CH_4 催化裂解产生无定形积碳, 阻碍碳纳米管生长; 而 CO_2 与积碳反应清除积碳, 促进了碳纳米管生长. 从 CO_2 的影响来看, 沼气制备碳纳米管具有可行性.

[关键词] 沼气, 甲烷, 二氧化碳, 催化裂解, 镍, 碳纳米管

[中图分类号] TQ546 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2020)02-0066-06

Effect of CO_2 on the Preparation of Carbon Nanotubes by Catalytic Cracking of CH_4

Liu Yuying^{1,2}, Wang Xiaoqi^{1,2}, Zhai Maojing^{1,2}, Zhu Xiaowei^{1,2}, Yang Anyu^{1,2},
Dong Yi^{1,2}, Cai Bingyu^{1,2}, Piao Guilin^{1,2}, Wang Xinye^{1,2}

(1. School of Energy and Mechanical Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

(2. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Materials Cycling and Pollution Control, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Biogas contains high concentrations of CH_4 , so it has a potential to produce carbon nanotubes. However, the high concentration of CO_2 in it has a potential impact on the preparation. In this paper, we investigate the effect of CO_2 on the preparation of carbon nanotubes by catalytic cracking of methane. The carbon nanotube preparation experiments are carried out by using the commercial nickel-based catalyst and the horizontal tube furnace apparatus. The catalysts and carbon nanotubes are characterized by TPR, TPO, SEM, TEM etc. The highest catalytic cracking efficiency is obtained at $650\text{ }^\circ\text{C}$ with the maximum mass of carbon products which are 4 times as much as that of the catalyst. The main product is multi-walled carbon nanotubes. CO_2 has no effect on the best temperature for catalytic cracking, the highest efficiency of catalytic cracking and the production of multi-wall carbon nanotubes. However, CO_2 increases the inner diameter, length and smoothness of the carbon nanotubes, which may be due to the deposited amorphous carbon from CH_4 inhibition of catalytic cracking that hindered the growth of carbon nanotubes. However, the reaction of CO_2 and deposited carbon removes the deposited carbon, resulting in the enhancement of the carbon nanotubes growth. From the perspective of the impact of CO_2 , it is feasible to prepare carbon nanotubes from biogas.

Key words: biogas, methane, carbon dioxide, catalytic cracking, nickel, carbon nanotube

碳纳米管因其具有高模量、高强度的力学性质, 与金刚石相当的硬度和柔韧性, 电学上良好的导电性, 近年来应用技术得到了迅速发展^[1]. 自 1969 年 Robertson 等^[2]发现甲烷(CH_4)同过渡金属表面相互作用

收稿日期: 2019-08-20.

基金项目: 中国博士后科学基金项目(2017M621778)、江苏省高校自然科学研究面上项目(17KJB470007)、江苏省博士后科研资助计划项目(1701160B).

通讯作者: 王昕晔, 博士, 副教授, 研究方向: 化石燃料清洁利用. E-mail: xinye.wang@njjnu.edu.cn

用产生石墨状碳以来, CH_4 裂解碳素析出法已成为提取碳素纤维材料的重要途径之一。目前, 常用的碳纳米管制备方法主要有电弧放电法、辉光放电法、激光烧蚀法、固相热解法、气体燃烧法、聚合反应合成法以及催化裂解法(气相沉积法)等^[1-3]。电弧放电法与激光烧蚀法所制得的碳纳米管管身较直, 结晶度较高, 但产率较低, 杂质较多, 分离困难^[1-3-4]。催化裂解法的反应过程易于控制, 所得碳纳米管的直径尺寸较为均匀且取向一致, 得到了广泛应用^[1-3-4]。

目前, 催化裂解法获得碳纤维、碳纳米管等碳素的原料主要来自于化石资源, 如天然气^[5]。化石燃料是一次能源, 具有不可再生的缺点, 不利于可持续发展。生物质发酵产生的沼气同样含有大量 CH_4 。因此, 可采用生物质发酵沼气制备碳纳米管。一方面, 生物质是可再生能源、绿色能源, 其发酵工艺能耗低; 另一方面, 生物质发酵沼气中的碳元素来源于光合作用吸收的空气中的 CO_2 , 因此制备碳纳米管可视为将空气中的 CO_2 转化为固体碳单质, 是一种 CO_2 “负排放”技术, 有利于缓解温室效应。与天然气不同, 除甲烷外, 沼气中还含有一定量的 CO_2 , 可能会对催化裂解过程产生一定的影响。在此背景下, 本文通过固定床催化裂解试验研究, 探索 CO_2 对 CH_4 催化裂解的影响规律, 以期对沼气催化裂解制备碳纳米管提供指导。

1 材料及方法

1.1 试验材料

镍(Ni)基催化剂是目前使用较多的 CH_4 催化裂解催化剂, 可获得较高的碳纳米管产率^[6-7]。本文使用某商业 Ni 基催化剂, 如表 1 所示。X 射线荧光光谱分析(XRF, ARL SMS-2000)结果表明, 其元素组分主要为 Al、Ni 和 Mg, 其中 $\text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 NiO 的载体, NiO 负载量为 14%。对催化剂进行 X 射线粉末衍射(XRD, Rigaku D/max-2400 型)分析, 结果表明, 催化剂中的 Ni 元素以 NiO 晶体形式存在。催化剂原为圆柱状颗粒, 直径约为 5 mm。使用研钵粉碎颗粒后, 筛选 80~100 目的催化剂粉末, 干燥后密封待用。对催化剂粉末进行扫描电镜(SEM, Gemini SEM 300)分析, 结果表明, 催化剂中的 NiO 颗粒直径约为 10~20 nm, 与 XRD 晶粒尺寸分析结果一致。

表 1 商业 Ni 基催化剂元素组成

Table 1 Elemental composition of commercial Ni-based catalyst

	Al_2O_3	NiO	MgO
质量比例	78%	14%	8%
物质的量之比	4	1	1

1.2 催化裂解试验方法

使用程序升温水平管式炉进行催化裂解试验。电加热炉中的恒温段长度大于 100 mm。反应器为石英玻璃管, 直径为 36 mm, 长为 900 mm。催化剂粉末使用陶瓷方舟装盛, 装盛质量约为 0.2 g, 放置于石英玻璃炉管中部。首先, 以 300 mL/min 的速率通入氮气, 吹扫 40 min, 将炉管中的氧气赶净; 然后, 开启电加热炉, 保持升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 关闭氮气, 以 100 mL/min 的速率通入氢气, 直至催化剂还原结束; 接着, 关闭氢气, 以 500 mL/min 的速率通入碳源气, 直至催化裂解过程结束; 最后, 关闭碳源气, 通入氮气, 并移动炉管, 将方舟置于炉膛外部, 直至方舟彻底冷却。

由于催化裂解试验使用还原性气氛, 因此无法在高温条件下直接将催化剂取出, 从而终止反应。前人研究通常通过切换气氛和停止加热来阻止反应的继续进行, 但炉内气氛切换和催化剂降温过程均较为缓慢, 尤其是后者。因此, 催化裂解反应的停止并非从停止电加热炉加热开始, 而是存在一定的延后。如此一来, 便难以定量准确地控制催化裂解反应时间。与前人试验方法不同的是, 本文通过炉管移动实现了催化剂瞬间冷却, 从而大大降低催化剂冷却时间。相比于加热时间, 催化剂冷却时间可以忽略。为此, 石英反应管设计长度达到电炉长度的 3 倍。

沼气中的 CH_4 浓度通常为 60%~70%, CO_2 浓度通常为 30%~40%。因此, 本文模拟沼气的碳源气组分为 70% CH_4 + 30% CO_2 。为了对比 CO_2 的影响, 使用相同浓度的 CH_4 稀释气, 其组分为 70% CH_4 + 30% N_2 。

1.3 催化剂及碳产物表征方法

由于采用 Ni 基催化剂, 所得产物中含有 Ni, 具有磁性。扫描电镜(SEM, Zeiss Ultra 55)可不受磁性影响而直接观察样品, 但透射电镜(TEM, FEI Tecnai G² 20 型)受影响较大, 需要进行褪磁处理。具体褪磁步骤为: ①将样品置于 3 mol/L 的盐酸溶液中酸洗浸泡 12 h, 过滤后获得粗碳产物; ②粗碳产物经去离子水洗至中性后, 放入烘箱烘至干燥状态; ③取少量固体碳产物置于离心管中, 加入 2 mL 的无水乙醇超声波震荡 1 h 后过滤; ④取出产物滴加在 400 目纯碳支持膜铜网上, 待充分干燥后, 进行 TEM 测试。

采用程序升温还原(TPR)试验初步分析催化剂的 H_2 还原特性,保持升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,以 $30\text{ mL}/\text{min}$ 的速率通入 $10\%\text{ }H_2/\text{Ar}$,采用热导检测器(TCD)检测器检测尾气 H_2 信号。采用程序升温氧化(TPO)分析碳产物的不同成分,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,以 $20\text{ mL}/\text{min}$ 的速率通入 $5\%\text{ }O_2/\text{Ar}$,采用HIDEN QIC-20型质谱检测尾气 CO_2 信号。

2 结果与讨论

2.1 催化剂还原特性

由于催化裂解过程中催化剂处于还原性气氛(碳源气为还原性气体),同时前人研究表明Ni基催化剂的活性组分为Ni单质^[8],因此在催化裂解前需要对催化剂进行还原处理,将其中的NiO还原为Ni单质。TPR结果如图1所示。体相NiO晶体通常只在 $150\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 有一个还原峰,然而负载在Mg-Al-O载体后的NiO还原峰向高温方向偏移,这说明NiO与载体产生相互作用而难以还原,且还原温度越高说明作用越强^[6]。通过高斯拟合分峰发现共有4个 H_2 还原峰,分别在 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $475\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $555\text{ }^\circ\text{C}$ 。其中, $280\text{ }^\circ\text{C}$ 还原峰为未与载体作用的游离NiO,面积占比约为9%,说明游离NiO较少;而 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $475\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 还原峰占比分别为40%、24%和27%,即与载体发生作用的NiO较多。从图1可以看出,在 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下,当温度升至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时,催化剂中的NiO还原基本结束。因此, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 可满足还原反应的温度要求,本文使用该温度进行催化剂还原。

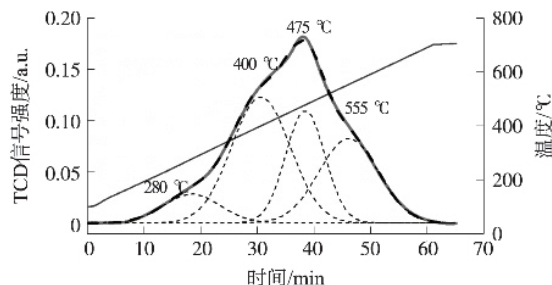


图1 催化剂 H_2 -TPR曲线

Fig. 1 H_2 -TPR curve of catalyst

由于TPR测试与管式炉试验中的传热传质存在差别,无法根据其结果确定还原时间,本文使用水平管式炉催化还原装置测试催化剂还原时间。炉管升温至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 后,将催化剂置于炉内进行还原反应。催化剂在氢气还原条件下,质量不断减小,直至10 min后质量基本保持不变,30 min时的质量和60 min时的质量基本一致。因此,本文采用 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 和30 min作为还原条件。催化剂失重达到28%左右,而催化剂中的NiO和MgO质量之和仅占22%,说明失重不仅仅由还原导致,催化剂中的粘结剂失重也可能是原因之一。

2.2 CO_2 对 CH_4 催化裂解产率的影响

保持反应时间为30 min,考察 $500\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 炉温条件下的催化裂解产率(产率=固体产物质量/催化剂质量),如图2所示。 CO_2 对各温度下的 CH_4 催化裂解产率影响很小。 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 为催化裂解产率最大的温度,产率为2.9左右。在 $650\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间内,催化裂解产率随温度升高近乎线性降低。在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,催化裂解产率降低至2.2左右。在 $500\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间内,催化裂解产率随温度降低呈抛物线性降低。 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时,催化裂解产率降低至0.5左右。因此,确定催化裂解试验温度为 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 。

保持炉温为 $650\text{ }^\circ\text{C}$,考察 $0\sim 100\text{ min}$ 反应时间条件下的催化裂解产率,如图3所示。不同催化裂解时间下, CO_2 对 CH_4 催化裂解产率影响较小。催化裂解产率在45 min时达到最大,随后保持在4.0左右。

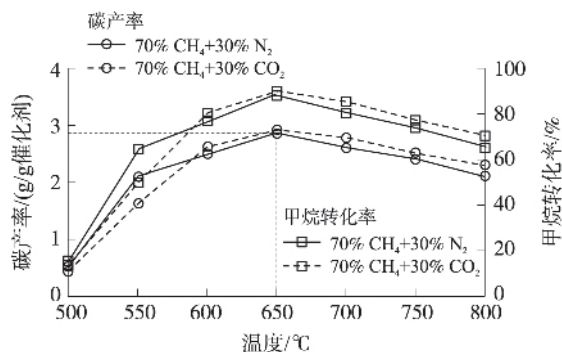


图2 $500\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 、30 min条件下的碳产率和甲烷转化率

Fig. 2 Carbon yield and methane conversion fraction at $500\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min

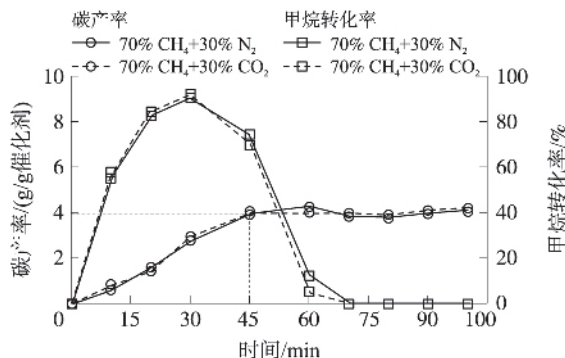


图3 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0\sim 100\text{ min}$ 条件下的碳产率和甲烷转化率

Fig. 3 Carbon yield and methane conversion fraction at $650\text{ }^\circ\text{C}$ for $0\sim 100\text{ min}$

对 70% CH_4 +30% CO_2 条件下的固体产物进行 TPO 测试,分析其中的碳形态,结果如图 4 所示. 固体产物还原从 416 $^{\circ}\text{C}$ 开始,还原速率持续增加,直至 513 $^{\circ}\text{C}$ 还原速率保持恒定; 566 $^{\circ}\text{C}$ 出现显著的还原峰,随后在 636 $^{\circ}\text{C}$ 再次出现还原峰; 还原反应直至 660 $^{\circ}\text{C}$ 完全结束. 通常认为,无定形碳 300 $^{\circ}\text{C}$ 时开始氧化,单壁碳纳米管的氧化区间为 510~550 $^{\circ}\text{C}$,而多壁碳纳米管的氧化区间为 600~700 $^{\circ}\text{C}$ [9-11]. 对应图中可以看出,固体产物中有少量的无定形碳、微量的单壁碳纳米管和大量的多壁碳纳米管. 70% CH_4 +30% N_2 条件下的固体产物分析结果与此类似. 因此,30% 的 CO_2 浓度对碳纳米管产量基本无影响.

2.3 CO_2 对碳纳米管形貌的影响

对炉温 650 $^{\circ}\text{C}$ 和反应时间 60 min 下的催化裂解产物进行 SEM 和 TEM 测试,结果如图 5 所示. 从 SEM 图片可以看出,催化裂解产物彻底覆盖催化剂表面,且基本全部为细长的管状物. 从 TEM 图片可以看出,细长管状物为中空结构. 因此,催化裂解产物主要为碳纳米管. SEM 图片中碳纳米管端口处的白色点状物质为 Ni 颗粒,TEM 图片中则呈现为不透光的黑色点状物,由于酸洗处理造成 TEM 中大部分 Ni 颗粒已被去除. 典型的单壁碳纳米管直径为 0.6~2 nm; 多壁碳纳米管的最内层直径约为 0.4 nm,最外层直径则可达几十到数百纳米 [12-14]. 从 TEM 图片可以看出,碳纳米管外径为 20~40 nm,内径为 5~10 nm,因此,产物主

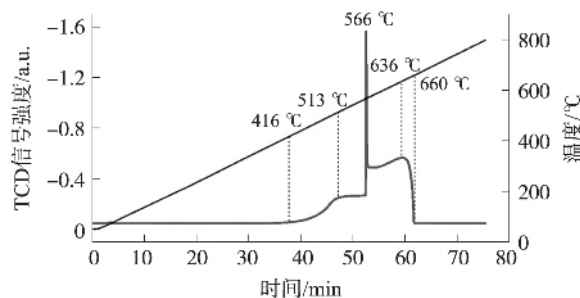


图 4 70% CH_4 +30% CO_2 条件下的固体产物 TPO 曲线

Fig. 4 TPO curve of solid product in the condition of 70% CH_4 +30% CO_2

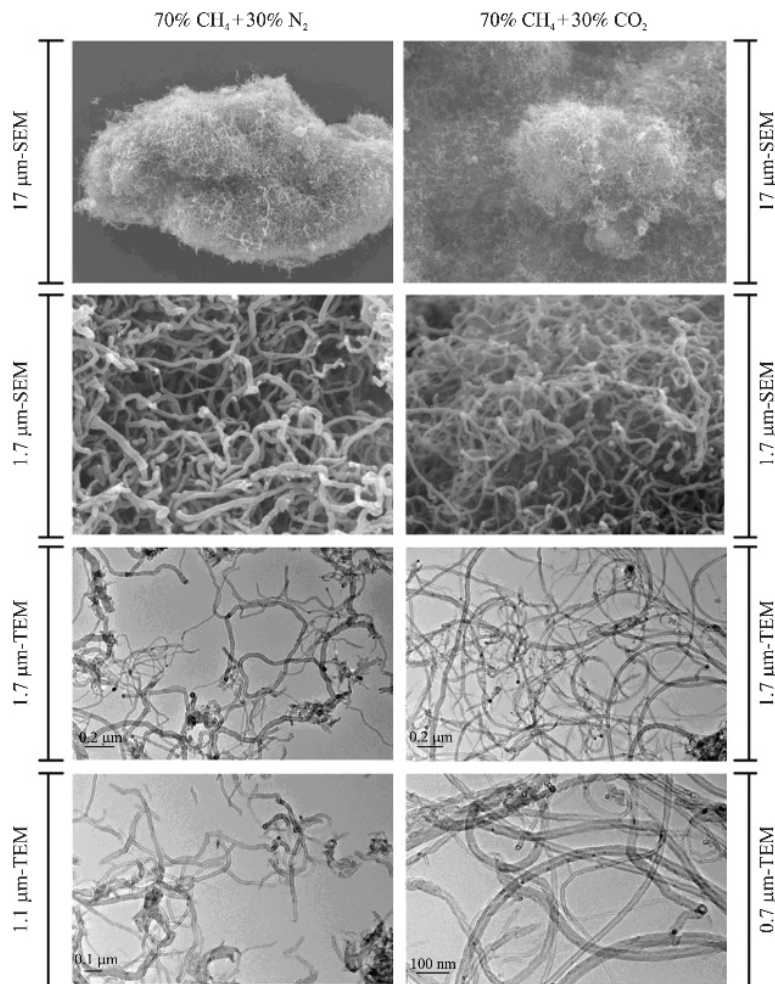


图 5 650 $^{\circ}\text{C}$ 、60 min 条件下的催化裂解产物形貌

Fig. 5 Morphology of catalytic cracking products at 650 $^{\circ}\text{C}$ for 60 min

要为多壁碳纳米管,与TPO结果一致。同时, CO_2 对碳纳米管的直径产生了影响。从TEM图片可以看出,70% CH_4 +30% N_2 条件下的碳纳米管内径为6 nm左右,外径为20 nm左右;70% CH_4 +30% CO_2 条件下的碳纳米管内径为10 nm左右,外径为40 nm左右。由此认为, CO_2 的存在导致了碳纳米管内外径变粗。从TEM图片可以看出,70% CH_4 +30% N_2 条件下的部分碳纳米管长度小于0.5 μm ,出现锐角弯曲;70% CH_4 +30% CO_2 条件下的碳纳米管长度基本大于0.7 μm ,近乎都是圆弧状弯曲。由此认为, CO_2 的存在也导致碳纳米管长度更长且更为平滑。

2.4 CO_2 影响机理分析

碳纳米管的生长主要依靠催化剂中的活性组分,本文中即为Ni单质。其生长步骤主要为:(1)碳源气吸附在催化剂表面;(2)催化裂解生成金属碳化物;(3)碳浓度持续增加至过饱和后析出,形成规则排列的石墨层;(4)持续生长形成碳纳米管;(5)碳扩散速率小于沉积速率时,过多的碳将催化剂表面覆盖,碳纳米管生长停止^[4-8]。碳纳米管生长的形式有两种,一种是底部生长,即催化剂在碳纳米管底部,碳纳米管向上生长;另一种是顶部生长,即催化剂在碳纳米管顶部,碳纳米管向下生长^[5]。

CO_2 与 CH_4 在一定的催化条件下可发生重整反应,其产物为CO和 H_2 。与本文制备碳纳米管相反, CO_2 和 CH_4 催化重整需要避免催化剂积碳,否则催化剂被碳包裹后会发生失活。Tan等^[15]制备的Ni-Mg-Al催化剂,在800 $^\circ\text{C}$ 条件下 CH_4 和 CO_2 转化率为90%左右, H_2/CH_4 比为0.8左右,积碳较少。前人研究认为,Ni颗粒粒径越大,Ni负载量越大越容易积碳^[15-16]。本文中催化剂的大量积碳,主要是由于催化剂中NiO含量高达14%,同时NiO粒径较粗,为15 nm左右,还原后Ni单质颗粒可能存在烧结导致粒径进一步增加。此外, CO_2 与 CH_4 催化重整温度通常在800 $^\circ\text{C}$ 左右。本文中碳纳米管制备温度为500~800 $^\circ\text{C}$,在650~800 $^\circ\text{C}$ 温区内积碳量随温度升高而降低,这正是由于催化重整反应占据主导,阻碍了积碳的生成。 CO_2 和 CH_4 催化重整过程中 CO_2 参与机制目前还不明确,有人认为 CH_4 首先催化裂解产生C,然后 CO_2 与C反应生成CO;有人则认为 CO_2 在催化剂表面裂解为CO和O,然后O与C生成CO^[17]。前人研究的共识是C生成速度与C消耗速度的关系决定了积碳情况。

本文中 CO_2 促进了碳纳米管的生长,使碳纳米管的直径更粗、长度更长且平滑。通过借鉴 CO_2 和 CH_4 催化重整过程中 CO_2 参与机制,其机理推测如图6所示。TPO结果显示, CH_4 催化裂解产物中还有少量的无定形碳,这些无定形碳在Ni颗粒表面会占据原本的碳纳米管生长位点,使碳纳米管生长截面变小。 CO_2 会与无定形碳发生反应,生成CO,从而减少Ni颗粒表面的无定形积碳量,实现了清理表面的效果。碳纳米管结构稳定,无法与 CO_2 反应生成CO。因此,碳纳米管生长的表面增大,导致碳纳米管直径更粗,生长也更稳定。

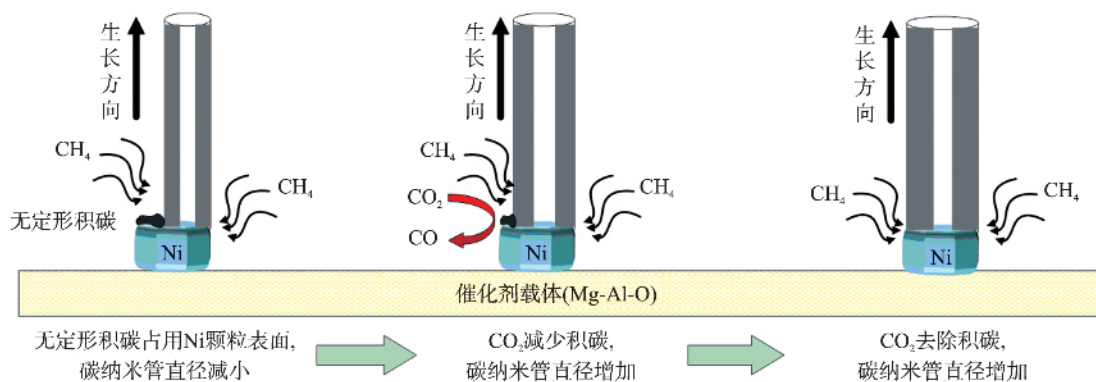


图6 CO_2 对碳纳米管生长的影响机理(以底部生长为例)

Fig. 6 Mechanism of effect of CO_2 on the growth of carbon nanotubes (taking the base growth mode as an example)

3 结论

使用商用Ni基催化剂进行碳纳米管试验,其中的Ni元素以NiO形式存在。在500~800 $^\circ\text{C}$ 的温度区间内,催化裂解效率最高的温度为650 $^\circ\text{C}$ 。在反应温度为650 $^\circ\text{C}$ 和 CH_4 浓度为70%的条件下,催化裂解45 min,可以获得催化剂质量4倍的碳产物,其中主要产物为多壁碳纳米管。 CO_2 的存在对最佳催化裂解温度、催化

裂解效率以及多壁碳纳米管产量没有显著影响。但是, CO_2 的存在使碳纳米管的内径由 6 nm 左右增加至 10 nm 左右、外径由 20 nm 左右增加至 40 nm 左右, 同时使碳纳米管的长度增加、平滑度提高。这种影响可能是由于 CH_4 催化裂解产生无定形积碳, 占用了 Ni 颗粒表面, 从而阻碍了碳纳米管生长; 而 CO_2 与积碳反应生成 CO 清除了积碳, 从而促进了碳纳米管的生长。因此, 从 CO_2 的影响来看, 沼气制备碳纳米管具有可行性。

[参考文献] (References)

- [1] 张强, 黄佳琦, 赵梦强, 等. 碳纳米管的宏量制备及产业化[J]. 中国科学: 化学, 2013, 43(6): 641–666.
- [2] ROBERTSON S D. Carbon formation from methane pyrolysis over some transition metal surfaces—I. Nature and properties of the carbons formed[J]. Carbon, 1970, 8(3): 365–374.
- [3] 胡晓阳. 碳纳米管和石墨烯的制备及应用研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
- [4] CALGARO C O, PEREZ-LOPEZ O W. Graphene and carbon nanotubes by CH_4 decomposition over Co–Al catalysts[J]. Materials Chemistry Physics, 2019, 226: 6–19.
- [5] YOO Y J, BAIK H K. Synthesis of carbon nanotubes by chemical vapor deposition technique[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2001, 19(1): 27–31.
- [6] BOROWIECKI T, GAC W, DENIS A. Effects of small MoO_3 additions on the properties of nickel catalysts for the steam reforming of hydrocarbons: III. Reduction of Ni–Mo/ Al_2O_3 catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 270(1/2): 27–36.
- [7] SERRANO-LOTINA A, DAZA L. Highly stable and active catalyst for hydrogen production from biogas[J]. Journal of Power Sources, 2013, 238: 81–86.
- [8] ŁAMACZ A. CNT and H_2 production during CH_4 decomposition over Ni/CeZrO₂. I. A mechanistic study[J]. ChemEngineering, 2019, 3(1): 26.
- [9] 周固民, 冯永成, 赵社涛, 等. 程序升温氧化法测定碳纳米管的纯度[J]. 合成化学, 2002, 10(6): 534–538.
- [10] 彭峰, 王红娟, 余皓, 等. 用程序升温氧化技术研究碳纳米管氧化动力学[J]. 石油化工, 2005, 34(11): 1064–1067.
- [11] 孔令涌, 罗文耀, 欧阳增图, 等. 浅析碳纳米管纯度测定方法[J]. 材料导报, 2006, 20(增刊1): 114–116.
- [12] 周蕾. 多壁碳纳米管的改性及其吸附性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- [13] 赵江. 高质量多壁碳纳米管的制备方法和应用研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2013.
- [14] 宋晓瑜. 多壁碳纳米管的功能化及应用[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [15] TAN P J, GAO Z H, SHEN C F, et al. Ni–Mg–Al solid basic layered double oxide catalysts prepared using surfactant-assisted coprecipitation method for CO_2 reforming of CH_4 [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(12): 1955–1971.
- [16] 李琳, 张露明, 张煜华, 等. 镍负载量对 Ni/MgO(111) 催化甲烷二氧化碳重整反应性能影响[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(3): 315–322.
- [17] 方修忠. 高效抗积碳 Ni 基甲烷重整制氢催化剂的制备和性能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2016.

[责任编辑: 严海琳]