

# 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<sup>1,2</sup>, 王小琦<sup>1,2</sup>, 翟茂菁<sup>1,2</sup>, 朱晓玮<sup>1,2</sup>, 杨安宇<sup>1,2</sup>,  
董 艺<sup>1,2</sup>, 蔡冰玉<sup>1,2</sup>, 朴桂林<sup>1,2</sup>, 王昕晔<sup>1,2</sup>

(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  $\text{CH}_4$ , 具有制备碳纳米管的潜力, 但其中所含的大量  $\text{CO}_2$  对碳纳米管制备存在潜在影响. 研究了  $\text{CH}_4$  催化裂解制备碳纳米管过程中  $\text{CO}_2$  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  $^{\circ}\text{C}$  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.  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CH}_4$  催化裂解产生无定形积碳, 阻碍碳纳米管生长; 而  $\text{CO}_2$  与积碳反应清除积碳, 促进了碳纳米管生长. 从  $\text{CO}_2$  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 $\text{CO}_2$ on the Preparation of Carbon Nanotubes by Catalytic Cracking of $\text{CH}_4$

Liu Yuying<sup>1,2</sup>, Wang Xiaoqi<sup>1,2</sup>, Zhai Maojing<sup>1,2</sup>, Zhu Xiaowei<sup>1,2</sup>, Yang Anyu<sup>1,2</sup>,  
Dong Yi<sup>1,2</sup>, Cai Bingyu<sup>1,2</sup>, Piao Guilin<sup>1,2</sup>, Wang Xinye<sup>1,2</sup>

(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  $\text{CH}_4$ , so it has a potential to produce carbon nanotubes. However, the high concentration of  $\text{CO}_2$  in it has a potential impact on the preparation. In this paper, we investigate the effect of  $\text{CO}_2$  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  $^{\circ}\text{C}$  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.  $\text{CO}_2$  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,  $\text{CO}_2$  increases the inner diameter, length and smoothness of the carbon nanotubes, which may be due to the deposited amorphous carbon from  $\text{CH}_4$  inhibition of catalytic cracking, that hindered the growth of carbon nanotubes. However, the reaction of  $\text{CO}_2$  and deposited carbon removes the deposited carbon, resulting in the enhancement of the carbon nanotubes growth. From the perspective of the impact of  $\text{CO}_2$ , 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<sup>[1]</sup>. 自 1969 年 Robertson 等<sup>[2]</sup>发现甲烷( $\text{CH}_4$ )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@njnu.edu.cn

用产生石墨状碳以来,CH<sub>4</sub>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<sup>[1,3]</sup>。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<sup>[1,3-4]</sup>。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<sup>[1,3-4]</sup>。

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<sup>[5]</sup>。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<sub>4</sub>。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<sub>2</sub>,因此制备碳纳米管可视作为将空气中的CO<sub>2</sub>转化为固体碳单质,是一种CO<sub>2</sub>“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<sub>2</sub>,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<sub>2</sub>对CH<sub>4</sub>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<sub>4</sub>催化裂解催化剂,可获得较高的碳纳米管产率<sup>[6-7]</sup>。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MgO·4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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。

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 ℃/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<sub>4</sub>浓度通常为60%~70%,CO<sub>2</sub>浓度通常为30%~40%。因此,本文模拟沼气的碳源气组分为70%CH<sub>4</sub>+30%CO<sub>2</sub>。为了对比CO<sub>2</sub>的影响,使用相同浓度的CH<sub>4</sub>稀释气,其组分为70%CH<sub>4</sub>+30%N<sub>2</sub>。

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 G<sup>2</sup> 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。

表1 商业Ni基催化剂元素组成

Table 1 Elemental composition of commercial Ni-based catalyst

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	MgO
质量比例	78%	14%	8%
物质的量之比	4	1	1

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  $10\% H_2/\text{Ar}$ , 采用热导检测器 (TCD) 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  $5\% O_2/\text{Ar}$ , 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<sup>[8]</sup>, 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<sup>[6]</sup>. 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.

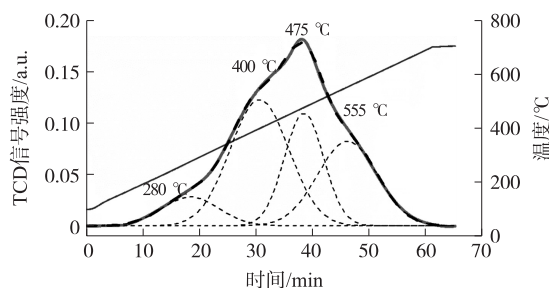


图 1 催化剂  $H_2$ -TPR 曲线

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.

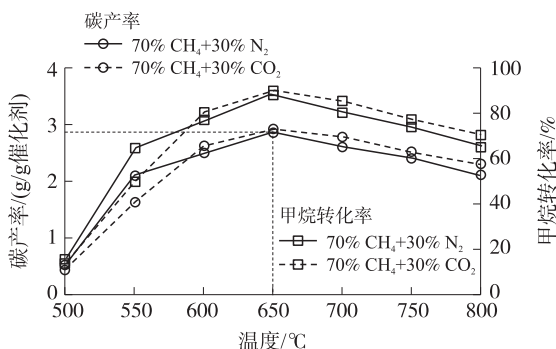


图 2  $500\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 、30 min 条件下的碳产率和甲烷转化率

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

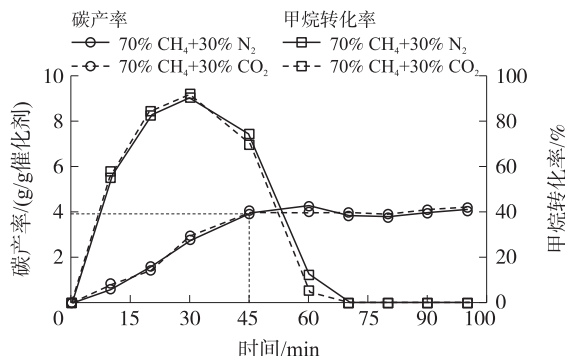


图 3  $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0\sim 100\text{ min}$  条件下的碳产率和甲烷转化率

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



对 70% CH<sub>4</sub>+30% CO<sub>2</sub> 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 ℃ 开始,还原速率持续增加,直至 513 ℃ 还原速率保持恒定;566 ℃ 出现显著的还原峰,随后在 636 ℃ 再次出现还原峰;还原反应直至 660 ℃ 完全结束. 通常认为,无定形碳 300 ℃ 时开始氧化,单双壁碳纳米管的氧化区间为 510~550 ℃,而多壁碳纳米管的氧化区间为 600~700 ℃<sup>[9-11]</sup>. 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<sub>4</sub>+30% N<sub>2</sub> 条件下的固体产物分析结果与此类似. 因此,30%的 CO<sub>2</sub> 浓度对碳纳米管产量基本无影响.

2.3 CO<sub>2</sub> 对碳纳米管形貌的影响

对炉温 650 ℃ 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<sup>[12-14]</sup>. 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

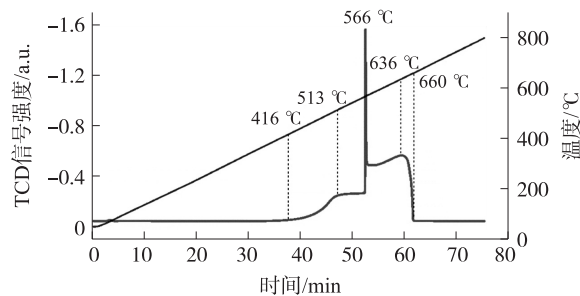


图 4 70% CH<sub>4</sub>+30% CO<sub>2</sub> 条件下的固体产物 TPO 曲线

Fig. 4 TPO curve of solid product in the condition of 70% CH<sub>4</sub>+30% CO<sub>2</sub>

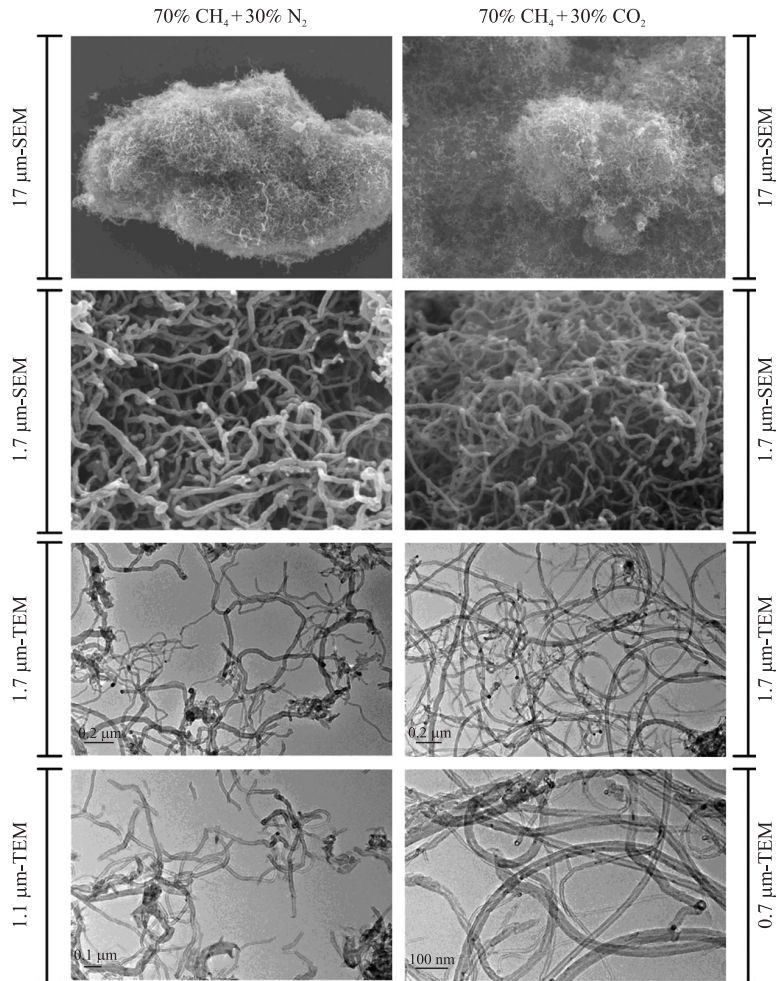


图 5 650 ℃、60 min 条件下的催化裂解产物形貌

Fig. 5 Morphology of catalytic cracking products at 650 ℃ for 60 min

要为多壁碳纳米管,与 TPO 结果一致.同时, $\text{CO}_2$  对碳纳米管的直径产生了影响.从 TEM 图片可以看出,70%  $\text{CH}_4$ +30%  $\text{N}_2$  条件下的碳纳米管内径为 6 nm 左右,外径为 20 nm 左右;70%  $\text{CH}_4$ +30%  $\text{CO}_2$  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, $\text{CO}_2$  的存在导致了碳纳米管内外径变粗.从 TEM 图片可以看出,70%  $\text{CH}_4$ +30%  $\text{N}_2$  条件下的部分碳纳米管长度小于 0.5  $\mu\text{m}$ ,出现锐角弯曲;70%  $\text{CH}_4$ +30%  $\text{CO}_2$  条件下的碳纳米管长度基本大于 0.7  $\mu\text{m}$ ,近乎都是圆弧状弯曲.由此认为, $\text{CO}_2$  的存在也导致碳纳米管长度更长且更为平滑.

## 2.4 $\text{CO}_2$ 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<sup>[4,8]</sup>.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<sup>[5]</sup>.

$\text{CO}_2$  与  $\text{CH}_4$  在一定的催化条件下可发生重整反应,其产物为  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$ .与本文制备碳纳米管相反, $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  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<sup>[15]</sup> 制备的 Ni-Mg-Al 催化剂,在 800  $^\circ\text{C}$  条件下  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  转化率为 90% 左右, $\text{H}_2/\text{CH}_4$  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<sup>[15-16]</sup>.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, $\text{CO}_2$  与  $\text{CH}_4$  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.  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  催化重整过程中  $\text{CO}_2$  参与机制目前还不明确,有人认为  $\text{CH}_4$  首先催化裂解产生 C,然后  $\text{CO}_2$  与 C 反应生成  $\text{CO}$ ;有人则认为  $\text{CO}_2$  在催化剂表面裂解为  $\text{CO}$  和 O,然后 O 与 C 生成  $\text{CO}$ <sup>[17]</sup>.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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  催化重整过程中  $\text{CO}_2$  参与机制,其机理推测如图 6 所示. TPO 结果显示,  $\text{CH}_4$  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.  $\text{CO}_2$  会与无定形碳发生反应,生成  $\text{CO}$ ,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  $\text{CO}_2$  反应生成  $\text{CO}$ .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.

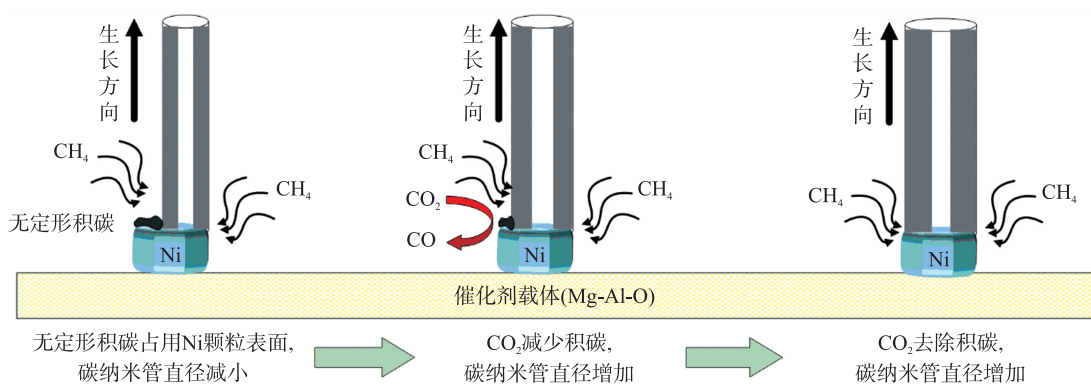


图 6  $\text{CO}_2$  对碳纳米管生长的影响机理(以底部生长为例)

Fig. 6 Mechanism of effect of  $\text{CO}_2$  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  $\text{CH}_4$  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.  $\text{CO}_2$  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<sub>2</sub>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<sub>4</sub>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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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<sub>4</sub> 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<sub>3</sub> additions on the properties of nickel catalysts for the steam reforming of hydrocarbons:III. Reduction of Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> production during CH<sub>4</sub> decomposition over Ni/CeZrO<sub>2</sub>. I. A mechanistic study[J]. ChemEngineering, 2019,3(1):26.
- [9] 周国民,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<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>[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]