

# 焙烧温度对 Ni-Fe 催化剂催化 CO<sub>2</sub> 化学气相沉积合成碳纳米管的影响

孙书雄, 胡家全, 李 敬, 江成发\*

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

**摘要:**采用柠檬酸燃烧法制备了添加 Fe 助剂的 Ni 基催化剂, 考察了焙烧温度对合成碳纳米管的影响。通过 CVD-IP 技术对制备的催化剂活性进行了评估, 450℃ 下焙烧的催化剂催化所得的碳纳米管的收率以及产率较高, 分别为 21.88%、4.40 g(c)/g(cat) (每克催化剂生产的碳纳米管质量)。利用 H<sub>2</sub>-TPR、XRD 对不同焙烧温度下催化剂的还原行为、物相结构进行分析, 结果表明, 随着焙烧温度的升高, 催化剂的晶粒尺寸变大, 还原过程越难进行。TG-DTG 测试结果表明, 所制备的碳纳米管具有良好的热稳定性。FT-IR 表征结果表明, 其表面具有较多的含氧官能团, 避免了氧化性酸热回流等复杂处理, 这有利于其进一步的应用。TEM 表征结果表明, 碳纳米管的端口为开口结构, 同时, 焙烧温度的升高会导致较大管径的碳纳米管的生成。

**关键词:**碳纳米管; 助剂; Ni-Fe 双金属; 焙烧温度

中图分类号: TQ116

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)11-0168-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.11.036

## Effect of calcination temperature on synthesis of carbon nanotubes CO<sub>2</sub> chemical vapor deposition catalyzed by Ni-Fe catalyst

SUN Shu-xiong, HU Jia-quan, LI Jing, JIANG Cheng-fa\*

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** Ni-based catalyst with Fe as assistant is prepared by means of citric acid combustion method. The influences of calcination temperature for the catalyst on its performance in the synthesis of carbon nanotubes are investigated. The activity of the catalyst is evaluated by CVD-IP technology, indicating that the catalyst calcinated at 450 °C has higher yield of 21.88% and productivity of 4.40 g(c)/g(cat) for carbon nanotubes. The reduction actions and phase structure of the catalysts prepared by different calcination temperature are analyzed by H<sub>2</sub>-TPR and XRD. It is found that the grain size of the catalysts becomes larger and the reduction process performs more difficultly as the calcination temperature increases. TG-DTG detection result shows that the obtained carbon nanotubes have better thermal stability. FT-IR characterizes that the surface of carbon nanotubes has more oxygen-functional groups, which can avoid the complicated oxidative acid heat reflux treatment and provides a convenient condition for the subsequent utilization of the prepared carbon nanotubes. By the characterization of TEM, the produced carbon nanotubes have the port opening structure and the increase of calcination temperature will lead to the formation of larger diameter of carbon nanotubes.

**Key words:** carbon nanotubes; assistants; Ni-Fe bimetal alloy; calcination temperature

近年来,随着工业化进程的加快,大量化石能源的使用排放出大量的温室气体,如 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub> 以及卤代烃,其中,CO<sub>2</sub> 是最主要的温室气体,贡献了温室效应值 70% 左右<sup>[1]</sup>。因此,寻找有效减缓 CO<sub>2</sub> 排放的方法变得非常迫切。为解决这一问题,科学家们创造和发展了多种 CO<sub>2</sub> 捕获利用和封存技术(CCUS),目前,使用催化还原转化技术对 CO<sub>2</sub> 进行捕集利用是研究的热点。Lou 等<sup>[2]</sup>将 15 g CO<sub>2</sub>、1.5 g NaBH<sub>4</sub> 放入高压容器内,保持温度为 700℃,反应压力为 101.3 MPa,反应时间为 8 h,其固碳率为 4.2%。Motiei 等<sup>[3]</sup>以超临界 CO<sub>2</sub> 为碳源, Mg 为还原剂,反应温度为 1 000℃,反应压力为

1 013 MPa,反应时间为 3 h,最终固碳率为 15.5%,其中碳纳米管占固体碳的 10%。但上述方法大多存在反应条件苛刻、单程固碳率低等缺点。因此,提出了 CVD-IP (chemical vapor deposition integrated process) 技术<sup>[4-5]</sup>,该技术能够在常温、常压下将 CO<sub>2</sub> 催化转化为高附加值的纳米碳产品。

CO<sub>2</sub> CVD-IP 制备纳米碳材料技术目前面临的最主要问题就是找到一种既对 CO<sub>2</sub> 加氢过程又对碳沉积的脱氢过程有较高催化活性的催化剂。CO<sub>2</sub> 加氢过程需要催化剂表面有较多的碱性位点<sup>[6]</sup>,这样将有利于 CO<sub>2</sub> 吸附活化过程,从而提高其加氢活性,同时对于耦合过程的第二阶段,要求催化剂对前

收稿日期:2018-03-01;修回日期:2018-09-12

作者简介:孙书雄(1993-),男,硕士研究生,主要从事催化材料的研究,1570418507@qq.com;江成发(1962-),男,博士,教授,研究方向为工业催化、化工新工艺研究,通讯联系人,jiangcf@scu.edu.cn。

一段的加氢产物具有较高的裂解活性。同时,焙烧温度对催化剂结构和产物 CNTs 的性质都有着重要的影响<sup>[7]</sup>,合适的焙烧温度会调控活性中心与载体的相互作用,使活性金属易于还原,并减小催化剂的粒径,最终影响催化剂活性以及碳产物的形貌与性质。

因此,笔者选取 Ni 为主催化剂,Fe 为催化剂助剂,考察焙烧温度对 Ni-Fe 双金属催化剂在 CO<sub>2</sub> CVD-IP 过程的影响。利用 XRD、H<sub>2</sub>-TPR 对催化剂进行评价;利用 TG-DTG、FT-IR、TEM 等对纳米碳产物进行表征。

## 1 实验

### 1.1 催化剂制备

采用柠檬酸燃烧法制备 Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,具体实验步骤如下:将 Ni<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup> 的硝酸盐按照计算的质量比称量好后,溶于盛有二次去离子水的 500 mL 烧杯中。然后用保鲜膜封住烧杯口,用磁力搅拌器室温搅拌 30 min。在搅拌过程完成后按照上述金属离子和与柠檬酸的摩尔比为 1:1 的量加入柠檬酸,随后再次将所得溶液在磁力搅拌器上搅拌 120 min。为了使柠檬酸与活性金属离子更加充分

地络合,此次搅拌完成后将烧杯放入超声清洗仪中超声 30 min,超声功率为 60 W。在超声完成后,将所得到的溶液放入 80℃ 恒温搅拌水浴锅中搅拌,直至溶液搅拌至溶胶-凝胶状态后将其连同烧杯一起置于 120℃ 的鼓风干燥箱中 12 h,干燥燃烧柠檬酸。回收样品时,烧杯中的物质已鼓泡至蜂窝海绵状。收集样品,用玛瑙研钵研磨至粉末状,然后于静止空气下分别在 350、450、550℃ 各焙烧 5 h。根据样品焙烧温度的不同分别将其命名为 NF-350、NF-450、NF-550。

### 1.2 催化剂及产品的表征

#### 1.2.1 X 射线粉末衍射分析(XRD)

样品的 XRD 表征在 DX-2700 型 X 射线粉末衍射仪上进行,Cu 靶 Ka 辐射源,管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,扫描步长为 0.03°,扫描角度为 10~85°。

#### 1.2.2 氢气程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)

催化剂的氢气程序升温还原过程于作者所在课题组自建装置上进行。升温过程的升温速率为 5℃/min,反应气为体积比为 5%的 H<sub>2</sub>(其余为 N<sub>2</sub>),气体流速为 35 mL/min,反应尾气经硅胶脱水后由 SC-200 型气相色谱仪(TCD 热导检测器)进行在线分析,由色谱工作站 N2000 记录其耗氢曲线。

(上接第 167 页)

- [11] 马克存,徐婷婷,马立莉.异丁烯齐聚催化剂的研究进展[J].炼油与化工,2017,28(4):1-4.
- [12] Hino M, Kobayashi S, Arata K. Reactions of butane and isobutene catalyzed by zirconium oxide treated with sulfate Ion. Solid superacid catalyst[J]. Journal of the American Chemical Society, 1979, 101: 6439-6441.
- [13] Hong Z, Fogash K B, Dumesic J A. Reaction kinetic behavior of sulfated-zirconia catalysts for butane isomerization [J]. Catalysis Today, 1999, 51: 269-288.
- [14] Song X, Sayari A. Sulfated zirconia-based strong solid-acid catalysts recent progress [J]. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 1996, 38: 329-412.
- [15] Yamaguchi T. Application of ZrO<sub>2</sub> as a catalyst and a catalyst support [J]. Catalysis Today, 1994, 20: 199-208.
- [16] Yoon J W, Jhung S H, Kim T J, et al. Trimerization of isobutene over solid acid catalysts under wide reaction conditions [J]. Bulletin-Korean Chemical Society, 2007, 28(11): 2075-2078.
- [17] Ji Sun Lee, Ji Woong Yoon, Shiva B Halligudi, et al. Trimerization of isobutene over WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 366(2): 299-303.
- [18] de Klerk, A. Oligomerization of 1-hexene and 1-octene over solid acid catalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(11): 3887-3893.
- [19] Ji Woong Yoon, Sung Hwa Jhung, Dae Hyun Choo, et al. Oligomerization of isobutene over dealuminated Y zeolite catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 337: 73-77.
- [20] 乐晓光,徐俊,宋月芹,等.制备条件对 Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 异构化性能的影响[J].化工进展,2015,34(2):419-424.
- [21] Yang Y C, Weng H S. Al-promoted Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> with low sulfate content for n-heptane isomerization [J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 384: 94-100.
- [22] Yadav G D, Murkute A D. Preparation of the novel mesoporous solid acid catalyst UDCaT-4 via synergism of persulfated alumina and zirconia into hexagonal mesoporous silica for allylation reactions [J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2004, 346: 389-394.
- [23] Benitez V M, Yori J C, Vera C R, et al. Characterization of transition-metal oxides promoted with oxoanions by means of test reactions [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44: 1716-1721.
- [24] Sun Y, Walspurger S, Louis B, et al. Investigation of factors influencing activity for n-butane isomerization in the presence of hydrogen on Al-promoted sulfated zirconia [J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 292: 200-207.
- [25] 申延明,戎梅竹,刘宏伟,等. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> 固体超强酸的制备及其催化合成 ETBE 的研究 [J]. 石油炼制与化工, 2006, 37(8): 12-15. ■

### 1.2.3 热重分析(TG-DTG)

纳米碳材料的 TG/DTG 分析采用 TGA Q500 V6.4 Build 193 型热重分析仪。实验条件为:静止空气下从室温升至 800℃,升温速率为 10℃/min。

### 1.2.4 傅里叶红外光谱(FT-IR)

红外光谱分析采用布鲁克公司生产的 TENSOR27 型傅里叶红外光谱仪,使用 KBr 压片法,将样品与 KBr 按 1:100 的质量比例混合研磨。波长记录范围为 4 000~400 cm<sup>-1</sup>。

### 1.2.5 透射电镜分析(TEM)

纳米碳材料的表面形貌和内部结构分析采用 Philips Tecnai G2F20 场发射透射电子显微镜。

## 1.3 催化剂活性评价

催化剂的活性数据是基于 CO<sub>2</sub> 在反应前后的碳原子守恒得到的。纳米碳收率(Carbon Yield)与纳米碳产率(Productivity)的计算式为:

纳米碳收率 =

$$(M_{\text{CNTs}}/12)/[(V \times t)/(1\ 000 \times 22.4)] \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{纳米碳产率} = M_{\text{CNTs}}/M_{\text{cat}} \quad (2)$$

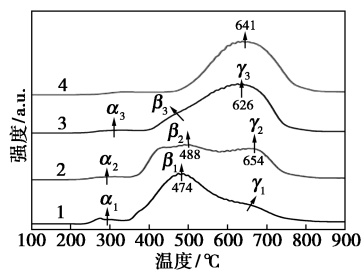
其中:  $M_{\text{CNT}}$  为碳纳米产物的质量;  $V$  为 CO<sub>2</sub> 的体积流量;  $t$  为反应时间;  $M_{\text{cat}}$  为催化剂的初始质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂样品表征

#### 2.1.1 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 分析

为了研究催化剂的还原性能,采用 H<sub>2</sub>-TPR 对催化剂进行评价,同时对比了 550℃ 下焙烧且不含 Fe 助剂的 NF0-550 催化剂, Ni-Fe 催化剂 H<sub>2</sub>-TPR 分析结果如图 1 所示。



1—NF-350; 2—NF-450; 3—NF-550; 4—NF0-350

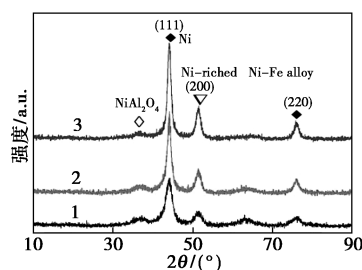
图 1 催化剂样品的 H<sub>2</sub>-TPR 图谱

由图 1 可以看出,所有样品均呈现明显的 H<sub>2</sub> 消耗峰。根据文献[8]报道,当单一的金属 Ni 负载在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上时,采用 H<sub>2</sub>-TPR 评价时的 H<sub>2</sub> 消耗信号值一般出现在 500℃ 以上,所以,  $\beta$ 、 $\gamma$  系列峰属于 NiO→Ni 的还原过程,  $\alpha$  系列峰归属于样品中添加的助剂 Fe 的氧化物 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的还原过程所产

生的耗 H<sub>2</sub> 信号。 $\beta$  系列峰存在偏移的情况,还原温度较低的  $\beta$  系列峰归属于催化剂表面与载体作用力较弱的 NiO 物种的还原<sup>[9]</sup>,而对于中心位置高于 470℃ 及以上的  $\gamma$  系列峰,则归属于载体表面且与载体作用力较强的 NiO 物种的还原以及处于催化剂体相中 Ni<sup>2+</sup> 还原。随着焙烧温度的升高, H<sub>2</sub> 消耗峰明显地向高温区迁移。这是由于焙烧温度的升高导致催化剂表面的活性金属颗粒开始烧结团聚,使得颗粒尺寸变大,从而使得活性金属的还原变得更加困难,与 XRD 表征结果一致。同时,添加了 Fe 助剂的所有催化剂样品的主要耗氢峰即  $\beta$  峰的起始还原温度均低于 400℃,说明助剂 Fe 的加入可以改善催化剂的还原性能<sup>[42]</sup>。

#### 2.1.2 催化剂物相结构 XRD 表征

Ni-Fe 系列样品 XRD 分析结果如图 2 所示。还原后催化剂晶粒尺寸如表 1 所示。



1—NF-350; 2—NF-450; 3—NF-550

图 2 还原后催化剂 XRD 图谱

表 1 还原后催化剂晶粒尺寸

样品	Ni 金属相		富含 Ni 的 Fe-Ni 合金相
	2 $\theta$ /(°)	晶粒大小/nm	2 $\theta$ /(°)
NF-350	44.11	4.7	51.30
NF-450	44.17	7.4	51.42
NF-550	44.06	8.0	51.44

由图 2 可以看出,所有样品 2 $\theta$ =44、51.4、75.9° 左右均呈现出明显的 X 射线衍射特征峰,分别代表面心立方 Ni 金属相结构的(111)、(200)、(220)晶面的衍射。其中 44、51.4° 和 75.9° 的衍射峰归属于样品中的活性金属氧化物 NiO 被还原为金属态 Ni 后表现出来的衍射峰。

由表 1 中的数据可以看出,随着焙烧温度的升高,催化剂颗粒尺寸逐渐增加。在富 Ni 的 Ni-Fe 合金相的衍射峰位置 2 $\theta$ =51° 左右处可以看到,随着焙烧温度的逐渐升高,其衍射峰逐渐向高角度迁移, XRD 谱图中出现红移现象的原因是在主相 Ni 金属

相的晶格中有比Ni原子半径小的Fe原子进入,导致其晶格发生了畸变<sup>[10]</sup>。

### 2.1.3 催化剂活性评价

催化剂的CO<sub>2</sub>加氢反应活性数据及纳米碳收率如表2所示。

表2 焙烧温度对于催化活性影响

样品	CO <sub>2</sub> 加氢 转化率/%	碳产率/ [g(c)·g(cat) <sup>-1</sup> ]	纳米碳 收率/%
NF-350	97.72	3.71	18.47
NF-450	97.63	4.40	21.88
NF-550	95.84	4.10	20.39

由表2可以看出,以纳米碳收率考察催化剂活性时,在450℃下焙烧的催化剂具有较好的固碳活性,纳米碳收率与碳产率分别为21.88%、4.40 g(c)/g(cat)。结合催化剂H<sub>2</sub>-TPR评价结果可以看到,NF-450样品在低温区和高温区都出现较大的还原峰,说明该催化剂活性相与载体有适度的金属-载体作用力,能够较稳定地将活性相锚定在载体的表面,避免活性相长时间在反应温度下暴露时出现烧结现象,因此,样品NF-450在CO<sub>2</sub>CVD-IP过程中表现出较好的催化活性。

## 2.2 纳米碳表征

### 2.2.1 纳米碳热分析

由于无定形碳和石墨碳在热分析过程中会在不同的温度阶段发生氧化失重,因此热分析是分析碳材料热稳定性以及无定形碳含量的重要手段<sup>[11]</sup>。Ni-Fe纳米碳样品在静止空气气氛中以10℃/min

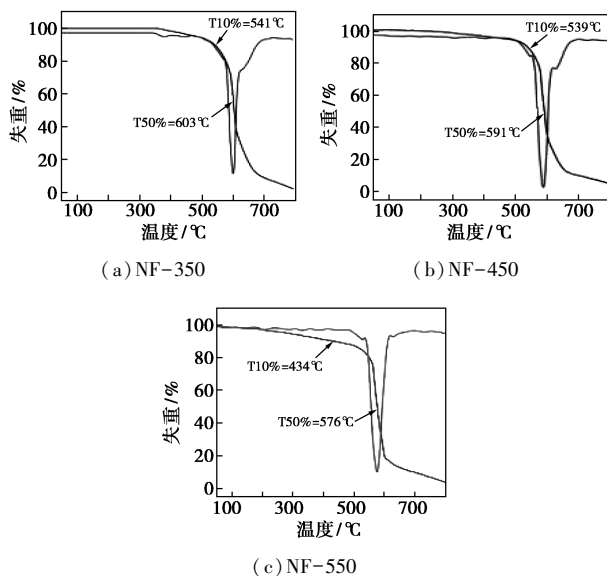


图3 纳米碳样品TG-DTG分析

升温速率在50~800℃范围内测得TG-DTG信号如图3所示。

由图3可以看出,在纳米碳的TG曲线中,样品失重10%和50%的温度点均随着催化剂的焙烧温度升高而逐渐向低温段迁移。NF-350与NF-450样品失重10%的温度点均在500℃以上,表现出良好的热稳定性。

### 2.2.2 纳米碳的红外表征

纳米碳样品的红外光谱图如图4所示。

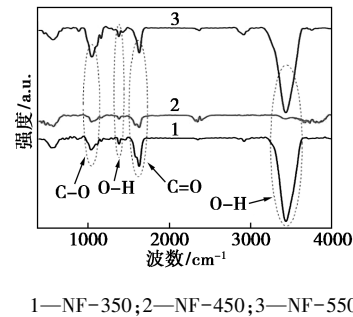


图4 纳米碳样品红外光谱图

从图4中可以看出,3个样品的红外光谱图具有类似的官能团伸缩振动结构:—OH、C=O、C—O键<sup>[12-13]</sup>。CO<sub>2</sub>CVD-IP技术制备纳米碳的过程中,反应气中存在的弱氧化性分子CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O与碳纳米管管壁和端口上的碳发生反应,在原位生长过程中能嫁接一定量的含氧官能团在纳米碳的表面。因为纳米碳本身具有亲油性质<sup>[14]</sup>,所以在溶剂中的分散问题一直备受关注。而在本实验过程中,不仅将CO<sub>2</sub>转化为高附加值的纳米碳产品,同时含氧官能团的嫁接也避免了纳米碳在后续利用过程中的复杂处理。

### 2.2.3 纳米碳形貌分析

纳米碳的形貌和微观结构的TEM图如图5所示。

从图5中可以看到,基于CO<sub>2</sub>CVD-IP技术制备得到的纳米碳为一维管状的纳米碳管,并且具有均匀的管径和管壁结构,碳纳米管的外径约为20 nm,壁厚约为5 nm。从图6(c)与图6(d)的对比可以看出,焙烧温度为550℃的催化剂所生长出来的碳纳米管管径较大,这是因为焙烧温度的提高会增大催化剂颗粒粒径,进而导致管径较大的碳纳米管的生成<sup>[15]</sup>。在2组纳米碳样品TEM照片中可以看到,碳纳米管具有较多的端口开口的结构。这是由于在反应过程中,弱氧化性分子CO<sub>2</sub>等的存在会与端口的C原子发生作用,刻蚀掉端口碳层<sup>[16]</sup>。

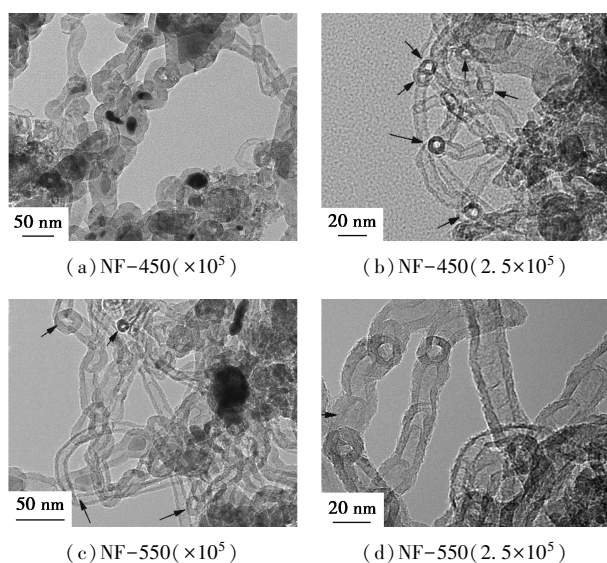


图 5 NF-450 和 NF-550 纳米碳样品的 TEM 照片

### 3 总结

利用柠檬酸燃烧法制备了添加 Fe 助剂的 Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 双金属催化剂,主要考察了焙烧温度对催化剂结构以及对 CO<sub>2</sub> CVD-IP 过程的催化活性的影响。

H<sub>2</sub>-TPR 结果表明,在添加 Fe 助剂后,催化剂的还原温度有较明显的降低。催化剂焙烧温度的增加会导致其颗粒尺寸的增大与还原温度的升高。所有催化剂样品均呈现出较高的 CO<sub>2</sub> 加氢活性,CO<sub>2</sub> 加氢转化率均在 95% 以上,在 450℃ 下焙烧 5 h 的催化剂的纳米碳收率与碳产率较高,达到 21.88%、4.40 g(c)/g(cat)。TG-DTG 结果表明,利用 Ni-Fe 催化剂制备的碳材料热稳定性较好,且仅含有较少的无定形碳。FT-IR 表征结果证明其表面含有较多的含氧官能团,这是由于反应气中含有的弱氧化性分子 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 等与纳米碳进行反应的结果,为制备得到的碳纳米管的后续利用提供了便利条件,避免了氧化性酸热回流等复杂处理。通过 TEM 表征可以看出,纳米碳产物为端口开口、管径较均匀的碳纳米管,焙烧温度的提高会导致碳纳米管管径的增大。

### 参考文献

- [1] Thomas R Karl, Kevin E Trenberth. Modern global climate change [J]. *Science*, 2003, 302(5651): 1719-1723.
- [2] Lou Z, Chen C, Huang H, *et al.* Fabrication of Y-junction carbon nanotubes by reduction of carbon dioxide with sodium borohydride [J]. *Diamond and Related Materials*, 2006, 15(10): 1540-1543.
- [3] Motiei M, Rosenfeld Hachon Y, Calderon-Moreno J, *et al.* Preparing carbon nanotubes and nested fullerenes from supercritical CO<sub>2</sub> by a chemical reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(35): 8624-8625.
- [4] Chu W, Ran M, Zhang X, *et al.* (2013) Remarkable carbon dioxide catalytic capture (CDCC) leading to solid-form carbon material via a new CVD integrated process (CVD-IP): An alternative route for CO<sub>2</sub> sequestration [J]. *J Energy Chem*, 22(1): 136-144.
- [5] Hu J, Guo Z, Chu W, *et al.* (2015) Carbon dioxide catalytic conversion to nano carbon material on the iron-nickel catalysts using CVD-IP method [J]. *J Energy Chem*, 24(5): 620-625.
- [6] Tada S, Shimizu T, Kameyama H, *et al.* Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts with high CO<sub>2</sub> methanation activity and high CH<sub>4</sub> selectivity at low temperatures [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(7): 5527-5531.
- [7] Chai S P, Zein S H S, Mohamed A R. The effect of catalyst calcination temperature on the diameter of carbon nanotubes synthesized by the decomposition of methane [J]. *Carbon*, 2007, 45(7): 1535-1541.
- [8] Ashok J, Kawi S. Nickel-iron alloy supported over iron-alumina catalysts for steam reforming of biomass tar model compound [J]. *ACS Catalysis*, 2013, 4(1): 289-301.
- [9] Rudolf C, Dragoi B, Ungureanu A, *et al.* NiAl and CoAl materials derived from takovite-like LDHs and related structures as efficient chemoselective hydrogenation catalysts [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(1): 179-189.
- [10] Cheng W, Brian M Leonard. Iron-Doped molybdenum carbide catalyst with high activity and stability for the hydrogen evolution reaction [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(12): 4281-4288.
- [11] Takahashi T, Tsunoda K, Yajima H, *et al.* Dispersion and purification of single-wall carbon nanotubes using carboxymethylcellulose [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2004, 43(6R): 3636- .
- [12] Wan Q, Liu M, Tian J, *et al.* Toward the development of versatile functionalized carbon nanotubes [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(48): 38316-38323.
- [13] Pan Y, Wu Q, Weng Y, *et al.* Declined ionic flux through the nanopores of vertically aligned carbon nanotubes filled with PNIPAm hydrogel [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(20): 11111-11116.
- [14] Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, *et al.* Chemistry of carbon nanotubes [J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(3): 1105-1136.
- [15] Son I H, Song H J, Kwon S, *et al.* CO<sub>2</sub> enhanced chemical vapor deposition growth of few-layer graphene over NiO X [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(9): 9224-9232.
- [16] Wan Q, Liu M, Tian J, *et al.* Toward the development of versatile functionalized carbon nanotubes [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(48): 38316-38323. ■