

催化剂焙烧温度对合成碳纳米管的影响

闫超, 林艳, 张天乐, 于银瑞, 何燕*
(青岛科技大学机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要:采用共沉淀法制备了铁基水滑石催化剂,通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱(FT-IR)、透射电子显微镜(TEM)等对催化剂进行表征;研究了催化剂焙烧温度对其理化性质和催化丙烯裂解制备碳纳米管的影响。结果表明,当焙烧温度为 500℃时,催化剂的比表面积和催化倍率达到最大,分别为 130.71 m²/g 和 1 800%;碳纳米管的缺陷程度最小,仅为 0.98,此时碳纳米管的直径分布也较为均匀,集中在 10~14 nm 范围内。合理的焙烧温度有利于活性物质在载体表面分散,能使催化剂具有较高的比表面积、孔体积,因而能够制备出产量高、直径均匀、石墨化程度高、灰分少、电阻率低的碳纳米管。

关键词:铁基催化剂;共沉淀;碳纳米管;焙烧温度

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)08-0120-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.08.024

Influence of catalyst calcination temperature on synthesis of carbon nanotubes

YAN Chao, LIN Yan, ZHANG Tian-le, YU Yin-rui, HE Yan*

(College of Electromechanical Engineering, Qingdao University of Science and Technology,
Qingdao 266061, China)

Abstract: Iron-based hydrotalcite catalysts are prepared through co-precipitation method, and characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM), etc. The effects of catalyst calcination temperature on their physicochemical properties and the catalytic preparation of carbon nanotubes by propylene cracking are investigated. The results indicate that the specific surface area and catalytic multiplying power of the catalyst reaches the maximum ones, 130.71 m²·g⁻¹ and 1 800%, respectively when the calcination temperature is 500°C. The defect degree of carbon nanotubes prepared over the catalyst is the smallest, only 0.98, and the diameter of carbon nanotubes also distributes more uniformly in the range of 10–14 nm. The reasonable calcination temperature is beneficial to the dispersion of active substances on the support surface, which can make catalysts have higher specific surface area and pore volume, and thus prepare carbon nanotubes with high yield, uniform diameter, high graphitization, low ash content and low resistivity.

Key words: iron-based catalyst; coprecipitation; carbon nanotubes; calcination temperature

碳纳米管(Carbon nanotubes, 简称 CNT)具有优良的物理化学性质,在电池^[1-2]、传感器^[3-4]、复合材料^[5-6]等领域应用广阔。碳纳米管的主要制备方法有石墨电弧法、激光蒸发法和化学气相沉积(CVD)法,由于 CVD 法操作简单,是最有希望实现碳纳米管大规模制备的合成方法。在气相沉积过程中,碳源气体在催化剂表面分解,因此,在碳纳米管生长过程中,最主要的影响因素便是催化剂的性能。

层状双氢氧化物(Layered double hydroxides, 简称 LDH)也被称为水滑石或阴离子黏土,由带正电荷的阳离子层板和层板间带负电荷的阴离子组成^[7]。通过改变层板阳离子及层间阴离子的种类

和含量,可以得到多种结构不同的 LDH^[8]。铁基催化剂具有较高的催化活性和低廉的价格,在合成碳纳米管的领域里应用较广,MgO 作为载体可以减少无定形碳的产生,Al₂O₃ 则能增加催化剂的比表面积。将三者按照一定的比例制作成水滑石催化剂,可以充分发挥各个组分的积极作用,提高催化剂的催化性能。LDH 在焙烧处理后可作为催化剂,焙烧过程中 LDH 会因失水而导致层状结构受到破坏形成双金属氧化物(Layered Double Oxides, 简称 LDO)^[9],而结构的改变会对催化性能产生显著的影响。杨淑倩等^[10]研究了 Ce/Cu/Zn-Al 水滑石催化剂焙烧温度对甲醇水蒸气重整制氢的影响,发现

收稿日期:2022-09-06;修回日期:2023-05-26

基金项目:国家自然科学基金(51676103)

作者简介:闫超(1998-),男,硕士研究生,研究方向为碳纳米管及催化剂的合成与制备,2593900039@qq.com;何燕(1973-),女,博士,教授,研究方向为高性能碳材料的制备及应用,通讯联系人,heyanyan@qust.edu.cn。

焙烧温度为 500℃ 时催化剂表现出最佳的催化性能, 甲醇转化率可达 100%。Karthikeyan 等^[11] 发现焙烧温度为 600℃ 时, MgO-Al₂O₃ 水滑石催化剂催化乙醇转化为丁醇具有最高的催化活性, 并且得出不同强度的酸和碱催化位点的独特组合才是乙醇缩合的必要条件。

笔者采用共沉淀法制备了催化剂前驱体, 通过焙烧得到催化剂 LDO, 利用 XRD、SEM、BET 等检测手段探究了焙烧温度对催化剂的影响; 通过 CVD 法制备了碳纳米管, 并利用 TEM、Raman 等检测手段分析了催化剂与所合成的碳纳米管的内在联系。

1 试剂与仪器

试剂: 九水合硝酸铁、九水合硝酸铝、六水合硝酸镁、碳酸铵、氢氧化钠, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产。

仪器: OTF-1200X 型管式炉, 合肥科晶材料技术有限公司生产; DHG-9030A 型鼓风干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司生产; HHS-11-2 型数显恒温水浴锅, 上海博讯实业有限公司医疗设备厂生产; 2.5-12T 型陶瓷纤维马弗炉, 上海惠泰仪器制造有限公司生产; ME2002/02 型电子天平, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产。

2 实验方法

2.1 催化剂的制备

采用共沉淀法制备的 LDH 作催化剂前驱体。将一定量的 Fe(NO₃)₃·9H₂O、Mg(NO₃)₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O 溶于去离子水中配成酸性溶液, 再将一定量的 (NH₄)₂CO₃ 和 NaOH 溶于去离子水中配置成碱性溶液。将酸液转移到磁力搅拌器中并用胶头滴管向其中逐滴滴加碱液, 直到 pH 为 9.5。然后于 60℃ 水浴老化 10 h, 整个过程在不断搅拌下进行。老化后的沉淀物进行过滤, 直至滤液为中性。过滤后将滤饼放入干燥箱内 70℃ 恒温干燥 10 h, 即得到催化剂前驱体 LDH, 然后将其放入马弗炉中恒温焙烧 2 h, 焙烧后的催化剂命名为 LDO-*t* (*t* 为温度), 将焙烧后的固体进行研磨并用 120 目的筛子进行筛分即得到所用的催化剂。

2.2 碳纳米管的制备

在管式炉反应器中, 以 C₃H₆ 为碳源、LDO-*t* 为催化剂制备碳纳米管。反应前在石英舟中加入 0.1 g 催化剂粉末, 将反应器在 N₂ 气氛中以 10℃/min 的速率升温到 660℃, 然后通入 H₂ 还原 10 min, 还原

结束后关闭 H₂, 通入 C₃H₆, 温度保持在 660℃ 并持续 60 min, 结束后关闭 C₃H₆, 当温度冷却到至室温后关闭 N₂, 石英舟上所得黑色粉末即为制备的碳纳米管。催化倍率即碳产率定义为:

$$\text{碳产率 \%} = [(M_1 - M_2) / M_2] \times 100\%$$

式中: M_1 为碳纳米管和 LDO 的总质量; M_2 为 LDO 的初始质量。

2.3 材料的表征

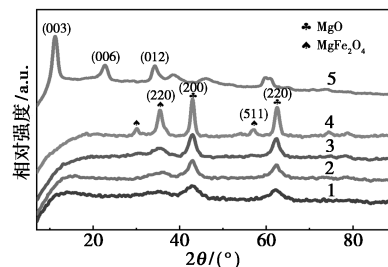
利用 MinFlex 600-C X 射线衍射仪对催化剂和碳纳米管进行 X 衍射分析, 测试范围在 3~90°, 速度为 5°/min, 分辨率为 0.01°。利用扫描电子显微镜 (SU8010) 分析催化剂和碳纳米管的微观形貌, 加速电压为 10 kV。利用傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet iS50) 测试催化剂的官能团。利用 3H-2000PS4 比表面积及孔径分析仪进行 N₂ 吸附和脱附分析, 测定催化剂的比表面积 (m²/g)、孔径 (nm) 和孔体积 (mL/g)。测试前先在室温下脱气 4 h, 然后在液氮温度下进行等温吸附脱附, 通过 BET 法、BJH 计算样品的比表面积和平均孔径。利用 JEM-1200EX 透射电子显微镜在 100 kV 的加速电压下观察碳纳米管的微观形貌。通过 Renishaw inVia 型拉曼光谱仪评估碳纳米管的石墨化程度, 激发波长为 532 nm。利用 RTS-8 型四探针电阻率仪测试碳纳米管的电阻率。

3 结果与分析

3.1 催化剂的表征

3.1.1 XRD 分析

LDH 和 LDO-*t* (*t* = 400、500、600、700) 的 XRD 图谱如图 1 所示。



1—LDO-400; 2—LDO-500; 3—LDO-600; 4—LDO-700; 5—LDH

图 1 LDH 和 LDO-*t* 的 XRD 图谱

从图 1 中可以看出, LDH 与典型的水滑石样品相似, 在 2θ 分别为 11.2、23、34.2° 附近观察到较宽的水滑石 (003)、(006)、(012) 晶面的特征衍射峰^[12], 为 Fe₂Mg₆(OH)₁₆CO₃·4.5H₂O (JCPDS No.

70-2150), 强烈而尖锐的 (003) 晶面表明结晶良好^[13]。

焙烧后 LDH 的特征衍射峰消失, 表明焙烧破坏了水滑石的层状结构, LDO-*t* 在 2θ 为 43、62.7° 附近均出现了 MgO 相关晶面的 (200)、(220) 特征衍射峰 (JCPDS No.77-2365), 而未出现 Al₂O₃ 和 Fe 的氧化物的特征衍射峰, 这是因为后者用量较少、纳米粒子较小并且分散性好。随着焙烧温度升高, 衍射峰更尖锐, 表明 LDO 的结晶度不断提高。700℃ 焙烧后, 衍射峰出现了显著的变化, 在 2θ 为 30.1、35.5、57.1° 附近出现了尖晶石氧化物 MgFe₂O₄ 的 (220)、(311)、(511) 晶面的特征衍射峰 (JCPDS No.73-2410), 说明在 700℃ 下焙烧, Fe 物种主要以尖晶石氧化物的形式存在。

3.1.2 SEM 分析

LDH 及 LDO-*t* 表面形貌的扫描电镜图如图 2 所示。由于焙烧温度不同, 催化剂呈现出明显的差异。由图 2(a) 中可以看出, 未焙烧的 LDH 呈片层状, 表面光滑; 由图 2(b) ~ 图 2(e) 中可以看出, 400~600℃ 焙烧后, LDO 还能保持片状结构, 外表面致密均匀; 当焙烧温度达到 700℃ 后, LDO 的层状结构完全消失, 团聚增大现象严重。过高的焙烧温度

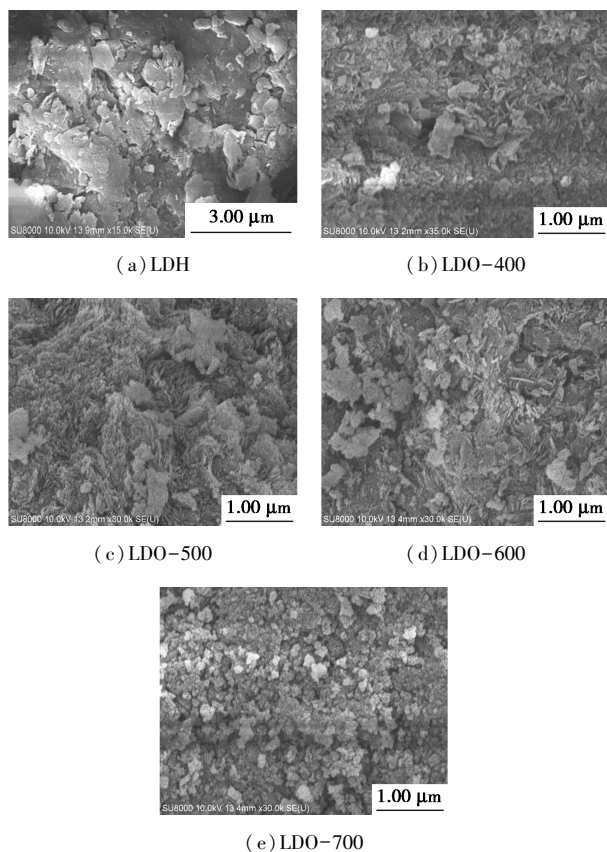
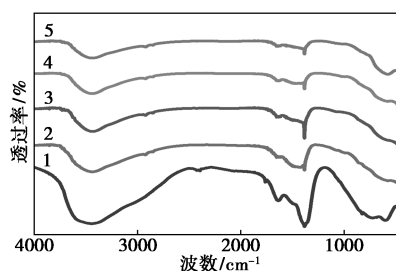


图 2 LDH 和 LDO-*t* 的 SEM 图

会导致颗粒团聚烧结, 破坏孔结构, 使孔的连通性变差, 相应地, 比表面积孔体积也会减小^[14-15]。由于 MgO、Al₂O₃ 的熔点均高于 2000℃, 所以 LDO 催化剂的烧结主要是焙烧过程中铁的氧化物组分在 MgO、Al₂O₃ 载体表面发生熔融造成的。

3.1.3 FT-IR 分析

LDH 及 LDO 的红外光谱图如图 3 所示。由图 3 中可以看出, 在 3 600~3 000 cm⁻¹ 范围内出现的强吸收峰对应于层板羟基和层间结晶水氢键的伸缩振动峰^[16], 1 640 cm⁻¹ 附近出现的较强吸收峰是结晶水羟基的弯曲振动峰, 1 380 cm⁻¹ 附近出现的较强吸收峰为 CO₃²⁻ 的伸缩振动峰。581 cm⁻¹ 附近的吸收峰为晶格氧的吸收峰, 对应于 Mg-O/Al-O/Fe-O 的振动峰。与未焙烧的 LDH 相比, 随着焙烧温度升高, 3 600~3 000 cm⁻¹ 和 1 640 cm⁻¹ 附近的吸收峰的强度逐渐减弱, 说明焙烧导致层板脱羟基、层间脱水, 1 380 cm⁻¹ 附近吸收峰的强度也逐渐变弱, 说明随着温度的升高层间 CO₃²⁻ 离子分解更彻底。

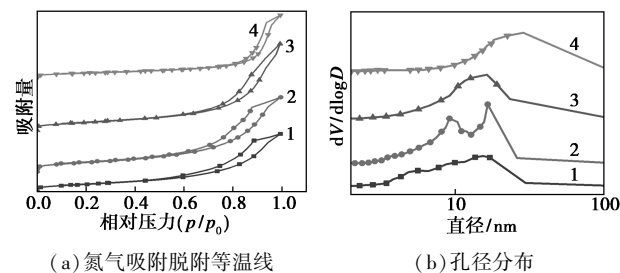


1—LDH; 2—LDO-400; 3—LDO-500; 4—LDO-600; 5—LDO-700

图 3 LDH 和 LDO-*t* 的红外光谱

3.1.4 BET 分析

LDO-*t* 的氮气吸附脱附等温线及其孔径分布如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出, 4 条曲线均为 IV 型, 存在 H3 型滞后环, 结合等温线和滞后环的类型可以推断出样品具有狭缝状孔道^[17]。在压力较低时, 吸附体积很小, 在 p/p_0 为 0.6~1 范围内, 吸附体积显著增加, 这是因为中孔在较高的相对压力下形



(a) 氮气吸附脱附等温线

(b) 孔径分布

1—LDO-400; 2—LDO-500; 3—LDO-600; 4—LDO-700

图 4 LDO-*t* 的氮气吸附脱附等温线及孔体积孔径分布

成多层膜而出现毛细冷凝现象^[18]。

从图4(b)中可以看出,LDO-400、LDO-500、LDO-600的孔径分布范围较小,集中在2~30 nm,说明所制备的样品为中孔材料;随着焙烧温度升高,纳米颗粒聚集烧结,LDO-700的孔径分布跨度变大,在10~100 nm范围都有广泛的分布。

催化剂的比表面积、孔体积、平均孔径如表1所示。由表1中可以看出,随着焙烧温度的升高,比表面积、孔体积均先增大后减小,而平均孔径则持续增大,这是因为较高的焙烧温度会使LDO的小孔坍塌形成大孔。其中,LDO-500的比表面积最大,达到130.71 m²/g,孔体积和孔径分别为0.44 cm³/g和9.02 nm。丰富的中孔可以提供较大的比表面积和孔体积,进而暴露出更多的活性位点,一定量的大孔可以保证传质和扩散过程顺利进行。结合图4可知,与其他催化剂相比,LDO-500具有更优的孔径分布,这有利于碳纳米管的制备。

表1 LDO-*t*的结构数据

催化剂	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
LDO-400	105.31	0.34	8.49
LDO-500	130.71	0.44	9.02
LDO-600	115.34	0.51	11.20
LDO-700	66.21	0.37	16.05

3.1.5 催化倍率分析

LDO-*t*的催化倍率折线图如图5所示。

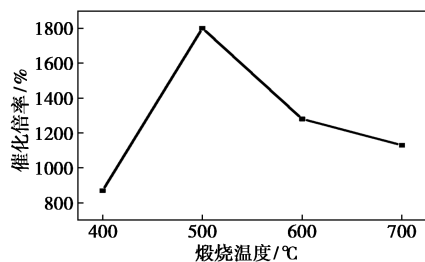


图5 LDO-*t*的催化倍率

由图5可知,随着焙烧温度的升高,催化倍率呈现出先上升后下降的趋势,当催化剂焙烧温度为500°C时,催化剂的性能最好,催化倍率达1800%。对LDO催化剂而言,合成碳纳米管的活性中心是Fe⁰。结合图1~图2的分析结果可知,低温焙烧时比表面积较大,活性组分可以较好地分散在样品表面;随着焙烧温度升高,样品表面生成的MgFe₂O₄尖晶石逐渐增多,比表面积不断减小,而MgFe₂O₄

的热稳定性好、熔点高,增大了还原活化的难度,从而导致LDO催化剂活性中心减少,催化倍率下降。

3.2 LDO焙烧温度对碳纳米管的影响

3.2.1 TEM分析

以LDO-*t*为催化剂所合成的碳纳米管命名为CNT-*t*,CNT-*t*的TEM图如图6所示。

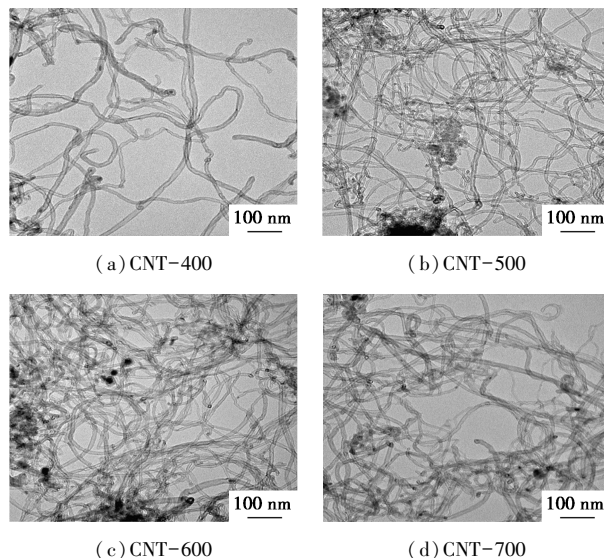


图6 CNT-*t*的TEM图

从图6中可以看出,碳纳米管的透射电镜图展示了碳纳米管的一维空心管状结构,同时发现一些纳米颗粒位于碳纳米管的两端或管体内。当LDO的焙烧温度达到600°C或700°C时,碳纳米管内出现了更多的固体纳米颗粒。

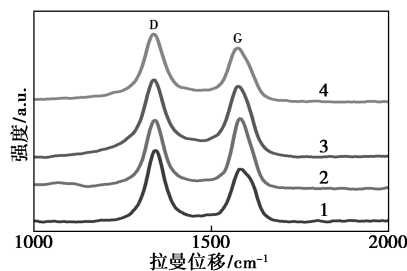
通常,催化剂的粒径对碳纳米管直径的影响最为明显。相应地,碳纳米管的TEM分析图可以更为准确地预测活性纳米粒子的尺寸分布,因此,从TEM图像中随机选取100根碳纳米管进行测量,统计其直径分布,结果如表2所示。从表2中可以看出,随着焙烧温度从400°C提高到700°C,碳纳米管的直径分布范围和平均直径均增大。以LDO-400为催化剂时,碳纳米管的直径分布范围是6~16 nm,此时平均管径为10.67 nm;当以LDO-700为催化剂时,碳纳米管的直径分布范围增加到6~22 nm,此时平均管径也增大到13.26 nm。表明随着LDO焙烧温度升高,活性金属颗粒的尺寸增大。当焙烧温度为400~500°C时,碳纳米管生长在高度分散在MgO、Al₂O₃载体的Fe纳米颗粒表面上,碳纳米管具有集中且较小的直径。当焙烧温度增加到600°C或700°C,由于纳米粒子之间团聚烧结形成了更多的尖晶石相,导致催化剂纳米粒子增大,因而生长出更大直径的碳纳米管。

表 2 CNT-*t* 的直径分布

CNT _{LDO-400}		CNT _{LDO-500}		CNT _{LDO-600}		CNT _{LDO-700}	
直径范围/ nm	百分比/%	直径范围/ nm	百分比/%	直径范围/ nm	百分比/%	直径范围/ nm	百分比/%
6~8	7	6~8	2	6~8	4	6~8	2
8~10	30	8~10	10	8~10	11	8~10	7
10~12	40	10~12	36	10~12	27	10~12	27
12~14	19	12~14	41	12~14	25	12~14	29
14~16	4	14~16	9	14~16	20	14~16	21
		16~18	2	16~18	10	16~18	10
				18~20	3	18~20	2
						20~22	2

3.2.2 Raman 光谱分析

碳纳米管的拉曼光谱图如图 7 所示。



1—CNT_{LDO-400}; 2—CNT_{LDO-500}; 3—CNT_{LDO-600}; 4—CNT_{LDO-700}

图 7 CNT-*t* 的 Raman 图谱

从图 7 中可以看出,在 1350 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 处出现的 2 个强峰分别是 D 峰和 G 峰, D 峰是由非 sp^2 杂化的碳原子振动产生,如无定形碳; G 峰则由 sp^2 杂化的碳原子伸缩振动产生,表明形成了石墨晶体。D 峰与 G 峰的强度比 I_D/I_G 代表碳纳米管的缺陷程度,其值越小说明碳纳米管的缺陷越少,石墨化程度越高^[19]。研究发现,焙烧温度显著影响碳纳米管的石墨化程度,随着焙烧温度的升高, I_D/I_G 先减小后增大,在焙烧温度为 500°C 时缺陷度最低为 0.98。适当的焙烧温度能使催化剂含有更多活性成分,保证适当的孔径和较大的比表面积,有利于碳纳米管的合成;过高的焙烧温度会生成更多的尖晶石相 MgFe_2O_4 ,难以还原,导致催化剂中活性物质减少,同时也会使孔结构塌陷、活性组分团聚,这些都不利于合成高质量的碳纳米管。

3.2.3 灰分、电阻率分析

CNT-*t* 的灰分、电阻率检测数据如表 3 所示。

表 3 CNT-*t* 的检测数据

样品	灰分/%	电阻率/($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)
CNT-400	7.2	72.9
CNT-500	5.3	76.6
CNT-600	6.1	81.2
CNT-700	6.4	87.8

由表 3 中可以看出,焙烧温度对碳纳米管的灰分和电阻率均有影响。随着焙烧温度从 400°C 提高到 700°C ,灰分质量分数先减少后增多,焙烧温度为 500°C 时,灰分质量分数最小,为 5.3%,灰分检测和图 5 的催化倍率相呼应。灰分主要是包裹在碳纳米管内部的催化剂,催化倍率越高,生成单位质量碳纳米管所需的催化剂越少,即灰分质量分数越小。电阻率则呈现出增大的趋势,其原因是相同质量的碳纳米管,管壁数越多,所含有的管数就越少,电阻率也就越大,而管壁数又与碳纳米管的直径相关,因此电阻率表现出与直径相似的变化趋势。

4 结论

(1) 焙烧温度 ($400\sim 700^\circ\text{C}$) 对层状氢氧化物的理化性质和催化活性有重要的影响,进而会影响碳纳米管的生长和结构。实验结果表明,随着焙烧温度的升高,LDH 不断地脱水、脱羟基变为 LDO,催化剂颗粒团聚增大、比表面积减小、孔径逐渐增大,当温度升高到 700°C 时,出现尖晶石氧化物 MgFe_2O_4 。

(2) 随着焙烧温度的增加,碳纳米管的直径逐渐增加,并且直径分布更为宽广,这是因为催化剂是碳纳米管生长的起点,其颗粒大小和碳纳米管的直径密切相关。

(3) LDO-500 具有最佳的催化性能,催化剂的比表面积和催化倍率达到最大,分别为 $130.71\text{ m}^2/\text{g}$ 和 1800%。所制备的碳纳米管缺陷程度最小,仅为 0.98,灰分质量分数为 5.3%,电阻率为 $76.6\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

参考文献

- [1] Ghasemi M, Sedighi M, Tan Y H. Carbon nanotube/Pt cathode nanocomposite electrode in microbial fuel cells for wastewater treatment and bioenergy production [J]. Sustainability, 2021, 13 (14): 8057.
- [2] Lilloja J, Sarapuu A, Douglin J C, et al. Transition-metal- and nitrogen-doped carbide-derived carbon/carbon nanotube composites as cathode catalysts for anion-exchange membrane fuel cells [J]. ACS Catalysis, 2021, 11(4): 1920-1931.

- [3] Sreekanth S P, Alodhayb A, Assaifan A K, *et al.* Multi-walled carbon nanotube-based nanobiosensor for the detection of cadmium in water[J]. *Environmental Research*, 2021, 197: 111148.
- [4] Seichepine F, Rothe J, Dudina A, *et al.* Dielectrophoresis-assisted integration of 1024 carbon nanotube sensors into a CMOS microsystem[J]. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2017, 29(17): 1606852.
- [5] Ashrafi S D, Safari G H, Sharafi K, *et al.* Adsorption of 4-Nitrophenol on calcium alginate-multiwall carbon nanotube beads: Modeling, kinetics, equilibriums and reusability studies[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 185: 66-76.
- [6] Abiko Y, Yamada Y, Hayasaki T, *et al.* Adsorption immobilization of biomolecules from subphase on Langmuir monolayers of organo-modified single-walled carbon nanotube[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 621: 126559.
- [7] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications[J]. *Catalysis Today*, 1991, 11: 173-301.
- [8] Burange A S, Gopinath C S. Catalytic applications of hydrotalcite and related materials in multicomponent reactions: Concepts, challenges and future scope[J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2021, 22: 100458.
- [9] Xue R L, Sun Z P, Su L H, *et al.* Large-scale synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes by chemical vapor deposition using a Co-based catalyst from layered double hydroxides [J]. *Catalysis Letters*, 2010, 135(3-4): 312-320.
- [10] 杨淑倩, 刘玉娟, 刘进博, 等. 焙烧温度对甲醇水蒸气重整制氢 Ce/Cu/Zn-Al 水滑石衍生催化剂的影响[J]. *燃料化学学报*, 2018, 46(12): 1482-1490.
- [11] Karthikeyan K R, Michel G, Heather J, *et al.* Role of calcination temperature on the hydrotalcite derived MgO-Al₂O₃ in converting ethanol to butanol[J]. *Topics in Catalysis*, 2016, 59(1): 46-54.
- [12] Shadpour M, Masoud H. Highly capable and cost-effective chitosan nanocomposite films containing folic acid-functionalized layered double hydroxide and their in vitro bioactivity performance[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 250(C): 123044.
- [13] Li Q Y, Wei G T, Yang Y J, *et al.* Mechanochemical synthesis of Fe₂O₃/Zn-Al layered double hydroxide based on red mud[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 394: 122566.
- [14] Yu Y K, Zhang J L, Chen C W, *et al.* Effects of calcination temperature on physicochemical property and activity of CuSO₄/TiO₂ ammonia-selective catalytic reduction catalysts[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 5: 237-245.
- [15] Xu L T, Niu S L, Lu C M, *et al.* Influence of calcination temperature on Fe_{0.8}Mg_{0.2}O₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. *Fuel*, 2018, 219: 248-258.
- [16] Pinthong P, Praserttham P, Jongsomjit B. Effect of calcination temperature on Mg-Al layered double hydroxides (LDH) as promising catalysts in oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde [J]. *Journal of Oleo Science*, 2019, 68(1): 95-102.
- [17] 刘彪, 莫文龙, 陈丽娟, 等. 助剂 MgO 对 CO 甲烷化 Ni-Al₂O₃ 催化剂结构和性能影响[J]. *化学工程*, 2020, 48(3): 62-67.
- [18] Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, *et al.* Surface area and pore texture of catalysts[J]. *Catalysis Today*, 1998, 41(1-3): 207-219.
- [19] Li H F, Wang C, Liu L F, *et al.* Facile one-step synthesis of N-doped carbon nanotubes/N-doped carbon nanofibers hierarchical composites by chemical vapor deposition [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2020, 22(1): 10. ■

(上接第 119 页)

(3) 为工业生产中氨循环废液的处理以及提高白云石利用提供一定的参考价值。

参考文献

- [1] 杨涛. 碳酸钙晶须制备、表面改性及应用[J]. *塑料助剂*, 2017, (1): 18-20, 34.
- [2] 刘润静, 胡永琪, 胡庆福. 白云石钙镁分离技术进展[C]//2012 年全国镁盐行业年会暨镁化合物分会成立大会专辑, 2012: 70-72.
- [3] 侯进, 陈国华, 李玫, 等. 超细碳酸钙粒子形态控制研究进展[J]. *现代化工*, 2003, (S1): 75-77, 79.
- [4] 朱万诚, 陈建峰. 晶须碳酸钙的合成进展[J]. *现代化工*, 2004, (S1): 21-22, 24.
- [5] 颜鑫, 刘跃进, 王佩良. 生产超细碳酸钙的连续鼓泡碳化新工艺[J]. *现代化工*, 2003, (1): 46-48.
- [6] 李丽匣. 碳酸钙晶须的一步碳化法制备及应用研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- [7] 白云山, 刘太宏, 刘振. 铵浸法由白云石制备高纯度碳酸钙和氧化镁[J]. *无机盐工业*, 2005, (2): 27-29.
- [8] 钱军民, 金志浩. 填料碳酸钙的制备及其形状与晶型控制研究进展[J]. *化工矿物与加工*, 2002, (4): 1-4, 10.
- [9] 王东意, 郑强, 于亚杰, 等. 白云石精制液中不同离子对碳酸钙晶须的影响[J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(5): 908-914.
- [10] 李会杰, 黄娜娜, 仇龙, 等. 白云石制备碳酸钙晶须及其机理的研究[J]. *人工晶体学报*, 2020, 49(1): 119-124, 137.
- [11] 王志远, 窦泽伟, 熊莉佳, 等. 铵(氨)循环工艺的原理及应用[J]. *无机盐工业*, 2022, 54(8): 47-53.
- [12] 冯冬梅, 刘渊, 汤升亮, 等. 电石渣制备轻质碳酸钙循环工艺条件的优化[J]. *现代化工*, 2014, 34(5): 117-121.
- [13] 王艳红, 张瑞峰. EDTA 滴定法测定白云石中氧化钙和氧化镁含量方法的改进[J]. *有色矿冶*, 2017, 33(2): 53-56.
- [14] Hammad Saulat, Cao Mingli, Muhammad Masood Khan, *et al.* Preparation and applications of calcium carbonate whisker with a special focus on construction materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 236: 1-16.
- [15] Meng Guangyuan, Xu Jiali, Cheng Rui, *et al.* Controllable synthesis and characterization of high purity calcium carbonate whisker-like fibers by electrochemical cathodic reduction method[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 342: 130923.1-130923.9.
- [16] 邓晓阳, 郑强, 曲笑原, 等. 白云石制备似立方体状方解石型碳酸钙晶体及其机理研究[J]. *人工晶体学报*, 2022, 51(4): 704-715.
- [17] 胡克伟. 文石型碳酸钙晶须制备工艺及其形成机理研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2006. ■