

甲烷催化裂解制氢及碳纳米管的研究进展

姚 律, 杨晓瑞, 王倩倩, 梁金花, 朱建良*

(南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要:介绍了甲烷催化裂解的反应机理, 比较了催化剂3种再生方法, 系统地阐述了催化剂组分和制备方法对甲烷催化裂解的影响, 讨论了镍基催化剂催化产生碳纳米管的机理, 列举了碳纳米管的应用。并结合现状提出了甲烷裂解制氢及碳纳米管在反应中存在的问题及应用前景。

关键词:甲烷; 催化裂解; 碳纳米管; 机理

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)05-0025-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.05.006

Study progress on methane catalytic cracking to hydrogen and carbon nanotubes

YAO Lv, YANG Xiao-rui, WANG Qian-qian, LIANG Jin-hua, ZHU Jian-liang*

(College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: This paper introduces the reaction mechanism of methane catalytic cracking, compares three catalyst regenerative methods, and systematically presents the influences of the components and preparation methods of catalyst on the performance of methane catalytic cracking. Then the mechanism using nickel-based catalyst to catalytically produce carbon nanotubes are discussed, and the applications of carbon nanotubes are listed. Furthermore combing with current situation, the existing problems in the reactions of methane catalytic cracking to make hydrogen and carbon nanotubes are pointed out, and the applications are proposed as well.

Key words: methane; catalytic cracking; carbon nanotubes; mechanism

化石能源的枯竭、天然气在能源结构中所占份额的提高、天然气制氢成本低廉、氢气清洁、高效等特点使得天然气制氢必将在石油化工等工业上占有越来越重要的地位。制氢原料有煤焦(焦炉气)、重油、水、甲醇、氨、干气、天然气以及轻烃等, 相应的制氢技术主要有气化、裂解、电离、转化等。表1为工业制氢常见的几种方法。

表1 工业制氢方法

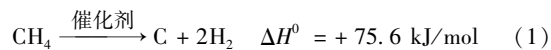
方法	规模/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	缺点	优点
电解水	2~00	高能耗	原料价格便宜
氨裂解	研究阶段	工艺不成熟	无CO污染, 装置简单
煤气化法	规模较大	投资大, “三废”处理复杂	工艺成熟
天然气制氢	规模最大	部分工艺能耗较大	技术成熟, 经济、合理

从表1中可以看出, 以天然气制氢是最经济的化石资源制氢工艺, 因此, 甲烷为基础原料的制氢工艺备受关注。目前甲烷制氢的工艺主要有甲烷二氧化碳重整(SRM)、甲烷水蒸汽重整(DMR)、甲烷部分氧化(POM)及甲烷催化裂解(CDM)等工艺^[1]。甲烷重整、合成气法制氢工艺所得氢气中含有少量

CO、CO₂等, 混合气中少量的CO、CO₂分离困难, 分离成本较高, 无法用于氢燃料电池等要求洁净氢的行业。甲烷催化裂解制氢只产生氢气和高附加值的碳纳米管材料, 因此该工艺得到了越来越多研究者的青睐。

1 甲烷催化裂解机理

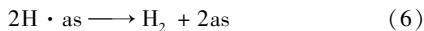
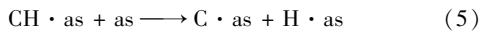
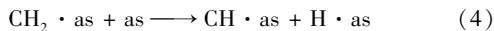
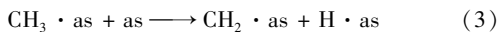
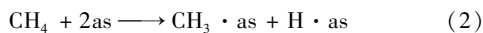
甲烷催化裂解制氢是甲烷逐步脱氢的过程, 主要包括甲烷活化、碳核生成、碳纳米管/纤维的生长。式(1)为甲烷催化裂解制氢反应式^[2]。



早在1972年 Baker等^[3]就提出烃类分子吸附在金属粒子晶体的特定区域分步解离, 碳原子在金属粒子晶体表面或者内部迁移扩散, 并在晶体合适的位点进行生长, 形成纳米炭管/纤维。随着同位素标记等检测方法的运用, 甲烷催化裂解机理有了更详尽可靠的解释。Otsuka等^[4]在Ni/SiO₂催化剂利用同位素甲烷(CH₄, CD₄, ¹³CH₄)和氢气(H₂和D₂)对甲烷催化裂解的反应动力学进行研究表明, 甲烷催化裂解反应是逐步脱掉氢原子的过程, 见式(2)~式(6):

收稿日期: 2016-09-01; 修回日期: 2017-03-09

作者简介: 姚律(1991-), 男, 硕士生; 朱建良(1964-), 男, 博士, 教授, 主要从事工业催化、加氢技术及其反应器研究, 通讯联系人, 025-58139918, jlzhu@njtech.edu.cn。



式中, as 指金属催化剂上的活性位点 (active site); $\text{H} \cdot \text{as}$ 指吸附在催化剂活性位点的 H 原子; $\text{CH}_3 \cdot \text{as}$ 指吸附在活性位点上的甲基; CH_4 第一个 C—H 键断裂是甲烷裂解成碳和氢气的关键控制过程。

张志^[5]通过假定甲烷裂解机理,并借助于吸附、脱附以及表面反应速率的规律推导出速率方程并证实了甲烷在 $40\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的裂解反应中第一步脱氢速率是关键控制步骤。

2 催化剂的选择

2.1 活性组分

催化剂中活性金属是催化剂的核心,是催化反应的场所,甲烷分子在此活化,并逐步脱去氢原子,产生的碳也通过活性金属进行迁移、沉积。甲烷催化裂解反应的催化剂主要以贵金属及过渡金属为主,贵金属催化剂稳定性较高,不易腐蚀、积碳等,而过渡金属催化效率高,成本低。

单金属催化剂往往活性不高,容易失活,掺杂金

属助剂后,多金属组分之间发生相互作用,有利于金属在载体表面分散,加快碳的迁移,防止其烧结、团聚,提高催化剂的稳定性、活性、寿命等。Hitoshi 等^[6]研究了 $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂和钯合金 $\text{Pd}-\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化甲烷裂解的效果,各催化剂生成的氢气量如表 2 和表 3。

表 2 在 973 K 下 $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂产氢量

(H ₂ /M, mol/mol)				
催化剂	Pd/Al ₂ O ₃	Ni/Al ₂ O ₃	Co/Al ₂ O ₃	Fe/Al ₂ O ₃
氢产量	906	0.1	0.3	0.3

表 3 Pd-M/Al₂O₃ 催化剂产氢量

(H ₂ /M, mol/mol)					
催化剂	反应温度/K	产氢量	催化剂	反应温度/K	产氢量
Pd-Ni/Al ₂ O ₃	973	20597	Pd-Fe/Al ₂ O ₃	973	4476
Pd-Co/Al ₂ O ₃	973	10626	Pd-Cu/Al ₂ O ₃	973	544
Pd-Rh/Al ₂ O ₃	973	6268	Pd-Ag/Al ₂ O ₃	973	38

结果表明, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化甲烷裂解初始活性远远高于 Fe、Co、Ni/Al₂O₃ 催化剂,甲烷转化率达到 15%, 270 min 后,甲烷转化率 < 1%, 而 Fe、Co、Ni/

merican Chemical Society, 2012, 134(18): 7874 - 7879.

- (上接第 24 页)
- [16] Lin C, Fan X, Xin Y, *et al.* Li₄Ti₅O₁₂-based anode materials with low working potentials, high rate capabilities and high cyclability for high-power lithium-ion batteries: A synergistic effect of doping, incorporating a conductive phase and reducing the particle size[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(26): 9982 - 9993.
- [17] Lin C, Lai M O, Lu L, *et al.* Spinel Li_{4-2x}Co_{3x}Ti_{5-x}O₁₂ (0 ≤ x ≤ 0.5) for lithium-ion batteries: Crystal structures, material properties, and battery performances[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(26): 14246 - 14255.
- [18] Lin C, Lai M O, Zhou H, *et al.* Li_{3.33}Cu_{1.005}Ti_{4.665}O₁₂/CuO composite with P4332 space group for Li-ion batteries: Synergistic effect of substituting and compositing[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(59): 31196 - 31200.
- [19] Li C C, Li Q H, Chen L B, *et al.* A facile titanium glycolate precursor route to mesoporous Au/Li₄Ti₅O₁₂ spheres for high-rate lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(3): 1233 - 1238.
- [20] Shen L, Zhang X, Uchaker E, *et al.* Li₄Ti₅O₁₂ nanoparticles embedded in a mesoporous carbon matrix as a superior anode material for high rate lithium ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(6): 691 - 698.
- [21] Wang Y, Gu L, Guo Y, *et al.* Rutile-TiO₂ nanocoating for a high-rate Li₄Ti₅O₁₂ anode of a lithium-ion battery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(18): 7874 - 7879.
- [22] Shen L, Li H, Uchaker E, *et al.* General strategy for designing core-shell nanostructured materials for high-power lithium ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(11): 5673 - 5678.
- [23] Choi H S, Im J H, Kim T, *et al.* Advanced energy storage device: A hybrid BatCap system consisting of battery-supercapacitor hybrid electrodes based on Li₄Ti₅O₁₂-activated-carbon hybrid nanotubes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(33): 16986 - 16993.
- [24] Nugroho A, Chung K Y, Kim J. A facile supercritical alcohol route for synthesizing carbon coated hierarchically mesoporous Li₄Ti₅O₁₂ microspheres[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 118(1): 183 - 193.
- [25] Jiang Y, Wang K, Wu X, *et al.* Li₄Ti₅O₁₂/TiO₂ hollow spheres composed nanoflakes with preferentially exposed Li₄Ti₅O₁₂ (011) facets for high-rate lithium ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(22): 19791 - 19796.
- [26] Liu J, Song K, van Aken P A, *et al.* Self-supported Li₄Ti₅O₁₂-C nanotube arrays as high-rate and long-life anode materials for flexible Li-ion batteries[J]. *Nano letters*, 2014, 14(5): 2597 - 2603.
- [27] Yi T, Fang Z, Xie Y, *et al.* Rapid charge-discharge property of Li₄Ti₅O₁₂-TiO₂ nanosheet and nanotube composites as anode material for power lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(22): 20205 - 20213. ■

Al₂O₃ 催化剂刚开始反应就迅速失活,转化率一直低于2%。对失活后的催化剂进行SEM表征,显示Pd/Al₂O₃上的碳纤维尺寸(100~600 nm)远大于其他3者,利于碳的扩散和碳纤维的生长,增加了催化剂的活性。因此双金属合金催化剂的活性一般比单一金属催化剂要高很多。Wang等^[7]向Ni/SiO₂催化剂中掺杂不同量的Fe、Cu,提高金属颗粒的分散度和传质性能,碳原子的扩散速率加快,大大提高了催化剂的活性和寿命。但并非所有的助剂都起正面效果,Sakae等^[8]研究了Ni/Al₂O₃催化剂中Cu、Rh、Pd、Ir和Pt的加入对甲烷转化率的影响,结果显示,Pd的加入形成Pd-Ni合金及碳纳米纤维支撑结构,提高了催化剂的寿命以及甲烷转化率,而其他金属助剂反而降低了反应转化率。总体来说,多金属的掺杂有利于催化剂的活性、寿命及稳定性,选择时应多考虑各金属之间以及金属与载体之间的相互作用是否有利于甲烷的裂解、碳的迁移以及碳纤维的有序生长。

2.2 载体

催化剂载体作为催化剂的主要成分,起着分散金属颗粒等作用,与催化剂的活性、寿命等息息相关。活性炭、氧化铝、二氧化硅等材料具有较大的比表面积、机械强度、耐酸碱、价廉等优点,常作为催化剂载体。Takenaka等^[9]在同等条件下对SiO₂、TiO₂、graphite(石墨)、ZrO₂等8种载体进行甲烷裂解反应,结果表明,Ni/SiO₂、Ni/TiO₂和Ni/graphite有着较高的初始活性及寿命,而Ni/MgO、Ni/MgO·SiO₂催化剂上镍与载体相互作用形成镍金属氧化物,使得催化剂表现为很低的催化活性,各催化剂产氢量和积碳量如表4所示。

表4 不同Ni催化剂甲烷催化裂解后的积碳量和产氢量

催化剂	积碳量/ (C/N, mol/mol)	H ₂ / (mmol· g ⁻¹)	催化剂	积碳量/ (C/N, mol/mol)	H ₂ / (mmol· g ⁻¹)
Ni/SiO ₂	973	1655	Ni/SiO ₂ ·Al ₂ O ₃	38	64.2
Ni/TiO ₂	667	1153	Ni/Al ₂ O ₃	12	20.0
Ni/graphite	559	952	Ni/MgO·SiO ₂	1.3	2.2
Ni/ZrO ₂	115	195	Ni/MgO	0.44	0.75

综上,选择载体时需要注意几点:载体要有一定的机械强度、耐热性、稳定性等;载体优先选择比表面积大的,利于活性组分的吸附迁移;载体能与活性组分相互作用,利于提高催化剂的活性;载体易于获

取,成本低。

3 催化剂的制备

浸渍法、沉淀法、热熔融法以及溶胶-凝胶法(sol-gel)是催化剂制备的几种常用方法。制备方法决定了活性金属的分散性,对催化剂的活性、抗积碳性等有着很大的影响。

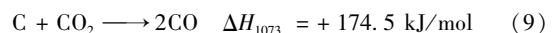
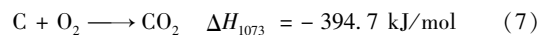
Echegoyena等^[10]比较了沉淀法、浸渍法、热熔融法对Ni-Mg和Ni-Cu-Mg催化剂的影响,认为热熔融法对Ni-Mg催化剂效果最好,浸渍法最差,而不同的制备方法对Ni-Cu-Mg催化剂影响不大。Lázaro等^[11]认为浸渍法不适合于多金属催化剂的制备,浸渍法制备的Ni-Ti和Ni-Cu-Ti催化剂在700℃反应时初始催化活性较高,但失活速率高,而热熔融法制备的催化剂总体活性远高于浸渍法制备的催化剂。Karina等^[12]通过溶胶-凝胶法制备Ni/Ce-SiO₂和Co/Ce-TiO₂催化剂,大大提高了甲烷的转化率。

目前,浸渍法在甲烷裂解制氢催化剂制备中较常见,适合于负载量小的催化剂制备,但浸渍法不利于高负载催化剂的制备,金属分散性、均匀性不高。沉淀法常用于高负载量催化剂或双金属催化剂的制备,这有助于提高催化活性和选择性。热熔融法是工业上常用的制备方法,多组分金属混合物在高温下熔炼成高度均匀分布的混合体、氧化物固溶体,催化剂各活性组分高度分散,有着较高的稳定性和机械强度,相比而言该法操作简单快速高效。溶胶-凝胶法适合制备高比表面的催化剂,但制备方法复杂耗时,毒性高。

4 催化剂的积碳与再生

催化剂使用中常遇到烧结、中毒、积碳等问题,甲烷催化裂解反应中催化剂的失活主要与积碳有关。催化剂连续反应不可避免会积碳,大量的积碳不仅使催化剂失活,还容易造成反应器堵塞。

以下为甲烷裂解催化剂再生的3种方法:



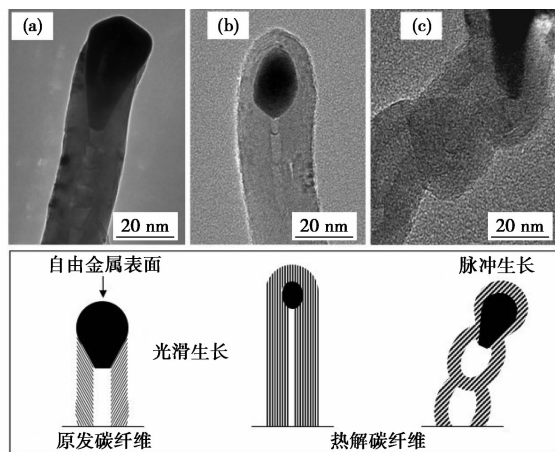
以上方法都是碳和气体反应,生成CO_x,使得包裹活性金属的碳以气体形式去除。式(8)和式(9)是通过水蒸汽或二氧化碳对活性金属和催化剂进行再生,相比氧气燃烧再生,气化作用可以抑制再生过

程中活性金属的氧化和热冲击,还可以额外生成 1.4 mol 的氢气。通过水蒸汽进行再生,能够获得更多的氢气,但需要提供更多的热量,所产生的氢气也需要进一步纯化。Ammendola 等^[13]在氧气燃烧气氛下对催化剂进行再生实验表明,在低氧低温状态下催化剂失活率较低,高温下产生热效应使得催化剂失去活性,高浓度的氧气会与催化剂表面活性金属发生化学反应,生成金属氧化物,但催化剂上的碳能够避免它们之间的相互作用。Adamska 等^[14]认为二氧化碳能够使得催化剂具有更高的催化活性和稳定性,但为了获得纯氢,产生的 CO_x 需要额外的工艺去除。一些研究表明,低负载金属催化剂更适合氧气燃烧再生。

5 碳纳米管(NCTs)

甲烷裂解制氢过程中产生大量的碳材料,主要以碳黑、无定形碳、碳纳米纤维、碳纳米管等形态存在,不同的反应温度、催化剂种类、反应时间等都会影响碳的形貌。其中碳纳米管因其具有特殊的纳米管状结构、极佳的物理化学特性等,在航天、电子、化学等材料领域有着广阔的应用前景。

甲烷裂解制氢反应中生成 NCTs 的机理主要概括为:①甲烷在金属颗粒前表面分解,碳原子溶解其中;②碳原子通过金属颗粒进行扩散;③溶解的碳原子在金属颗粒另一面石墨化,最后金属颗粒脱离载体,并在之间形成 NCTs,即“尖端生长机制”。Maneering 等^[15]对反应后的 LaNiO_3 、 LaCoO_3 、 LaFeO_3 3 种催化剂进行 HR-TEM 表征,如图 1 所示。



(a) LaNiO_3 ; (b) LaCoO_3 ; (c) LaFeO_3

图 1 催化剂甲烷裂解反应后 TEM 表征图及不同的碳纤维生长机制

碳纤维主要分为原发碳纤维和热解碳纤维, LaNiO_3 、 LaCoO_3 催化剂形成的碳纳米管是管状结构, LaFeO_3 催化剂形成的则是锁链状结构,他们认为锁链状结构碳纤维主要是碳的“脉冲生长机制”造成的,而碳在平滑的生长机制下形成管状结构。Guevara 等^[16]对甲烷裂解反应后的镍基催化剂 TEM 表征后发现至少 4 种纳米碳构型,如图 2 所示,①镍颗粒像牙一样镶嵌在碳纳米管上,一种 NCTs 主要以平行排列(a),而另一种类似鱼骨状排列(b);②NCTs 尖端没有镍颗粒,呈开口状(c);③小尺寸的镍颗粒被包围在 NCTs 里面(d);④NCTs 尖端没有镍颗粒,呈闭合状(e)。甲烷在镍金属活性相表面分解成碳原子和氢,一部分碳原子朝着镍-载体之间迁移,一部分碳原子溶解进入镍颗粒形成 Ni_xC_y 亚稳态固溶体,固溶体可能在载体和金属颗粒间分解释放出碳原子和镍颗粒,这些碳原子通过沉淀、成核、结晶逐步形成 NCTs。石墨层与镍颗粒呈 $40^\circ \sim 60^\circ$ 平行排列,当其生长后尺寸大于镍颗粒时,则呈现为轴线平行(a),但也观察到有整体呈鱼骨状排列(b)的现象,而有些镍颗粒在某些原因下(如机械干扰等)会发生尖端镍颗粒丢失现象(c)。

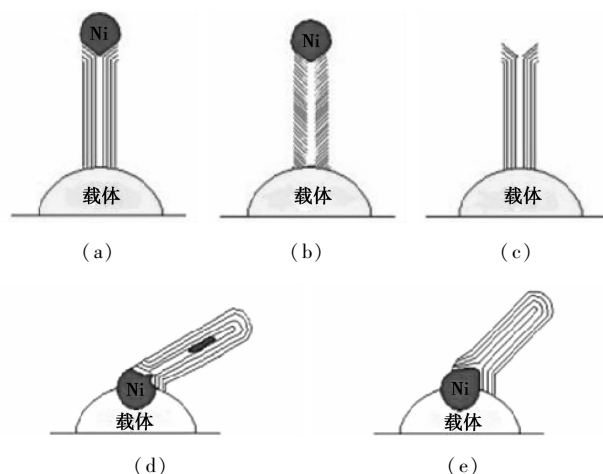


图 2 碳纳米管/碳纳米纤维的几种结构模型

对于出现图 2(e) 构型,可能是镍颗粒与载体之间有着强力的作用力,深深地锚在载体上,而 Ni_xC_y 固溶体在镍颗粒另一侧释放出碳原子,而 NCTs 朝着气体和固体界面生长,其遵循的机制如图 3 路径 B。而图 2(d) 的出现,可能是某些镍颗粒与载体之间的作用力不是很大,导致其脱离载体(如图 3 路径 A)。

金鑫^[17]认为 700°C 时 $(\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co})/\text{MgO}$ 3 种催化剂催化活性相似,通入甲烷 ($50 \text{ mL}/\text{min}$) 反应约

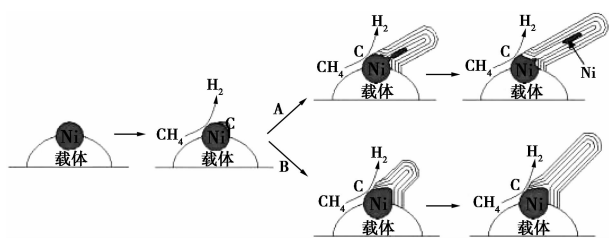


图3 末端闭合和内含小颗粒镍的CNTs形成机制

1 h后进行表征,SEM图谱显示,产生大量的碳纳米管无规则地团聚,热重分析显示为单一碳纳米管,不存在无定形碳。Shen等^[18]以多壁碳纳米管为载体制备的Ni₇₈-Cu₂₂/NCT催化剂在700℃下碳收率高达602 g/g。李权龙等^[19]研究甲烷裂解制氢产生的多壁纳米管、活性炭、碳黑等作为气相色谱填充柱的分离性能,认为多壁纳米管有着很强的保留能力、均匀的表面、较小的理论塔板数等优点,能够分离极性化合物,特别适合分析低沸点化合物。

6 结语

介绍了甲烷催化裂解制氢的机理、催化剂的选择(载体、活性金属、助剂、制备方法),催化剂的积碳与再生以及高价值副产物碳纳米管的研究。甲烷催化裂解的研究对于生产高纯氢气、碳纳米管材料以及在ITER过程中回收氦、氘等都具有重要的意义。然而前人的大量研究表明,众多因素影响催化剂的性能,并非单一因素起决定性作用,催化剂载体与活性金属之间的相互作用,多个活性金属以及助剂之间的相互作用,焙烧温度、反应温度、流速等都会对催化剂的活性以及寿命等有着重要影响,寻求最优设计仍然需要探索。

参考文献

- [1] 王文华,王和义,蒋树斌,等. 甲烷催化裂解技术研究进展[J]. 材料导报,2011,25(6):116-120.
- [2] Muradov Nazim Z, Veziroglu T N. "Green" path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(23):6804-6839.
- [3] Baker R T K, Barber M A, Harris P S, et al. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene[J]. Journal of Catalysis, 1972, 26(1):51-62.
- [4] Otsuka K, Kobayashi S, Takenaka S. Hydrogen-deuterium exchange studies on the decomposition of methane over Ni/SiO₂[J]. Journal of Catalysis, 2001, 200(1):4-9.
- [5] 张志. 甲烷裂解高效催化剂制备[D]. 绵阳:中国工程物理研究

院,2007.

- [6] Hitoshi O, Sakae T, Ichiro Y, et al. Formation of highly concentrated hydrogen through methane decomposition over Pd-based alloy catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2006, 238(2):353-360.
- [7] Wang W H, Wang H Y, Yang Y, et al. Ni-SiO₂ and Ni-Fe-SiO₂ catalysts for methane decomposition to prepare hydrogen and carbon filaments[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(11):9058-9066.
- [8] Sakae T, Yukio S, Eishi T, et al. Methane decomposition into hydrogen and carbon nanofibers over supported Pd-Ni catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2003, 220(2):468-477.
- [9] Takenaka S, Ogihara H, Yamanaka I, et al. Decomposition of methane over supported-Ni catalysts: Effects of the supports on the catalytic lifetime[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 217(1/2):101-110.
- [10] Echegoyena Y, Suelvesa I, Lázaro M J, et al. Thermo catalytic decomposition of methane over Ni-Mg and Ni-Cu-Mg catalysts: Effect of catalyst preparation method[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 333(2):229-237.
- [11] Lázaro M J, Echegoyen Y, Alegre C, et al. TiO₂ as textural promoter on high loaded Ni catalysts for methane decomposition[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(13):3320-3329.
- [12] Karina Tapia-Parada, Guadalupe Valverde-Aguilar, Angeles Mantilla, et al. Synthesis and characterization of Ni/Ce-SiO₂ and Co/Ce-TiO₂ catalysts for methane decomposition[J]. Fuel, 2013, 110:70-75.
- [13] Ammendola P, Chirone R, Ruoppolo G, et al. Regeneration of spent catalysts in oxy-combustion atmosphere[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2010, 34(3):262-268.
- [14] Adamska A, Malaika A, Mieczysław K. Carbon-catalyzed decomposition of methane in the presence of carbon dioxide[J]. Energy and Fuels, 2010, 24(6):3307-3312.
- [15] Maneerung T, Hidajat K, Kawi S. Co-production of hydrogen and carbon nanofibers from catalytic decomposition of methane over La-Ni_(1-x)M_xO₃-α perovskite (where M = Co, Fe and X = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1)[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(39):13399-13411.
- [16] Guevara J C, Wang J A, Chen L F, et al. Ni/Ce-MCM-41 meso-structured catalysts for simultaneous production of hydrogen and nanocarbon via methane decomposition[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(8):3509-3521.
- [17] 金鑫. 甲烷催化裂解制备氢和碳纳米管[J]. 应用化工, 2011, 40(8):1390-1392.
- [18] Shen Y, Aik C L. Synthesis of Ni and Ni-Cu supported on carbon nanotubes for hydrogen and carbon production by catalytic decomposition of methane[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 164:61-69.
- [19] 李权龙, 袁东星. 多壁碳纳米管作为气相色谱固定相的性能研究[J]. 化学学报, 2002, 60(10):1876-1882. ■