



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20150246

水滑石-石墨烯复合物用于 CO 甲烷化

刘竞舸¹, 刘源², 郝庆兰¹

(1. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457; 2. 天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 以水滑石-石墨烯复合物为前驱体,经还原活化后用于 CO 甲烷化反应,利用石墨烯的高热导性,以期提高甲烷化催化剂抗烧结性能.研究发现:在复合物中,水滑石主要分布在石墨烯片层上,但是由于石墨烯片层面积较大,会将部分水滑石包裹起来,造成水滑石结晶度下降,同时这种构象可能导致还原后所得催化剂中部分金属活性组分被覆盖,进而无法与原料气体接触,所以混有石墨烯的催化剂催化性能弱于 Ni-Al₂O₃ 催化剂,但其高温抗烧结性能明显提高.Ni-Al₂O₃/5% rGO 催化剂经 50 h 的稳定运行,其 CO 转化率一直稳定在 100%.

关键词: 水滑石; 石墨烯; 一氧化碳; 甲烷化; 抗烧结

中图分类号: TQ426 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2016)05-0035-07

LDH-graphene Compositions for CO Methanation

LIU Jingge¹, LIU Yuan², HAO Qinglan¹

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Layered double hydroxide (LDH)-graphene compound was prepared as a precursor for CO methanation. Due to its high thermal conductivity, graphene was used in this research to improve the catalytic anti-sintering property. The results showed that most LDH adhered to the graphenes in the Ni-Al₂O₃/5% rGO catalyst, but some LDH was covered by graphene layers with large surface area, which caused the crystallinity decrease. After reduction, some of the active particles may be enveloped and could not take part in the reaction of CO methanation. Ni-Al₂O₃/5% rGO showed inferior catalytic performance, but its thermal stability improved obviously. During the stability test, CO conversion of Ni-Al₂O₃/5% rGO maintained at 100% for 50 h.

Key words: layered double hydroxides; graphene; CO; methanation; anti-sintering

作为最大的发展中国家,中国每年消耗大量的化石能源,尤其是煤炭资源,造成严重的温室效应和环境污染.为了解决这一难题,寻找清洁、高效的替代能源迫在眉睫!天然气具有燃烧完全、热值高、无烟、无渣的特点,近年来倍受关注,但是我国天然气资源匮乏,天然气市场供不应求.为了缓解这一局面,CO 甲烷化制备天然气应运而生^[1].

水滑石是由层间阴离子及带正电荷的层板堆积而成的一种层状化合物,其化学组成可表示为 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 其中 M^{2+} 、 M^{3+} 分别代表二价、三价金属阳离子, A^{n-} 为层间阴离子^[2]. 由

于水滑石具有拓扑学效应、组成及结构的可调变性,已用于催化剂领域,如 Fan 等^[3]利用 NiMgAl 水滑石制备镍基催化剂用于 CO 甲烷化; He 等^[4]通过 NiCoAl 水滑石制备 Ni-Co 双金属催化剂用于甲醇重整制氢,发现以水滑石为前驱物制备的催化剂,比表面积大,活性组分分散度高.

由于 CO 甲烷化反应是强放热反应,反应生成的热量会造成催化剂活性组分的烧结,应用高热导性物质作为催化剂载体可解决这一问题,如 Yu 等^[5]利用 SiC 作为载体制备 Ni-Co/SiC 催化剂, Zhang 等^[6]通过浸渍法得到 Ni/碳纳米纤维催化剂,都用于 CO 甲

收稿日期: 2015-12-14; 修回日期: 2016-03-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21376170)

作者简介: 刘竞舸(1991—),男,内蒙古人,硕士研究生; 通信作者: 郝庆兰,教授, haoqinglan@tust.edu.cn.

数字出版日期: 2016-07-11; 数字出版网址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1355.N.20160711.1608.004.html>.

烷化反应,相较于传统的 Ni-Al₂O₃ 催化剂,这两种催化剂的抗烧结性能都得到明显改善。

本文采用共沉淀法制备水滑石-石墨烯复合物作为前驱体,利用水滑石的拓扑效应,将复合物直接还原,使得 Ni 颗粒高度分散在载体上^[7];通过石墨烯的高热导性,以期提高催化剂的抗烧结性能;实验考察了水滑石-石墨烯复合物的形貌和结构,以及石墨烯的添加对催化剂性能的影响。

1 材料与方法

1.1 主要试剂

九水硝酸铝 (Al(NO₃)₃·9H₂O)、六水硝酸镍 (Ni(NO₃)₂·6H₂O)、氢氧化钠 (NaOH)、硝酸钠 (NaNO₃)、碳酸钠 (Na₂CO₃)、高锰酸钾 (KMnO₄),分析纯,Alladin 化学试剂有限公司;浓硫酸 (H₂SO₄)、浓磷酸 (H₃PO₄)、盐酸 (HCl),分析纯,北京化工厂;无水乙醇、过氧化氢 (H₂O₂),分析纯,天津市化学试剂批发公司。

1.2 样品制备

1.2.1 氧化石墨的制备

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨:称取 2 g 石墨和 12 g KMnO₄ 放入 500 mL 的三口瓶内,常温下加入 360 mL 浓 H₂SO₄ 与 40 mL 浓 H₃PO₄ 的混合液,在 50 °C 下搅拌 12 h 得到墨绿色黏稠物。再将该黏稠物倒入盛有 400 mL 冰水混合物的烧杯中,滴加 10 mL H₂O₂ 终止反应,过滤,产物用稀 HCl 洗涤、离心、冷冻干燥,得到氧化石墨,记为 GO。

1.2.2 水滑石-石墨烯复合物的制备

称取 3.75 g Al(NO₃)₃·9H₂O、5.82 g Ni(NO₃)₂·6H₂O,溶于 100 mL 去离子水中,得到溶液 A;称取 5.3 g Na₂CO₃、16.2 g NaOH,溶于 100 mL 去离子水中,得到溶液 B;称取一定量的氧化石墨分散于 150 mL 去离子水中,超声振荡 30 min,得到氧化石墨烯的水溶液;倒入四口瓶中,常温下缓慢滴加溶液 A 与溶液 B 于四口瓶内,搅拌,控制反应 pH = 10.0 ± 0.1,滴加完毕后,在 95 °C 下静置老化 12 h,过滤洗涤,70 °C 干燥 24 h,得到水滑石-石墨烯复合物,记为 NiAl-LDH/x% rGO,其中 rGO 表示石墨烯,x% 为石墨烯质量分数,分别为 1%、5% 和 10%。

1.2.3 水滑石-石墨烯复合物的还原

称取 0.2 g NiAl-LDH/x% rGO,研磨至 40 ~ 60 目,再与 1 g 相同尺寸的石英砂混合,置于固定床反应器中还原,还原气体组成为体积分数 5% 的氢气与

氮气的混合气,流量为 50 mL/min,700 °C 还原 4 h,得到的催化剂记为 Ni-Al₂O₃/x% rGO。

1.3 催化剂表征

XRD 分析采用 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪;TPR 分析采用的是 PCA-140 型程序升温仪;SEM 分析采用的是 Nanosem 430 型场发射扫描电子显微镜;TEM 分析采用的是 Tecnai G2 F20 型场发射透射电子显微镜。

1.4 催化剂评价

复合物在固定床反应器中原位还原完毕后,将反应器温度降至 200 °C,然后逐渐升温对催化剂性能进行评价。反应气体组成(体积分数)为 60% H₂、20% CO、20% N₂,流量为 50 mL/min,对应质量空速 15 000 mL/(g·h)(相对于单位质量催化剂)。产物采用气相色谱在线检测分析,根据 CO 转化率、CH₄ 选择性对催化剂性能进行评价,计算公式如下:

$$X_{\text{CO}} = \frac{Q_{\text{in}} - Q_{\text{out}}}{Q_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \times 100\% \quad (2)$$

式中: X_{CO} 为 CO 转化率; S_i 为某一产物的选择性; Q_{in} 为原料气中 CO 流量; Q_{out} 为尾气中 CO 流量; n_i 为某一产物的物质的量。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

2.1.1 石墨及其衍生物

石墨及其衍生物的 XRD 表征结果如图 1 所示。

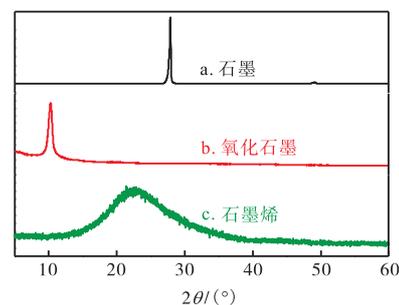


图 1 石墨、氧化石墨、石墨烯的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of graphite, graphite oxide and graphene

谱线 a 为天然石墨的衍射谱图,在 2θ 为 27° 处有明显的衍射峰,属于天然石墨的特征衍射峰,对应于有序石墨(002)晶面^[8]。根据其半峰宽,通过 Scherrer

公式计算得到天然石墨片层间距为 0.36 nm。

谱线 b 为经过改进的 Hummers 法得到的氧化石墨(GO)的衍射谱图, 可以看到, 石墨的衍射峰消失, 取而代之的是 2θ 为 12° 处的衍射峰. 该峰的出现表明石墨基本被氧化, 同样的通过 Scherrer 公式计算可得, 经过处理后的石墨片层间距为 1.19 nm, 大于天然石墨的片层间距, 这是由于一些含氧官能团(如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 和 $-\text{C}=\text{O}$) 修饰到石墨片层上导致的, 片层间距的增加使得石墨片层间的相互作用减弱, 超声分散即可得到单层的氧化石墨烯^[9].

本文是通过共沉淀法制备得到水滑石-石墨烯复合物, 由于沉淀液为强碱性, 在制备前驱物的过程中, 氧化石墨发生还原反应得到石墨烯(rGO)^[10]. 为了检验氧化石墨在强碱性条件下是否被还原, 单独对氧化石墨在强碱条件下还原并进行 XRD 表征, 实验结果见谱线 c. 可以看到氧化石墨的特征峰消失, 取而代之的是 2θ 为 22° 处的衍射峰, 表明氧化石墨已基本还原, 得到的石墨烯有恢复原始石墨层状结构的趋势; 但是由于氧化作用强, 使其无法恢复到原有的完美晶形, 所以在 XRD 谱图上, 衍射峰前移, 峰形变宽且强度明显减小.

2.1.2 还原前催化剂

还原前催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示.

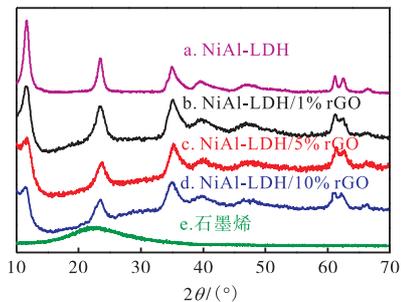


图 2 还原前催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of catalyst before reduction

在石墨烯含量为 1%、5%、10% 的水滑石-石墨烯复合物的谱线中, 位于 11.6° 、 23.5° 、 34.2° 、 35.0° 、 39.6° 、 46.2° 、 61.2° 和 62.5° 的衍射峰分别对应于水滑石的 (003)、(006)、(009)、(012)、(015)、(018)、(110) 和 (113) 晶面, 表明水滑石存在于复合物中^[11]; 在它们的谱线中并没有发现石墨烯的衍射峰, 这是由于水滑石聚集在石墨烯片层之间, 抑制石墨烯片层的堆垛, 阻碍其恢复天然石墨的层状结构, 所以相应的衍射峰消失^[12].

从图 2 可以观察到, 相较于纯 Ni 水滑石, 随着

石墨烯含量的增加, 复合物中的水滑石特征衍射峰的强度逐渐减弱, 这一现象在 2θ 为 10° 处的衍射峰表现的最为明显, 这要归结于石墨烯的穿插作用, 造成水滑石片层结构的剥离; 同时由于石墨烯片层面积大, 会将水滑石包裹起来, 不利于水滑石片层的成型长大, 结晶度减弱, 因此水滑石特征衍射峰强度发生下降^[12].

2.1.3 还原后催化剂

还原后催化剂的 XRD 谱图如图 3 所示.

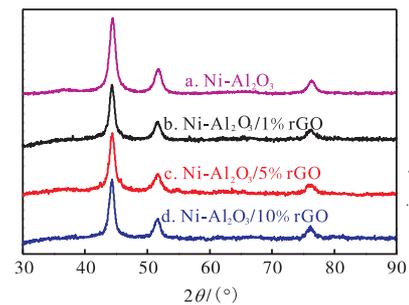


图 3 还原后催化剂的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of catalyst after reduction

所有样品在 2θ 值为 44.5° 、 51.8° 和 76.5° 处都出现明显的衍射峰, 这些衍射峰都归属于还原态的 Ni, 由于还原温度较低, 故 Al_2O_3 仍以无定形态存在于还原后的催化剂中^[13]. 以 2θ 值为 44.5° 处的衍射峰为基准, 利用 Scherrer 公式对还原后样品中 Ni 颗粒尺寸进行计算(石墨烯含量分别为 0%、1%、5% 和 10%), 结果见表 1.

表 1 催化剂中 Ni 颗粒尺寸

Tab. 1 Particle size of Ni in the catalysts

样品	颗粒直径/nm
Ni- Al_2O_3	8.7
Ni- Al_2O_3 /1% rGO	9.4
Ni- Al_2O_3 /5% rGO	9.0
Ni- Al_2O_3 /10% rGO	9.7

$\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 在 2θ 值为 36.8° 处有微弱的衍射峰, 该衍射峰归属于 NiAl_2O_4 尖晶石^[14]; 然而在含有石墨烯的还原样品中均没有发现该衍射峰, 有文献指出, 碳材料的添加有利于金属氧化物的还原^[15], 相较于 Ni- Al_2O_3 催化剂, Ni 基本以还原态存在于双载体催化剂中, 并没有尖晶石相形成.

2.2 TPR 分析

不同样品的 TPR 表征结果如图 4 所示. 水滑石受热发生热分解反应, 当温度介于 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 时, 由于层间羟基、 CO_3^{2-} 的脱除, 导致水滑石发生坍塌,

片层结构消失,转变为高度混合的金属氧化物^[16]. 对于 NiAl-LDH,在 400 °C之前没有还原峰的出现,在这一阶段, NiAl-LDH 转变为高度混合的金属氧化物,如 NiO_x 、 NiAl_2O_4 等^[14],在 400 °C之后发生还原反应,形成一个较大的还原峰.

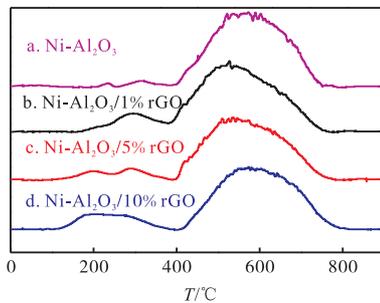


图4 不同样品的 TPR 曲线

Fig. 4 TPR profiles of different samples

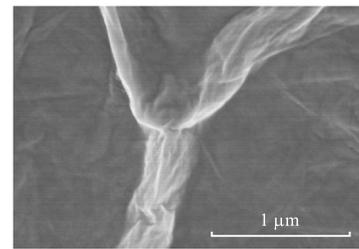
水滑石-石墨烯复合物在 400 °C之前都出现较宽的耗氢峰,且随着石墨烯含量的增加,该耗氢峰面积逐渐增加. 造成该现象的原因可能在于:在水滑石-石墨烯复合物中,石墨烯的穿插作用会造成水滑石结晶度下降(见 2.1.1 节 XRD 表征结果),水滑石的热稳定性减弱,受热易分解,坍塌现象严重,部分水滑石碎片从主体中剥落出来,这些碎片易于还原,同时 Fan 等^[3]在研究 NiMgAl 水滑石时提出, Ni 与载体之间相互作用的强弱影响 TPR 表征结果. 故而当温度低于 400 °C时出现的耗氢峰,可能归属于从主体中剥落且与载体相互作用较弱的 Ni 金属氧化物.

从图 4 可以看出 NiAl-LDH/1% rGO 的主还原峰位置相对 NiAl-LDH 向低温偏移,可能是因为:当石墨烯含量为 1%时,其对水滑石的穿插作用要强于包裹作用,故而造成水滑石结晶度降低,热稳定性减弱,在加温还原的过程中坍塌现象严重,使得 NiAl-LDH/1% rGO 相较于 NiAl-LDH 更易还原,故而 NiAl-LDH/1% rGO 的主还原峰位置相对 NiAl-LDH 的主还原峰向低温偏移.

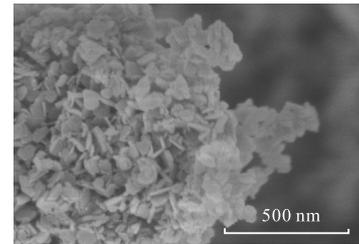
水滑石-石墨烯复合物的谱图存在一个规律,即随着石墨烯含量的增加,还原峰的位置逐渐向高温方向移动,可能是由于在水滑石-石墨烯复合物制备过程中,片层面积较大的石墨烯会将水滑石包裹起来,导致水滑石还原困难,所以随着氧化石墨烯含量的增加,水滑石-石墨烯复合物的还原峰逐渐向高温方向移动.

2.3 SEM 分析

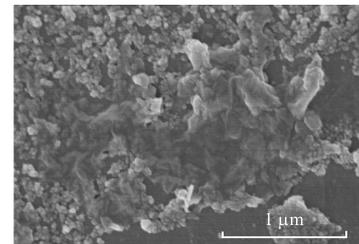
石墨烯和 NiAl-LDH/5% rGO 的 SEM 图片如图 5 所示.



(a) 石墨烯



(b) NiAl-LDH/5% rGO (500 nm)



(c) NiAl-LDH/5% rGO (1 μm)

图5 石墨烯和 NiAl-LDH/5% rGO 的 SEM 图片

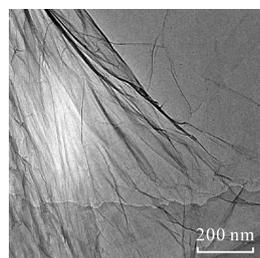
Fig. 5 SEM images of graphene and NiAl-LDH/5% rGO

从石墨烯的 SEM 表征结果可以看到:石墨烯层数低,呈透明状,片层面积大,达到微米级别,同时石墨烯表面褶皱很多,这些特点都有利于水滑石在其表面的形成与分散.

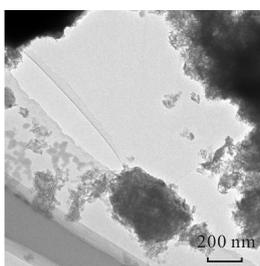
实验选取石墨烯质量分数为 5% 的水滑石-石墨烯复合物 (NiAl-LDH/5% rGO) 用于 SEM 表征,结果见图 5(b) 及图 5(c). 从图 5(b) 可以看出:水滑石主要附着在石墨烯表面,将石墨烯表面原有空隙和褶皱填充起来,这是由于在水滑石-石墨烯复合物制备过程中,石墨烯表面存在一定的含氧基团,使得石墨烯表面呈负电性,在滴加金属盐溶液的时候,带正电的金属阳离子吸附在石墨烯表面,当添加含有 Na_2CO_3 、 NaOH 的沉淀液时,会与吸附在石墨烯表面的金属阳离子发生反应,从而在石墨烯表面生成水滑石^[17];同时从图 5(b) 中可以看出水滑石形状规整、大小均匀,但片层面积较小,表明石墨烯对水滑石片状结构的成型有一定的影响,这与 XRD 表征结果相吻合. 从图 5(c) 可以直观地看到:在水滑石-石墨烯复合物中,部分水滑石会被石墨烯所覆盖,这一构型造成了 TPR 表征中还原峰向高温方向偏移.

2.4 TEM分析

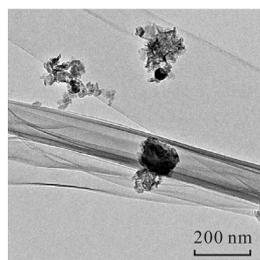
石墨烯和 NiAl-LDH/5% rGO 的 TEM 图片如图 6 所示。



(a) 石墨烯



(b) NiAl-LDH/5% rGO (15 000 倍)



(c) NiAl-LDH/5% rGO (25 000 倍)

图 6 石墨烯和 NiAl-LDH/5% rGO 的 TEM 图片

Fig. 6 TEM images of graphene and NiAl-LDH/5% rGO

从石墨烯的 TEM 表征结果可以看出:石墨烯层数极低,为透明状,石墨烯面积大,表面褶皱多,且有卷缩为管状的趋势。

NiAl-LDH/5% rGO 的 TEM 表征结果可以看出,水滑石主要分布在石墨烯片层上,有少量水滑石发生脱离。附着于石墨烯片层上的水滑石有聚集现象,图中颜色较深部分水滑石含量多,这种现象在一定程度上可以抑制石墨烯片堆垛现象的产生^[12]。

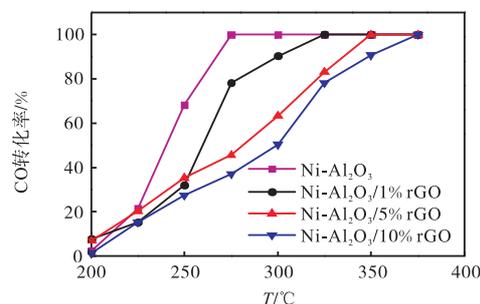
从图 6(c) 可以看到,石墨烯发生卷曲现象,会将部分水滑石裹挟在褶皱中,可能产生与石墨烯对水滑石覆盖作用相同的影响(见 2.3 节 SEM 表征结果)。

2.5 催化剂评价

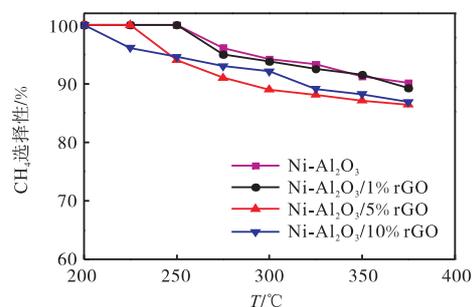
2.5.1 催化性能

在 0.1 MPa、质量空速 15 000 mL/(g·h)、原料气组成 $V(\text{H}_2) : V(\text{CO}) : V(\text{N}_2) = 3 : 1 : 1$ 的情况下,

测定不同催化剂对 CO 转化率和甲烷选择性的影响,结果如图 7 所示。



(a) CO 转化率



(b) CH₄ 选择性

图 7 不同催化剂对 CO 转化率和 CH₄ 选择性的影响

Fig. 7 Effect of different catalysts on CO conversion and selectivity of CH₄

随着温度的升高,催化剂的活性逐渐增加.单载体 Ni-Al₂O₃ 催化剂活性最好,在 200~275 °C 时,CO 转化率增长迅速,275 °C 时 CO 转化率即为 100%;相较于 Ni-Al₂O₃ 催化剂而言,双载体催化剂性能有所下降,且随着石墨烯含量的增加,催化剂活性降低: Ni-Al₂O₃/1% rGO 催化剂当反应温度为 325 °C 时,CO 转化率达到 100%;而 Ni-Al₂O₃/10% rGO 催化剂只有当温度达到 375 °C 时,CO 转化率才为 100%。

由于 CO 甲烷化是放热反应,随着温度的升高,CH₄ 的选择性降低.可以看出,与 CO 转化率相同, Ni-Al₂O₃ 催化剂 CH₄ 选择性最优,随着温度的升高,始终保持在 90% 左右;对于双载体催化剂而言,随着石墨烯含量的增加,CH₄ 选择性发生下降,其中 Ni-Al₂O₃/10% rGO 催化剂表现最差,CH₄ 选择性稳定在 85% 左右。

2.5.2 稳定性

甲烷化反应是强放热反应,反应生成的热量会造成催化剂的烧结,甲烷化催化剂热稳定性也是衡量催化剂性能的重要指标.参照 Hu 等^[18]的实验在不添加石英砂的情况下,对甲烷化催化剂的热稳定性进行考察;由于在 375 °C 时,石墨烯添加量为 5% 的双载体

催化剂与 Ni-Al₂O₃ 催化剂的活性都达到 100%，因此将测试温度适当提高，设定为 400 °C。在 400 °C、0.1 MPa、质量空速 15 000 mL/(g·h)、原料气组成 V(H₂) : V(CO) : V(N₂) = 3 : 1 : 1 的情况下，测定两种典型催化剂的稳定性，结果如图 8 所示。

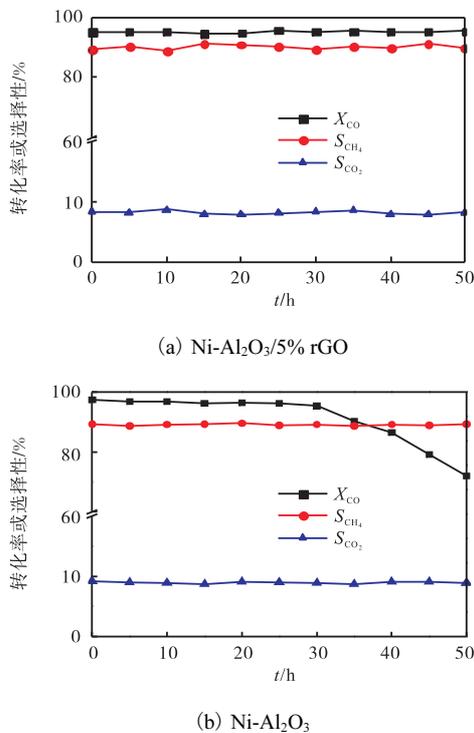


图 8 催化剂的稳定性
Fig. 8 Stability tests of catalysts

从 Ni-Al₂O₃/5% rGO 催化剂的稳定性测试结果可以看到：催化剂稳定运行 50 h，CO 转化率稳定在 100%，相应的 CH₄ 选择性为 90%，催化剂没有发生失活现象；与双载体催化剂形成鲜明对比的是，Ni-Al₂O₃ 催化剂在反应 30 h 后，催化剂活性从 100% 下降到 70%。

稳定性测试后催化剂的 XRD 表征结果如图 9 所示。

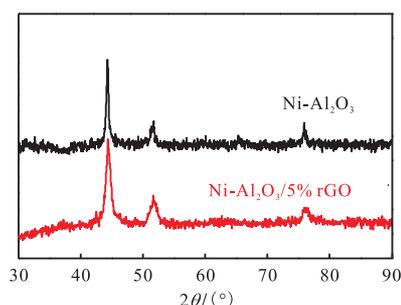


图 9 稳定性测试后催化剂 XRD 谱图
Fig. 9 XRD patterns of catalysts after stability tests

以 2θ 为 44.5° 处的衍射峰为基准，利用 Scherrer 公式对样品中 Ni 颗粒尺寸进行计算，结果见表 2。稳定性测试后，Ni-Al₂O₃ 催化剂颗粒从 8.7 nm 增加到 27.6 nm，颗粒尺寸明显增大；相较而言，Ni-Al₂O₃/5% rGO 从 9.0 nm 增大到 10.0 nm，表明石墨烯的添加确实改善了催化剂的抗烧结性能。

表 2 稳定性测试后催化剂中 Ni 颗粒尺寸

Tab. 2 Particle size of Ni in the catalysts after stability test

样品	颗粒直径/nm
Ni-Al ₂ O ₃	27.6
Ni-Al ₂ O ₃ /5% rGO	10.0

综上所述，Ni-Al₂O₃/x% rGO 催化剂的催化性能要弱于 Ni-Al₂O₃ 催化剂，并且随着石墨烯含量的增加，该差距逐渐增大。造成这一现象的原因可能在于：在制备水滑石-石墨烯复合物的过程中，由于石墨烯片层面积较大，会将部分水滑石包裹起来（见 2.3 节、2.4 节），当催化剂还原后，该包裹作用依旧存在，使得催化剂表面的活性组分无法与反应气体充分接触，进而导致催化剂性能下降。但是石墨烯的添加明显改善了催化剂的抗烧结性能，由于甲烷化反应是强放热反应，在不添加石英砂的条件下，反应放出大量热量会使催化剂受热不均，容易在其表面形成热点，进而导致催化剂发生烧结，催化活性下降^[18]；对于双载体催化剂，由于石墨烯热导率高，催化剂表面受热均匀，抑制热点的形成，因此催化剂的热稳定性要优于 Ni-Al₂O₃ 催化剂。

3 结论

在水滑石-石墨烯复合物中，水滑石主要分布在石墨烯片上，二者存在穿插作用，对彼此形貌产生影响：水滑石在石墨烯表面聚集，抑制了石墨烯堆垛现象的产生；石墨烯对水滑石有一定的剥离、包裹作用，造成水滑石片层较小，结晶度下降。

在水滑石-石墨烯复合物中，部分水滑石被石墨烯覆盖，当复合物被还原后，这种包裹作用可能依旧存在，覆盖催化剂表面的活性组分，使其无法与反应气体相接触，导致双载体催化剂催化性能要弱于 Ni-Al₂O₃ 催化剂；但是，鉴于石墨烯良好的热导率，双载体催化剂展现出优异的抗烧结性能，Ni-Al₂O₃/5% rGO 催化剂在 400 °C 下运行 50 h 仍没有失活现象发生。

参考文献:

- [1] Kopyscinski J, Schildhauer T J, Biollaz S M A. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass: A technology review from 1950 to 2009[J]. *Fuel*, 2010, 89(8): 1763–1783.
- [2] Brindley G W, Kikkawa S. Thermal behavior of hydrotalcite and of anion-exchanged forms of hydrotalcite[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1980, 28(2): 87–91.
- [3] Fan M T, Miao K P, Lin J D, et al. Mg-Al oxide supported Ni catalysts with enhanced stability for efficient synthetic natural gas from syngas[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 307: 682–688.
- [4] He L, Berntsen H, Ochoa-Fernández E, et al. Co-Ni catalysts derived from hydrotalcite-like materials for hydrogen production by ethanol steam reforming[J]. *Topics in Catalysis*, 2009, 52(3): 206–217.
- [5] Yu Y, Jin G, Wang Y, et al. Synthesis of natural gas from CO methanation over SiC supported Ni-Co bimetallic catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2013, 31: 5–10.
- [6] Zhang W, Ge Q, Xu H. Carbon nanofiber supported Ni catalysts for CO methanation[J]. *Science of Advanced Materials*, 2011, 3(6): 1046–1051.
- [7] Cao A, Liu G L, Yue Y Z, et al. Nanoparticles of Cu-Co alloy derived from layered double hydroxides and their catalytic performance for higher alcohol synthesis from syngas[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(72): 58804–58812.
- [8] Chen W, Yan L, Bangal P R. Chemical reduction of graphene oxide to graphene by sulfur-containing compounds[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(47): 19885–19890.
- [9] Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906–3924.
- [10] 李峰, 马倩, 范国利. 一种石墨烯负载的高分散纳米 Ni 催化剂及其制备方法和应用: 中国, 201210069361[P]. 2013–09–18.
- [11] Cavani F, Trifirò F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications[J]. *Catalysis Today*, 1991, 11(2): 173–301.
- [12] Wimalasiri Y, Fan R, Zhao X S, et al. Assembly of Ni-Al layered double hydroxide and graphene electrodes for supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 134(21): 127–135.
- [13] Muñoz M, Moreno S, Molina R. The effect of the absence of Ni, Co, and Ni-Co catalyst pretreatment on catalytic activity for hydrogen production via oxidative steam reforming of ethanol[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(19): 10074–10089.
- [14] Yue Y Z, Liu F, Zhao L, et al. Loading oxide nano sheet supported Ni-Co alloy nanoparticles on the macroporous walls of monolithic alumina and their catalytic performance for ethanol steam reforming[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(22): 7052–7063.
- [15] Chen W, Pan X L, Willinger M G, et al. Facile autoreduction of iron oxide/carbon nanotube encapsulates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(10): 3136–3137.
- [16] Wang C J, O'Hare D. Topotactic synthesis of layered double hydroxide nanorods[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(43): 23064–23070.
- [17] Zhao J, Lu Z, Shao M, et al. Flexible hierarchical nanocomposites based on MnO₂ nanowires/CoAl hydrotalcite/carbon fibers for high-performance supercapacitors[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(4): 1045–1049.
- [18] Hu D C, Gao J J, Ping Y, et al. Enhanced investigation of CO methanation over Ni/Al₂O₃ catalysts for synthetic natural gas production[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(13): 4875–4886.

责任编辑: 周建军