

不同浓度甲烷对熔融盐催化裂解碳产物的形貌调控研究

唐依帆¹, 黄泽皑^{1,2}, 张瑞阳^{1,2}, 詹俊杰¹, 陈国星³,
杨茗凯¹, 刘彤¹, 陈红吉¹, 周莹^{1,2}

(1. 西南石油大学 新能源与材料学院, 成都 610500; 2. 西南石油大学 油气藏地质及开发工程全国重点实验室, 成都 610500; 3. 达姆施塔特工业大学 材料与地球科学系, 达姆施塔特 64287)

摘要: 甲烷(CH_4)作为温室气体和重要的能源资源, 其高效低碳催化转化对实现“双碳”目标具有重要意义。不同来源的 CH_4 具有显著的浓度差异, 这对其转化技术的选择产生了重要影响。然而, 关于 CH_4 浓度变化对催化性能的影响研究较少, 尤其是在 CH_4 催化裂解制备碳材料领域。本研究以熔融盐催化裂解技术为核心, 系统研究了不同浓度(20%~100%) CH_4 在 CuCl_2 - NaCl 熔融盐体系中的催化裂解行为及碳产物形貌调控机制。结果发现, 石墨烯薄膜的生成归因于高浓度 CH_4 下气泡表面碳原子二维拼接及后续薄膜生长。在 CuCl_2 - NaCl 体系下, 高浓度 CH_4 有利于生成规整的石墨烯结构, 低浓度 CH_4 则以形成碎片化碳为主。不同种类的熔融盐体系可形成石墨片、短棒状碳管、薄膜状碳等不同形貌的碳产物, 多种表征手段揭示, 不同浓度条件决定了碳核的生长方式。本研究为明确熔融盐体系中 CH_4 浓度梯度驱动下碳产物形貌调控机制提供了理论依据, 对高附加值碳材料绿色制备和低碳技术开发具有重要的参考意义。

关键词: CH_4 裂解; 熔融介质; 浓度梯度; CuCl_2 - NaCl ; 形貌调控

中图分类号: O643 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)03-0385-08

Morphology Control of Carbon Products from Catalytic Pyrolysis of Methane with Different Concentrations in Molten Salt

TANG Yifan¹, HUANG Zeai^{1,2}, ZHANG Ruiyang^{1,2}, ZHAN Junjie¹, CHEN Guoxing³,
YANG Mingkai¹, LIU Tong¹, CHEN Hongji¹, ZHOU Ying^{1,2}

(1. School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 3. Department of Materials and Earth Sciences, Technical University Darmstadt, Darmstadt 64287, Germany)

Abstract: Methane (CH_4), as both a greenhouse gas and a crucial energy source, plays an important role in achieving China's carbon peaking and carbon neutrality goals. The significant concentration differences of CH_4 from various sources influence the selection of relevant conversion technologies. However, little research has addressed the impact of CH_4 concentration variation on catalytic performance, and studies focusing on the catalytic pyrolysis of methane for

收稿日期: 2025-06-04; 收到修改稿日期: 2025-08-26; 网络出版日期: 2025-09-11

基金项目: 国家杰出青年科学基金(52325401); 四川省科技计划“揭榜挂帅”项目(2023YFG0375)

National Science Fund for Distinguished Young Scholars (52325401); “Jiebang Guashuai” (Open Challenge and Leadership) Project of Sichuan Science and Technology Program (2023YFG0375)

作者简介: 唐依帆(2001-), 女, 硕士研究生. E-mail: 15309939516@139.com

TANG Yifan (2001-), female, Master candidate. E-mail: 15309939516@139.com

通信作者: 黄泽皑, 副教授. E-mail: zeai.huang@swpu.edu.cn; 周莹, 教授. E-mail: yzhou@swpu.edu.cn

HUANG Zeai, associate professor. E-mail: zeai.huang@swpu.edu.cn;

ZHOU Ying, professor. E-mail: yzhou@swpu.edu.cn

carbon material production are especially scarce. In this work, molten salt catalytic pyrolysis was employed as the core strategy to systematically investigate the catalytic decomposition behavior of CH_4 with varying concentrations (20%–100%) and the morphology control mechanisms of carbon products in a CuCl_2 - NaCl molten salt system. The results revealed that the formation of graphene films was attributed to the two-dimensional assembly of carbon atoms on bubble surfaces at high CH_4 concentrations, followed by subsequent film growth. High CH_4 concentration in the CuCl_2 - NaCl system favored the formation of well-ordered graphene structures, while low concentrations primarily produced fragmented carbon. Furthermore, various molten salt systems yielded different carbon morphologies, including graphite sheets, short rod-like carbon nanotubes, and film-like carbon. Comprehensive characterizations demonstrated that the CH_4 concentration determined growth mode of the carbon products. This study elucidates morphology control mechanisms of the carbon products driven by the CH_4 concentration gradient in molten salt systems, providing a theoretical basis for the environmentally friendly synthesis of high-value-added carbon materials and development of low-carbon technologies.

Key words: CH_4 pyrolysis; molten medium; concentration gradient; CuCl_2 - NaCl ; morphology control

CH_4 作为一种兼具能源潜力与强烈温室效应的气体,其减排与资源化已成为全球关注的焦点^[1]。全球 CH_4 年排放量已超过 5.7 亿吨,其中 60% 以上源自石油和天然气的开采、农业活动以及各种工业过程^[2-6]。 CH_4 的排放来源多样,不同来源的 CH_4 浓度差异显著(0.1%~99%),导致其在资源化技术选择上存在显著的差异^[7-10]。高浓度 CH_4 (在天然气田中可达 70%~95%)可以通过蒸气重整反应和液化天然气等成熟技术来实现高效利用。然而,对于低浓度 CH_4 ,如反刍动物肠内发酵气体中 20%~40% 的 CH_4 ,目前仍缺乏规模化的资源化利用技术,其年排放量高达 2 亿吨^[11]。在化石能源领域,通风瓦斯(VAM, 0.1%~2% CH_4)往往因杂质含量高或浓度低导致利用率不足(如全球 VAM 年排放量约 450 亿立方米,仅不足 5% 被有效利用)^[12-15],这无疑加剧了温室效应,给全球气候带来了深远的影响。

实现不同浓度 CH_4 尤其是低浓度 CH_4 的高效低碳转化成为当前能源与材料领域亟待解决的问题。现有 CH_4 转化技术主要针对高浓度 CH_4 场景,如甲烷蒸气重整(SMR),虽然可以大规模生产氢气(H_2),但其高能耗特征(焓变 $\Delta H=206 \text{ kJ/mol}$)^[16-17]意味着伴随大量的二氧化碳(CO_2)产生,使其难以适应全球对“碳中和”的需求。此外,虽然催化裂解技术可以通过 $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ 反应实现几乎零碳排放,但传统热裂解过程中,催化剂容易因积碳而失活^[18-21]。等离子体裂解技术能量利用效率低,而且电极上的积碳会加速电极消耗^[21-22]。对于低浓度 CH_4 ,这些技术还面临着需要提纯后转化、产物分离困难等问题,因此造成了经济和技术上的双重挑战。近年来,熔融盐催化裂解技术因其独特的优势而引起行业的广

泛关注^[23]。该技术在反应中不会直接排放 CO_2 ,生成的固体碳可用于碳封存或石墨烯等高附加值材料的生产,从而实现碳循环^[24-25]。此外,熔融盐作为介质能够溶解金属催化剂(如 Ni 、 Cu),并通过离子迁移的方式加速 CH_4 活化,使其在处理低浓度(<50%) CH_4 的情况下仍保持较高的催化活性^[26]。利用熔融盐的传质特性与金属离子的氧化还原行为还可以调控生成碳的形态,如形成纳米管、石墨烯等^[26-27]。熔融盐还有助于提高反应稳定性并获得高值附加碳^[28]。例如, MnCl_2 - KCl 可作为 CH_4 裂解的稳定催化剂^[29-30];熔融 Fe - NaCl/KCl 的混合物对甲烷裂解具有催化作用;向共晶熔融盐混合物 NaCl-KCl 中加入 3%(质量分数)的氯化铁(III),可提高熔体在鼓泡塔中的 CH_4 热解活性, CH_4 在 Fe - NaCl/KCl 熔体中裂解可产生具有片状石墨结构的碳^[31]。然而, CH_4 浓度变化如何影响熔融盐体系的催化活性以及碳生长路径尚不明确。

本研究以熔融盐催化裂解技术为核心,系统探讨不同浓度 CH_4 在熔融盐催化裂解条件下的转化反应及其产物特性。通过对比 NiCl_2 - NaCl 、 CuCl_2 - NaCl 等熔融盐体系,揭示 CH_4 浓度(20%~100%)对 CH_4 转化率及 H_2 选择性的影响规律,阐明低浓度(20%~40%) CH_4 碎片化碳核形成机制,以及高浓度(80%~100%) CH_4 薄膜状石墨烯的生长路径。结果表明,在不同浓度的 CH_4 参与下,碳产物经历了从纳米级球状碳微粒到片状结构的转变,低浓度下以残留块状结构为主,高浓度下则能获得明显的薄膜石墨烯结构。本研究为不同场景 CH_4 的转化利用提供了新的途径,能有效助力“双碳”目标下 CH_4 减排与高值化利用的协同发展。

1 实验方法

1.1 实验材料

氯化钠(NaCl, 质量分数 99.5%)、无水氯化钙(CaCl₂, 质量分数 96%)、氢氧化钠(NaOH, 质量分数 98%)均为成都科隆公司产品; 无水氯化铜(CuCl₂, 质量分数 98%)、六水氯化镍(NiCl₂·6H₂O, 质量分数 98%)、四水氯化锰(MnCl₂·4H₂O, 质量分数 99%)均为阿拉丁公司产品; 氯化锂(LiCl, 质量分数 99%)为希恩思公司产品; 六水合三氯化铁(FeCl₃·6H₂O, 质量分数 99%)为北京伊凯诺科技公司产品。

1.2 实验步骤

为获得石墨烯碳产品, 实验以 NaCl 为熔体基盐, 分别加入等量的 MnCl₂、CaCl₂、NiCl₂、CuCl₂、LiCl 作为 CH₄ 裂解反应的熔融介质, 以提供催化和调控产物形貌的作用, 并通过计算反应中 CH₄ 气体的转化率、表征碳产物的形貌结构来筛选用于进一步实验的金属氯盐体系。

在不同金属氯盐催化裂解实验中, 基础反应条件为: 单次盐总用量约 70 g, 其中金属元素 X 质量分数为 6%, 900 °C 下以 100 sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute)总流速通入 20% CH₄, 单次反应时间为 5 h, 熔体深度为 33.2 cm。药品的实际用量统一根据以下公式计算:

$$M = \frac{wM_{\text{total}}M_{\text{XCl}}}{M_{\text{X}}P_{\text{XCl}}} \tag{1}$$

式中, w 代表金属元素的质量分数; M_{total} 代表该组实验使用的金属氯盐总质量; M_{X} 与 M_{XCl} 分别代表金属元素 X 及其对应氯盐 XCl 的摩尔质量; P_{XCl} 代表实验中实际使用药品 XCl 的纯度。依据表 1 和公式 (1)统一计算实验中药品 XCl 的实际用量 M 。

为减少水汽的影响, 实验前将混合盐研磨后填入刚玉反应管, 通入 Ar 排空 30 min, 以 5 °C/min 速率升温至 340 °C脱水 1 h, 再以 10 °C/min 速率升温到反应温度 900 °C, 保温 10 min 后通入 20% CH₄/Ar (100 sccm)反应 5 h。反应产物通过后续装置分离、净化, 气体产物连入气相色谱仪进行在线分析。

表 1 金属盐筛选实验的药品用量计算
Table 1 Calculation of drug dosage for metal salt screening experiment

Medicine	$P_{\text{XCl}}/\%$	$M_{\text{X}}/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$M_{\text{XCl}}/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$
MnCl ₂ ·4H ₂ O	99	54.9	197.9
CaCl ₂	96	40.1	111.0
NiCl ₂ ·6H ₂ O	98	58.7	237.7
CuCl ₂	98	63.6	134.5
LiCl	99	6.9	42.4

CH₄裂解产生的碳产物大多漂浮在熔融盐表层, 反应结束后, 冷却反应管至室温, 加入适量的去离子水后在 80 °C 下保温 30 min, 超声处理 5 min, 重复 5 次获得大量盐与碳产物的混合溶液。静置分层后, 通过抽滤分离得到表层碳产物, 随后依次进行金属杂质去除(1 mol/L FeCl₃ 溶液多次浸泡后抽滤, 直至浸出液无色)、酸洗(1 mol/L H₂SO₄ 漂洗)、水洗(去离子水洗涤 3 次)。将清洗结束后的碳样品在 60 °C 下干燥 20 h, 研磨收集, 最终得到纯化的碳产物。

为实现在熔融介质中裂解 CH₄ 和实时监测气体产物的成分变化, 搭建了熔融法热解 CH₄ 在线进样反应系统(图 1), 主要包含气体控制部分、温控部分、反应部分、尾气净化部分和在线检测部分。气体控制部分的主要部件为气瓶、分压阀和质量流量计, 主要控制气体为 99.99% CH₄ 和 99.999% Ar, 该部分通过分压阀和质量流量计控制进入反应部分的气体浓度和流速。反应部分由电加热炉、刚玉反应管和密封组件构成, 其中反应管由刚玉管(直径 15 mm)和通气管(直径 3 mm)嵌套组成, 作用是承载熔融介质, 提供 CH₄ 裂解反应环境, 并通过套管方式收集浮溢在熔体表面的碳产物。实验中在大管内底部装填了少量防火棉, 以垫高内部小管, 使得熔融介质始终保持在加热区间, 同时降低了套管间碰撞损伤带来的安全风险。尾气净化部分装有洗瓶, 以拦截和冷凝固体微粒。使用 GC-7820A 气相色谱仪进行气体在线分析检测, 该仪器具备自动进样功能, 并配有热导检测器(TCD)和氢火焰离子化检测器(FID), 可进行长时间在线监测。

本研究建立了反应器输出 CH₄ 气体浓度 C_{CH_4} 与气相色谱分析响应信号 A_i 参数的关系曲线(通常为线性, 过原点)。为减小环境温度等因素对响应信号的影响, 实验在每次反应结束后向气相色谱仪中通入反应前气体进行分析, 并将其作为该组实验的

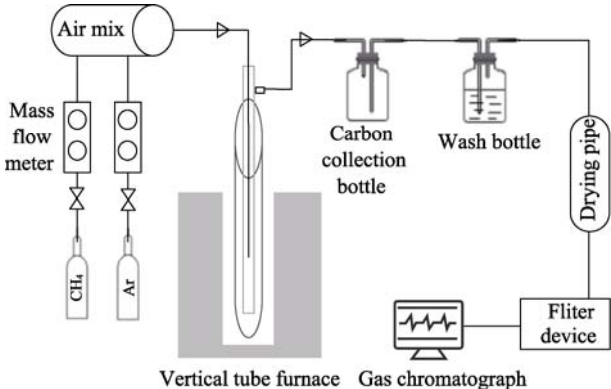


图 1 熔融法热解甲烷在线进样反应系统结构示意图
Fig. 1 Schematic diagram of online sampling reaction system for methane pyrolysis using the molten method

标准响应信号 A_0 , 则实验中 CH_4 裂解的转化率 Y_{CH_4} 可通过下式计算:

$$Y_{\text{CH}_4} = 1 - \frac{A_t}{A_0} \quad (2)$$

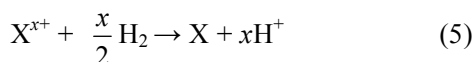
理想状态下, 甲烷裂解的反应方程式如下, 反应焓 $\Delta H_f = 74.85 \text{ kJ/mol}$.



反应前后气体相对分子质量不等, 恒压下呈现为气体膨胀过程, 在无其他副反应下, 反应的进气流速 L_{in} 和尾气总流速 L_{out} 满足如下关系:

$$L_{\text{out}} = L_{\text{in}} + Y_{\text{CH}_4} L_{\text{CH}_4}^0 \quad (4)$$

式中, $L_{\text{CH}_4}^0$ 代表 CH_4 的进气流速。在本研究中, 除了裂解反应(式(3)), 熔融法裂解 CH_4 过程中还可能存在式(5)所述的金属离子热还原反应, 该过程消耗 CH_4 裂解产生的 H_2 , 且由于存在其他裂解副反应, 导致无法定量 H_2 的消耗量。因此, 采取对比气相色谱 TCD 与 FID 测试数据的方式来计算 H_2 的相对存量。



$$R_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{H}_2}^{\text{TCD}}}{V_{\text{H}_2}^{\text{FID}}} \quad (6)$$

本研究首先建立了氢气浓度 C_{H_2} 与气相色谱分析响应信号 A_t 参数的关系曲线, 并借此将气相色谱的 TCD 信号值转化为尾气中 H_2 的实际产率, 通过 CH_4 的关系曲线将 FID 信号值转化为尾气中 H_2 的理论产率(无副反应), 两者的比值即为本研究中计算的 H_2 相对存量, 即 H_2 产比, 用 R_{H_2} 表示(式(6)), 以衡量式(5)或副反应发生的剧烈程度。

1.3 材料表征

将收集的碳材料用研钵磨细后, 采用丹东浩元

仪器公司生产的 DX-2700 型 X 射线衍射仪(XRD)对碳材料进行物相成分分析, 以 $\text{Cu K}\alpha$ (波长 $\lambda = 0.1546 \text{ nm}$)为辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 衍射角 $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$, 步进角度 0.02° 。使用 LabRam HR Evolution 型原位变温高压激光共聚焦显微拉曼光谱仪(HPT-LC-RS)对收集到的碳产物结构进行拉曼(Raman)光谱测试, 激光波长为 473 nm, 测试范围为 $500 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 。使用 FEI Czech Republic S.r.o 公司生产的 FEI Quanta 650 FEG 型场发射扫描电子显微镜(SEM)进行微观形貌表征。使用 FEI Talos F200SG2 型透射电子显微镜(TEM)进行高分辨微观形貌表征。

2 结果与讨论

2.1 不同二价金属盐对 CH_4 熔融裂解活性的影响

如图 2(a)所示, 在实验条件范围内, $\text{NiCl}_2\text{-NaCl}$ 熔融盐表现出最好的催化活性, 反应 3 h 后, CH_4 转化率维持在 15%左右, $\text{CuCl}_2\text{-NaCl}$ 、 $\text{MnCl}_2\text{-NaCl}$ 、 $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 的 CH_4 转化率维持在 10%左右, 相差较小, LiCl-NaCl 则几乎失去活性。采用各组反应 3 h 的气相色谱响应信号 A_t 计算了其碳产物产率和 H_2 产比(实际检测量与计算产量的百分比)。如表 2 和图 2(b)所示, 各组的碳产物产率与其 CH_4 转化率成正比, 仍旧是 $\text{NiCl}_2\text{-NaCl}$ 组的碳产率最高, 达到了 1.6 mg/min , 但 H_2 产比略低, 为 49.39%。 $\text{MnCl}_2\text{-NaCl}$ 组的 H_2 产比最高, 达到了 72.01%, 而 $\text{CuCl}_2\text{-NaCl}$ 组仅有 17.45%, 结合各组的碳产率变化可以发现, 各金属氯盐中 CH_4 裂解副反应发生程度不同, $\text{CuCl}_2\text{-NaCl}$ 组在反应中发生了大量式(3)之外的副反应, 导致了极低的碳、氢产率。

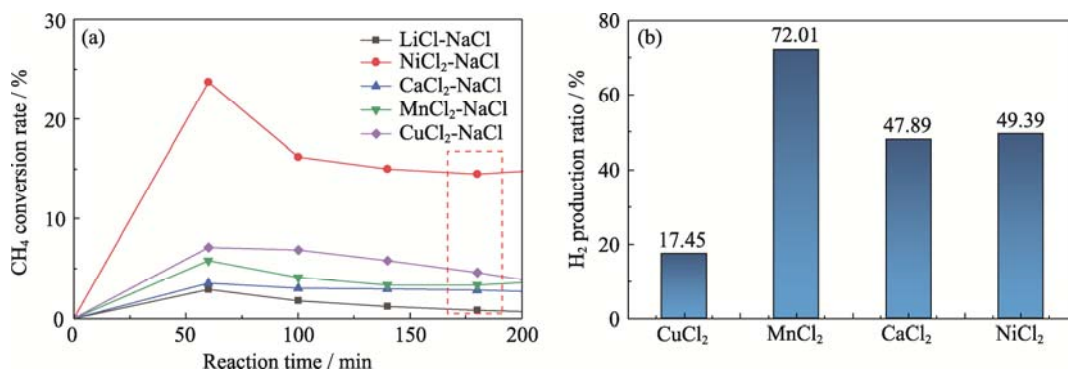


图 2 金属氯盐的催化裂解结果

Fig. 2 Results on catalytic pyrolysis of metal chlorides

(a) Time variation curves of CH_4 conversion rate; (b) H_2 production ratio in the product after 3 h of reaction

表 2 金属氯盐催化裂解活性测试实验数据
Table 2 Experimental data on catalytic pyrolysis activity of metal chlorides

Molten metal	CH ₄ conversion rate/%	Carbon yield/(mg·min ⁻¹)
CuCl ₂ -NaCl	4.6	0.5
MnCl ₂ -NaCl	3.3	0.4
CaCl ₂ -NaCl	2.8	0.3
NiCl ₂ -NaCl	14.6	1.6
LiCl-NaCl	0.9	0.1

Note: X mass fraction is 6%; Conversion rate and carbon yield are calculated based on data obtained after 3 h of reaction.

在实验过程中发现, CuCl₂-NaCl 组与 MnCl₂-NaCl 组的 CH₄ 转化率和碳产率相近, 但 H₂ 产比相差极大, 说明发生的副反应消耗了大量 H₂, 即在 CuCl₂-NaCl 组中发生了热还原反应。由此说明在 CuCl₂-NaCl 组的反应过程中, C 与 H₂ 的摩尔比小于 1:2, 结合刚玉反应管底部发现的金属铜, 推测熔盐中部分 Cu²⁺ 被 CH₄ 裂解产生的 H₂ 热还原为 Cu, H₂ 产物被消耗, 导致 H₂ 产比降低。反应式如下:



为探明熔融盐成分对 CH₄ 裂解碳产物形貌结构的影响, 对各组碳产物进行了 SEM 表征测试, 结果如图 3 所示。CuCl₂-NaCl 的碳产物中发现了较多直径 10 μm 的薄膜状碳, 薄膜表面褶皱和缺陷较多; MnCl₂-NaCl 的碳产物以短棒状碳管为主, 直径为 100~200 nm, 长度小于 10 μm; CaCl₂-NaCl 的碳产物呈现较大面积和厚度的石墨片; NiCl₂-NaCl 的碳产物呈现为短程有序、粒径不一的团块状。

各金属氯盐熔体裂解 CH₄ 获得的碳产物形貌差异大, 在基础反应条件下, 目前仅在 CuCl₂-NaCl 熔融盐中观测到近似石墨烯的结构, 因此熔融介质的成分是影响 CH₄ 裂解碳产物形貌结构的重要因素。

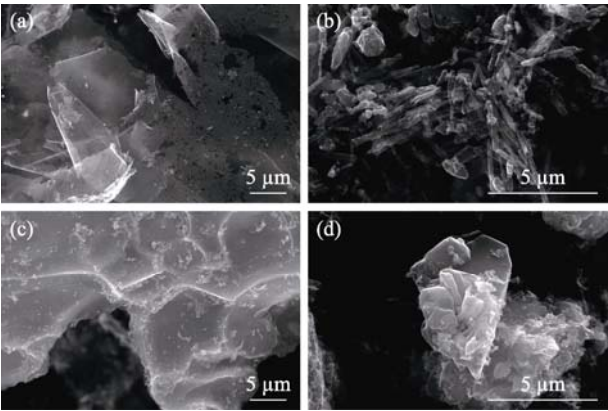


图 3 熔融金属氯盐催化裂解碳产物的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of carbon products from catalytic pyrolysis of molten metal chlorides
(a) CuCl₂-NaCl; (b) MnCl₂-NaCl; (c) CaCl₂-NaCl; (d) NiCl₂-NaCl

2.2 熔融 CuCl₂-NaCl 中 CH₄ 浓度对碳产物形貌的影响

为获得高质量的石墨烯产物, 利用 CuCl₂-NaCl 作为熔融介质, 收集不同进气 CH₄ 浓度下 CH₄ 裂解获得的碳产物, 并对其进行形貌结构表征, 以探究 CH₄ 浓度与碳产物形貌的变化关系。实验单次盐总用量约 70 g, 其中铜元素质量分数为 10%, 剩余用 NaCl 补足, 研磨混合并填入刚玉反应管, 反应温度恒定在 900 ℃, 使用 99.99% CH₄ 作反应气体, 进气总流速为 100 sccm, 单次反应 5 h 后结束。

不同 CH₄ 浓度下 CH₄ 转化率如图 4 所示。可以看出, 当进气 CH₄ 浓度为 20% 时, CH₄ 转化率最高, 达到 11.4%, 随着进气 CH₄ 浓度增大, CH₄ 转化率明显降低。

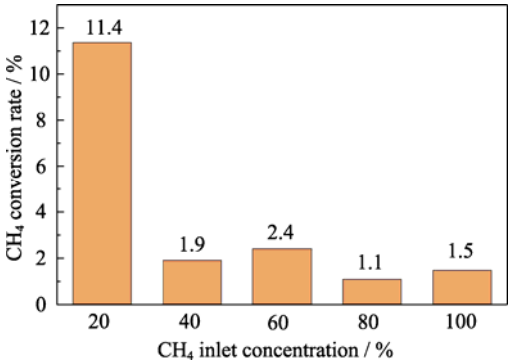


图 4 CH₄ 进气浓度对 CH₄ 转化率的影响
Fig. 4 Effect of CH₄ inlet concentration on CH₄ conversion rate

对收集的碳产物进行 XRD 测试, 结果如图 5 所示。在所有碳产物中, 都观察到了峰形尖锐的 Cu 特征峰和峰形宽泛的 Graphite-3R 特征峰。在测试范围内, Cu 特征衍射峰主要位于 2θ=43.3° 的(111)晶面和 2θ=50.4° 的(200)晶面。根据 Scherrer 公式, 尖锐的峰形对应较小的半高峰宽(FWHM), 则其在衍射面指数方向上的晶粒尺寸较大, 即在碳产物中存在高结晶度的纳米 Cu 晶粒。计算得出晶粒尺寸大约为 45.5 nm, 随反应条件变化有所波动。在测试范围内, Graphite-3R 的特征峰包括位于 2θ=26.6° 的(003)晶面、2θ=43.5° 的(101)晶面、2θ=46.3° 的(012)晶面、2θ=54.8° 的(006)晶面和 2θ=56.7° 的(104)晶面。在本次测试结果中, 仅(003)晶面的衍射峰较突出, 从图 5 的放大图中可观察到, 在该角度对应的峰峰形宽泛、信号强度弱, 说明碳产物结晶度差, 以无序或微晶炭黑为主, 存在少量 Graphite-3R。

通过 Raman 光谱和 SEM 分析探究不同反应条件对碳材料形貌和结构的影响。Raman 光谱通过测

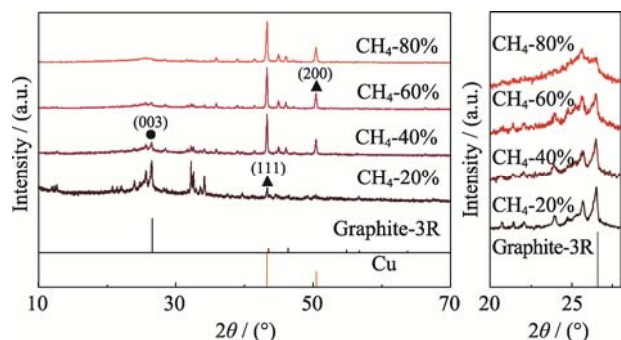


图 5 不同 CH_4 浓度所得碳产物的 XRD 图谱和局部放大图 ($2\theta=20^\circ\sim 28^\circ$)

Fig. 5 XRD patterns and local magnification ($2\theta=20^\circ\sim 28^\circ$) of carbon products obtained from methane concentration control groups

定散射光与入射光频率之差(拉曼位移)来识别材料的振动模式。石墨烯材料在拉曼光谱中的主要特征是 G 峰、D 峰以及它的倍频峰 2D 峰。D 峰位于 1350 cm^{-1} 左右^[28], 是由 sp^2 杂化碳原子的伸张模引起的缺陷峰, G 峰位于 1580 cm^{-1} 左右, 主要来自材料中的 sp^2 杂化碳原子和 π 电子的伸缩振动^[29], 常用 D 峰与 G 峰的强度比(I_D/I_G)以及 G 峰的 FWHM 来表征石墨烯材料的缺陷密度。

在 Raman 图谱(图 6(a))中, I_D/I_G 无明显趋势, 当 CH_4 浓度从 80% 增大至 100% 时, 该比值降低幅度较大, 100% CH_4 组重复测试的 I_D/I_G 在 0.82~0.84 范围内, 即该降幅并非偶然情况; 随着 CH_4 浓度由 20% 增大到 80%, Raman 峰的 FWHM 呈现减小趋势, 说明碳产物的有序程度提升。

在 SEM 照片(图 6(b~e))中, 40% CH_4 组碳产物呈现多层的碎块化结构, 表面存在大量独立或拼凑的碳颗粒, 未观察到明显的薄膜状碳产物; 在 60% CH_4 组中, 碳颗粒拼凑的结构减少, 生成了少量薄膜状碳产物, 但薄膜略厚, 透明性差, 且其直径不超过 $10\text{ }\mu\text{m}$, 此外还有大量直径几微米的碎片化薄片状碳; 增加 CH_4 浓度至 80% 后, 薄膜状碳产物进一步增多, 直径大于 $10\text{ }\mu\text{m}$, 并且在直径大于 $60\text{ }\mu\text{m}$ 的薄膜碳上出现了褶皱结构; 在 100% CH_4 组中可见 20~50 nm 纳米球聚集形成的薄膜。结果表明, 低 CH_4 浓度下碳产物呈碎片化球状结构, 高浓度下纳米球通过边界聚集形成薄膜, 并伴随缺陷减少和有序度提升。

在 40% CH_4 浓度下, 产物高倍 SEM 照片显示为大量孤立、尺寸 30~70 nm 的不规则球状颗粒(图 7(a))。TEM 照片进一步显示这些碳颗粒缺乏明显层状堆积结构, 碎片化严重(图 7(b))。在 100% CH_4 浓度下, 高倍 SEM 和 TEM 照片中清楚可见薄膜由大量直径 20~50 nm 的纳米球状颗粒通过边界聚集而成, 部分

区域还存在纳米颗粒间明显边界和连接点(图 7(c, d))。

结合 Raman 图谱中碳产物的 I_D/I_G 和 G 峰的 FWHM 特征变化, 以及 40% CH_4 和 100% CH_4 浓度下得到的碳产物 TEM 照片, 推测在整个反应过程中, CH_4 裂解产生的碳原子首先聚集为纳米级的球状碳核。低浓度下, 碎片化较为严重, 呈现不规则球

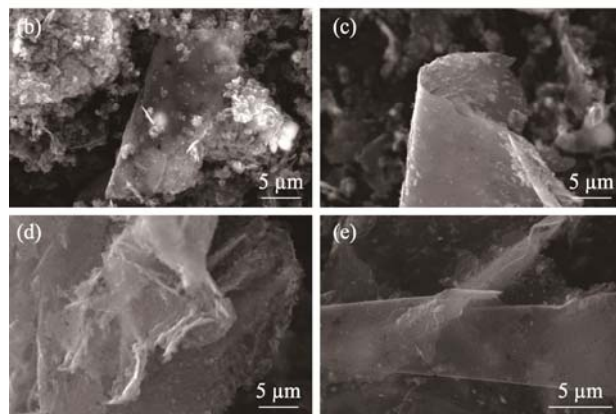
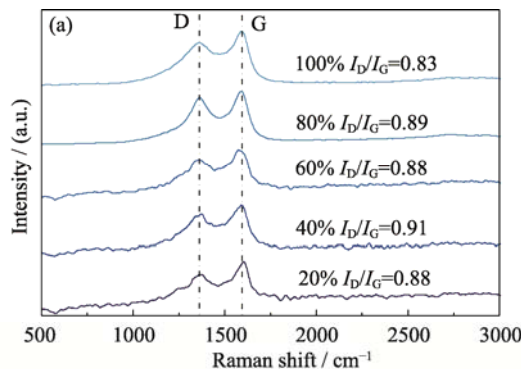


图 6 不同 CH_4 浓度下碳产物的(a) Raman 图谱和(b~e) SEM 照片

Fig. 6 (a) Raman spectra and (b-e) SEM images of carbon products under different methane concentrations (b) 40%; (c) 60%; (d) 80%; (e) 100%

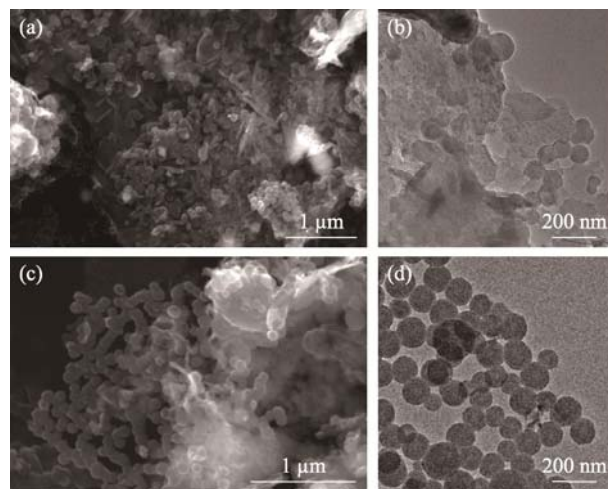


图 7 (a, b) 40% CH_4 和(c, d) 100% CH_4 浓度下碳产物的高倍 (a, c) SEM 和(b, d) TEM 照片

Fig. 7 High magnification (a, c) SEM and (b, d) TEM images of carbon products under (a, b) 40% CH_4 and (c, d) 100% CH_4

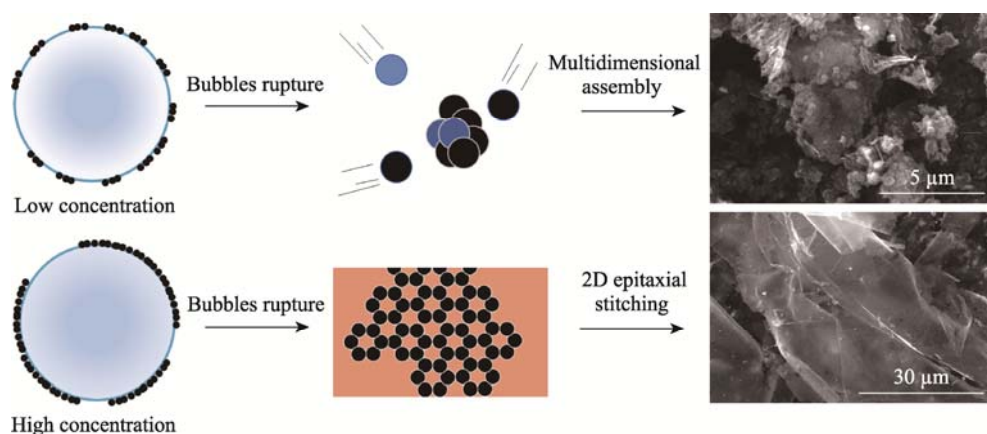
图8 不同 CH_4 浓度下碳的生长过程

Fig. 8 Growth process of carbon under different methane concentrations

状结构;高浓度下,球状结构减少,片层结构明显,整体呈现薄膜状。在二维平面方向上相互拼接成为碎片化薄片,并生长为大面积薄膜,该薄膜拼接处还存在较多缺陷,当薄膜直径达到一定大小后向内折叠,层间结合,开始纵向生长,厚度增加;同时薄膜拼接处存在的缺陷也逐渐被填平,碳产物平整度增加,表面变得光滑。

2.3 碳生长过程

本研究重点探究不同进气 CH_4 浓度对碳产物形貌的影响。了解反应中碳原子的聚合环境和生长模式有利于在现有研究基础上进一步调控碳产物的形貌结构,逐步推进石墨烯的定向生产。通过调控 CH_4 浓度和表征碳产物形貌结构,初步建立了 CH_4 浓度与碳形貌之间的关系,并作出如下推断。

反应进气 CH_4 浓度控制实验发现,碳产物生长经历了纳米级球状碳微粒→碎片/碎块状结构→大面积/大体积碳产物三个主要过程, CH_4 浓度对碳产物形貌结构影响显著。在低 CH_4 浓度下,碳产物以多层碎块状结构为主;在高 CH_4 浓度下,出现薄膜状类石墨烯结构,进一步放大发现其由纳米级球状碳微粒组成。在熔融介质中,裂解产生的碳原子首先在气泡表面进行排列,随气泡运输到熔体表面或气相中,然后进一步聚合生长。在低 CH_4 浓度下,气泡表面获得的碳原子有限,碳层排列面积小,气泡迸裂后,易漂浮在气相中,以碳核的形式多方向聚合生长;在高 CH_4 浓度下,碳原子在气泡表面排列为更大的碳层,迸裂后漂浮在熔体表面进行二维平面的拼接式生长(图8)。

3 结论

本研究揭示了熔融盐体系中 CH_4 浓度对碳产物形貌的调控机制。

1) $\text{NiCl}_2\text{-NaCl}$ 体系虽然催化活性最高(CH_4 转化率 14.6%),但副反应导致 H_2 产比仅为 49.39%; $\text{MnCl}_2\text{-NaCl}$ 体系通过抑制金属离子还原(H_2 产比 72.01%),显著提升氢能利用效率。

2) CH_4 浓度梯度主导碳生长路径:低浓度(20%~40%)条件下,受限的碳原子通量导致纳米级球状碳核堆积形成碎块结构;高浓度($\geq 80\%$)条件下,气泡表面聚集的碳原子通过二维平面延展生长,形成直径大于 $60\text{ }\mu\text{m}$ 的石墨烯薄膜,且出现了褶皱结构。

3) 熔融盐组分调控可定向优化产物结构, $\text{CuCl}_2\text{-NaCl}$ 体系中 Cu 离子氧化还原特性促使碳层有序组装,XRD证实产物中存在Graphite-3R相。该技术实现了低浓度(20%) CH_4 转化与高附加值碳材料制备, CH_4 浓度梯度主导碳生长的这一规律可适用于低浓度范围。 CH_4 浓度从100%降低到20%, $\text{CuCl}_2\text{-NaCl}$ 体系的 CH_4 转化率从1.5%增加到11.4%,这表明该技术在低浓度甲烷转化方面具有有效性。本研究为VAM等低浓度 CH_4 资源的低碳高值化利用提供了创新解决方案,从而促进了“碳中和”目标下温室气体减排与碳循环经济的协同发展。

参考文献:

- [1] 何展军,黄敏,林铁军,等.光热催化甲烷干重整研究进展.物理化学学报,2023,39(9):28.
- [2] KOSTEN S, BODMER P. Editorial for the virtual special issue: the role of plants in regulating aquatic methane fluxes. *Aquatic Botany*, 2024, 193: 103775.
- [3] ZHU X C, DI D R, MA M G, et al. Stable isotopes in greenhouse gases from soil: a review of theory and application. *Atmosphere*, 2019, 10(7): 377.
- [4] GU A L, ZHOU S, XU S Q, et al. Energy industry methane emissions trajectory analysis in China until 2050. *Atmosphere*, 2022, 13(12): 1989.
- [5] SAUNOIS M, BOUSQUET P, POULTER B, et al. The global

- methane budget 2000–2017. *Earth System Science Data*, 2020, **12**(4): 1561.
- [6] 胡婉玲, 黄玛兰, 王红玲. 低碳背景下畜牧业甲烷排放现状与减排策略研究. 华中农业大学学报(自然科学版), 2022, **41**(3): 115.
- [7] GAO J L, GUAN C H, ZHANG B, *et al.* Decreasing methane emissions from China's coal mining with rebounded coal production. *Environmental Research Letters*, 2021, **16**(12): 124037.
- [8] GEUM S, PARK H, CHOI H, *et al.* Identifying emission sources of CH₄ in East Asia based on *in situ* observations of atmospheric $\delta^{13}\text{C}$ -CH₄ and C₂H₆. *Science of the Total Environment*, 2024, **908**: 168433.
- [9] FUJITA R, GRAVEN H, ZAZZERI G, *et al.* Global fossil methane emissions constrained by multi-isotopic atmospheric methane histories. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2025, **130**(5): e2024JD041266.
- [10] XIAO C L, FU B H, SHUI H Q, *et al.* Detecting the sources of methane emission from oil shale mining and processing using airborne hyperspectral data. *Remote Sensing*, 2020, **12**(3): 537.
- [11] KNAPP J R, LAUR G L, VADAS P A, *et al.* Invited review: enteric methane in dairy cattle production: quantifying the opportunities and impact of reducing emissions. *Journal of Dairy Science*, 2014, **97**(6): 3231.
- [12] 刘桂凤, 皮希宇, 王栓林, 等. 瓦斯抽采与利用技术的现状分析. 煤炭与化工, 2015, **38**(3): 5.
- [13] 李国富, 李超, 霍春秀, 等. 山西重点煤矿区瓦斯梯级利用关键技术与工程示范. 煤田地质与勘探, 2022, **50**(9): 42.
- [14] 高鹏飞. 乏风瓦斯提浓利用技术现状及展望. 矿业安全与环保, 2017, **44**(3): 95.
- [15] 张博, 郭金玲, 高俊莲, 等. 我国甲烷排放控制的中长期挑战与应对. 中国工程科学, 2024, **26**(2): 185.
- [16] BLUMBERG T, MOROSUK T, TSATSARONIS G. A comparative exergoeconomic evaluation of the synthesis routes for methanol production from natural gas. *Applied Sciences*, 2017, **7**(12): 1213.
- [17] 黄兴, 赵博宇, LOUGOU B G, 等. 甲烷水蒸气重整制氢研究进展. 石油与天然气化工, 2022, **51**(1): 53.
- [18] 罗化峰, 李通达, 乔元栋, 等. Ca(OH)₂ 对煤基活性炭及其催化甲烷裂解制氢的影响. 现代化工, 2021, **41**(4): 162.
- [19] 杨丽, 刘帅, 辛春梅, 等. 炭黑负载增加活性炭缺陷位点催化甲烷裂解制氢机理研究. 煤炭科学技术, 2024, **52**(3): 300.
- [20] ZHANG K K, HUANG Z A, YANG M K, *et al.* Recent progress in melt pyrolysis: fabrication and applications of high-value carbon materials from abundant sources. *SusMat*, 2023, **3**(5): 558.
- [21] 李雅欣, 何阳东, 刘韬, 等. 甲烷裂解制氢工艺研究进展及技术经济性对比分析. 石油与天然气化工, 2022, **51**(3): 38.
- [22] 赵西, 王丹, 丁桐, 等. 甲烷等离子体法制氢气和碳材料研究进展. 石油与天然气化工, 2023, **52**(1): 40.
- [23] CHAN Y H, CHAN Z P, LOCK S S M, *et al.* Thermal pyrolysis conversion of methane to hydrogen (H₂): a review on process parameters, reaction kinetics and techno-economic analysis. *Chinese Chemical Letters*, 2024, **35**(8): 109329.
- [24] 何阳东, 常宏岗, 王丹, 等. 熔融金属法甲烷裂解制氢和碳材料研究进展. 化工进展, 2023, **42**(3): 1270.
- [25] 覃莉, 何阳东, 陈昌武, 等. 熔融法天然气裂解制石墨烯工艺及应用研究. 石油与天然气化工, 2024, **53**(5): 25.
- [26] 覃莉, 何阳东, 曾正荣, 等. 天然气氢炭联产工艺研究进展. 石油与天然气化工, 2023, **52**(4): 48.
- [27] KORÁNYI T I, NÉMETH M, BECK A, *et al.* Recent advances in methane pyrolysis: turquoise hydrogen with solid carbon production. *Energies*, 2022, **15**(17): 6342.
- [28] GUNARAYU M R, ABDUL PATAH M F, ASHRI WAN DAUD W M. Advancements in methane pyrolysis: a comprehensive review of parameters and molten catalysts in bubble column reactors. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2025, **210**: 115197.
- [29] BAE D, KIM Y, KO E H, *et al.* Methane pyrolysis and carbon formation mechanisms in molten manganese chloride mixtures. *Applied Energy*, 2023, **336**: 120810.
- [30] KANG D, RAHIMI N, GORDON M J, *et al.* Catalytic methane pyrolysis in molten MnCl₂-KCl. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **254**: 659.
- [31] KANG D, PALMER C, MANNINI D, *et al.* Catalytic methane pyrolysis in molten alkali chloride salts containing iron. *ACS Catalysis*, 2020, **10**(13): 7032.