

生物质气化过程中金属氧化物催化与结构优化的研究进展

费 华 王林雅 孙 伟 顾庆军 蒋达华 方 敏

(江西理工大学建筑与测绘工程学院, 赣州 341000)

摘 要 综述了生物质气化过程中金属氧化物催化与结构优化的研究现状。金属氧化物碳酸化/煅烧循环反应过程中煅烧产物的孔隙结构直接决定产物碳酸化转化率的变化规律,同时也间接影响到宏观动力学特性以及催化分解作用。金属氧化物对生物质气化阶段的作用主要体现在焦油重整反应和焦油分解反应,但金属氧化物对焦油分解反应的作用更明显,其改性归根为微观结构的改良,使金属氧化物具有良好的催化特性,对生物质气化具有重要的学术意义及应用价值。

关键词 生物质,金属氧化物,催化,动力学,结构优化

Research progress of MO catalysis and structure optimization of biomass during gasification

Fei Hua Wang Linya Sun Wei Gu Qingjun Jiang Dahua Fang Min

(School of Architecture and Surveying & Mapping Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000)

Abstract The research status of metallic oxide (MO) catalysis and structure optimization during biomass gasification was reviewed. The pore structure of calcined products during the circular reaction of MO carbonation/calcination directly determined the change regulation of carbonation percent conversion, and indirectly influenced the macro-kinetics characteristics and catalytic decomposition. The effect of MO on the biomass gasification stage mainly reflected in the tar reforming reaction and tar decomposition reaction, but the effect of MO on tar decomposition reaction was more obvious, its modification was attributed to the improvement of micro-structure, which played an important role in its catalysis characteristics, and had important academic significance and application value for biomass gasification.

Key words biomass, metal oxide, catalysis, dynamics, structural optimization

随着化石能源的日益紧缺及环境污染的日趋严重,生物质能的资源化利用引起广泛关注。生物质能具有环境友好、可再生、数量巨大等优点^[1-4]。近年来,世界各国相继把生物质能的高效清洁利用作为本国能源发展战略的重点。目前生物质能已成为仅次于煤、石油和天然气的第四大能源,在整个能源系统中占有非常重要的地位,且约占世界能源消耗总量的 14%。能源安全问题已成为影响和制约我国国民经济可持续发展的关键因素。

我国生物质资源丰富,生物质的开发利用对于

增加能源供应、保护环境,特别是有效地解决“三农”问题,实现国民经济长期协调、可持续发展具有重要作用^[5-8]。近年来,随着中部地区的崛起,我国工业化和城镇化进程越来越快,在带动经济规模不断扩大的同时,工业废水、污水已经成为城市环境主要污染物之一,导致生物质不仅吸收废水、污水中的 N 和 P 元素,而且还富集废水、污水中大量的金属元素(K、Na、Ca、Mg)等。N、P 又通过燃烧植物进入大气或降雨中,形成二次污染,而金属污染主要由于生物质利用不当(樵采和放牧等)造成,最终通过食

基金项目:国家自然科学基金项目(51666004,51966004);江西省自然科学基金项目(20171BAB206041);江西理工大学清江青年优秀人才项目(JXUSTQJYX2017003);江西省教育厅基金项目(GJJ180498)

作者简介:费华(1981-),男,博士后,副教授,研究方向为化工催化材料。

物链危害人类健康。因此,生物质资源的高效清洁利用将是未来的一个重要课题,而生物质催化气化技术是目前解决生物质高效清洁利用的主要途径。

1 金属氧化物碳酸化/煅烧循环反应中微观结构机理研究进展

利用金属氧化物碳酸化/煅烧的循环反应提高 H_2 产量是一种新型、廉价的制取 H_2 实现 CO_2 分离的方法^[9-10]。该方法因具有吸收容积大、原材料来源广泛等优点而备受关注。金属氧化物碳酸化/煅烧循环反应中微观结构机理研究主要包括3个方面:(1)反应动力学研究,深入研究吸收剂的烧结机制和气固反应的反应机理,为解决吸收剂的吸收效率随循环次数的增加而迅速降低提供方案;(2)吸收剂的特性及其改性研究,为研究开发环境友好、经济、高效的人工合成吸收剂提供可靠的数据;(3)反应设备中反应机制及磨损机理的研究。基于生物质气化制取富氢过程是在高温状态下加入某种金属氧化物,通过碳酸化反应高效捕集气体中的 CO_2 ,从而改变反应平衡体系来获得高浓度的 H_2 。Mahishi 等^[9]在生物质水蒸汽气化过程中添加 CaO ,使气体产物中的 H_2 含量得到明显提高,通过实验发现 CaO 兼具一定的催化性能。但也有研究发现, CaO 在经历碳酸化/煅烧多次循环反应后活性明显下降, CaO 的失活与高温烧结以及 CaO 与生物质灰的相互作用导致吸附剂表面孔隙被无机矿物堵塞有关^[11-12]。李英杰等^[10]对循环次数不同的煅烧产物的微观结构变化特性进行了深入研究。研究结果表明,随着循环次数的增加, CaO 的孔隙由粗糙、具有网状连接和多孔的结构逐渐向平滑、孔间连接较差和少孔结构转变, CaO 比表面积及比孔容均随循环次数增加而减小,碳酸化转化率逐渐下降。Liu 等^[13]研究了碳酸化/煅烧过程中水蒸汽含量对钙基吸收剂颗粒碳酸化的影响,发现煅烧过程中少量水蒸汽的存在会促进 $CaCO_3$ 的分解,加快煅烧反应,并推测反应机理是水蒸汽的存在削弱了 CaO 与 CO_2 的结合键,催化了晶格分解。

王春波等^[14]与 Abanades 等^[15]研究了煅烧阶段和碳酸化阶段对水蒸汽的影响,发现煅烧过程中存在少量水蒸汽时,吸收剂颗粒表面孔隙结构丰富,孔隙坍塌和闭合的现象较不含水蒸汽时得到了改善,表明碳酸化/煅烧过程中水蒸汽的存在可以改善吸收剂颗粒微观孔隙结构。上述分析表明,金属氧

化物的孔径分布及 BET 表面积、表面物理/化学分布、表面官能团,以及内部晶体结构在反应过程中的演化行为对其碳酸化有影响,但是针对水蒸汽存在条件下金属氧化物碳酸化/煅烧循环反应过程中产物微观结构特性的研究相对较少,而在金属氧化物碳酸化/煅烧循环反应过程中,煅烧产物的孔隙结构直接决定了碳酸化转化率的变化规律,同时也间接影响到宏观动力学特性,而且金属氧化物的改性归根为微观结构的改良,因此金属氧化物微观结构特性对其催化特性具有重要作用。

2 金属氧化物催化特性的研究现状

2.1 金属盐的赋存形态

生物质中不仅含有 C、H、O、N、S 可燃成分,而且还含有较高的碱/碱土金属盐(K 、 Na 、 Ca 、 Mg)等矿物质^[16]。这些矿物质盐(K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 等)熔点较低,易于挥发,在生物质热转换利用过程中容易导致设备受热面结渣、聚团、积灰或腐蚀等现象,造成系统无法正常运行。因此,金属氧化物带来的相关问题已严重影响生物质能的高效清洁利用,制约了生物质催化气化技术的发展和推广应用。

受水质、土壤环境等因素的影响,陆生植物中金属含量较高,因此生物质在热化学工艺过程中热演变(转化、析出、挥发等)过程更加复杂^[17]。金属赋存形态不仅对其在生物质热转化过程中的催化行为有重要影响,而且不同形态的金属在相同的热转化条件下也会表现出截然不同的特性^[18-19]。生物质中金属主要以有机和无机金属形式存在,有机金属含量较少,其质量分数在 10% 左右,因此研究中往往被忽略^[20]。但在生物质热解过程中有机金属与生物质组分(纤维素、半纤维素和木质素)相耦合,影响了生物质中有机组分的裂解、转化与重整^[17],这表明有机金属的存在对生物质的气化有一定的催化作用,且其催化作用与无机金属盐的表现有明显的不同^[21]。有机金属对生物质热解气化特性有明显的促进作用,会影响气化产物产量及其生物质气的品质。而无机金属盐的析出特性与生物质中无机矿物质的组成密切相关, Si 的存在对碱/碱土金属的析出有一定的阻碍作用,而 Cl 的存在有利于其析出^[22]。Keown 等^[23]在研究甜菜渣、松木屑等热解行为时,发现 Cl 的析出和 K 无明显关联,对金属的析出也无明显促进作用,金属主要以元素形式析出而不是以氯化物的形式析出。由此可见,尽管有关

生物质热转化过程中无机金属析出特性的报道已经有很多,但针对不同生物质得到的结论还存在差异。从上述分析可以发现,生物质中金属的析出是复杂的物理(表面吸附、脱附)与化学(化学键的断裂、重组)过程,即生物质中金属的析出较复杂。

2.2 金属氧化物的催化作用

为了解决生物质矿物质盐带来的问题,国内外学者对农业废弃物展开了大量的研究工作,发现添加白云石、高岭土等可在一定程度上减轻设备积灰、腐蚀等现象^[24]。国内的学者也做了很多类似的研究工作,并取得了一定的研究成果^[25]。王春波等^[14]研究了 CaO、MgO、NiO、CuO 对稻秆和麦秆空气燃烧和富氧燃烧特性的影响,发现除稻秆在富氧的固定碳燃烧阶段外,所有的催化燃烧均降低了样品的着火温度和燃尽温度,并且所有含添加剂的样品降低了挥发分燃烧阶段的活化能,但含 CaO 和 CuO 的样品在空气气氛下固定碳燃烧效果不明显。由此可见,虽然金属氧化物作为添加剂用于生物质的燃烧已有大量研究,但针对不同生物质及其不同反应条件得到的结论还存在差异,而且主要集中于研究金属氧化物催化剂对生物质燃烧的促进作用。Xie 等^[26-27]研究了金属氧化物的催化性能对稻秸气化过程的影响。结果表明,CaO、MgO 和白云石(CaO 和 MgO)对半焦气化过程的作用存在较大的差异,其中白云石的催化效果最好,CaO 和 MgO 之间产生协同作用;在生物质气化过程中不仅金属氧化物参与化学反应,而且生物质中碱/碱土金属经过转化、迁徙的同时也参与化学反应,从而对生物质的转化特性和产物释放特性产生影响^[18,28]。谢大幸等^[29]在主要活性成分为 CaO 和 MgO 的白云石中添加质量分数 5% 的 K_2CO_3 ,研究了改性白云石的催化作用。结果表明: K_2CO_3 在气化过程中发挥了显著的催化作用,提高了 H_2 的产率;由 CaO 和 MgO 组成的白云石比 CaO(或 MgO)单独作用的效果好,CaO 和 MgO 之间存在较好的协同效应。Jiang 等^[30]探讨了 CaO、ZnO、 K_2CO_3 及其混合型催化剂对松木屑水蒸汽气化制取富氢气体的影响,发现以 K_2CO_3 为主导的复合催化剂催化性能最佳,提高了 H_2 产率。研究表明:催化剂煅烧时, K_2CO_3 分别与 MgO、 Al_2O_3 发生反应,形成了新的晶相成分且具有较好的催化性能^[31-32];金属氧化物循环反应过程中钾钠盐添加剂可以优化金属氧化物颗粒的孔隙结构分布^[33];金属氧化物在生物质催化气化过程

中与生物质中的碱/碱土金属发挥了协同催化效应。此外,碱/碱土金属盐(K^{+} ^[19,28]、 Ca^{2+} ^[28]、 Mg^{2+} ^[19])和金属氧化物(CaO ^[27]、 MgO ^[34]、 Fe_2O_3 ^[34])还具有催化分解气化过程中焦油的作用。García 等^[35]研究了焦油水蒸汽气化过程中金属氧化物(CaO)的催化作用,发现金属氧化物对热解阶段的作用主要体现在焦油重整反应和焦油分解反应,但是相对焦油的重整反应,金属氧化物对焦油分解反应的作用更明显。谢玉荣等^[36]在流化床反应器上进行了生物质气化与重整制取富氢气体的实验研究,探讨了 NiO、CaO 及混合型催化剂对制取富氢气体的影响。结果表明,混合型催化剂催化性能最佳,提高了 H_2 产率。但这部分研究主要集中于通过金属氧化物催化剂实现降低焦油含量和改善产物气的品质^[37],而对金属氧化物催化剂在热解阶段和半焦气化阶段催化机理的研究较少。谢玉荣^[38]研究了金属氧化物的催化性能对稻秸气化过程的影响,发现 CaO、MgO 和白云石对半焦气化过程的催化作用存在较大差异,其中白云石表现出最好的催化效果,提高了 H_2 的产率。

3 金属氧化物结构优化研究进展

普通金属氧化物制取 H_2 吸附 CO_2 能力随碳酸/再生循环次数的增加而衰减^[10,39],而颗粒的孔结构特征以及内部热稳定性决定金属氧化物的衰减特性^[40]。研究表明煅烧过程中金属氧化物的烧结会导致其比表面积急剧缩小^[11,41],李英杰等^[33]通过添加适量钾钠盐使循环反应中钙基氧化物的比表面积下降缓慢,从而使钙基吸附剂能够在碳酸化/煅烧/循环反应中保持良好的碳酸化性能,将 Al_2O_3 或 MgO 与 CaO 复合可增强 CaO 在高温下孔隙结构的热稳定性^[42]。Gupta 等^[43]通过沉淀法制备了大比表面积、中孔结构的 $CaCO_3$, $CaCO_3$ 在 2 次循环过程中转换率没有明显改变,表现出较高的转化率($>90\%$)及良好的稳定性。Feng 等^[44]采用湿法浸渍方法制备钙基吸收剂颗粒,经过 9 次碳酸化/煅烧循环反应后,CaO 碳酸化转化率保持在 90% 以上。Reddy 等^[45]将不同的碱金属杂化到 CaO 载体上,通过对比发现,改性 CaO 不仅具有较大的吸附量和快速的吸附-脱附能力,而且具有较宽的工作温度区间。X 射线光电子能谱仪分析表明, CO_2 并没有附着在 CaO 表面,而是附着在碱金属氧化物表面。研究表明^[14,46],碳酸化/煅烧循环反应过程中

水蒸汽的存在可以丰富吸收剂的孔隙结构。通过合理的优化处理,可能获得孔隙结构规整以及热稳定性良好的金属氧化物,使其在碳酸化/煅烧循环反应中具有高效和稳定的转化率。但目前缺乏提高金属氧化物催化效率和转化率的方法,在生物质催化气化过程中,有关金属氧化物反应特性及结构改性方面的研究还较少。

4 结语

我国生物质资源丰富,生物质的开发利用对国民经济长期协调、可持续发展具有重要作用,而生物质催化气化技术是当前解决生物质高效清洁利用的主要途径,且其研究主要针对生物质气化过程中金属氧化物的催化特性。分析表明:金属氧化物孔隙结构决定了碳酸化/煅烧循环反应过程中煅烧产物的碳酸化转化率,也影响了金属氧化物对生物质的催化分解作用;金属氧化物循环反应过程中,钾钠盐添加剂可以优化金属氧化物颗粒的孔隙结构分布,即钾钠盐与金属氧化物之间存在协同催化效应。金属氧化物对生物质气化阶段的作用主要体现在焦油重整反应和焦油分解反应,通过结构改性(沉淀法、湿法浸渍、碱金属杂化等)能够获得孔隙结构规整以及热稳定性良好的金属氧化物,使金属氧化物在碳酸化/煅烧循环反应过程中具有高效和稳定的转化率,为生物质资源的高效清洁利用提供理论基础。

参考文献

- [1] 孟晓晓,孙锐,袁皓,等.不同热解温度下玉米秸秆中碱金属 K 和 Na 的释放及半焦中赋存特性[J].化工学报,2017,68(4): 48-53.
- [2] Ren X H, Sun R, Meng X X, et al. Carbon, sulfur and nitrogen oxide emissions from combustion of pulverized raw and torrefied biomass[J]. Fuel, 2017, 188(15): 310-323.
- [3] 江龙,张安超,胡松,等.典型农业废弃物焦气化特性研究[J].工程热物理学报,2013,34(6): 1161-1165.
- [4] Johansen J M, Jakobsen J G, Frandsen F J, et al. Release of K, Cl, and S during pyrolysis and combustion of high-chlorine biomass[J]. Energy Fuels, 2011, 25(11): 4961-4971.
- [5] 赵海波,宋摇蕾,吴兴远,等.稻秆焦炭热解和 CO₂ 气化过程中碱金属和碱土金属的迁移[J].燃料化学学报,2018,46(1): 27-32.
- [6] Wang Y, Wu H, Dong C Q, et al. Release and transformation of chlorine and potassium during pyrolysis of KCl doped biomass[J]. Fuel, 2017, 197(1): 422-432.
- [7] Zhao H B, Song Q, Wu X Y, et al. Study on the transformation of inherent potassium during the fast-pyrolysis process of rice straw[J]. Energy Fuels, 2015, 29(10): 6404-6411.
- [8] 杨文,纪晓瑜,董凯,等.生物质燃烧过程中 Cl 及碱金属 K、Na 的析出特性[J].太阳能学报,2015,36(12): 3072-3075.
- [9] Mahishi M R, Goswami D Y. An experimental study of hydrogen production by gasification of biomass in the presence of a CO₂ sorbent[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(14): 2803-2808.
- [10] 李英杰,赵长遂,陈惠超.循环燃烧/碳酸化反应中 CaO 微观结构变迁特性[J].东南大学学报:自然科学版,2009,39(2): 262-268.
- [11] Wei L G, Xu S P, Liu J G, et al. Hydrogen production in steam gasification of biomass with CaO as a CO₂ absorbent[J]. Energy Fuels, 2008, 22(3): 1997-2004.
- [12] Wang C B, Zhou X, Jia L F, et al. Sintering of limestone in calcination/carbonation cycles[J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 2014, 53(42): 16235-16244.
- [13] Liu W Q, An H, Qin C L, et al. Performance enhancement of calcium oxide sorbents for cyclic CO₂ capture[J]. Energy Fuels, 2012, 26(5): 2751-2767.
- [14] 王春波,周兴,郑之民,等.水蒸气对石灰石循环燃烧/碳酸化捕集二氧化碳的影响[J].中国电机工程学报,2014,34(8): 1224-1230.
- [15] Abanades J C, Alvarez D. Carbonation of CaO-based sorbents enhanced by steam addition[J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 2010, 49(19): 9105-9110.
- [16] 杜胜磊,杨海平,钱柯贞,等.生物质热解过程中碱及碱土金属迁徙规律研究[J].中国电机工程学报,2013,33(26): 48-53.
- [17] Keown D M, Hayashi J I, Li C Z. Effects of volatile-char interactions on the volatilisation of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis of biomass[J]. Fuel, 2008, 87(7): 1187-1194.
- [18] Jiang L, Hu S, Xiang J, et al. Release characteristics of alkali and alkaline earth metallic species during biomass pyrolysis and steam gasification process[J]. Bioresource Technology, 2012, 116(14): 278-284.
- [19] 李攀,王贤华,龚维婷,等.金属盐添加剂对生物质微波热解特性的影响[J].农业机械学报,2013,44(6): 162-166.
- [20] Kowalski T, Ludwig C, Wokaun A. Qualitative evaluation of alkali release during the pyrolysis of biomass[J]. Energy Fuels, 2007, 21(5): 3017-3022.
- [21] 武宏香,赵增立,张伟,等.碱/碱土金属对纤维素热解特性的影响[J].农业工程学报,2012,28(4): 215-220.
- [22] 韩旭,张岩丰,姚丁丁,等.生物质气化过程中碱金属和碱土金属的析出特性研究[J].燃料化学学报,2014,42(7): 792-798.
- [23] Keown D M, Favas G, Hayashi Jun-ichiro, et al. Volatilisation of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis of biomass: differences between sugar cane bagasse and cane trash[J]. Bioresource Technology, 2005, 96(14): 1570-1577.
- [24] Vamvuka D, Zografos D, Alevizos G. Control methods for mitigating biomass ash-related problems in fluidized beds[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(9): 3534-3544.

- [25] Yu Z S, Ma X Q, Liu A. Kinetic studies on catalytic combustion of rice and wheat straw under air- and oxygen-enriched atmospheres, by using thermogravimetric analysis [J]. Biomass and Bioenergy, 2008, 32(11): 1046-1055.
- [26] Xie Y R, Shen L H, Xiao J, et al. Influences of additives on steam gasification of biomass. 1. pyrolysis procedure [J]. Energy Fuels, 2009, 23(10): 5199-5205.
- [27] Xie Y R, Xiao J, Shen L H, et al. Effects of Ca-based catalysts on biomass gasification with steam in a circulating spout-fluid bed reactor [J]. Energy Fuels, 2010, 24(5): 3256-3261.
- [28] 杨昌炎, 姚建中, 吕雪松, 等. 生物质中 K^+ , Ca^{2+} 对热解的影响及机理研究 [J]. 太阳能学报, 2006, 27(5): 452-457.
- [29] 谢大幸, 肖军, 谢玉荣, 等. 基于生物质稻秸气化的催化剂研究 [J]. 太阳能学报, 2011, 32(1): 8-13.
- [30] Jiang J C, Jin C. Study on the mechanisms and kinetics of catalytic gasification of wood [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 1999, 19(4): 43-48.
- [31] 赵传文, 陈晓平, 赵长遂. 碱金属基吸收剂干法脱除 CO_2 技术的研究进展 [J]. 动力工程, 2008, 28(6): 827-833.
- [32] 俞元元, 肖军, 沈来宏, 等. 不同催化剂对生物质半焦低温气化效果的影响 [J]. 农业工程学报, 2013, 29(3): 190-197.
- [33] 李英杰, 赵长遂, 段伦博, 等. 钾钠盐类对钙基 CO_2 吸附剂循环碳酸化的影响 [J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(2): 52-57.
- [34] 胡松, 付鹏, 向军, 等. 典型农业生物质催化气化反应动力学特性研究 [J]. 太阳能学报, 2008, 29(6): 716-721.
- [35] García X A, Alarcon N A, Gordon A L. Steam gasification of tars using a CaO catalyst [J]. Fuel Processing Technology, 1999, 58(2/3): 83-102.
- [36] 谢玉荣, 沈来宏, 肖军, 等. 生物质催化气化重整制取富氢气体的实验研究 [J]. 西安交通大学学报, 2008, 4(5): 634-638.
- [37] Xu G W, Murakami T, Suda T, et al. Distinctive effects of CaO additive on atmospheric gasification of biomass at different temperatures [J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 2005, 44(15): 5864-5868.
- [38] 谢玉荣. 生物质催化气化制氢过程的机理研究 [D]. 南京: 东南大学, 2010.
- [39] Rong N, Wang Q H, Fang M X, et al. Steam hydration reactivation of CaO-based sorbent in cyclic carbonation/calcination for CO_2 capture [J]. Energy Fuels, 2013, 27(9): 5332-5340.
- [40] Wang S P, Shen H, Fan S S, et al. Enhanced CO_2 adsorption capacity and stability using CaO-based adsorbents treated by hydration [J]. AIChE Journal, 2013, 59(10): 3586-3593.
- [41] 吴昊, 王萌, 刘浩, 等. SO_2 对钙基 CO_2 吸收剂循环煅烧/碳酸化反应的影响 [J]. 燃料化学学报, 2013, 41(3): 368-373.
- [42] 李英杰. 改性钙基吸收剂高温循环捕集 CO_2 过程中的分形维数 [J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(29): 35-40.
- [43] Gupta H, Fan L S. Carbonation-calcination cycle using high reactivity calcium oxide for carbon dioxide separation from flue gas [J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 2002, 41(16): 4035-4042.
- [44] Feng B, An H, Tan E. Screening of CO_2 adsorbing materials for zero emission power generation systems [J]. Energy Fuels, 2007, 21(2): 426-434.
- [45] Reddy P E, Smirniotis P G. High-temperature sorbents for CO_2 made of alkali metals doped on CaO supports [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(23): 7794-7800.
- [46] 陈惠超, 赵长遂, 沈鹏. 烟气中水蒸气对钙基吸收剂碳酸化的影响特性 [J]. 化工学报, 2013, 64(4): 1364-1372.

收稿日期: 2018-12-18

修稿日期: 2019-12-20

(上接第 33 页)

- [31] 吕生华, 刘晶晶, 崔亚亚, 等. 石墨烯的功能化研究进展 [J]. 化工时刊, 2013, 27(8): 35-40.
- [32] 白静静, 尹建宇, 高雄. 异氰酸酯功能化氧化石墨烯/热塑性聚氨酯弹性体复合材料的制备与性能 [J]. 复合材料学报, 2018, 35(7): 1683-1690.
- [33] Bekyarova E, Itkis M E, Ramesh P, et al. Chemical modification of epitaxial graphene: spontaneous grafting of aryl groups [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(4): 1336-1337.
- [34] 靳飞. 功能化石墨烯的制备及其复合材料的性能研究 [D]. 淄博: 山东理工大学, 2016.
- [35] 于璐洋, 王会才, 赵修青, 等. 巯基功能化石墨烯修饰玻碳电极测定水中痕量重金属镉 [J]. 天津工业大学学报, 2014, 3(33): 34-39.
- [36] 何云凤, 顾健, 张小平, 等. 石墨烯功能化修饰进展及应用 [J]. 功能材料, 2018, 49(3): 03031-03041.
- [37] Georgakilas V, Bourlinos A, Gournis D, et al. Multi-purpose organically modified carbon nanotubes: from functionalization to nanotube composites [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(27): 8733-8740.
- [38] Georgakilas V, Guldi D M, Signorini R, et al. Organic functionalization and optical properties of carbon nanotubes [J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(47): 14268-14269.
- [39] Kordatos K, Da R T, Bosi S, et al. Novel versatile fullerene synthons [J]. Journal of Organic Chemistry, 2001, 66(14): 4915-4920.
- [40] Cioffi C, Campidelli S, Brunetti F G, et al. Functionalization of carbon nanohorns [J]. Chemical Communications, 2006, 20(20): 2129-2131.
- [41] Singh R, Kostarelos K. Tissue biodistribution and blood clearance rates of intravenously administered carbon nanotube radiotracers [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006, 103(9): 3357-3362.
- [42] Kostarelos K, Lacerda L, Pastorin G, et al. Cellular up-take of functionalized carbon nanotubes is independent of functional group and cell type [J]. Nature Nanotechnology, 2007, 2(2): 108.

收稿日期: 2018-10-29

修稿日期: 2019-12-28