

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2025.02.005

基于微波耦合碳分散镍催化的废塑料制氢

赵 濂¹, 赵 俊^{1,2}, 张 磊¹, 严 峰³, 马望京¹

(1. 中国科学院 光化学转换与功能材料重点实验室, 理化技术研究所, 北京 100190; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 天津工业大学 化学学院, 天津 300387)

摘要: 为实现废塑料制氢的高氢气产量和高氢气选择性, 采用传统电炉和微波 2 种方法制备 Ni/C 催化剂, 采用拉曼光谱、热重分析、SEM、TEM、XRD 等方法对 Ni/C 催化剂和塑料脱氢后的碳产物进行表征, 对比分析 2 种催化剂在微波辐照下对塑料脱氢效率和产物分布的影响, 探索 2 种方法合成的 Ni/C 催化剂活性差异的原因。结果表明: 微波辅助合成的 Ni/C 催化剂具有优异的微波加热和选择性断裂 C—H 键的能力, 最终实现了 53.1 mmol/g (g 为塑料质量) 和 87% 的氢气产量和氢气选择性; 伴随塑料脱氢后产生的碳在催化剂表面沉积并结晶生长为高附加值碳纳米管。

关键词: 废塑料制氢; 微波催化; Ni/C 催化剂; 氢气; 碳纳米管

中图分类号: O647

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2025)02-0029-08

Hydrogen production from plastic waste by microwave-coupled carbon-dispersed nickel catalysis

ZHAO Sui¹, ZHAO Jun^{1,2}, ZHANG Lei¹, YAN Feng³, MA Wangjing¹

(1. Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Chemistry, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: To achieve high hydrogen production and high hydrogen selectivity in hydrogen production from plastic waste, Ni/C catalysts were synthesized using two methods: a traditional electric furnace and microwave-assisted synthesis. Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis, SEM, TEM, XRD and other methods were used to characterize the Ni/C catalyst and the carbon products after dehydrogenation of plastics, the effects of the two catalysts on the dehydrogenation efficiency and product distribution of plastics under microwave irradiation were compared and analyzed, and the reasons for the differences in the activities of Ni/C catalysts synthesized by the two methods were explored. The results show that the microwave-assisted synthesis of Ni/C catalyst has excellent microwave heating and selective cleaving ability of C—H bonds, finally achieving a hydrogen yield of 53.1 mmol/g (g is quality of plastic) and hydrogen selectivity of 87%. The carbon produced after the dehydrogenation of plastics is deposited on the catalyst's surface and crystallized into high value-added carbon nanotubes.

Key words: hydrogen production from waste plastic; microwave catalysis; Ni/C catalyst; hydrogen; carbon nanotubes

塑料自 1950 年被发明以来, 毫无疑问对社会发展和人民生活做出了巨大贡献。据统计, 当前全球塑料的年产量已经超过了 4 亿 t, 可见塑料的需求量之大。尤其是近年来持续的 COVID-19 导致塑料在医疗领域的需求量迅速增加。然而, 塑料生产量高和回收

率低之间的严重不匹配导致大量消费后的塑料被遗弃, 最终被填埋或堆积在自然环境中, 对人类健康和生态环境造成了严重的威胁^[1-4]。

塑料的稳定性来源于其化学惰性的分子结构, 并且相比于含杂原子的聚合物, 由碳碳键构成的聚烯烃

收稿日期: 2024-01-09

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFA0708700)

第一作者: 赵 濂(1964—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为胶体与界面科学. E-mail: zhaosui@mail.ipc.ac.cn

通信作者: 马望京(1969—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为胶体与界面科学. E-mail: wjma@mail.ipc.ac.cn

如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯具有产量大、难解聚等特点,导致此类塑料的回收率难以提升^[4-5]。同时,当前以机械和焚烧回收为主的塑料回收方式无法实现塑料回收的可持续性。相较之下,化学回收方法的灵活性有望实现废塑料的闭环回收,使得塑料回收利用率大大提升^[4-9]。

此外,聚烯烃塑料中含有丰富的氢元素,氢质量分数约为 8%~14%,这种特点使得废塑料可以作为富氢材料来生产高价值的氢,以促进氢能源的发展^[10-12]。例如,在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基底上分别负载 Fe 和 Ni 金属并采用两段式热解—催化重整方式对废塑料进行脱氢,实现了 22.9 mmol/g (g 为塑料的质量,下同)和 22.5 mmol/g 的氢产量,进一步拓展此催化剂为 Ni-Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 可以显著增加氢气产量至 31.8 mmol/g,表明设计合适的催化剂可以促进塑料中 C—H 键的选择性断裂,从而获得高氢气产量,这也证明了塑料制氢的可行性^[13]。然而,通过热传导和热对流进行加热的传统加热方式存在一定的局限性,导致氢气产量往往低于 40 mmol/g,表现出氢利用率不足^[14-15]。

为了弥补上述不足, Jie 等^[16]开发了一种一步微波引发催化解构废塑料制备高产氢和碳纳米管的强有力方法,此方法为实现低能耗、绿色的聚烯烃升级再造过程提供了一条有前途的途径。在此过程中,研究人员开发的 FeAlO_x 催化剂能够高效和选择性地将入射的电磁波能量转化为热,实现催化剂的快速升温,随后热量由高温催化剂传递到冷的塑料物料并在界面处引发脱氢反应。这种独特的加热方式和传统加热存在根本区别,因为热通量和传质方向会沿着同一个方向进行,有利于产物从催化剂上的活性位点的快速解吸,提高催化效率并缩小产物分布。

基于此,本研究采用传统电炉和微波 2 种方法合成了 Ni/C 催化剂,对比微波催化废塑料脱氢的产物分布差异;并通过对比传统电炉和微波 2 种加热方式对塑料脱氢的影响,阐明微波在催化剂合成和催化反应中的强化作用。

1 实验部分

1.1 实验材料

材料:四水乙酸镍($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;碳化硅(SiC),12目,河北省清河县忠洲合金材料有限公司;低密度聚乙烯粉末(low density polyethylene, LDPE),上海纳瑞科技有限公司。

仪器:D8 advance 型 X 射线衍射仪(XRD),德国布鲁克公司;QUANTA FEG 250 型场发射扫描电子显微镜(SEM),美国赛默飞世尔科技公司;JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社;inVia-Qontor 型拉曼光谱仪,英国 Renishaw 公司;TG-DTA6300 型热重分析仪(TGA),日本精工集团;7890 型气相色谱(GC),北京中科惠分仪器有限公司。

1.2 催化剂合成

本文采用传统电炉和微波 2 种方法合成了 Ni/C 催化剂。

(1) 传统电炉合成催化剂的方法:将四水乙酸镍置于传统电炉中并在氮气(50 mL/min)气氛下以 10 °C/min 的升温速率升温至 550 °C,保温 2 h,待其降温后,取出催化剂研磨后备用,命名为 Ni/C-TF。

(2) 微波法制备催化剂的流程:将 20 g 四水乙酸镍和 7 g 碳化硅放置于石英反应瓶中,随后在 400 W 的微波辐照功率和氮气(50 mL/min)保护下辐照 30 min,待其降温后,通过 100 目筛网筛分出催化剂并研磨后备用,命名为 Ni/C-MW。

1.3 微波催化塑料制氢

在反应之前,将 1 g 塑料颗粒和 1 g 催化剂颗粒进行混合,随后将混合后的物料转移到石英瓶中并放置在微波反应器的中心,该微波反应器具有 2.45 GHz 磁控管的微波腔和 800 W 的最大输出功率。在微波辐照之前用氮气以 100 mL/min 速率吹扫 10 min 以排除反应瓶内的氧气,随后在 600 W 的微波功率下进行催化脱氢反应 5 min。作为对比,采用传统加热方法研究了催化塑料脱氢的产物分布。操作流程为:先将电炉目标温度设定为 600 °C,待电炉升温至目标温度后,将混合物样品(催化剂和塑料)迅速装入电炉中并反应 10 min。产率计算方法为:

$$\left. \begin{aligned} \text{氢气产量} &= \frac{\text{产生氢气的摩尔量 (mmol/g)}}{\text{塑料质量}} \\ \text{氢气效率} &= \frac{\text{产生氢气中氢的质量}}{\text{塑料中理论氢质量}} \times 100\% \\ \text{碳效率} &= \frac{\text{产生碳的质量}}{\text{塑料中理论碳质量}} \times 100\% \\ \text{固体产率} &= \frac{\text{使用后催化剂质量} - \text{新鲜催化剂质量}}{\text{塑料质量}} \times 100\% \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

1.4 催化剂和产物表征

采用 QUANTA FEG 250 型场发射扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)对样品的形貌进行检测和分析;采用 Bruker D8-advance 型衍射仪对样品

进行了 X 射线衍射分析,以确认样品中成分;采用拉曼光谱仪在 532 nm 的激发波长下检测样品中碳的石墨化程度;采用热重分析(TGA)对样品中碳的含量及其稳定性进行分析,分析过程在空气气氛中以 10 °C/min 的升温速率升温至 1 000 °C 完成;通过气相色谱(GC)对微波催化塑料脱氢的气体产物进行分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

对传统电炉和微波法制备的 Ni/C-TF 和 Ni/C-MW 催化剂进行了透射电子显微镜(TEM)表征,结果如图 1 所示。

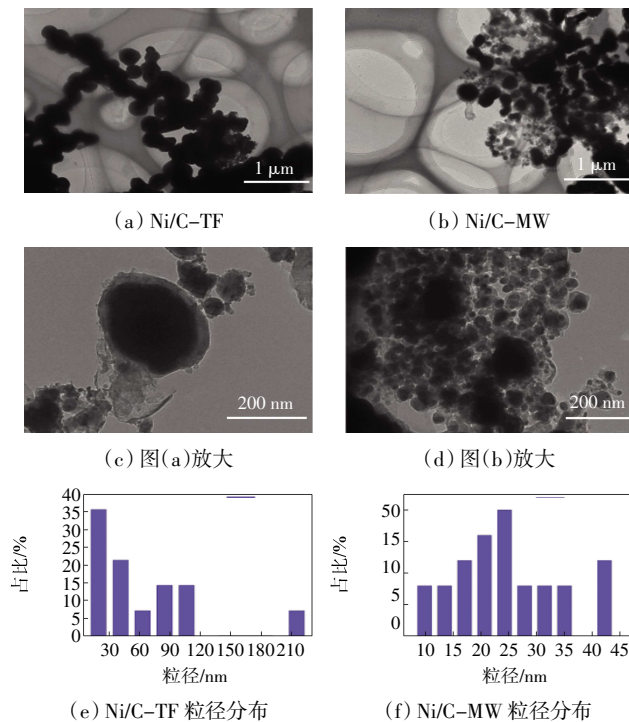


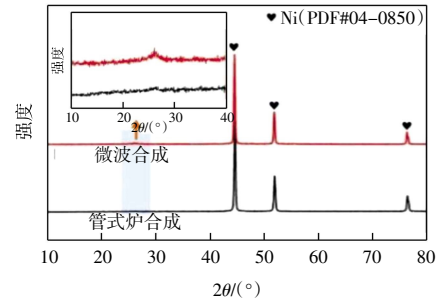
图 1 Ni/C-TF 和 Ni/C-MW 催化剂的 TEM 表征

Fig.1 TEM characterization of Ni/C-TF and Ni/C-MW catalysts

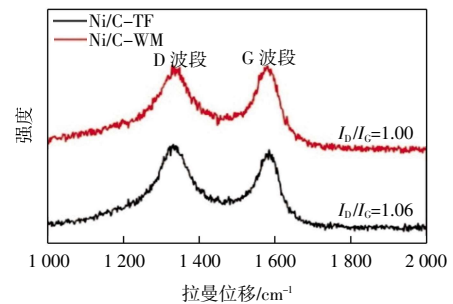
由图 1(a)和图 1(b)可以看出,Ni/C-TF 催化剂的颗粒相对较 Ni/C-MW 催化剂大,并且催化剂周围的碳含量也较低,此结果可以进一步从图 1(c)和图 1(d)看出。这表明相比于传统电炉方法,通过微波方法制备的催化剂可以获得分散性更佳和颗粒尺寸更小的 Ni/C 催化剂,从而提升催化位点和反应底物之间的接触效率,提高催化性能和产物选择性。2 种方法制备的 Ni/C 催化剂的颗粒分布可以从图 1(e)和图 1(f)所示粒径分布统计结果直观看出,Ni/C-TF 催化剂的颗粒尺寸主要分布在 19~110 nm 之间,而 Ni/C-MW 催化剂的颗粒尺寸主要分布在 9.8~42.2 nm 之间,具有更

小的尺寸分布。

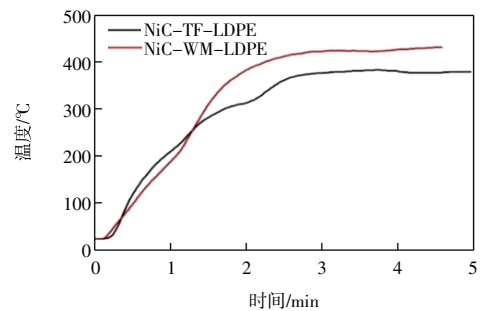
Ni/C-TF 和 Ni/C-MW 催化剂的物相组成通过 XRD 进行分析,如图 2 所示。



(a) 不同合成方法得到的 Ni/C 催化剂的 XRD 图谱



(b) 不同合成方法得到的 Ni/C 催化剂的 Raman 光谱



(c) 不同 Ni/C 催化剂催化 LDPE 脱氢过程的升温曲线

图 2 Ni/C-TF 和 Ni/C-MW 催化剂的物相表征和对比

Fig.2 Phase characterization and comparison of Ni/C-TF and Ni/C-MW catalysts

由图 2(a)可知,在 2 种方法合成的 Ni/C 催化剂的 XRD 谱图中均可以清楚地看到 Ni(PDF: 04-0850)的特征衍射峰,然而,2 种催化剂与碳相关的衍射峰存在差异。在 Ni/C-TF 催化剂的 XRD 放大图谱(左上角)中几乎难以看到碳的特征峰,但 Ni/C-MW 催化剂中出现了碳的特征峰,这表明 Ni/C-TF 催化剂中的碳石墨化程度或含量低于 Ni/C-MW 催化剂,这一结果可以进一步从图 2(b)所示的 Raman 光谱中得到验证。图 2(b)中 D 峰是由于石墨片层上的缺陷或无定形碳所引起的拉曼特征峰,G 峰是由于石墨片层间 sp^2 杂化碳原子的 C—C 键伸缩振动对应的拉曼特征峰。D 峰和 G 峰强度的比值 I_D/I_G 常用来反应碳材料的石墨化程度和晶化指数^[13,16-17]。Ni/C-TF 催化剂中碳的 I_D/I_G

比值高于 Ni/C-MW 催化剂中的碳。

图 2(c)为 Ni/C-TF 和 Ni/C-MW 催化剂在微波辐照下催化 LDPE 脱氢过程中床层的升温曲线,从升温曲线可以看出,2 种方法制备的催化剂均具有良好的微波热转化能力,可以将入射的电磁波转化为热能,为 LDPE 脱氢提供能量,但相较而言,Ni/C-MW 的微波热转化能力优于 Ni/C-TF。

基于上述结果,微波合成方法^[18-19]可以在更短的时间内合成粒径更小、微波加热效率更高、分散性更好的 Ni/C 催化剂。

2.2 不同制备方法获得催化剂的脱氢性能对比

传统电炉和微波方法制备的 Ni/C-TF 和 Ni/C-MW 这 2 种催化剂在微波辐照下催化 LDPE 的脱氢性能对比如图 3 所示。

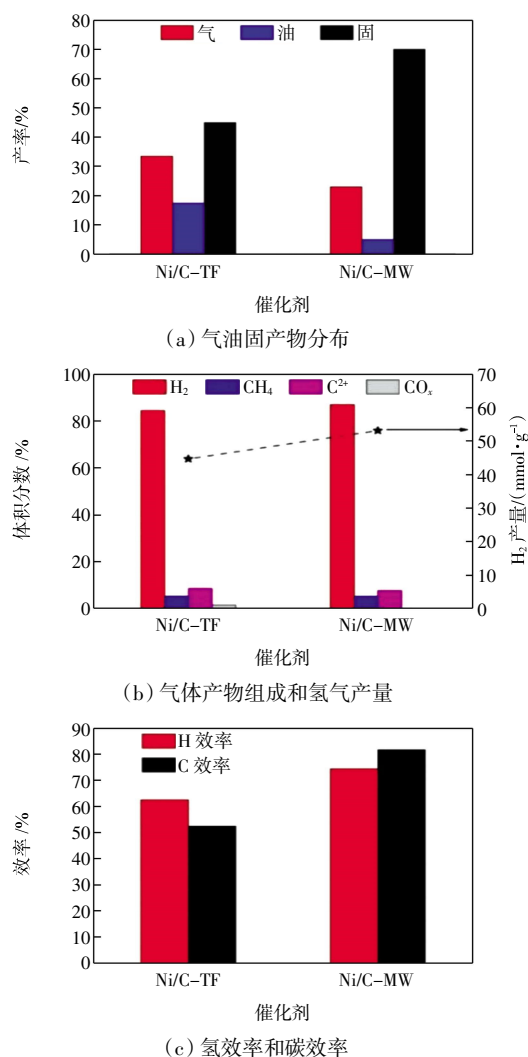


图 3 微波耦合 Ni/C-TF 和 Ni/C-MW 催化剂催化 LDPE 脱氢性能对比

Fig.3 Comparison of performance of microwave-coupled Ni/C-TF and Ni/C-MW catalysts for LDPE dehydrogenation

由图 3(a)可以看出,Ni/C-TF 催化 LDPE 脱氢后的气体和油产率均高于 Ni/C-MW 催化剂,尤其是油产率高出 3 倍有余,而固体产率却显著低于 Ni/C-MW 催化剂,表明 2 种方法制备的催化剂在催化性能上存在较大差异。

为进一步明确产物分布差异的原因,对 Ni/C-TF 和 Ni/C-MW 催化 LDPE 脱氢后的气体组成进行分析,如图 3(b)所示,Ni/C-TF 和 Ni/C-MW 催化 LDPE 脱氢后气体产物中的 H₂ 选择性分别为 84.5%和 87.1%。结合图 3(a)和图 3(b)结果可以看出,Ni/C-MW 催化剂具有更优异的 C—C 键和 C—H 键断裂性能,在催化 LDPE 脱氢过程中先促进大分子 LDPE 断裂成小分子的烯烃或芳烃化合物^[20-21],随后这些小分子化合物进一步脱氢产生 H₂,最终实现了 53.1 mmol/g 的氢气产量,高于 Ni/C-TF 催化剂(44.7 mmol/g)。由图 3(c)氢效率和碳效率对比可知,Ni/C-MW 催化 LDPE 脱氢后的氢效率和碳效率分别达到 74.4%和 81.8%,高于 Ni/C-TF 催化剂,这意味着 LDPE 塑料中的大量氢和碳被提取,说明 Ni/C-MW 催化剂具备更优异的脱氢性能。

2.3 不同加热方法对 LDPE 脱氢产物分布的影响

微波的优势并不仅体现在催化剂的制备方面,在催化塑料脱氢中仍表现出显著的强化作用。本文对比了传统电炉和微波 2 种加热方式催化 LDPE 脱氢的产物分布,如图 4 所示。

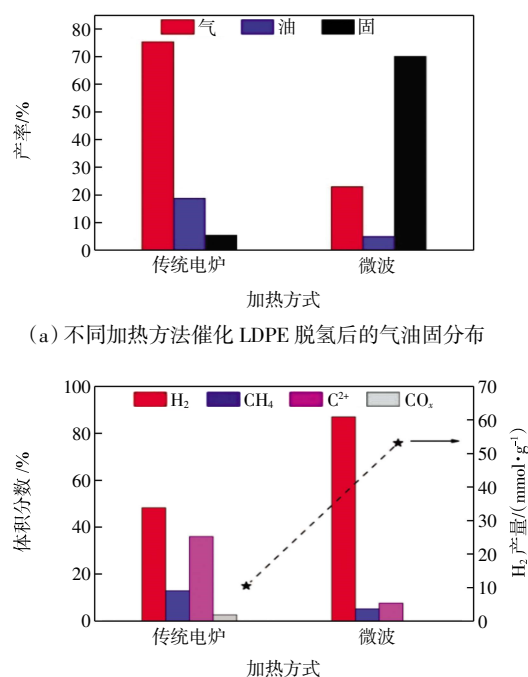


图 4 不同加热方法对塑料脱氢产物分布的影响

Fig.4 Effect of different heating methods on distribution of dehydrogenation products of plastic

传统加热方法得到的产物主要为气体和油,而碳产量仅占很小一部分(质量分数5.5%),并且气体中氢气的选择性仅为48.3%,最终仅获得了10.5 mmol/g的氢气产量,显著低于微波加热方法。这是因为微波加热过程中的电磁波能量可和催化剂发生选择性相互作用,使得热量优先在催化剂上产生,随后热量从高温催化剂向低温塑料传递,这一过程显著增强了界面催化效应,从而强化了C—H键活化和断裂^[10]。

2.4 微波辐照功率对脱氢性能的影响

为了取得相对较优的脱氢条件,探究了微波辐照功率(500、600和700 W)对脱氢性能的影响,如图5所示。

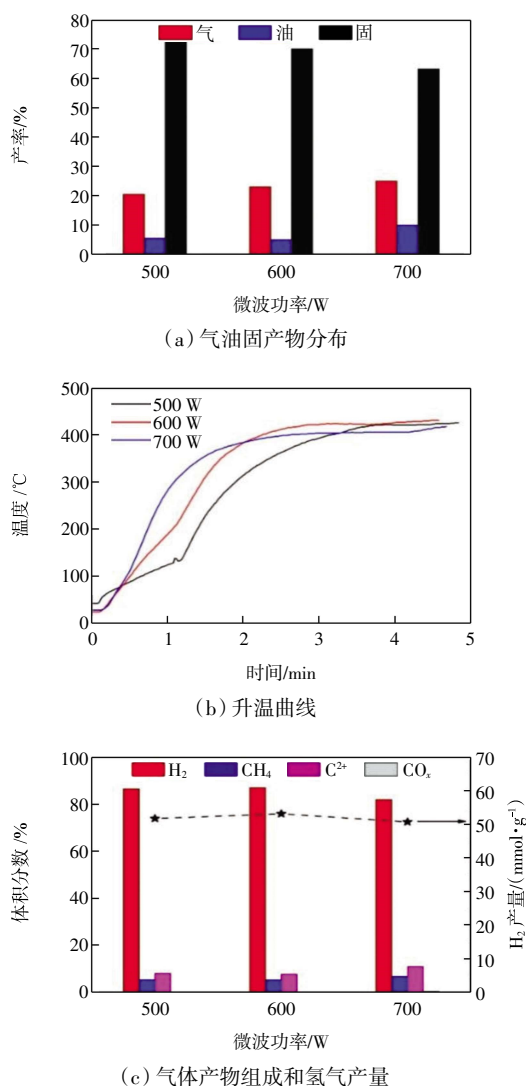


图5 微波辐照功率对Ni/C-MW催化LDPE脱氢性能影响

Fig.5 Effect of microwave irradiation power on dehydrogenation performance of LDPE catalyzed by Ni/C-MW

图5(a)所示为不同微波辐照功率下Ni/C-MW催化LDPE脱氢后的气/油/固体产物分布,气体产率表现

出随着功率增加而上升的趋势,而固体产率表现出下降趋势,油产率则先下降后上升。这可能归因于高微波辐照功率在一定程度上可以促进大分子LDPE断裂成小分子气态化合物,进而利于后续的脱氢过程,但过高的微波辐照功率会导致反应床层升温过快,造成分子质量更大的油产物未能进一步裂解成小分子化合物便离开反应床层^[2],如图5(b)所示的升温曲线所示。这一推论可以从图5(c)的气体组成进一步得到验证,600 W微波辐照功率下氢气选择性为87.1%,高于500 W(86.5%)和700 W(82%),同时,CH₄和C₂⁺气体产物的选择性也在600 W时达到最小,这表明600 W的微波辐照功率可以获得较优异的脱氢效率,氢气产量为53.1 mmol/g,高于500 W(51.7 mmol/g)和700 W(50.7 mmol/g)。

2.5 催化剂稳定性分析

值得一提的是,Ni/C-MW催化剂可以被多次回收利用,图6为5个连续催化循环后的结果,在每个催化循环后将反应后的催化剂取出并向其中添加新鲜的LDPE塑料而不加入任何新鲜催化剂。

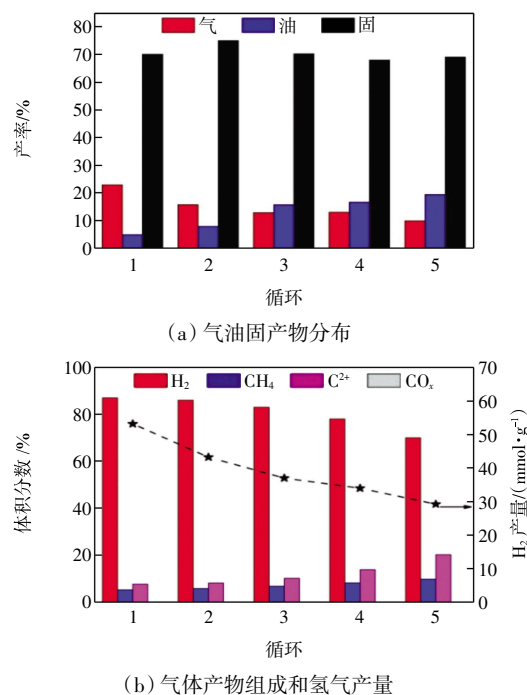


图6 Ni/C-MW催化剂在5个连续催化LDPE脱氢循环中的产物分布

Fig.6 Product distribution of Ni/C-MW catalyst in five successive catalytic LDPE dehydrogenation cycles

由图6(a)可知,在5个连续循环中,气体产率表现出下降趋势而油产率呈现出上升趋势,固体产率变化不大。结合图6(b)结果,氢气选择性(87.1%→70%)和氢气产率(53.1→29.2 mmol/g)随着催化剂重复使用

次数的增加呈现出逐渐下降趋势,这是由于伴随LDPE脱氢产生了大量的碳材料,而这些碳材料积聚在催化剂表面,导致Ni/C-MW催化剂上的活性位点难以和LDPE充分接触,造成脱氢不足,从而表现出 CH_4 和 C^{2+} 气体选择性升高^[10,23]。尽管如此, H_2 选择性和产量在Ni/C-MW经历5次连续循环后仍达70%和29.2 mmol/g,优于先前研究^[13-16]中通过常规加热方法对塑料进行脱氢的结果(见图4)。

2.6 碳产物表征

伴随LDPE脱氢过程产生了大量的固体碳材料积聚在催化剂样品中,为了明确其成分和组成,采用SEM、XRD、TEM、Raman和TGA对使用后的催化剂进行了表征,如图7所示。

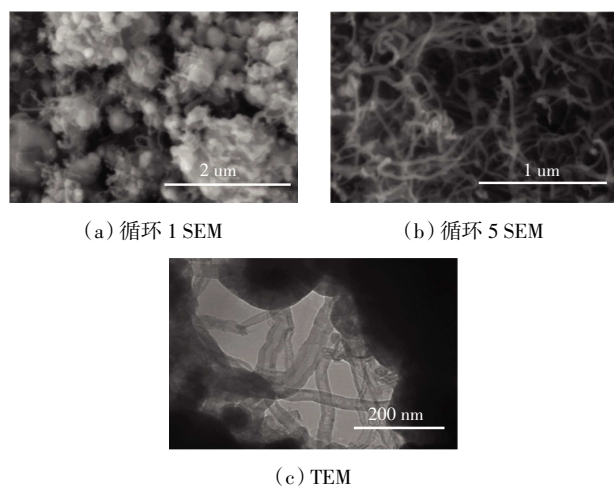


图7 碳产物的SEM和TEM表征

Fig.7 SEM and TEM characterization of carbon products

由图7(a)和(b)所示的SEM图像可知,使用一次后的催化剂表面产生了丝状碳,而这种丝状碳在连续重复使用5次后的催化剂中含量显著增加。为了更进一步了解这种丝状碳的形貌结构,进行了TEM表征,如图7(c)所示,TEM图像揭示了这些丝状碳材料主要由多壁碳纳米管所组成。

然而,SEM和TEM无法给出多壁碳纳米管的具体产量和占比,因此在空气气氛中对不同循环后的Ni/C-MW催化剂进行TGA分析,如图8所示。由图8可见,在450℃后开始出现的明显失重归因于碳材料的氧化。同时,就碳材料而言,无定形碳的稳定性低于碳纳米管,因而无定形碳的氧化温度约为450℃,而碳纳米管石墨碳的氧化温度 $> 535^\circ\text{C}$ ^[24-25]。由TGA分析可以看出,使用1次后的Ni/C-MW催化剂中的碳失重峰部分 $< 530^\circ\text{C}$,这表明这些碳材料中含有无定型碳,而使用5次后的Ni/C-MW催化剂中的碳失重峰发生明显右移并且集中于530℃以上,表明获得的碳材料主要为丝状碳。

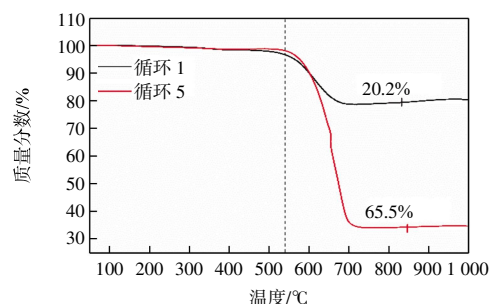


图8 碳产物的TGA表征

Fig.8 TGA characterization of carbon products

碳材料的石墨化程度进一步采用拉曼(Raman)光谱进行了表征和评估,如图9所示。由图9可见,在1340和1580 cm^{-1} 附近观察到的2个峰分别归属于D峰和G峰。使用不同循环后的Ni/C-MW催化剂中碳材料的 I_D/I_G 值较低,表明所获得的碳材料石墨化程度更高,结构缺陷少。

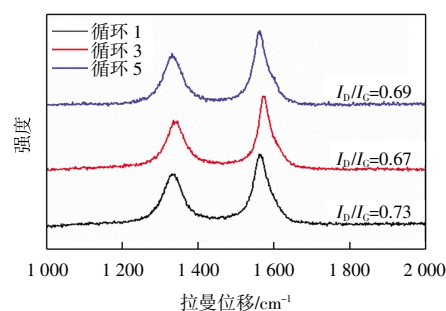


图9 碳产物的拉曼表征

Fig.9 Raman characterization of carbon products

此外,通过XRD对不同循环后的Ni/C-MW催化剂进行了物相分析,如图10所示。由图10可知,初始催化剂和不同循环后的催化剂均观察到了Ni(PDF: 04-0850)的特征衍射峰,而和碳相关的峰在初始催化剂中十分微弱,有趣的是,碳特征峰随着催化剂重复循环次数的增加而显著增加,这表明随着催化剂连续使用,其中的碳材料累计量逐渐增加;另一方面,碳衍射峰强度的增加进一步表明伴随LDPE催化脱氢产生了大量高石墨化程度的丝状碳,这与上述的表征结果一致。

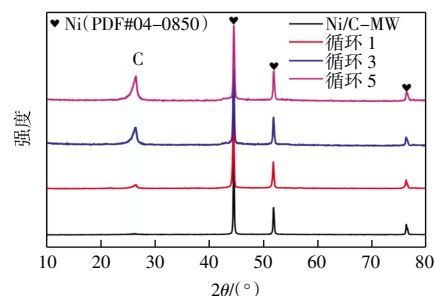


图10 碳产物的XRD表征

Fig.10 XRD characterization of carbon products

结合上述结果,微波耦合 Ni/C-MW 催化 LDPE 脱氢,实现了更优异的 C—H 断裂效率,不仅可以获得高产氢气,同时还可以获得高价值的多壁碳纳米管。

3 结 论

本文研究了传统电炉和微波合成法对制备 Ni/C 催化剂的影响,并对比了 2 种方法制备的催化剂在微波催化塑料脱氢性能方面的差异。实验发现:

(1) 从催化剂的制备过程来看,相比于 Ni/C-TF 催化剂,Ni/C-MW 催化剂的制备时间从 2 h 缩短至 0.5 h,显著提升了催化剂的制备效率并降低能耗。就催化剂而言,尽管 2 种方法制备的催化剂主要成分均为 Ni,但微波法得到的催化剂具有更小的颗粒尺寸、更高的微波加热效率、更良好的金属分散性。

(2) 在催化塑料脱氢方面,Ni/C-MW 催化剂具有更优异的选择性断裂 C—H 键能力,最终实现了 53.1 mmol/g 和 87% 的氢气产量和氢气选择性,并且可以被多次回收利用,而 Ni/C-TF 催化塑料脱氢后的氢气产量和氢气选择性分别为 44.7 mmol/g 和 84.5%,明显低于 Ni/C-MW 催化剂。

(3) 将相同的反应物料(催化剂+塑料)在传统加热条件下进行脱氢实验发现氢气产量和氢气选择性仅为 10.5 mmol/g 和 48.3%,远远低于微波催化。

(4) SEM、TEM、XRD、TGA 和拉曼表征结果证明伴随微波催化塑料脱氢过程中产生的碳在 Ni/C-MW 催化剂上不断沉积,并在催化剂表面以圆柱形网络形式结晶并选择性生长成管状结构的碳纳米管,进一步提升了产物附加值。

综上所述,微波方法不仅利于催化剂合成,而且在催化增值利用塑料中具有强化作用,证实了微波的重要作用。

参考文献:

- [1] HULER M, ECK M, ROTHAUER D, et al. Closed-loop recycling of polyethylene-like materials[J]. *Nature*, 2021, 590: 423-427.
- [2] GEYER R, JAMBECK J R, LAW K L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. *Science Advances*, 2017, 3(7): e1700782.
- [3] JAMBECK J, GEYER R, WILCOX C, et al. Plastic waste inputs from land into the ocean[J]. *Science*, 2023, 347: 768-771.
- [4] LEE K, JING Y X, WANG Y Q, et al. A unified view on catalytic conversion of biomass and waste plastics[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2022, 6(9): 635-652.
- [5] RAGAERT K, DELVA L, GEEM K V. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste[J]. *Waste Management*, 2017, 69: 24-58.
- [6] THIOUNN T, SMITH R C. Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste[J]. *Journal of Polymer Science*, 2020, 58(10): 1347-1364.
- [7] VOLLMER I, JENKS M J F, ROELANDS M C P, et al. Beyond mechanical recycling: Giving new life to plastic waste[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(36): 15402-15423.
- [8] 于建明. 高分子分子设计在塑料光纤研制中应用[J]. *天津纺织工学院学报*, 1994, 13(4): 24-31.
YU J M. Application of polymer molecular design in that development of plastic optical fiber[J]. *Journal of Tianjin Institute of Textile Science and Technology*, 1994, 13(4): 24-31 (in Chinese).
- [9] 顾振亚, 崔振兴, 刘崇源, 等. 防 X 射线聚氨酯泡沫塑料层压织物的研究[J]. *天津纺织工学院学报*, 1991, 10(2): 14-21.
GU Z Y, GUI Z Y, LIU C Y et al. A study on X-ray proofing flexible polyurethane foam laminating fabric[J]. *Journal of Tianjin Institute of Textile Science and Technology*, 1991, 10(2): 14-21 (in Chinese).
- [10] JIE X Y, LI W S, SLOCOMBE D, et al. Microwave-initiated catalytic deconstruction of plastic waste into hydrogen and high-value carbons[J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3(11): 902-912.
- [11] MIDILLI A, KUCUK H, HACIOSMANOGLU M, et al. A review on converting plastic wastes into clean hydrogen via gasification for better sustainability[J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46(4): 4001-4032.
- [12] PARMAR K R, TULI V, CAIOLA A, et al. Sustainable production of hydrogen and carbon nanotubes/nanofibers from plastic waste through microwave degradation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 51: 488-498.
- [13] YAO D D, ZHANG Y S, WILLIAMS P T, et al. Co-production of hydrogen and carbon nanotubes from real-world waste plastics: Influence of catalyst composition and operational parameters[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 221: 584-597.
- [14] CAI N, LI X Q, XIA S W, et al. Pyrolysis-catalysis of different waste plastics over Fe/Al₂O₃ catalyst: High-value hydrogen, liquid fuels, carbon nanotubes and possible reaction mechanisms[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 229: 113794.
- [15] JAGODZIŃSKA K, JÖNSSON P G, YANG W H. Pyrolysis and in-line catalytic decomposition of excavated landfill waste to produce carbon nanotubes and hydrogen over Fe- and Ni-based catalysts: Investigation of the catalyst type and process

- temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 136808.
- [16] YAO D D, YANG H P, HU Q, et al. Carbon nanotubes from post-consumer waste plastics: Investigations into catalyst metal and support material characteristics[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 280: 119413.
- [17] YAO D D, LI H, DAI Y J, et al. Impact of temperature on the activity of Fe-Ni catalysts for pyrolysis and decomposition processing of plastic waste[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 127268.
- [18] 曹爱红. 微波干燥制备 Al_2O_3 纳米粉体的研究[J]. *天津工业大学学报*, 2002, 21(4): 25-27.
- CAO A H. Preparation of nanocrystalline alumina powder by microwave drying[J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University*, 2002, 21(4): 25-27 (in Chinese).
- [19] 解勤兴, 郑安冉, 王欣, 等. 微波合成 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 热电材料的微观结构和性能[J]. *天津工业大学学报*, 2015, 34(4): 7-11.
- XIE Q X, ZHENG A R, WANG X, et al. Microstructure and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ materials prepared by microwave technique[J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University*, 2015, 34(4): 7-11 (in Chinese).
- [20] VANCE B C, KOTS P A, WANG C, et al. Ni/SiO₂ catalysts for polyolefin deconstruction via the divergent hydrogenolysis mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 322: 122138.
- [21] ZHAO Z G, LI Z, ZHANG X K, et al. Catalytic hydrogenolysis of plastic to liquid hydrocarbons over a nickel-based catalyst[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 313: 120154.
- [22] CAO Q, DAI H C, HE J H, et al. Microwave-initiated MAX Ti_3AlC_2 -catalyzed upcycling of polyolefin plastic wastes: Selective conversion to hydrogen and carbon nanofibers for sodium-ion battery[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 318: 121828.
- [23] WANG J, PAN Y H, SONG J X, et al. A high-quality hydrogen production strategy from waste plastics through microwave-assisted reactions with heterogeneous bimetallic iron/nickel/ cerium catalysts[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, 166: 105612.
- [24] ACOMB J C, WU C F, WILLIAMS P T. The use of different metal catalysts for the simultaneous production of carbon nanotubes and hydrogen from pyrolysis of plastic feedstocks[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 180: 497-510.
- [25] SHI Z J, LIAN Y F, LIAO F H, et al. Large scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by arc-discharge method[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2000, 61(7): 1031-1036.

本文引文格式:

- 赵滩, 赵俊, 张磊, 等. 基于微波耦合碳分散镍催化的废塑料制氢[J]. *天津工业大学学报*, 2025, 44(2): 29-36.
- ZHAO S, ZHAO J, ZHANG L, et al. Hydrogen production from plastic waste by microwave-coupled carbon-dispersed nickel catalysis[J]. *Journal of Tiangong University*, 2025, 44(2): 29-36(in Chinese).

(上接第 28 页)

- [24] XU Z R, XU Z H, TAO R, et al. Combustion and thermal properties of flame retardant polyurethane foam with ammonium polyphosphate synergized by phosphomolybdic acid[J]. *Frontiers in Materials*, 2022, 9: 944368.
- [25] CAI W, HONG N N, FENG X M, et al. A facile strategy to simultaneously exfoliate and functionalize boron nitride nanosheets via Lewis acid-base interaction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 309-321.
- [26] WU Y Q, HE Y, ZHOU T G, et al. Synergistic functionalization of h-BN by mechanical exfoliation and PEI chemical modification for enhancing the corrosion resistance of waterborne epoxy coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 142: 105541.
- [27] JIAO E X, WU K, QU Z C, et al. Preparation and curing kinetics of intrinsic flameretardant epoxy resin system based on polyoxometalates[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 146(3): 1063-1076.
- [28] HAN G J, ZHAO X Y, FENG Y Z, et al. Highly flame-retardant epoxy-based thermal conductive composites with functionalized boron nitride nanosheets exfoliated by one-step ball milling[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 127099.

本文引文格式:

- 刘晓辉, 李迪, 张秋艳, 等. 基于白石墨基阻燃剂的 PVC 复合材料阻燃抑烟改性[J]. *天津工业大学学报*, 2025, 44(2): 23-28, 36.
- LIU X H, LI D, ZHANG Q Y, et al. Flame retardancy and smoke suppression modification of PVC composite materials based on white graphite-based flame retardant[J]. *Journal of Tiangong University*, 2025, 44(2): 23-28, 36(in Chinese).