

## ผลของลักษณะรูพรุนของตัวรองรับซิลิกาต่อประสิทธิภาพการสังเคราะห์ก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนจากก๊าซมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

### Effect of pore structure of silica support on hydrogen and carbon productions from methane over nickel catalyst

อรรักัญญา พิชัยรัตน์พงศ์<sup>1,2</sup>, เมตตา เจริญพานิช<sup>1,2,3</sup> และ วลีพร ดอนไพร<sup>1,2,3,\*</sup>

Orrakanya Phichairatanaphong<sup>1,2</sup>, Metta Chareonpanich<sup>1,2,3</sup> and Waleeporn Donphai<sup>1,2,3,\*</sup>

<sup>1</sup>กลุ่มเคยู-กรีนคะตะลิสต์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ กรุงเทพฯ 10900

<sup>2</sup>ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ 10900

<sup>3</sup>เครือข่ายวิจัยตัวเร่งปฏิกิริยาและวัสดุนาโนเพื่อพลังงานและสิ่งแวดล้อมที่ยั่งยืน มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ กรุงเทพฯ 10900

\*ติดต่อ E-mail: fengwod@ku.ac.th, เบอร์โทรศัพท์: 087-079-5274

#### บทคัดย่อ

ก๊าซมีเทนถูกปล่อยจากโรงงานอุตสาหกรรมและกระบวนการทางการเกษตรจำนวนมาก ซึ่งก่อให้เกิดภาวะโลกร้อน เพื่อเป็นการแก้ปัญหาดังกล่าว จึงมีการนำก๊าซมีเทนมาเป็นสารตั้งต้นในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนผ่านปฏิกิริยาการแตกตัวของก๊าซมีเทน โครงการวิจัยนี้จึงศึกษาปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาตัวรองรับซิลิกาซึ่งรูพรุนต่างกัน (Ni/MS(x)) ที่อัตราส่วนระหว่าง 1,3,5-ไตรเมทิลเบนซีน (TMB) (ตัวขยายรูพรุน) ต่อ พลูโรนิค (ตัวกำหนดโครงสร้าง) ที่ 1, 2 และ 3 พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วน ตัวรองรับซิลิกาจะมีขนาดรูพรุนที่ใหญ่ขึ้น พื้นที่ผิวรวมลดลง และมีปริมาตรรูพรุนเพิ่มขึ้น จากนั้นโพลดโลหะนิกเกิลด้วยวิธีจุ่มซุบ และนำไปทดสอบในปฏิกิริยาการแตกตัวของก๊าซมีเทนที่อุณหภูมิ 550 °C พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MS(2) และ Ni/MS(3) จะมีประสิทธิภาพการแตกตัวมีเทนสูง และมีความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีด้วย ในขณะที่ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MS(1) จะลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากลักษณะรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กทำให้ท่อนาโนคาร์บอนที่เกิดขึ้น ปกคลุมตำแหน่งว่องไวของนิกเกิลที่อยู่ภายในรูพรุนได้ง่ายระหว่างการดำเนินปฏิกิริยา

**คำสำคัญ:** ปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน, ก๊าซไฮโดรเจน, ซิลิกา, โครงสร้างของรูพรุน, นิกเกิล

#### Abstract

Methane is emitted from industrial process and agricultural activities that causes global warming. To solve this problem, methane can be used as the reactant gas for H<sub>2</sub> and carbon productions through methane cracking reaction. Therefore, this research studied the effect of nickel loaded on silica support with different pore diameters (Ni/MS(x)) in methane cracking

reaction by studying the ratios of 1,3,5-trimethylbenzene (TMB), as swelling agent and Pluronic P123, as template of 1, 2, and 3. The result showed that with increasing the TMB to Pluronic P1 2 3 ratio, MS support showed higher pore diameter and pore volume, but lower surface areas. After that nickel metal was loaded on support by using impregnation method. The Ni/MS(x) catalysts were then tested in methane cracking reaction at 550 °C. It was found that Ni/MS(2) and Ni/MS(3) catalysts exhibited higher activity, and better stability. Whereas, the activity of Ni/MS(1) catalyst was decreased with increasing reaction time because carbon nanotubes easily formed and covered the active nickel deposited inside the support pore with small size during the reaction.

**Keywords:** methane cracking reaction, hydrogen, silica, pore structure, nickel

## บทนำ

ปัญหาภาวะโลกร้อนเกิดจากการปล่อยก๊าซเรือนกระจก ได้แก่ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซมีเทน ออกสู่บรรยากาศของโลกอย่างมากมาย ถึงแม้ว่าก๊าซมีเทนถูกปล่อยออกมาน้อยกว่าก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ แต่เมื่อเปรียบเทียบปริมาณก๊าซที่เท่ากัน พบว่า ก๊าซมีเทนสามารถก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนได้มากกว่าก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ถึง 25 เท่า ก๊าซมีเทนเกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงประเภทถ่านหิน น้ำมัน และก๊าซธรรมชาติ และเกิดจากการทำเกษตรกรรม เพื่อเป็นการลดปริมาณก๊าซมีเทน จึงมีการนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นเพื่อผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้หลายปฏิกิริยา ได้แก่ ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ [1] และการแตกตัวของก๊าซมีเทน [2] เมื่อเปรียบเทียบสองปฏิกิริยาพบว่า ปฏิกิริยาการแตกตัวของก๊าซมีเทนมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่า เนื่องจากสามารถแตกตัวได้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนและก๊าซไฮโดรเจน โดยที่ผลิตภัณฑ์ปราศจากสารประกอบคาร์บอนมอนอกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน โดยส่วนใหญ่จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เนื่องจากเป็นโลหะที่มีประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดี และมีราคาถูก อย่างไรก็ตาม โลหะนิกเกิลจะเกิดการเสื่อมสภาพเนื่องจากเกิดคาร์บอนปกคลุมตำแหน่งว่องไวของโลหะนิกเกิล ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการทำงานลดลง เพื่อเป็นการปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับเป็นปัจจัยหนึ่งที่ต้องคำนึงถึง เนื่องจากช่วยเพิ่มการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลและขนาดของรูพรุนจะส่งผลต่ออายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว [3]

ดังนั้น โครงการวิจัยนี้ จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของขนาดรูพรุนของตัวรองรับซิลิกาเมโซเซลลูลาร์ต่อประสิทธิภาพของการแตกตัวของก๊าซมีเทน โดยตัวรองรับซิลิกาเมโซเซลลูลาร์จะถูกสังเคราะห์ที่อัตราส่วนของ 1,3,5 ไตรเมทิลเบนซีนซึ่งเป็นตัวขยายรูพรุน ต่อพอลิโรนิกซึ่งเป็นสารกำหนดโครงสร้างที่ต่างกัน จากนั้นจะโหลดโลหะนิกเกิลและนำไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทนที่อุณหภูมิ 550 °C งานวิจัยนี้จะศึกษาหาโครงสร้างของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการคงความเสถียร ในขณะที่เดียวกันก็มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนที่ดีด้วย

## อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

### อุปกรณ์

พลูโรนิก (Pluronic P123), น้ำกลั่น, 1,3,5 ไตรเมทิลเบนซีน, สารละลายโซเดียมซิลิเกต, กรดไฮโดรคลอริก, นิกเกิลไนเตรต, ก๊าซไฮโดรเจน, ก๊าซไนโตรเจน, ก๊าซมีเทน

## วิธีการทดลอง

### การเตรียมตัวรองรับซิลิกาเมโซเซลลูลาร์

ตัวรองรับซิลิกาเมโซเซลลูลาร์ถูกเตรียมด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้อัตราส่วนระหว่าง 1,3,5 ไตรเมทิลเบนซีนและพลูโรนิกที่ 1, 2 และ 3 โดยจะมีสัญลักษณ์คือ MS(1), MS(2) และ MS(3) ตามลำดับ ขั้นตอนการสังเคราะห์เริ่มจาก พลูโรนิกจำนวน 1.69 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 120 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 คืน จากนั้นนำไปกวนที่อุณหภูมิ 40 °C และหยด 1,3,5 ไตรเมทิลเบนซีนจำนวน 1.69 กรัม (3.38, 5.07 กรัม) กวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และหยดสารละลายโซเดียมซิลิเกต 6.754 กรัม กวนเป็นเวลา 15 นาที และใส่กรดไฮโดรคลอริก 10.8 มิลลิลิตร กวนทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำสารละลายที่ได้ไปใส่ในปฏิกรณ์ทนความดันที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วจึงกรองและล้างด้วยน้ำกลั่น และนำของแข็งที่ได้มาอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จึงนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยให้อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 5 °C ต่อ นาที

### การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาเมโซเซลลูลาร์ (Ni/MS(x))

ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MS(x) ถูกเตรียมโดยใช้วิธีจุ่มชุบ โดยที่ปริมาณนิกเกิลที่ใช้คือ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยเริ่มจากนิกเกิลไนเตรตถูกละลายในน้ำกลั่น จากนั้นหยดสารละลายนิกเกิลไนเตรตลงบนตัวรองรับ กวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปทำให้อบแห้งที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 5 °C ต่อ นาที

### การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน

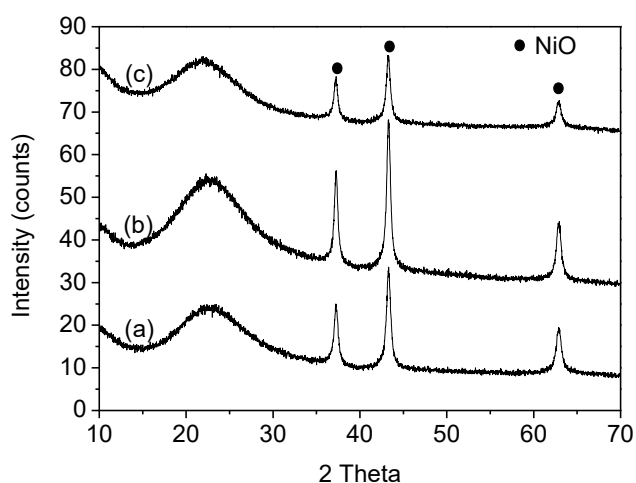
ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 กรัม บรรจุลงในปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ถูกรีดิวซ์ด้วยก๊าซไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 60 มิลลิลิตรต่อนาที และอุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง จากนั้น ปฏิกรณ์จะถูกทำให้เย็นตัวลงด้วยก๊าซไนโตรเจน ในขณะที่ทำปฏิกิริยา มีเทนที่เจือจางด้วยไนโตรเจนในอัตราส่วน 1:4 จะถูกป้อนเข้าปฏิกรณ์ด้วยอัตราการไหลรวม 100 มิลลิลิตรต่อนาที โดยทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 550 °C ปริมาณสารตั้งต้นที่คงเหลือและปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟีที่ใช้ดีเทคเตอร์ชนิด Thermal conductivity detector (TCD)

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ตัวรองรับซิลิกาเมโซเซลลูลาร์ที่สังเคราะห์ที่อัตราส่วนระหว่าง 1,3,5 ไตรเมทิลเบนซีนและพลูโรนิกที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ขนาดของรูพรุนและปริมาตรของรูพรุนมีเพิ่มขึ้น แต่พื้นที่ผิวจะลดลง ดังแสดงผลในตารางที่ 1 ภายหลังจากโหลดโลหะนิกเกิล พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MS(x) มีพื้นที่ผิวและมีปริมาตรรูพรุนลดลง โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MS(1) จะมีค่าน้อยที่สุด เนื่องจากโลหะนิกเกิลส่วนใหญ่จะเข้าไปอยู่ภายในรูพรุน จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แสดงดังรูปที่ 1 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้งาน จะพบพีคที่แสดงถึงโลหะนิกเกิลในรูปของนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $2.37^\circ$ ,  $28.43^\circ$  และ  $86.62^\circ$  และเมื่อนำไปคำนวณหาขนาดผลึกของโลหะนิกเกิล โดยใช้สมการ Scherrer พบว่า โลหะนิกเกิลออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดผลึกที่ใกล้เคียงกัน แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้งาน

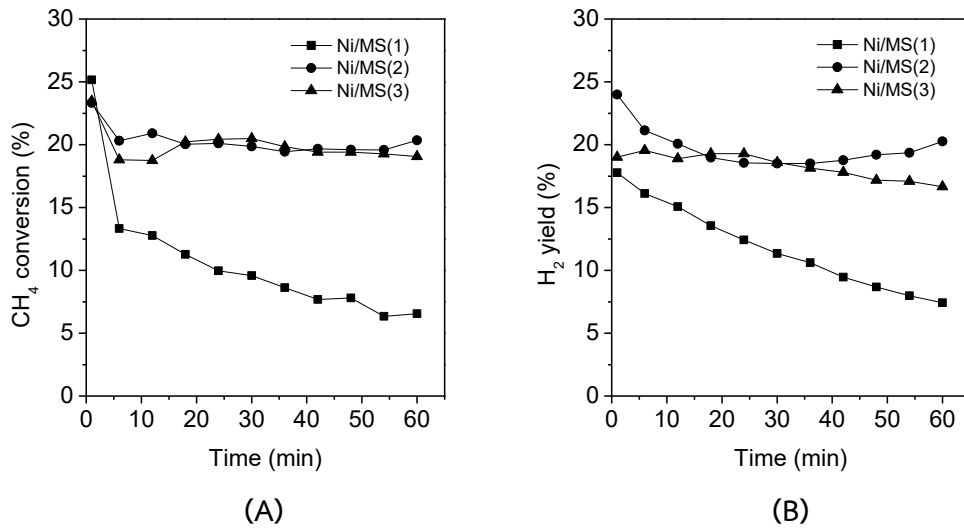
ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (m <sup>2</sup> /g)	ปริมาตรรูพรุน (cm <sup>3</sup> /g)	ขนาดรูพรุน (nm)	ขนาดผลึกของโลหะ นิกเกิลออกไซด์ (nm)
MS(1)	712.63	0.87	14.86	-
MS(2)	674.44	1.15	25.90	-
MS(3)	663.02	1.40	25.65	-
Ni/MS(1)	327.41	0.50	14.78	15.69
Ni/MS(2)	406.63	0.52	17.87	16.60
Ni/MS(3)	387.99	0.91	23.02	15.91



รูปที่ 1 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MS(x) ก่อนใช้งาน

(a) Ni/MS(1), (b) Ni/MS(2), และ (c) Ni/MS(3)

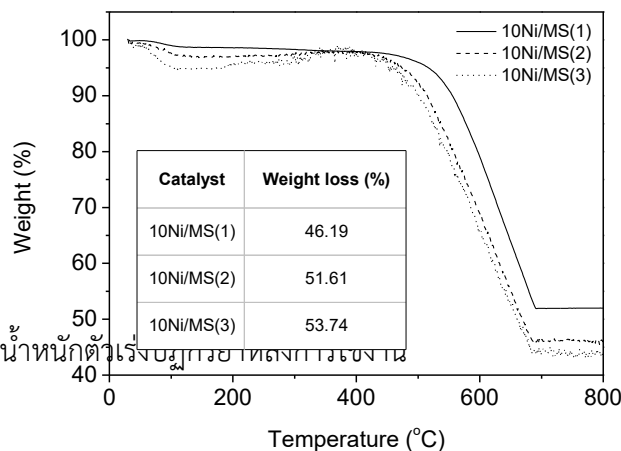
ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MS(x) ถูกนำไปทดสอบในปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทนที่อุณหภูมิ 550 °C แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดังรูปที่ 2 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MS(2) และ Ni/MS(3) มีค่าร้อยละการแปลงผันของก๊าซมีเทนที่ใกล้เคียงกัน (20.34 และ 19.06 %) และสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MS(1) และยังมีความสำเร็จของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่อนข้างคงที่ด้วย ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MS(1) มีการลดลงของร้อยละการแปลงผันของก๊าซมีเทนอย่างรวดเร็ว เนื่องจากเกิดการปกคลุมของคาร์บอนบนตำแหน่งที่ว่องไวของนิกเกิลภายในรูพรุนเมื่อพิจารณาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MS(2) มีค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MS(3) และ Ni/MS(1)



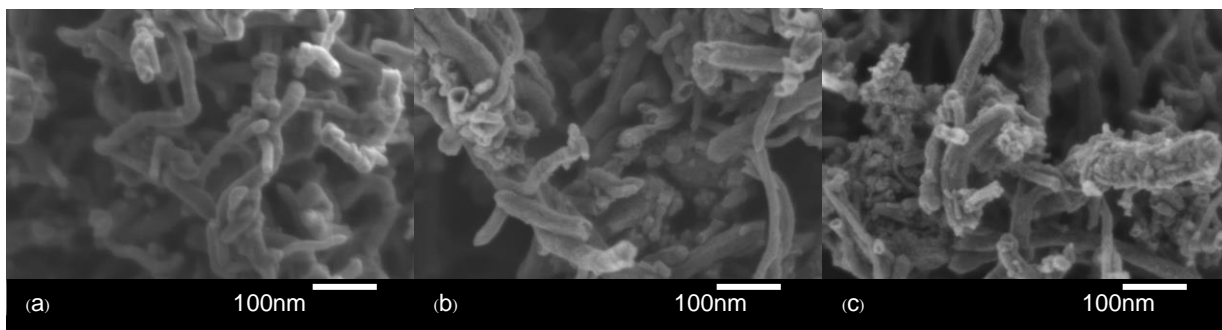
รูปที่ 2 (A) ร้อยละการแปลงผันของก๊าซมีเทน และ (B) ร้อยละผลได้ของก๊าซไฮโดรเจน ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทดสอบที่อุณหภูมิ 550 °C

ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทดสอบในปฏิกิริยาการแตกตัวของก๊าซมีเทนที่อุณหภูมิ 550 °C ถูกนำมาวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอน แสดงในรูปที่ 3 พบว่า มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 390 – 692 °C ซึ่งเป็นช่วงการสลายตัวของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MS(3) มีปริมาณคาร์บอนมากที่สุด รองลงมาคือ Ni/MS(2) และ Ni/MS(1) ตามลำดับ รูปที่ 4 แสดงลักษณะคาร์บอนที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า คาร์บอนจะอยู่ในรูปของท่อนาโนคาร์บอนที่มีขนาดต่างกัน

จากผลการทดลอง เห็นได้อย่างชัดเจนว่า ขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MS(1), Ni/MS(2) และ Ni/MS(3) มีผลต่อประสิทธิภาพการแตกตัวของมีเทนและคาร์บอน เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MS(2) และ Ni/MS(3) พบว่าค่าร้อยละการแปลงผันของมีเทนใกล้เคียงกัน แต่ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นต่างกัน คือ ปริมาณคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MS(2) มีปริมาณน้อยกว่าบน Ni/MS(3) ซึ่งจากผลดังกล่าว ทำให้ร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MS(2) มีค่ามากกว่า Ni/MS(3) ด้วย อธิบายได้จาก เมื่อปริมาณคาร์บอนที่มากจะส่งผลให้มีโอกาสที่โมเลกุลของไฮโดรเจนจะถูกดูดซับบนคาร์บอนได้มากเช่นกัน ตามรายงานวิจัยของ วลีพร และคณะ (2016) พบว่าที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส โมเลกุลของไฮโดรเจนสามารถถูกดูดซับบนคาร์บอนได้ [4] ดังนั้นจึงเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MS(2) ให้ผลค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนมากที่สุด



รูปที่ 3 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4 ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการใช้งาน

(a) Ni/MS(1), (b) Ni/MS(2), และ (c) Ni/MS(3)

#### สรุปผลการทดลอง

ตัวรองรับซิลิกาเมโซเซลลูลาร์ที่มีอัตราส่วนระหว่าง 1,3,5 ไตรเมทิลเบนซีนและพลูโรนิกที่ต่างกันถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล พบว่า เมื่ออัตราส่วนของ 1,3,5 ไตรเมทิลเบนซีนและพลูโรนิกเพิ่มขึ้น ขนาดของรูพรุนจะใหญ่ขึ้น แต่พื้นที่ผิวจะลดลง และเมื่อโหนดโลหะนิกเกิลลงบนตัวรองรับซิลิกา ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MS(x) จะมีพื้นที่ผิวลดลงอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากโลหะนิกเกิลเข้าไปอยู่ในรูพรุน เมื่อนำไปทดสอบในปฏิกิริยาการแตกตัวของก๊าซมีเทน พบว่า ขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อประสิทธิภาพการแตกตัวของมีเทนและคาร์บอนอย่างชัดเจน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดเล็กกว่า (Ni/MS(1)) จะมีประสิทธิภาพการแตกตัวของก๊าซมีเทนที่ต่ำกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ (Ni/MS(2) และ Ni/MS(3)) เนื่องจากโลหะนิกเกิลที่เกาะอยู่ภายในรูพรุนขนาดเล็กจะถูกปกคลุมด้วยคาร์บอนที่เกิดขึ้นในระหว่างการทำปฏิกิริยาได้ง่ายกว่า

#### กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ และเครือข่ายวิจัยตัวเร่งปฏิกิริยาและวัสดุคานาโนเพื่อพลังงานและสิ่งแวดล้อมที่ยั่งยืน มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

#### เอกสารอ้างอิง

- [1] T. Hirano, Y. Xu (2017) Catalytic properties of a pure Ni coil catalyst for methane steam reforming. *International journal of hydrogen energy*, 42, 30621-30629.
- [2] D. Kang, J. W. Lee. (2016) Enhanced methane decomposition over nickel-carbon-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell catalysts derived from carbon dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 186, 41-55.
- [3] C. Tanggarnjanavalukul, W. Donphai, T. Witoon, M. Chareonpanich, J. Limtrakul. (2015) Deactivation of nickel catalysts in methane cracking reaction: Effect of bimodal meso-macropore structure of silica support. *Chemical Engineering Journal*, 262, 364-371.
- [4] W. Donphai, T. Witoon, K. Faungnawakij, M. Chareonpanich. (2016) Carbon-structure Affecting Catalytic Carbon Dioxide Reforming of Methane Reaction over Ni-carbon Composites. *Journal of CO<sub>2</sub> utilization*, 16, 245-256.