

# Ni 基催化剂在甲烷水蒸气重整中的抗积碳研究

高鑫华, 沈卫华\*, 方云进

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

**摘要:**采用等体积浸渍法制备镁铝尖晶石结构载体的 Ni 基催化剂, 通过浸渍水解不同质量分数的(3-氨丙基)三乙氧基硅烷制备具有 SiO<sub>2</sub> 包覆层的 Ni 基催化剂, 并加入 La 助剂, 对比 SiO<sub>2</sub> 包覆层及添加 La 助剂对催化剂性能的影响。利用 XRD、N<sub>2</sub>-物理吸附、H<sub>2</sub>-TPR、TEM、TG 等技术对催化剂进行表征。结果表明, SiO<sub>2</sub> 包覆层可以有效阻止高温条件下催化剂表面积碳的生成, 在温度为 750°C、 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{CH}_4)=1.0$  的严苛条件下, 相较未进行包覆处理的催化剂, 添加 La 助剂的 10% SiO<sub>2</sub> 包覆催化剂积碳速率降低 90% 以上。

**关键词:** 镁铝尖晶石; 甲烷重整; Ni 基催化剂; SiO<sub>2</sub> 包覆层; 抗积碳

中图分类号: TQ032.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)03-0114-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.03.023

## Study on carbon deposition resistance of coated Ni-based catalyst in steam reforming of methane

GAO Xin-hua, SHEN Wei-hua\*, FANG Yun-jin

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Ni-based catalysts with magnesia-alumina spinel structural support are prepared via incipient wetness impregnation method, and then coated with silica through impregnation and hydrolysis of (3-aminopropyl) triethoxysilane with different contents to obtain silica coated Ni-based catalysts. La is added in the coated catalysts to improve the stability of silica layer. The effects of silica coating and La additive on the performance of the catalysts are compared. The catalysts are characterized by XRD, N<sub>2</sub>-physical adsorption, H<sub>2</sub>-TPR, TEM and TG. Experimental results show that silica coating layer can effectively prevent the formation of carbon on the surface of the catalyst at high temperature. Under the harsh conditions of 75°C and  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CH}_4) = 1.0$ , the carbon deposition rate of the 10% SiO<sub>2</sub> coated catalyst with La additive is reduced by more than 90% compared with that of the uncoated catalyst.

**Key words:** magnesia-alumina spinel; methane reforming; Ni-based catalyst; SiO<sub>2</sub> coating layer; resistant to carbon deposition

大规模工业化的甲烷水蒸气重整反应通常使用 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂<sup>[1-2]</sup>。为避免反应过程中催化剂因积碳过多而失活, 甲烷水蒸气重整反应一般在高水碳比下进行, 同时, 提高水碳比可以促进甲烷重整反应正向进行<sup>[3]</sup>, 但是提高水碳比会增加能耗, 导致生产成本提高。通过降低水碳比, 可以显著降低该工艺的能耗, 同时调整产物中的 H<sub>2</sub>/CO, 便于合成气在后续工艺中的利用。因此, 开发高活性的抗积碳催化剂成为众多研究者研究的重点。

目前, 研究较多的催化剂载体一般为镁铝或钙铝复合氧化物<sup>[4]</sup>, 低水碳比下存在严重的积碳问

题。为了减少甲烷重整反应中的积碳, 对核壳型催化剂进行了研究, 并成功将核壳型催化剂应用于甲烷部分氧化反应和甲烷干气重整反应<sup>[5-7]</sup>。本课题组前期研究了 Ni 基催化剂用于甲烷干气重整反应<sup>[8-9]</sup>, 发现具有尖晶石结构的镁铝复合氧化物载体具有高熔点、低酸度、高稳定性以及较强的机械强度等特点, 采用该载体制备包覆 Si 的 Ni 基催化剂具有较高活性与较强的抗积碳能力。笔者采用共浸渍法制备具有尖晶石结构的镁铝复合氧化物载体, 用于制备甲烷水蒸气重整反应的负载型 Ni 基催化剂, 并通过 SiO<sub>2</sub> 包覆层结构与 La 助剂来提高催化

收稿日期: 2021-03-30; 修回日期: 2022-01-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(21576083)

作者简介: 高鑫华(1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为甲烷水蒸气重整催化反应, gaoxinhua1996@163.com; 沈卫华(1977-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为绿色化工及催化工程, 通讯联系人, whshen@ecust.edu.cn。

剂的抗积碳性能<sup>[10-12]</sup>,考察了低水碳比条件下催化剂的活性和积碳量。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

按比例将配制的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  溶液加入到粉末状镁铝尖晶石载体中搅拌均匀,  $40^\circ\text{C}$  静置 10 h,  $100^\circ\text{C}$  下干燥 10 h, 然后在  $550^\circ\text{C}$  下焙烧 5 h, 得到 Ni 负载量为 10% 的催化剂前躯体, 记为  $\text{S}_0$ 。

根据  $\text{SiO}_2$  包覆量计算并称取 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES), 与  $\text{S}_0$  均匀混合, 加入适量去离子水并搅拌均匀,  $40^\circ\text{C}$  下静置 6 h, 经干燥、 $550^\circ\text{C}$  下焙烧 6 h, 得到包覆  $\text{SiO}_2$  的催化剂, 记为  $x\text{SiO}_2@ \text{S}_0$  ( $x$  为  $\text{SiO}_2$  包覆量%)。

按比例将配制的  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液加入到  $\text{S}_0$  与 APTES 混合物中, 经 6 h 水解后进行干燥, 在  $550^\circ\text{C}$  下焙烧 6 h, 得到含 La 改性的  $\text{SiO}_2$  包覆层的催化剂, 标记为  $\text{La}-x\text{SiO}_2@ \text{S}_0$ 。

### 1.2 催化剂表征方法

利用德国 AXS 公司生产的 X 射线多晶衍射仪 (D8 Advance) 对催化剂进行 XRD 表征, Cu 靶  $\text{K}\alpha$  射线, 管电流为 30 mA, 管电压为 40 kV。利用美国 Micromeritics 公司生产的比表面积及孔径分布仪 (3Flex) 对催化剂进行 BET 表征。利用沃德公司生产的全自动多用吸附仪 (VDSorb-911) 对催化剂进行  $\text{H}_2$ -TPR 分析。利用日本 JEOL 公司生产的高分辨透射电子显微镜 (JEM-2100) 对催化剂进行 TEM 分析。利用美国 PerkinElmer 公司生产的 TGA-4000 型热重分析仪对催化剂进行 TG 表征。

### 1.3 催化剂性能测试

采用置于管式加热炉中的常压固定床石英管式反应器, 催化剂粉未经压片成型, 筛分为粒径 10~16 目并装入反应器的恒温段。在  $\text{N}_2$  气氛下, 以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $450^\circ\text{C}$ , 然后在 5%  $\text{H}_2$ - $\text{N}_2$  气氛下以  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  加热至  $750^\circ\text{C}$ , 恒温还原 2 h。还原结束后通入  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{CH}_4) = 1$  的原料气,  $\text{CH}_4$  流量为  $120 \text{ mL}/\text{min}$ ,  $(\text{WHSV})_{\text{CH}_4} = 3\ 000 \text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。利用上海锐敏仪器有限公司生产的 GC2060 气相色谱仪检测尾气中的  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$ , TCD 检测器,  $\text{Ar}$  作为载气, 色谱柱为填充柱 (TDX-01), 柱温为  $150^\circ\text{C}$ , TCD 温度为  $100^\circ\text{C}$ , 汽化室温度为  $330^\circ\text{C}$ 。以  $\text{N}_2$  为内标气体 ( $\text{N}_2$  流量为  $50 \text{ mL}/\text{min}$ ), 采用峰面积归一法定量计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化性能测试

甲烷水蒸气重整反应 10 h 的  $\text{CH}_4$  转化率的变化情况如图 1 所示。反应初始  $\text{CH}_4$  转化率最高的催化剂为  $\text{S}_0$ , 由于  $\text{S}_0$  未包覆  $\text{SiO}_2$ , 在进料比  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{CH}_4) = 1$  的条件下很快因积碳导致活性降低, 从图 1 中可以看出, 反应进行仅 2 h,  $\text{S}_0$  的催化活性开始急速下降。  $10\text{SiO}_2@ \text{S}_0$  催化剂初始  $\text{CH}_4$  转化率也比较高, 但是随着反应时间的增加而出现缓慢下降。根据 Bore 等<sup>[13]</sup> 的研究, 高温下会导致  $\text{SiO}_2$  包覆层的多孔结构在水蒸气作用下被破坏而覆盖部分活性位点, 使催化剂活性降低。  $\text{La}-10\text{SiO}_2@ \text{S}_0$  和  $\text{La}-20\text{SiO}_2@ \text{S}_0$  催化剂的  $\text{CH}_4$  转化率随反应时间下降较小, 这是由于添加 La 有利于稳定  $\text{SiO}_2$  的结构<sup>[11,14]</sup>。由  $\text{CH}_4$  转化率的变化可知, 催化剂  $\text{La}-10\text{SiO}_2@ \text{S}_0$  初始  $\text{CH}_4$  转化率略低于催化剂  $10\text{SiO}_2@ \text{S}_0$ , 这是因为部分 La 与 Ni 作用, 导致 Ni 颗粒增大, 使催化剂活性降低<sup>[14-15]</sup>。整体来看, 催化剂  $\text{La}-10\text{SiO}_2@ \text{S}_0$  在保持较好的催化活性的同时, 具有良好的结构稳定性和优秀的抗积碳能力。

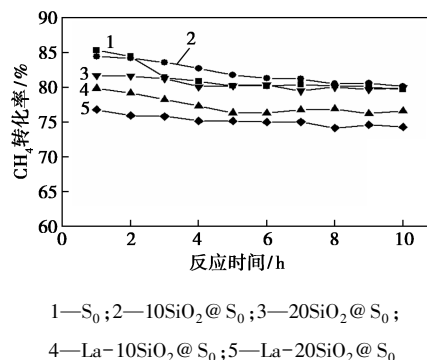
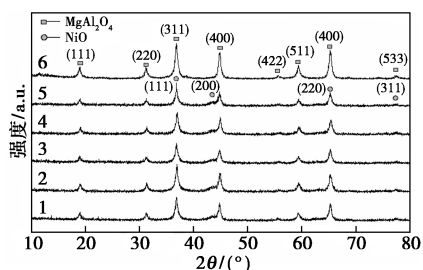


图 1 不同催化剂的 SRM 反应  $\text{CH}_4$  转化率

### 2.2 XRD 表征

催化剂及载体的 XRD 分析结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 催化剂和载体中都含有镁铝尖晶石 ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) 的对应特征峰 (JCPDS Card No.21-1152)<sup>[16]</sup>, 表明采用等体积浸渍法制备的载体为镁铝尖晶石结构。由于氧化镍的 (111)、(220)、(311) 晶面分别与镁铝尖晶石的 (311)、(400)、(533) 晶面出现衍射峰的位置重合, 所以仅在  $2\theta = 44.3^\circ$  可以观察到未与镁铝尖晶石衍射峰重合的 (200) 晶面对应的特征峰 (JCPDS Card No.14-0117)<sup>[17]</sup>, 表明催化剂中活性组分金属 Ni 经焙烧主要以 NiO 的形式存在。而在包覆 Si 的催化剂图谱中未发现明显的氧

硅的特征峰,这是因为包覆层氧化硅的分布较为均匀且结晶度较低。由于催化剂中 La 的添加量极少,所以 La 高度分散在 SiO<sub>2</sub> 表面,在 XRD 分析中未能出现对应的特征衍射峰<sup>[11]</sup>。



1—S<sub>0</sub>; 2—10SiO<sub>2</sub>@S<sub>0</sub>; 3—20SiO<sub>2</sub>@S<sub>0</sub>;  
4—La-10SiO<sub>2</sub>@S<sub>0</sub>; 5—La-20SiO<sub>2</sub>@S<sub>0</sub>; 6—载体

图 2 载体和催化剂的 XRD 图谱

### 2.3 BET 表征

催化剂的 BET 分析结果如表 1 所示。催化剂 S<sub>0</sub> 制备催化剂 xSiO<sub>2</sub>@S<sub>0</sub> 时,由于制备过程中催化剂粉末分散不均匀, SiO<sub>2</sub> 包覆层对团聚在一起的催化剂进行整体包覆,因此催化剂 xSiO<sub>2</sub>@S<sub>0</sub> 比表面积有所降低。同时,由于多孔结构 SiO<sub>2</sub> 包覆层的形成, S<sub>BET</sub>(20SiO<sub>2</sub>@S<sub>0</sub>) > S<sub>BET</sub>(10SiO<sub>2</sub>@S<sub>0</sub>), 且 SiO<sub>2</sub> 包覆层焙烧后形成的孔径较大。由于 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液有利于促进 APTES 的水解速度,因此 La-xSiO<sub>2</sub>@S<sub>0</sub> 的 SiO<sub>2</sub> 包覆层相较于 xSiO<sub>2</sub>@S<sub>0</sub> 更加完整,且由于 La 与 SiO<sub>2</sub> 存在相互作用,导致焙烧后的 SiO<sub>2</sub> 包覆层形成了更多的微孔结构,使比表面积增大,平均孔径减小。

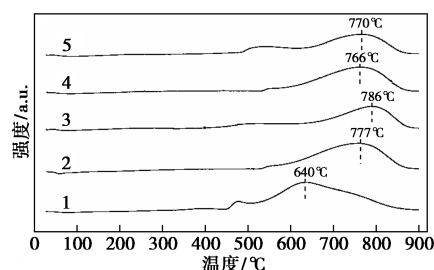
表 1 焙烧后催化剂的 BET 分析结果

样品	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/ nm
S <sub>0</sub>	99.6	0.17	7.5
10SiO <sub>2</sub> @S <sub>0</sub>	35.1	0.19	22.8
20SiO <sub>2</sub> @S <sub>0</sub>	59.7	0.17	11.4
La-10SiO <sub>2</sub> @S <sub>0</sub>	206.6	0.17	4.4
La-20SiO <sub>2</sub> @S <sub>0</sub>	137.3	0.14	5.0

### 2.4 H<sub>2</sub>-TPR 表征

催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图如图 3 所示。由图 3 中可以看出,在 600~800℃ 的高温区域均出现 1 个还原峰, S<sub>0</sub> 未包覆 SiO<sub>2</sub>, 其还原峰出现在 640℃, 且 500℃ 之前存在另 1 个还原峰, 表明有部分 Ni 与载体的相互作用较弱, 以游离态的 NiO 存在于催化剂中。xSiO<sub>2</sub>@S<sub>0</sub> 和 La-xSiO<sub>2</sub>@S<sub>0</sub> 还原峰均位于

750~800℃ 之间, 还原温度明显高于 S<sub>0</sub>, 表明在 SiO<sub>2</sub> 包覆层的作用下, 催化剂活性组分与还原气接触到一定程度的阻碍, 还原难度提高。对比 10SiO<sub>2</sub>@S<sub>0</sub> 和 20SiO<sub>2</sub>@S<sub>0</sub> 可知, SiO<sub>2</sub> 包覆量的增加会提升催化剂的还原难度。La-xSiO<sub>2</sub>@S<sub>0</sub> 还原峰温度相对于 xSiO<sub>2</sub>@S<sub>0</sub> 均有所降低, 而且在 450~600℃ 会出现较小的氧化镍还原峰, 结合 BET 分析表明, La 对 SiO<sub>2</sub> 包覆层的孔结构的生成有促进作用, 并且 La 的添加会改变 Ni 的氧化还原性质<sup>[15]</sup>。



1—S<sub>0</sub>; 2—10SiO<sub>2</sub>@S<sub>0</sub>; 3—20SiO<sub>2</sub>@S<sub>0</sub>;  
4—La-10SiO<sub>2</sub>@S<sub>0</sub>; 5—La-20SiO<sub>2</sub>@S<sub>0</sub>

图 3 焙烧后催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图谱

### 2.5 TEM 表征

在透射电镜下观察反应后的催化剂表面形貌, 结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出, 催化剂 S<sub>0</sub> 表面形成了明显的丝状碳纳米管, 并且观察到部分 Ni 颗粒脱离载体, 存在于反应过程中生成的碳纳米管顶端。根据 Boellaard 等<sup>[18-19]</sup> 的研究, 催化剂积碳的部位处于 Ni 颗粒与载体接触的边缘并且会生成碳纳米管, 而 Ni 在碳纳米管生成过程中被包裹, 并随着由积碳而生长的碳纳米管脱离载体。碳纳米管的生成不但导致活性组分的失活, 而且严重破坏催化

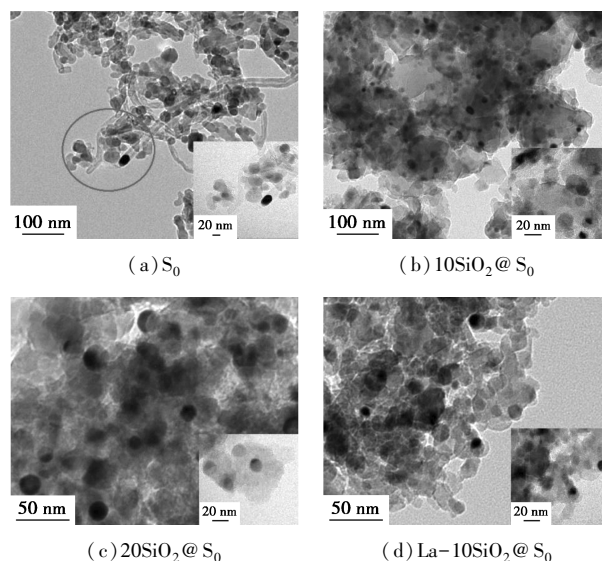


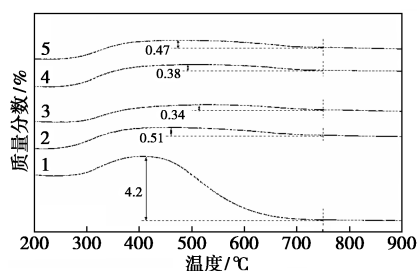
图 4 反应后催化剂的 TEM 图

剂的整体结构,最终导致催化剂结构崩塌,堵塞催化剂床层。对于  $10\text{SiO}_2@S_0$ 、 $20\text{SiO}_2@S_0$  和  $\text{La}-10\text{SiO}_2@S_0$  催化剂,反应生成的积碳量大大减少,几乎看不到丝状碳纳米管的形成,表明包覆  $\text{SiO}_2$  显著抑制了反应过程中积碳的生成。

图4中清晰可见  $10\text{SiO}_2@S_0$ 、 $20\text{SiO}_2@S_0$ 、 $\text{La}-10\text{SiO}_2@S_0$  催化剂中被  $\text{SiO}_2$  所包覆的 Ni 颗粒,其中  $20\text{SiO}_2@S_0$  的  $\text{SiO}_2$  包覆层厚度明显高于  $10\text{SiO}_2@S_0$  与  $\text{La}-10\text{SiO}_2@S_0$ 。经过相同时间的反应,  $S_0$  图像中除了大量碳纳米管,还发现了 Ni 颗粒的团聚现象,对比 20 nm 放大图像发现,反应后  $S_0$  催化剂中的 Ni 颗粒粒径大于另外 3 种催化剂。Zhang 等<sup>[20]</sup> 研究表明,高温下 Ni 颗粒的团聚是生成丝状碳纳米管的必要条件,  $\text{SiO}_2$  包覆层阻止了 Ni 颗粒在高温下发生烧结团聚,从而避免了碳纳米管的生成。

## 2.6 TG 分析

反应 10 h 的催化剂的热重分析结果如图 5 所示。由图 5 中可以看出,在温度  $300\sim 400^\circ\text{C}$  之间,催化剂中的 Ni 发生氧化反应导致质量增加。继续升高温度,催化剂上的积碳被氧化为  $\text{CO}_2$  出现失重峰。催化剂  $S_0$  积碳量为 4.2%,即在 10 h 催化反应过程中,  $S_0$  平均积碳速率为  $4.2\text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,而  $10\text{SiO}_2@S_0$ 、 $20\text{SiO}_2@S_0$ 、 $\text{La}-10\text{SiO}_2@S_0$ 、 $\text{La}-20\text{SiO}_2@S_0$  的平均积碳速率分别为  $0.51$ 、 $0.34$ 、 $0.38\text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$  和  $0.47\text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,包覆了  $\text{SiO}_2$  的催化剂积碳量相对于未包覆 Si 的  $S_0$  降低了 85% 以上。结合 TEM 分析结果可知,在包覆  $\text{SiO}_2$  的催化剂中未发现碳纳米管的存在,表明  $\text{SiO}_2$  包覆层可以有效抑制反应过程中的积碳生成,尤其是对丝状碳纳米管的生成具有十分显著的抑制效果。结合催化性能测试结果,催化剂  $20\text{SiO}_2@S_0$  相比  $10\text{SiO}_2@S_0$  的催化活性有所降低,表明适量  $\text{SiO}_2$  包覆层可以有效阻止反应过程中积碳的形成,但过量包覆  $\text{SiO}_2$  并不会进一步降低催化剂的积碳速率,反而会覆盖催化剂活性组分,降低催化剂的活性。



1— $S_0$ ; 2— $10\text{SiO}_2@S_0$ ; 3— $20\text{SiO}_2@S_0$ ;  
4— $\text{La}-10\text{SiO}_2@S_0$ ; 5— $\text{La}-20\text{SiO}_2@S_0$

图5 反应后催化剂的热重分析

## 3 结论

在温度为  $750^\circ\text{C}$ 、 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{CH}_4)=1.0$  的易积碳条件下,具有  $\text{SiO}_2$  包覆层的催化剂相较未包覆的催化剂,积碳速率均降低了 85% 以上,添加 La 助剂的 10%  $\text{SiO}_2$  包覆催化剂积碳速率仅为  $0.38\text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,相较未进行包覆处理的催化剂,积碳速率降低 90% 以上,所以  $\text{SiO}_2$  包覆的催化剂具有更好的抗积碳性能,可以有效抑制高温条件下催化剂表面积碳的生成。由表征结果可知,  $\text{SiO}_2$  包覆层可以一定程度上阻止 Ni 颗粒的烧结团聚,从而抑制积碳的生成,大大减缓了催化剂因积碳而失活, La 助剂的添加使  $\text{SiO}_2$  包覆层形成稳定的多孔结构,防止  $\text{SiO}_2$  在反应过程中结构发生崩塌。

## 参考文献

- [1] 王斯哈,张瑀健.天然气蒸汽重整制氢技术研究现状[J].工业催化,2016,24(4):26-30.
- [2] 王嘉琦,王秋颖,朱桐慧,等.甲烷重整制氢的研究现状分析[J].现代化工,2020,40(7):15-20.
- [3] 李培俊,曹军,王元华,等.甲烷水蒸气重整制氢反应及其影响因素的数值分析[J].化工进展,2015,34(6):1588-1594.
- [4] 何登华,蒋毅,陈君和,等.低水碳比下新型甲烷蒸汽重整催化剂的研究[J].石油化工,2009,38(7):705-710.
- [5] Takenaka S, Umebayashi H, Tanabe E, et al. Specific performance of silica-coated Ni catalysts for the partial oxidation of methane to synthesis gas[J]. Journal of Catalysis, 2006, 245(2):392-400.
- [6] Yang W, Liu H, Li Y, et al. Properties of yolk-shell structured Ni@ $\text{SiO}_2$  nanocatalyst and its catalytic performance in carbon dioxide reforming of methane to syngas[J]. Catalysis Today, 2016, 259:438-445.
- [7] 蔡雨露,田静卓,张晓雪,等.镍基核壳结构催化剂的制备及其在甲烷二氧化碳催化重整中的应用[J].天然气化工(C1化学与化工),2020,45(1):103-107.
- [8] Wang Y, Fang Q, Shen W, et al. (Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)@ $\text{SiO}_2$  core-shell catalyst with high coke-resistance for the dry reforming of methane[J]. Reac Kinet Mech Cat, 2018, 125:127-139.
- [9] 方琼,吴东,沈卫华,等.La 改性 NiMgAl 催化剂对甲烷干气重整反应的影响[J].现代化工,2020,40(1):86-90.
- [10] Wang L, Hu R, Liu H, et al. Encapsulated Ni@ $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  catalyst with a one-pot method for the dry reforming of methane[J]. Catalysts, 2019, 10(1):38-45.
- [11] 王大文.La 改性的 Ni 基整体式催化剂上甲烷水蒸气催化重整性能研究[J].天然气化工(C1化学与化工),2010,35(3):17-20.
- [12] Araujo J, Oton L F, Bessa B, et al. The role of Pt loading on  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  support for methane conversion reactions via partial oxidation and steam reforming[J]. Fuel, 2019, 254(15):115681.

(下转第 122 页)

没有衰减,能达到约 200 mA·h/g。在 -20℃ 时,循环 100 次后,容量为 93 mA·h/g。

### 参考文献

- [1] Zhao X X, Tang Y F, Ni C L, *et al.* Free-standing nitrogen-doped cup-stacked carbon nanotube mats for potassium-ion battery anodes [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(4): 1703-1707.
- [2] Liu K, Liu W, Qiu Y C, *et al.* Electrospun core-shell microfiber separator with thermal-triggered flame-retardant properties for lithium-ion batteries [J]. *Science Advances*, 2017, 3(1): 1601978.
- [3] Chen Y W, Li J B B, Zhang S M, *et al.* Highly reversible zinc anode enhanced by ultrathin MnO<sub>2</sub> cathode material film for high performance zinc-ion batteries [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, 7(15): 10.
- [4] Chen W, Li G D, Pei A, *et al.* A manganese-hydrogen battery with potential for grid-scale energy storage [J]. *Nature Energy*, 2018, 3(5): 428-435.
- [5] Tompsett D A, Islam M S. Electrochemistry of hollandite alpha-MnO<sub>2</sub>: Li-ion and Na-ion insertion and Li<sub>2</sub>O incorporation [J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(12): 2515-2526.
- [6] Fang G, Zhu C, Chen M, *et al.* Suppressing manganese dissolution in potassium manganate with rich oxygen defects engaged high energy density and durable aqueous zinc-ion battery [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(15): 1808375.
- [7] Zhang N, Cheng F, Liu J, *et al.* Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 405.
- [8] Liu Y, Yang B, Dong X, *et al.* A Simple prelithiation strategy to build a high rate and long life lithium-ion battery with improved low temperature performance [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(52): 16606-16610.
- [9] Zhang C, Feng C, Zhang P, *et al.* K<sub>0.25</sub> Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofiber microclusters as high power cathode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(4): 1643-1649.
- [10] Wang G, Xiong X, Xie D, *et al.* Chemically activated hollow carbon nanospheres as a high-performance anode material for potassium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(47): 24317-24323.
- [11] Zhao J, Wu W, Jia X, *et al.* High-value utilization of biomass waste: From garbage floating on the ocean to high-performance rechargeable Zn-MnO<sub>2</sub> batteries with superior safety [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(35): 18198-18206.
- [12] Wu Z S, Ren W C, Wang D W, *et al.* High-energy MnO<sub>2</sub> nanowire/graphene and graphene asymmetric electrochemical capacitors [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(10): 5835-5842.
- [13] Ma Z F, Zhao T B. Reduced graphene oxide anchored with MnO<sub>2</sub> nanorods as anode for high rate and long cycle Lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 201: 165-171.
- [14] Kalubarme R S, Jadhav H S, Park C J. Electrochemical characteristics of two-dimensional nano-structured MnO<sub>2</sub> for symmetric supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 87: 457-465.
- [15] Cui J, Wu X, Yang S, *et al.* Cryptomelane-type KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> as potential cathode material for aqueous zinc ion battery [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2018, 6: 352.
- [16] 马能燕. 水性锌离子电池中二氧化锰正极材料的制备及改性研究 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2019, 5: 15-18.
- [17] Wang T, Li C, Xie X, *et al.* Anode materials for aqueous zinc ion batteries: Mechanisms, properties, and perspectives [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(12): 16321-16347.
- [18] Wang Y, Wu Z, Jiang L, *et al.* A long-lifespan, flexible zinc-ion secondary battery using a paper-like cathode from single-atomic layer MnO<sub>2</sub> nanosheets [J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(11): 4365-4372.
- [19] Park W B, Han S C, Park C, *et al.* KVP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> as a Robust high energy cathode for potassium-ion batteries: Pinpointed by a full screening of the inorganic registry under specific search conditions [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(13): 1703099.
- [20] 王志超. 水系锌离子电池正极材料 MnO<sub>2</sub> 的制备及电化学性能研究 [D]. 大连: 大连海事大学, 2020, 6: 27-30.
- [21] Chang N, Li T, Li R, *et al.* An aqueous hybrid electrolyte for low-temperature zinc-based energy storage devices [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(10): 3527-3535. ■
- [13] Bore M T, Pham H N, Switzer E E, *et al.* The role of pore size and structure on the thermal stability of gold nanoparticles within mesoporous silica [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(7): 2873-2880.
- [14] 赵磊, 陈吉祥, 张继炎. 助剂引入方式对镍/二氧化硅催化剂结构和加氢性能的影响 [J]. *化学反应工程与工艺*, 2007, (2): 131-135.
- [15] 刘迎新, 陈吉祥, 张继炎, 等. 氧化镧助剂对镍/二氧化硅催化剂结构和加氢性能的影响 [J]. *化工学报*, 2005, (11): 82-86.
- [16] 霍地, 皮春阳, 孙旭东, 等. 纳米镁铝尖晶石粉体的低温燃烧合成与表征 [J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2017, 38(6): 814-818.
- [17] 张海军, 张校刚, 原长洲, 等. 水溶性壳聚糖制备多孔碳/氧化镍复合材料及其电化学电容行为 [J]. *物理化学学报*, 2011, 27(2): 455-460.
- [18] Boellaard E, Bokx P, Kock A, *et al.* The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts: III. Morphology [J]. *Journal of Catalysis*, 1985, 96(2): 481-490.
- [19] Rostrup-Nielsen J, Trimm D L. Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1977, 48(1-3): 155-165.
- [20] Zhang J, Hui W, Dalai A K. Effects of metal content on activity and stability of Ni-Co bimetallic catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> [J]. *Applied Catalysis A General*, 2008, 339(2): 121-129. ■

(上接第 117 页)