

基于3D打印技术对甲烷干重整结构催化剂的优化研究

张光才,张津津*,宋健,薛志伟,杨乃涛
(山东理工大学化学化工学院,山东淄博255000)

摘要:采用立体光固化(Stereo Lithography Appearance, SLA)3D打印技术制备了直通道圆孔蜂窝、波纹通道方孔蜂窝与金字塔斜边框架拓扑3种不同结构的 α - Al_2O_3 支撑体。各项物理参数表明金字塔斜边框架拓扑结构的 α - Al_2O_3 支撑体以最小的质量(1.90 g)达到了最大的表面积(8342 mm^2),实现了催化剂的轻量化。通过浸渍法在3种支撑体表面负载硝酸镍并煅烧后得到 NiAl_2O_4 (镍铝尖晶石)结构催化剂。结果表明,在甲烷干重整反应(DRM)中,金字塔斜边框架拓扑 NiAl_2O_4 结构催化剂表现出最优的催化性能,在950℃时对 CH_4 、 CO_2 的转化率可达97.50%、99.07%。

关键词:结构催化剂;3D打印;甲烷干重整;镍铝尖晶石

中图分类号:TQ032;TE646

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)02-0113-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.02.022

Optimization of methane dry reforming structural catalyst by 3D printing technology

ZHANG Guang-cai, ZHANG Jin-jin*, SONG Jian, XUE Zhi-wei, YANG Nai-tao

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

Abstract: α - Al_2O_3 supports with three different structures, including a straight-channel circular hole honeycomb, a corrugated channel square hole honeycomb, and a pyramid oblique frame topology, are prepared through using stereo lithography appearance (SLA) 3D printing technology. Various physical parameters indicate that the α - Al_2O_3 support with a pyramid oblique frame topology structure achieves the maximum surface area (8342 mm^2) with the minimum mass (1.90 g), realizing the lightweight of the catalyst. Nickel nitrate is loaded on the surface of these three supports via the impregnation method, and calcined to obtain NiAl_2O_4 (Ni-Al spinel) structural catalyst. It is found that in the dry reforming of methane (DRM), the topology NiAl_2O_4 catalyst exhibits the highest catalytic activity, over which the conversion rates of CH_4 and CO_2 achieve 97.50% and 99.07%, respectively at 950°C.

Key words: structural catalyst; 3D printing; methane dry reforming; Ni-Al spinel

在三大化石能源中,天然气的能源结构占比逐年增加。目前天然气主要作为燃料进行燃烧供能,能量利用率非常低;天然气的主要成分是性能稳定的甲烷(CH_4),难以直接转化为其他化工产品^[1]。所以对 CH_4 进行干重整(DRM, $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$),利用产物中的合成气(H_2 和 CO)合成大宗化工产品是一个可行的方法^[2-5]。此外DRM反应的另一个原料气是 CO_2 , CO_2 与 CH_4 均属于含碳的温室气体^[6-7],所以,该反应有利于减缓温室效应、促进“碳中和”的实现。

目前用于DRM反应的催化剂多为压降大、难回收的颗粒或粉末状。且DRM反应产生的积碳会进一步增大压降,甚至完全堵塞反应器引发安全事故^[8-11]。结构催化剂的出现有效解决了颗粒催化剂的缺点。

自20世纪70年代以来,结构催化剂的应用领域越来越广泛。结构催化剂规则的通道可以控制流体在催化剂内的流动状态,同时避免颗粒催化剂压降大、难回收等缺点^[12]。另外,结构催化剂可将流体的径向流动转换为轴向流动^[13],流动方向的改变可以节省反应器的空间并且优化传热。

蜂窝状催化剂作为典型的结构催化剂之一被广泛应用,但简单的形状也使其存在物料混合效果差、宏观表面积低等缺点。所以对蜂窝状催化剂进行结构优化、改善流动形态以提高催化性能很有必要。

随着3D打印(增材制造, Additive manufacturing)技术的发展,众多研究学者开始将此技术与结构催化剂相结合,以制备更复杂、专业的结构以应对不同的应用场景^[14-16]。Davó-Quiñonero等^[17]将进出口均为2 mm边长的对称方形通道优化为进口3 mm、

收稿日期:2023-04-17;修回日期:2023-12-01

基金项目:国家自然科学基金(21808128);山东省博士后创新项目(SDCX-ZG-202201014)

作者简介:张光才(1996-),男,硕士生,研究方向为3D打印在能源化工中的应用, m17853309706@163.com;张津津(1987-),女,博士,副教授,研究方向为3D打印在能源化工中的应用,通讯联系人, jjzhang@sdu.edu.cn。

出口 1 mm 的非对称通道。CO 氧化反应结果表明, 得益于良好的物料混合效果, 优化后蜂窝结构的反应速率明显高于普通蜂窝催化剂。Chaparro-Garnica 等^[18] 同样使用模板法制备并优化了结构催化剂。优化后的催化剂结构不仅改变了通道形状还将每条通道贯穿, 进一步强化了物料混合效果。在 CO₂ 加氢制备 CH₄ 的反应中优化后的催化剂对 CO₂ 的转化速率高于普通蜂窝催化剂。3D 打印对结构催化剂宏观形状带来的优化强化了传质、传热等性能, 推动了结构催化剂的发展^[17, 19-20]。

为解决蜂窝状结构催化剂因构造简单产生的物料混合效果不理想、表面积低等问题, 笔者使用精度较高的 SLA 3D 打印技术制备了普通的直通道圆孔蜂窝 α -Al₂O₃ 支撑体, 并在此基础上设计、制备了波纹通道方孔蜂窝与金字塔斜边框架拓扑结构支撑体。通过浸渍法在 3 种 α -Al₂O₃ 支撑体表面负载 Ni(NO₃)₂ 后 1 400℃ 煅烧得到 NiAl₂O₄ (镍铝尖晶石) 结构催化剂。最后比较 3 种 NiAl₂O₄ 结构催化剂在 DRM 反应中对 CH₄ 和 CO₂ 的转化率。

1 仪器及试剂

YKFS-350 电动搅拌器, 郑州雅酷机电设备有限公司生产; CSL100 SLA-3D 打印机, 昆山博力迈三维打印科技有限公司生产; FXB101-1 鼓风干燥箱, 上海树立仪器仪表有限公司生产; KSL-1700X 箱式电阻炉、OTF-1200X 管式电阻炉, 合肥科晶材料技术有限公司生产; Agilent 8860 气相色谱仪, 安捷伦科技有限公司生产。

α -Al₂O₃ 粉体(800 nm)、六水合硝酸镍[Ni(NO₃)₂·6H₂O]、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)。

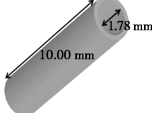
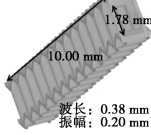
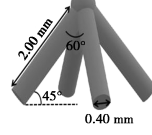
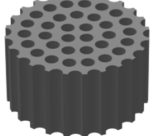
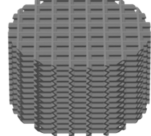
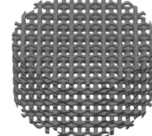
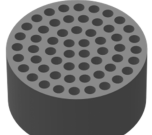
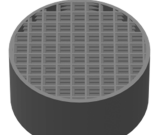
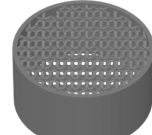
2 实验方法

2.1 催化剂的设计与制备

使用 3ds MAX 软件建造 3 种支撑体结构的三维模型, 外观均为高 10 mm、直径 20 mm 的圆柱状, 导出为 STL 格式; 后使用 Materialise Magics 软件对此三维模型进行切割、修复、切片等处理。3 种模型及其单元结构如表 1 所示。

将光敏树脂 HDDA 与 TMPTA 以 17:3 的体积比在烧杯中混合, 分批次加入 α -Al₂O₃ 粉体与对应质量的分散剂并用搅拌器搅拌均匀, 直至 α -Al₂O₃ 粉体的体积分数达到 40%。再加入一定量的消泡剂、

表 1 三维模型单元结构、内部结构及其全貌

模型名称	直通道 圆孔蜂窝	波纹通道 方孔蜂窝	金字塔斜 边框架拓扑
单元结构 及规格			
内部结构			
模型全貌			

流平剂和光引发剂, 充分搅拌, 然后移入真空烘箱中负压脱泡处理, 得到可供打印的 α -Al₂O₃ 光固化浆料。用 SLA 陶瓷打印机以每层 25 μ m 的层厚打印得到相应结构的 α -Al₂O₃ 支撑体生坯。

将 α -Al₂O₃ 支撑体生坯放入箱式电阻炉内, 在 1 400℃ 下保温 4 h, 得到 α -Al₂O₃ 支撑体。后将 α -Al₂O₃ 支撑体浸入 Ni(NO₃)₂ 的 DMF 溶液(浓度 1.06 mol/L)中, 浸渍 2 min, 放入鼓风干燥箱中在 120℃ 下烘干 30 min。重复以上浸渍操作 5 次。最后将浸渍的 α -Al₂O₃ 支撑体放入箱式电阻炉中, 在 1 400℃ 下保温 4 h 制得 NiAl₂O₄ 结构催化剂。

2.2 表征与性能测试

热重分析(TG): 利用 STA449F5 综合热分析仪分析 α -Al₂O₃ 支撑体生坯的失重情况。取少量样品研磨, 在空气气氛下以 10℃/min 的升温速率升至 1 000℃, 分析其失重曲线。

扫描电子显微镜(SEM)分析: 利用 Sirion 200 扫描电子显微镜观察热处理后 α -Al₂O₃ 支撑体微观形貌。电子加速电压为 20 kV, 放大倍数为 5 000 倍。

机械强度测试: 利用 WDW-500N 型力学试验机测量煅烧后 α -Al₂O₃ 支撑体的抗压能力。将 α -Al₂O₃ 支撑体置于底托之上, 金属压头按照 0.05 mm/s 的速度下落直至将 α -Al₂O₃ 支撑体压至断裂或达到仪器测试上限, 以获得其最大抗压力。

DRM 反应活性评价: 取 1 枚 NiAl₂O₄ 结构催化剂装入石英管中, 放入管式炉内, 通入 15 mL/min 的 H₂, 以 5℃/min 的升温速率升温至 900℃ 保温 3 h, 后切换为 20 mL/min 的 N₂ 并降温至 700℃, 再通入

CH₄ 和 CO₂ 各 100 mL/min。利用安捷伦 8860 气相色谱仪检测出口气组成及含量。每隔 50℃ 测试 1 个温度点的活性,测试范围为 700~950℃。CH₄、CO₂ 转化率(X_{CH_4} 、 X_{CO_2})的计算式如下:

$$X_{\text{CH}_4} = (F_{\text{CH}_4,\text{in}} - F_{\text{CH}_4,\text{out}}) / F_{\text{CH}_4,\text{in}} \quad (1)$$

$$X_{\text{CO}_2} = (F_{\text{CO}_2,\text{in}} - F_{\text{CO}_2,\text{out}}) / F_{\text{CO}_2,\text{in}} \quad (2)$$

其中: $F_{\text{CH}_4,\text{in}}$ 、 $F_{\text{CH}_4,\text{out}}$ 、 $F_{\text{CO}_2,\text{in}}$ 、 $F_{\text{CO}_2,\text{out}}$ 分别为 CH₄ 进出口流量和 CO₂ 进出口流量。

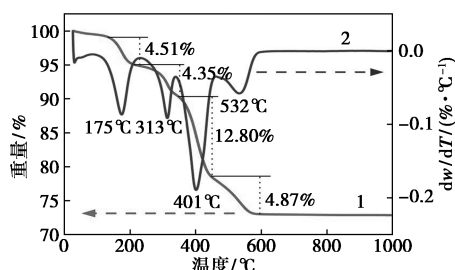
3 结果与分析

3.1 热处理程序对支撑体形貌和机械强度的影响

打印完毕后的 α -Al₂O₃ 支撑体生坯需进行热处理,以脱除有机物(脱脂)和烧结粉体。

脱脂过程中随着有机物的挥发坯体机械强度不断降低,需要有机物挥发速率低于气体分子扩散速率,才能使坯体保持原有形状。所以在热处理前对生坯进行热重分析,考察不同有机物的分解温度以更加合理地制定热处理程序。

α -Al₂O₃ 支撑体生坯在空气气氛中以 10℃/min 速率得到的热重曲线如图 1 所示。



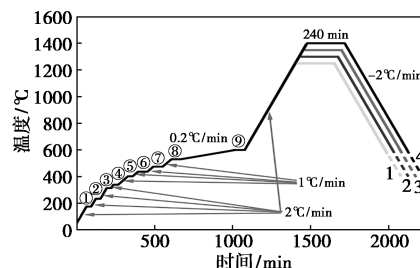
1—TG; 2—DTG

图 1 α -Al₂O₃ 支撑体生坯的热重分析

从图 1 中可以看出,质量损失主要发生在 130~600℃ 之间,其中包括 4 个不同温度范围内的失重阶段,失重速率曲线 4 个峰位置分别为 175、313、401 和 532℃,对应 HDDA、TMPTA、分散剂和光引发剂等不同种类的有机物热分解温度。样品总失重 27.12%,与光固化浆料中 27.68% 的有机物质量分数基本吻合。

根据 α -Al₂O₃ 支撑体生坯的热重曲线制定的热处理程序如图 2 所示。以图 1 中第 1 个失重阶段为例,以 2℃/min 的升温速率从室温升至 175℃,保温 30 min 分解该阶段对应的有机物;后以相同的升温速率升至该阶段结束,即 234℃,保温 30 min,确保对应的有机物脱除完全。其他失重阶段的热处理程序以此类推,直到图 2 中第 1 078 min、600℃ 保温结

束,完成脱脂。

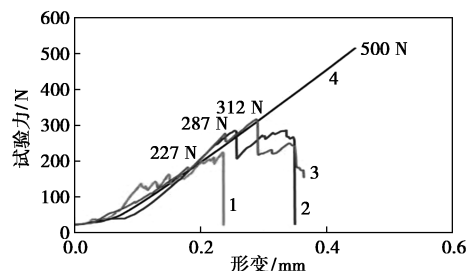


注:① 175℃, 30 min; ② 234℃, 30 min; ③ 314℃, 30 min; ④ 339℃, 30 min; ⑤ 402℃, 30 min; ⑥ 437℃, 60 min; ⑦ 475℃, 60 min; ⑧ 530℃, 60 min; ⑨ 600℃, 60 min。

1—1 250℃; 2—1 300℃; 3—1 350℃; 4—1 400℃

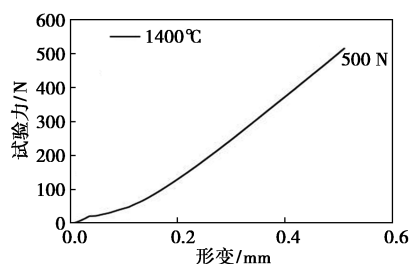
图 2 α -Al₂O₃ 支撑体生坯热处理程序曲线

热处理过程中的烧结温度直接影响支撑体的机械强度。为此选取空隙率最大的金字塔斜边框架拓扑支撑体,以图 2 制定的脱脂程序完成脱脂后,继续以 2℃/min 的速率分别升温至 1 250、1 300、1 350℃ 和 1 400℃,保温 240 min 完成烧结。然后以 2℃/min 的降温速率降至 600℃,最后自然降至室温,得到原有形状保持良好、不同烧结温度下的金字塔斜边框架拓扑支撑体。金字塔斜边框架拓扑支撑体的机械强度测试结果如图 3(a) 所示。从图 3(a) 中可以看出,1 250、1 300℃ 和 1 350℃ 下烧结的金字塔斜边框架拓扑支撑体最大抗压力分别为 227、287 N 和 312 N; 1 400℃ 烧结的金字塔斜边框架拓扑支撑体经 500 N (仪器测试上限) 的压力后依然保持完好的形貌,无明显形变或裂痕,相较于其他温度烧结的样品机械强度大幅提升。此外,1 400℃ 烧结的直通圆孔蜂窝

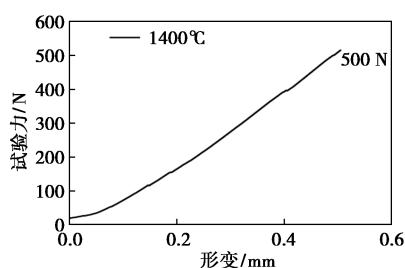


1—1 250℃; 2—1 300℃; 3—1 350℃; 4—1 400℃

(a) 金字塔斜边框架拓扑支撑体



(b) 直通圆孔蜂窝支撑体

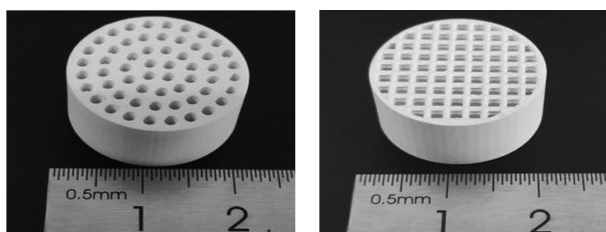


(c) 波纹通道方孔蜂窝支撑体

图 3 不同温度烧结的金字塔斜边框架拓扑支撑体的“形变-试验力”关系及 1 400℃ 烧结的直通圆孔蜂窝、波纹通道方孔蜂窝结构的“形变-试验力”关系

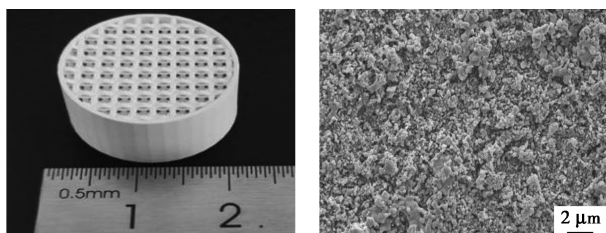
窝与波纹通道方孔蜂窝支撑体同样可以承受 500 N 的压力。所以,烧结温度选定 1 400℃。最终的热处理程序如图 2 折线 4 所示。

根据图 2 热处理程序制得的支撑体实物和微观形貌如图 4 所示。从图 4(a)~图 4(c)中可以看出,直通圆孔蜂窝、波纹通道方孔蜂窝、金字塔斜边框架拓扑支撑体样品成型良好、无明显形变和裂痕,表明热处理程序制定合理。从图 4(d)中可以看出, α - Al_2O_3 支撑体表面较为粗糙,有利于负载更多活性



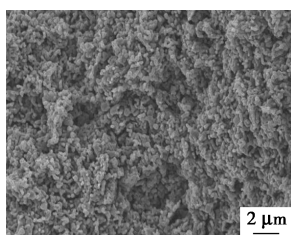
(a) 直通圆孔蜂窝

(b) 波纹通道方孔蜂窝



(c) 金字塔斜边框架拓扑支撑体实物

(d) 支撑体表面



(e) 垂直于打印层截面

图 4 3 种 α - Al_2O_3 支撑体结构的微观形貌

组分。从图 4(e)中可以看出, α - Al_2O_3 颗粒清晰可见,颗粒之间部分融合,这是保证图 3 热处理后 α - Al_2O_3 支撑体具有足够机械强度的关键。支撑体呈现多孔结构,可保证活性组分的负载。

3.2 α - Al_2O_3 支撑体的物理参数

优化后的波纹通道方孔蜂窝结构与金字塔斜边框架拓扑结构如表 2 所示。

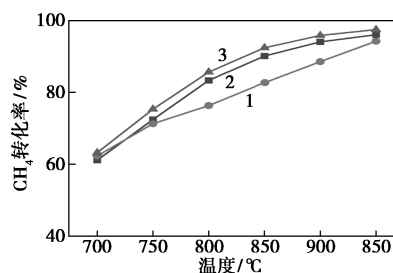
表 2 3 种 α - Al_2O_3 支撑体的三维模型、实物与煅烧后的物理参数

支撑体结构	直通圆孔蜂窝	波纹通道方孔蜂窝	金字塔斜边框架拓扑
整体尺寸	高,9 mm,直径,18 mm		
通道尺寸及数量	直径 1.6 mm,57	边长 1.6 mm,69	—
质量/g	3.36	2.33	1.90
表面积/ mm^2	3882	5995	8342
空隙率/%	35.8	67.9	72.6
截面开口率/%	36.5	71.2	93.1
Ni 元素负载质量/g	0.193	0.183	0.111

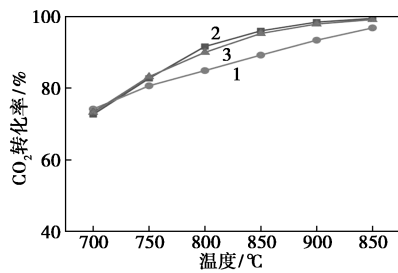
保持通道尺寸不变,将圆孔直通通道改进为方孔波纹通道后不仅增加了通道数量、表面积,还减小了质量,提高了空隙率和截面开口率。为了进一步强化物料混合效果,将通道相互独立的蜂窝结构改进为骨架形的拓扑结构,该结构的单元结构为金字塔斜边框架,没有独立的通道。拓扑结构的表面积、空隙率和截面开口率进一步增加。较大的表面积可以增加催化剂的活性位点,提升催化性能,空隙率和截面开口率的增加可以提高支撑体体积利用率。此外金字塔斜边框架拓扑结构的质量进一步减轻,不仅节省了物料、降低了成本,还减轻了反应器负担。

3.3 催化剂宏观结构对 DRM 反应活性的影响

结构催化剂的宏观形状设计会影响气体扩散速率、混合程度和热量传递等,进而影响催化效率,优化后的结构催化剂是否达到预期效果还需通过 DRM 反应验证其催化性能,结果如图 5 所示。



(a) 对 CH_4 转化率的影响

(b) 对 CO_2 的转化率的影响

1—直通圆孔蜂窝催化剂;2—波纹通道方孔蜂窝催化剂;
3—金字塔斜边框架拓扑结构催化剂

图5 直通圆孔蜂窝、波纹通道方孔蜂窝、金字塔斜边框架拓扑结构的 NiAl_2O_4 结构催化剂对 CH_4 和 CO_2 的转化率的影响

DRM 反应作为一个吸热反应其反应物的转化率随温度上升而提高,因为逆水煤气反应(RWGS, $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$)的存在, CO_2 转化率(X_{CO_2})大于 CH_4 转化率(X_{CH_4})^[21-22]。在 950°C 时,3 种结构催化剂的 X_{CH_4} 分别为 94.28%、96.08%、97.50%, X_{CO_2} 分别为 96.74%、99.41%、99.07%。反应初期结构催化剂的 X_{CO_2} 与 X_{CH_4} 相差不大,但随着温度的升高,反应速率增加,物质的传递对反应的影响逐渐增大,所以催化剂宏观形状对反应物转化率的影响逐渐显现。波纹通道方孔蜂窝与金字塔斜边框架拓扑 NiAl_2O_4 结构催化剂得益于较大的表面积和曲折的通道,在 750°C 以后两者的 X_{CH_4} 、 X_{CO_2} 相较于直通圆孔蜂窝 NiAl_2O_4 结构催化剂开始明显升高。其中在 850°C 时金字塔斜边框架拓扑结构催化剂的活性优势最大,其 X_{CH_4} 、 X_{CO_2} 分别比直通圆孔蜂窝结构催化剂高 9.75%、6.02%。并且金字塔斜边框架拓扑结构催化剂的 X_{CH_4} 全程高于波纹通道方孔蜂窝结构催化剂的 X_{CH_4} 。所以宏观结构被进一步改进的金字塔斜边框架拓扑结构催化剂催化性能最高。

另外,得益于结构催化剂固定的骨架,以上结构催化剂在测试中均未出现因积碳积累堵塞反应器的问题。需要注意的是,3 种 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体的 Ni 元素负载量由高到低为直通圆孔蜂窝支撑体>波纹通道方孔蜂窝支撑体>金字塔斜边框架拓扑结构支撑体,因此,波纹通道方孔蜂窝和金字塔斜边框架拓扑 NiAl_2O_4 结构催化剂具有较高反应物转化率的原因并非 Ni 负载量高。

4 结论

设计了直通圆孔蜂窝、波纹通道方孔蜂窝和金字塔斜边框架拓扑 3 种三维模型并通过 SLA 3D

打印与热处理技术制造出相应的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体。比较了 3 种不同结构支撑体的质量、表面积等物理参数。然后通过浸渍法在 3 种支撑体表面负载 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 1 400°C 煅烧得到不同宏观结构的 NiAl_2O_4 结构催化剂并测试了三者 in DRM 反应中的活性。结果表明:

(1) 根据支撑体生坯的热重曲线合理制定的烧结程序可以成功获得机械强度良好的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体。优化后的波纹通道方孔蜂窝和金字塔斜边框架拓扑结构支撑体,以更小的质量实现了更大的表面积和体积利用率。

(2) DRM 反应结果表明,优化后的波纹通道方孔蜂窝和金字塔斜边框架拓扑结构催化剂在活性方面相较于传统的直通圆孔蜂窝具有明显优势,其中金字塔斜边框架拓扑结构催化剂的 X_{CH_4} 最高,在 950°C 时 X_{CH_4} 、 X_{CO_2} 可达 97.50%、99.07%。

(3) 金字塔斜边框架拓扑 NiAl_2O_4 结构催化剂催化性能的提升证明了对结构催化剂进行结构优化的必要性、3D 打印与结构催化剂结合的优势与可行性。

参考文献

- [1] 万吉纯. 高分散抗烧结 Ni/SiO₂ 催化剂的制备、表征及其催化 DRM 反应性能研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2018.
- [2] Aboosadi Z A, Yadecoury M F. Thermally intensification of steam reforming process by use of methane tri-reforming: A review[J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2019, 17(2): 1-24.
- [3] Ross J. Natural gas reforming and CO₂ mitigation[J]. Catalysis Today, 2005, 100: 151-158.
- [4] Gallego G S, Batiot-Dupeyrat C, Barrault J, et al. Dry reforming of methane over $\text{LaNi}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (B=Mg, Co) perovskites used as catalyst precursor [J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 334: 251-258.
- [5] Inderwildi O R, Jenkins S J, King D A. Mechanistic studies of hydrocarbon combustion and synthesis on noble metals [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47: 5253-5255.
- [6] Feng J, Sun X, Li Z, et al. Plasma-assisted reforming of methane [J]. Advanced Science, 2022, 9: 2203221.
- [7] Elvidge, Christopher D, Zhizhin, et al. Methods for global survey of natural gas flaring from visible infrared imaging radiometer suite data[J]. Energies, 2016, 9: 14-28.
- [8] 邓晓南. 镍铝催化剂金属载体作用力对甲烷干重整积碳性能的影响[D]. 太原: 太原理工大学, 2020.
- [9] Muraza O, Galadima A. A review on coke management during dry reforming of methane[J]. International Journal of Energy Research, 2015, 39(9): 1196-1216.

(下转第 124 页)

- with different dimensions for supercapacitor electrodes; A review [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7 (27): 16028–16045.
- [3] Pang Z, Li G, Xiong X, *et al.* Molten salt synthesis of porous carbon and its application in supercapacitors; A review [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 61: 622–640.
- [4] Li Y, Mou B, Liang Y, *et al.* Component degradation-enabled preparation of biomass-based highly porous carbon materials for energy storage [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7 (18): 15259–15266.
- [5] Yang H, Ye S, Zhou J, *et al.* Biomass-derived porous carbon materials for supercapacitor [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019, 7: 274.
- [6] Priya M S, Divya P, Rajalakshmi R. A review status on characterization and electrochemical behaviour of biomass derived carbon materials for energy storage supercapacitors [J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2020, 16: 100243.
- [7] Zhang L L, Zhao X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38 (9): 2520–2531.
- [8] Luo X, Chen Y, Mo Y. A review of charge storage in porous carbon-based supercapacitors [J]. *New Carbon Materials*, 2021, 36 (1): 49–68.
- [9] Sun P, Zhang S N, Bi H, *et al.* Tuning nitrogen species and content in carbon materials through constructing variable structures for supercapacitors [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, 36 (7): 766.
- [10] 刘宇喆, 李成才, 李琳, 等. 活性炭的微结构与超级电容器性能的构效关系 [J]. *化工学报*, 2022, 73 (4): 1807–1816.
- [11] Gandla D, Wu X D, Zhang F M, *et al.* High-performance and high-voltage supercapacitors based on N-doped mesoporous activated carbon derived from dragon fruit peels [J]. *ACS Omega*, 2021, 6 (11): 7615–7625.
- [12] Zhao J X, Wang W, Jiao Z F, *et al.* A highly efficient defective carbon catalyst for oxidative coupling of amines [J]. *Catalysis Communications*, 2023, 177: 106652.
- [13] Liu S, Liang Y, Zhou W, *et al.* Large-scale synthesis of porous carbon via one-step CuCl_2 activation of rape pollen for high-performance supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6 (25): 12046–12055.
- [14] Liu Y L, Shi C X, Xu X Y, *et al.* Nitrogen-doped hierarchically porous carbon spheres as efficient metal-free electrocatalysts for an oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 283: 389–396.
- [15] Niu J, Shao R, Liang J J, *et al.* Biomass-derived mesopore-dominant porous carbons with large specific surface area and high defect density as high performance electrode materials for Li-ion batteries and supercapacitors [J]. *Nano Energy*, 2017, 36: 322–330.
- [16] Xu Y, Tu W, Zhang B, *et al.* Nickel nanoparticles encapsulated in few-layer nitrogen-doped graphene derived from metal-organic frameworks as efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29 (11): 1605957.
- [17] Li Z, Zhang L, Amirkhiz B S, *et al.* Carbonized chicken eggshell membranes with 3D architectures as high-performance electrode materials for supercapacitors [J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2 (4): 431–437.
- [18] Zhao Y Q, Lu M, Tao P Y, *et al.* Hierarchically porous and heteroatom doped carbon derived from tobacco rods for supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 307: 391–400.
- [19] Phiri J, Dou J, Vuorinen T, *et al.* Highly porous willow wood-derived activated carbon for high-performance supercapacitor electrodes [J]. *ACS Omega*, 2019, 4 (19): 18108–18117.
- [20] Ma G, Yang Q, Sun K, *et al.* Nitrogen-doped porous carbon derived from biomass waste for high-performance supercapacitor [J]. *Biore-source Technology*, 2015, 197: 137–142.
- [21] Zhu B, Liu B, Qu C, *et al.* Tailoring biomass-derived carbon for high-performance supercapacitors from controllably cultivated algae microspheres [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6 (4): 1523–1530.
- [22] Jiang W, Li L, Pan J, *et al.* Hollow-tubular porous carbon derived from cotton with high productivity for enhanced performance supercapacitor [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 438: 226936. ■
-
- (上接第117页)
- [10] 吴兴亮, 吕凌霄, 马清祥, 等. 甲烷二氧化碳重整镍基催化剂的研究进展 [J]. *洁净煤技术*, 2021, 27 (3): 129–137.
- [11] Chen D E, Lodeng R, Anundskas A, *et al.* Deactivation during carbon dioxide reforming of methane over Ni catalyst; Microkinetic analysis [J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56 (4): 1371–1379.
- [12] 王文博, 任秋鹤, 聂宁, 等. 整体式催化剂在挥发性有机物催化燃烧中的研究进展 [J]. *现代化工*, 2023, 43 (2): 46–50, 55.
- [13] Boger T, Heibel A K, Sorensen C M. Monolithic catalysts for the chemical industry [J]. *ChemInform*, 2004, 43: 4602–4611.
- [14] Zhou X T, Liu C J. Three-dimensional printing for catalytic applications; Current status and perspectives [J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27 (30): 1701134.
- [15] Parra-Cabrera C, Achille C, Kuhn S, *et al.* 3D printing in chemical engineering and catalytic technology; Structured catalysts, mixers and reactors [J]. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 209–230.
- [16] Zhou X, Liu Z, Liu C. Three-dimensional printing for the preparation of catalyst and adsorbent [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38 (1): 516–528.
- [17] Davó-Quionero A, Sorolla-Rosario D, Bailón-García E, *et al.* Improved asymmetrical honeycomb monolith catalyst prepared using a 3D printed template [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 368: 638–643.
- [18] Chaparro-Garnica C, Bailón-García E, Davó-Quionero A, *et al.* High performance tunable catalysts prepared by using 3D printing [J]. *Materials*, 2021 (17): 5017–5028.
- [19] Chaparro-Garnica C Y, Aguilarmadera C G, Lozanocastello D. Customizable heterogeneous catalysts: Nonchanneled advanced monolithic supports manufactured by 3D-printing for improved active phase coating performance [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12 (49): 54573–54584.
- [20] 都方军, 贾晓钦, 鄧慧, 等. 基于陶瓷 3D 打印技术的高比表面积催化剂载体设计 [J]. *电子世界*, 2020, (16): 178–180.
- [21] Taherian Z, Gharahshiran V S, Khataee A, *et al.* Anti-coking freeze-dried NiMgAl catalysts for dry and steam reforming of methane [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 103: 187–194.
- [22] Moura I P, Reis A C, Bresciani A E, *et al.* Carbon dioxide abatement by integration of methane bi-reforming process with ammonia and urea synthesis [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 151: 111619. ■