

油茶果皮基碳材料的制备及其在超级电容器中的应用研究

赵吉晓¹, 王雯¹, 焦志锋¹, 闫德勇², 郭向云¹, 曾健青^{2*}

(1.常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164;

2.湖南和广生物科技有限公司, 湖南省超临界流体工程技术研究中心, 湖南永州 425000)

摘要:通过碳化和活化两步法将油茶果皮废弃物转化为生物质多孔碳材料,并探究其在超级电容器电极材料中的应用。结果表明,活化过程中碳/碱质量比和温度对碳材料的结构有很大影响,当碳/碱质量比为 1:3,活化温度为 700℃时制得的碳材料具有最高的比表面积(2 453 m²/g)、最大孔隙(1.08 cm³/g)以及丰富的边缘缺陷位点。这些特性增加了电极的活性位点,促进了离子传输,进而表现出优异的电容性能(电流密度为 1 A/g 时质量比电容为 382.1 F/g)以及优良的循环稳定性。

关键词:生物质碳材料;油茶果皮;超级电容器;缺陷位点;电化学性能

中图分类号:O646

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)02-0118-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.02.023

Preparation of camellia oleifera peel-derived carbon materials and their application in supercapacitor

ZHAO Ji-xiao¹, WANG Wen¹, JIAO Zhi-feng¹, YAN De-yong², GUO Xiang-yun¹, ZENG Jian-qing^{2*}

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.Hunan Provincial Supercritical Fluid Engineering Technology Research Center, Hunan Health-Guard Bio-Tech Inc, Yongzhou 425002, China)

Abstract: Biomass porous carbon materials (TPC) are prepared via a carbonization-activation two-step method using camellia oleifera peel as the precursor, and used as an electrode material for supercapacitor. It is found that both the ratio of carbon to alkali and the temperature during the activation process greatly influence the structure of TPC. The carbon material produced at a carbon/base mass ratio of 1:3 and an activation temperature of 700℃ has the highest specific surface area (2,453 m²·g⁻¹), the largest pore volume (1.08 cm³·g⁻¹) and abundant edge defects. These properties can increase the active sites within the electrode and promote ion transport, and result in excellent capacitive performance and cycling stability. The mass specific capacitance is 382.1 F·g⁻¹ at a current density of 1 A·g⁻¹.

Key words: biomass carbon materials; camellia oleifera peel; supercapacitor; defective sites; electrochemical performance

随着化石能源的日益枯竭和严重的环境问题,发展绿色、高效的新型储能系统至关重要^[1]。超级电容器又称电化学电容器,是一种介于电容器和电池之间的储能器件,既具有电容器快速充放电的特点,又具有电池的储能特性。因此,超级电容器被广泛应用于便携式设备、电动汽车和固定储能系统中,是最有前途的储能器件之一^[2-3]。作为超级电容器的关键部件,电极材料是影响超级电容器性能的一个关键因素。目前的电极材料普遍存在活性物质利用率不高的问题,致使电容器的能量密度略低、电容有限,限制了其进一步发展^[4]。因此,开发高效、价廉的电极材料一直是电容器发展的主题。

活性炭因具有较高的比表面积、发达的孔结构以及良好的吸附和导电性能而成为最具发展潜力的电极材料之一^[5-7]。相关研究发现,碳材料的比表面积、孔结构以及表面状态对其电化学性能都存在较大的影响^[8-9]。如碳材料中的微孔能够增加双电层的储能空间^[10],杂原子及缺陷位点有利于提高材料的导电率等^[11]。因此,如果能够制备一种结构可调的活性碳材料,将有望大幅提高超级电容器的性能。

油茶果皮是油茶籽油生产过程中产生的一种生物质废弃物,其内部含有丰富的孔道结构^[12]。油茶籽油生产企业每年会产生上千万吨的油茶果皮,

收稿日期:2023-04-07;修回日期:2023-12-06

基金项目:中央引导地方科技发展资金项目(2023ZYQ118)

作者简介:赵吉晓(1992-),女,博士,讲师,研究方向为多相催化和电催化,zhaojixiao@cczu.edu.cn;曾健青(1965-),男,博士,研究员,研究方向为天然资源精深加工先进技术研发和产业化,通讯联系人,jackingzeng@vip.163.com。

若能通过有效方法将其转化为高性能碳材料将具有重要的意义。因此,笔者以油茶果皮为前驱体,采用高温预碳化和碱活化两步法制备生物质碳材料,并研究了其作为超级电容器电极材料的电化学性能。通过改变活化过程中的碳/碱质量比和温度来调变碳材料的结构性能,并结合表征研究了碳材料的比表面积、表面缺陷等因素对其电化学性能的影响。

1 材料与试剂

1.1 材料

所有化学品均为分析级,无需纯化处理。油茶果皮由湖南和广生物科技有限公司提供;泡沫镍、乙炔黑,常德力元新材料有限责任公司生产;聚四氟乙烯乳液(5%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;氢氧化钾(KOH)、盐酸(HCl),国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 仪器

利用 SUPRA-55 型扫描电子显微镜和 JEOL JEM-2100 型透射电子显微镜对材料的形貌和结构进行表征;D/Max 2500PC 型 X 射线衍射仪,日本理学株式会社生产;利用 LabRAM HR Evolution 拉曼光谱仪测试材料的缺陷程度;氮气吸脱附实验在 ASAP 2460 型比表面积及孔径测试仪上完成;利用上海东华 DH7001 型电化学工作站进行电化学测试。

2 实验方法

2.1 碳材料的制备

油茶果皮基生物质碳材料采用高温预碳化和 KOH 活化两步法来制备。首先利用研磨机将油茶果皮研磨成碎块材料,然后称取 10 g 油茶果皮碎块置于箱式炉中,在 500℃ 于 Ar 气氛中煅烧 4 h 得到高温预碳化的碳材料(HC)。将 HC 研磨成粉末备用。利用 KOH 对 HC 材料进行活化。首先称取 1 g HC 和一定量的 KOH(KOH 与 HC 的质量比分别为 1、2、3 和 4)放入塑料烧杯中,加入 10 mL 混合溶剂($V_{乙醇}/V_{水}=1:1$)后超声 30 min 使其完全混匀,随后置于 70℃ 的干燥箱中进行干燥。干燥后的样品在 Ar 气氛中于一定温度(600、700、800、900℃)下煅烧 2 h,再用 1 mol/L HCl 和去离子水充分洗涤至中性,干燥后获得油茶果皮基生物质碳材料。所得材料被命名为 TPC- x - y (x 代表 KOH 与 HC 的质量比, y 代表活化温度)。

2.2 电极的制备

泡沫镍的预处理:将泡沫镍裁剪成 1.0 cm×2.0 cm 的小片状,依次置于丙酮和乙醇中超声 30 min,再置于蒸馏水中超声 30 min 使其完全清洗干净,随后放在真空干燥箱中 60℃ 干燥过夜。

工作电极的制备方法:将 2.1 中制备好的碳材料、聚四氟乙烯(PTFE)和乙炔黑按 8:1:1 的质量比混合均匀,加入少量乙醇研磨成泥浆状,均匀地涂抹在上述清洁泡沫镍的一半面积上,然后置于真空干燥箱中 60℃ 干燥过夜。随后将干燥后的电极用压片机在 10 MPa 的压力下压制成片得到 TPC- x - y 电极,并利用差量法计算泡沫镍上活性物质的质量(工作电极的有效比表面积为 1.0×1.0 cm²,控制每个电极上活性物质的质量为(10±2) mg)。

2.3 电化学性能测试

采用传统的三电极体系进行电化学测试,循环伏安曲线(CV)、恒电流充放电曲线(GCD)以及电化学阻抗谱(EIS)均在上海东华电化学工作站上完成测试。实验选择铂片(1.0 cm×1.0 cm)为对电极,Hg/HgO 为参比电极,夹有上述泡沫镍薄片的夹片电极为工作电极,在 6 mol/L 的 KOH 电解质溶液中进行电化学性能测试。循环伏安测试的扫描电压范围为-1~0 V,扫描速率范围为 10~200 mV/s;恒电流充放电性能测试的扫描速率为 100 mV/s,电压范围为-1~0 V,电流设置范围为 0.1~20 A/g;电化学阻抗测试的频率范围为 0.01~100 kHz,交流电压振幅为 10 mV;循环稳定性测试中电流密度为 2 A/g。

基于恒电流充放电曲线,电容器的比电容计算式为:

$$C = (I \times \Delta t) / (m \times \Delta V) \quad (1)$$

其中: C 为比电容; I 为放电电流,A; Δt 为放电时间,s; m 为活性物质的质量,g; ΔV 为在放电时间内除去 IR 降的电位变化,V。

3 结果与分析

3.1 碳材料表征

油茶果皮基生物质碳材料主要采用高温预碳化和 KOH 活化两步法制备,油茶果皮原料为类棉花外壳的黄色块状物,高温预碳化和碱活化后的碳材料变为黑色粉末。油茶果皮及所制备碳材料的 SEM 和 TEM 图如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,油茶果皮在微观下呈现出纤维和片状物的复合结构;从图 1(b)中可以看出,经过高温处理之后纤维结构

发生部分断裂,转变为多孔鱼骨状结构;从图 1(c)、图 1(d)中可以看出,继续用 KOH 活化后的 TPC 材料中仍然保留了部分原始的孔结构。此外,从图 1(e)、图 1(f)中可以看出,利用透射电子显微镜研究了 TPC-3-700 的微观结构,表明制备的油茶果皮基碳材料含有丰富的微孔结构。

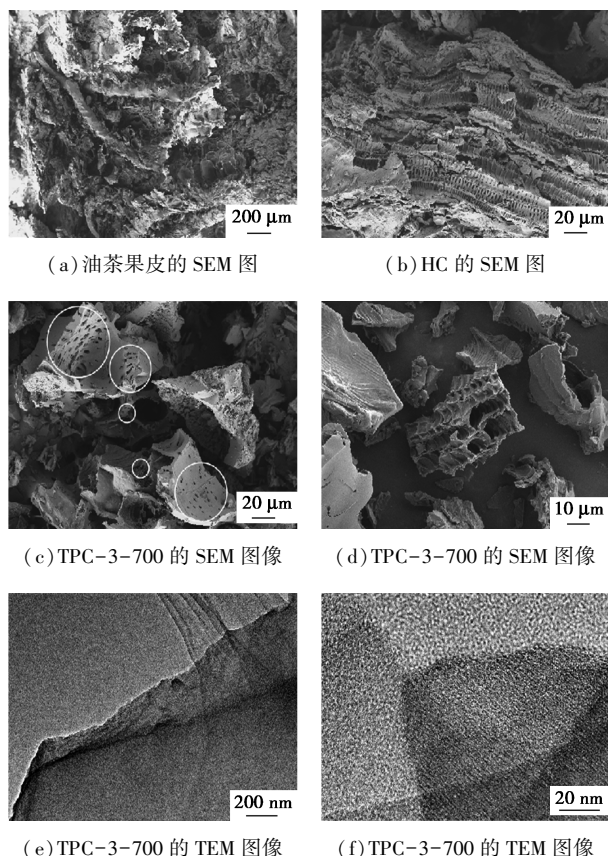
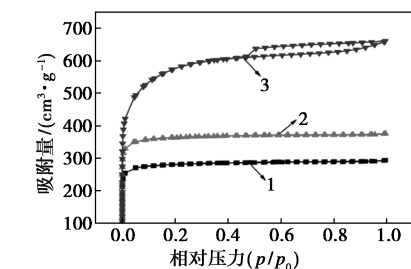


图 1 油茶果皮及所制备碳材料的 SEM 和 TEM 图

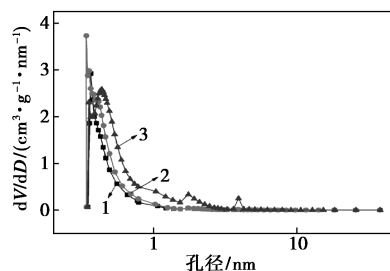
碱活化过程中,碳/碱的质量比和活化温度是影响碳材料孔道结构和比表面积的关键因素。为了进一步研究 TPC 材料的结构性能并探明制备条件与孔道分布和比表面积之间的关系,对不同 TPC 材料进行了氮气吸附-脱附测试,结果如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,当活化温度为 600℃ 和 700℃ 时,TPC-2-600 和 TPC-2-700 的氮气吸附-脱附曲线均表现为典型的 I 型吸-脱附等温线,说明其含有丰富的微孔结构。当活化温度提高到 900℃,TPC-2-900 材料表现为 I 型和 IV 型等温线的组合特征,说明该材料除了微孔外同时含有中孔结构^[13],这是因为温度升高导致碳材料的部分微孔结构被破坏。从图 2(b)中可以看出,TPC-2-600 和 TPC-2-700 中大多数孔径主要分布在约 0.35 nm,而 TPC-2-900 样品的孔径主要分布在约 0.44 nm,

另外还有少量的孔径分布在 1.75 nm 和 3.91 nm 处,证实了中孔的存在。不同 TPC 样品的孔结构参数及对应的电化学性能如表 1 所示。从表 1 中可以看出,随着活化温度的升高,碳材料的比表面积和孔体积有所增大,但材料比电容的变化规律与此却不完全相同,说明比表面积不是影响碳材料电容性能的唯一因素。



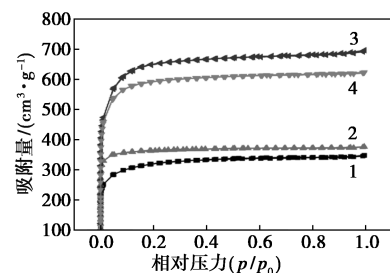
1—TPC-2-600;2—TPC-2-700;3—TPC-2-900

(a) TPC-2-y 样品的 N₂ 吸脱附等温线



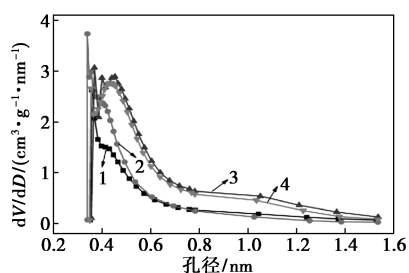
1—TPC-2-600;2—TPC-2-700;3—TPC-2-900

(b) TPC-2-y 样品的孔径分布图



1—TPC-1-700;2—TPC-2-700;3—TPC-3-700;4—TPC-5-700

(c) TPC-x-700 样品的 N₂ 吸脱附等温线



1—TPC-1-700;2—TPC-2-700;3—TPC-3-700;4—TPC-5-700

(d) TPC-x-700 样品的孔径分布图

图 2 不同 TPC 材料的 N₂ 吸脱附等温线和对应孔径分布图

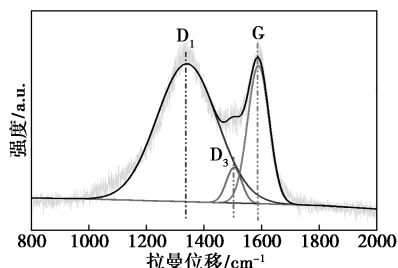
表 1 不同 TPC 样品的孔结构参数及对应的电化学性能

样品	$S_{\text{BET}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{pore}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$D_{\text{aver}}/$ nm	质量比电容/ ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)
TPC-2-600	1101	0.45	1.65	258.5
TPC-2-700	1424	0.58	1.64	318.5
TPC-2-900	2079	1.02	1.97	241.0
TPC-1-700	1169	0.54	1.84	195.0
TPC-3-700	2453	1.08	1.76	382.1
TPC-5-700	2282	0.96	1.69	338.6

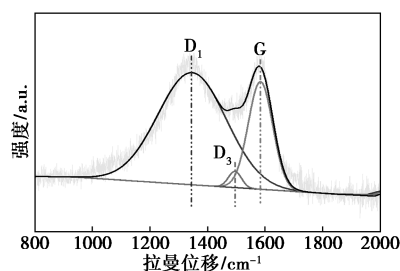
注: S_{BET} 指 BET 法计算得出的比表面积;质量比电容是依据 1 A/g 电流下测试的 GCD 曲线计算。

此外,从图 2(c)中可以看出,不同 TPC- x -700 样品的吸附容量在低相对压力下($p/p_0 < 0.1$)均急剧增加,呈现出 I 型吸-脱附等温线的特征,说明制备的 TPC- x -700 样品均为微孔材料。从图 2(d)中可以看出,随着活化过程中碱添加量的增加,碳材料的孔径逐渐变大。TPC-1-700 和 TPC-2-700 的孔径主要分布在约 0.35 nm,但 TPC-2-700 的孔径分布范围明显向大尺寸方向偏移,TPC-3-700 和 TPC-5-700 呈现出近似的孔径分布曲线,孔径主要分布在约 0.44 nm。结果表明 KOH 的质量会影响造孔效果,当 KOH 与 HC 的质量比为 3 时造孔效果最好。继续增加 KOH 的质量,TPC 的孔径分布几乎保持不变。相应地,随着 KOH 添加质量的增加,TPC 材料的比表面积也逐渐增大(如表 1 中 TPC-1-700、TPC-2-700 和 TPC-3-700)。但当 KOH 与 HC 的质量比提高为 5(TPC-5-700)时,样品的比表面积反而略微下降(2 282 m^2/g),这是因为过量的活化剂致使材料的部分孔道结构坍塌^[14]。综上所述,当 KOH 与 HC 的质量比为 3 时,制备得到碳材料的比表面积和孔容最大。

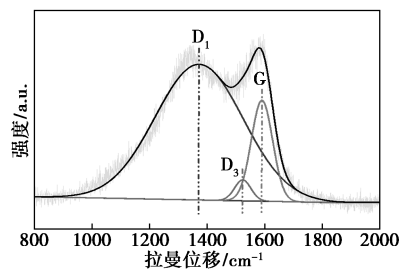
除了碳材料的孔道结构之外,碳材料的表面缺陷也影响其导电能力,进而影响电化学性能^[15]。因此,利用拉曼光谱研究了不同 TPC 材料表面的缺陷程度。不同碳/碱质量比条件下制备 TPC- x -700 的拉曼光谱图如图 3 所示。



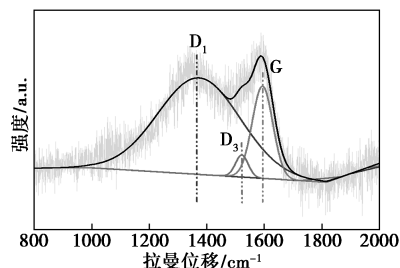
(a) TPC-1-700 的拉曼光谱图



(b) TPC-2-700 的拉曼光谱图



(c) TPC-3-700 的拉曼光谱图



(d) TPC-5-700 的拉曼光谱图

图 3 不同 TPC- x -700 材料的拉曼光谱图

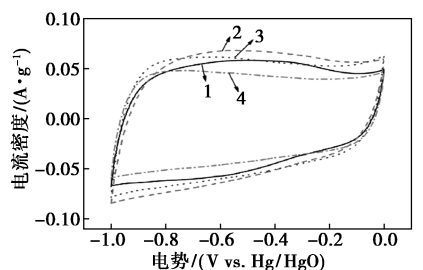
从图 3 中可以看出,所有图谱均可以被拟合成为 3 个特征峰,分别归属于石墨化碳的边缘缺陷(D_1)、无定形 sp^3 杂化碳(D_3)以及二维六方晶格中 sp^2 杂化碳原子的振动峰(G)^[16]。其中, D_1 和 G 带峰强度的比值(I_{D_1}/I_G)代表碳材料中边缘缺陷的含量。不同 TPC- x -700 材料的拉曼拟合数据如表 2 所示。从表 2 中可以看出,随着 KOH 添加质量的增加, I_{D_1}/I_G 值逐渐增大,说明制备得到 TPC 材料中边缘缺陷逐渐增多。但 TPC-3-700 和 TPC-5-700 对应的 I_{D_1}/I_G 比值分别为 1.34 和 1.05,这是因为 KOH 浓度过高,材料的石墨化结构被破坏。

表 2 不同 TPC- x -700 材料的拉曼拟合数据

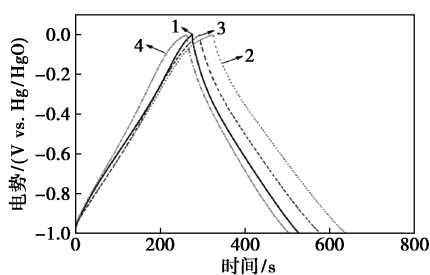
样品	I_{D_1}/I_G	I_{D_3}/I_G	质量比电容/($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)
TPC-1-700	0.99	0.26	195.0
TPC-2-700	1.04	0.15	318.5
TPC-3-700	1.34	0.21	382.1
TPC-5-700	1.05	0.24	338.6

3.2 电化学性能

采用三电极体系表征了不同 TPC 作为超级电容器电极材料时的电化学性能,结果如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,不同活化温度下制得碳材料(TPC-2-y)在扫速为 20 mV/s 时的循环伏安(CV)曲线的形状都近似于矩形,说明材料具有典型的双电层电容储存结构。其中 TPC-2-700 材料对应的 CV 曲线面积最大,说明 700℃ 下煅烧的材料拥有更高的电容性能。为了进一步证明这一结论,在电流密度为 1 A/g 时进行恒电流充放电(GCD)测试,从图 4(b)中可以看出,TPC-2-700 具有更长的放电时间。根据比电容公式(1)计算发现 TPC-2-700 的比电容最高,达到 318.5 F/g,而样品 TPC-2-600、TPC-2-800 和 TPC-2-900 的比电容分别为 258.5、290.7 F/g 和 241 F/g。因此,在后续实验中选择 700℃ 作为活化温度。



(a) TPC-2-y 的 CV 曲线



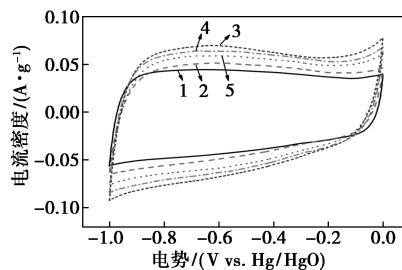
(b) TPC-2-y 的 GCD 曲线

1—TPC-2-600;2—TPC-2-700;3—TPC-2-800;4—TPC-2-900

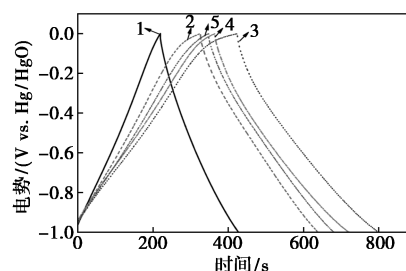
图 4 不同 TPC-2-y 材料的电化学性能

不同碳碱质量比条件下制备的 TPC-x-700 材料在扫速为 20 mV/s 时的 CV 曲线如图 5(a)所示。从图 5(a)中可以看出,随着 KOH 添加质量的增加,CV 曲线的面积先增加后减小,TPC-3-700 表现出最优的电容性能。此外,电流密度为 1 A/g 时的 GCD 曲线如图 5(b)所示。从图 5(b)中可以看出,TPC-3-700 具有更长的充放电时间,计算得出 TPC-1-700、TPC-2-700、TPC-3-700、TPC-4-700 和 TPC-5-700 的质量比电容分别为 195、318.5、

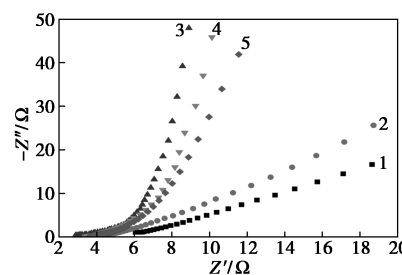
382.1、361 F/g 和 338.6 F/g。结果表明,随着 KOH 与 HC 质量比的增加,TPC 碳材料的比电容呈现火山型趋势,其中 TPC-3-700 的电化学性能最优。综上所述,当 KOH 与 HC 质量比为 3、活化温度为 700℃ 时制得的碳材料(TPC-3-700)在该体系中表现出最优的电化学性能。生物质碳材料的电化学性能如表 3 所示。不同 TPC-x-700 材料的交流阻抗谱图(EIS)如图 5(c)所示。从图 5(c)中可以看出,相较于其他 TPC 材料,TPC-3-700 具有更好的导电性能。



(a) TPC-x-700 的 CV 曲线



(b) TPC-x-700 的 GCD 曲线



(c) TPC-x-700 的 EIS 曲线

1—TPC-1-700;2—TPC-2-700;3—TPC-3-700;
4—TPC-4-700;5—TPC-5-700

图 5 不同 TPC-x-700 材料的电化学性能

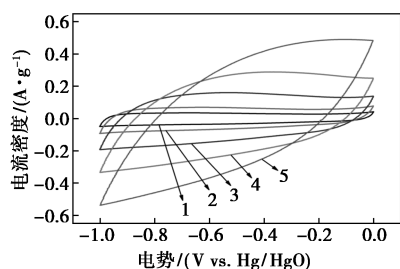
结合表征结果发现,TPC 材料的比电容和该材料的比表面积、孔容以及边缘缺陷数量均有关系。这是因为碳材料的高比表面积能够增加电极内的电化学反应活性位点,进而促进电解质中的离子与活性物质之间的接触,而表面缺陷位点则能够增强碳材料的导电性,两者之间的协同作用有效提高了 TPC-

3-700 的电化学性能。

表 3 生物质碳材料的电化学性能

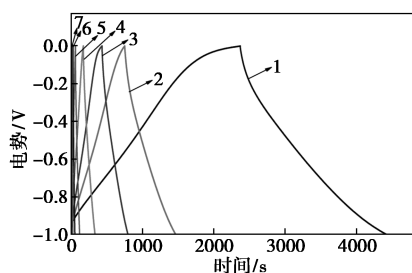
前驱体	电解液	比电容/ ($F \cdot g^{-1}$)	$S_{BET}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	参考 文献
蛋壳	1 mol/L KOH	297.0	221	[18]
烟草棒	6 mol/L KOH	286.6	1994	[19]
马铃薯废渣	2 mol/L KOH	255.0	1052	[20]
藻类	2 mol/L KOH	353.0	1338	[21]
棉花	6 mol/L KOH	278.0	1508	[22]
油茶果皮	6 mol/L KOH	382.1	2453	This work

为了进一步研究 TPC-3-700 的电化学性能,还测试了该材料在不同扫描速率下的 CV 曲线以及在不同电流密度下的 GCD 曲线,结果如图 6 所示。从图 6(a)中可以看出,几乎所有的 CV 曲线均呈现出类矩形形状,表现出典型的双电层电容性能。较高扫描速率(200 mV/s)下 CV 曲线略微变形是因为高扫速下扫描时间短导致离子扩散有所延迟。从图 6(b)中可以看出,在不同的电流密度下,TPC-3-700 材料的 GCD 曲线均呈现近似等腰三角形的形状,这完全符合理想超级电容器的电容特征,说明该材料具有良好的充放电可逆性。依据 GCD 曲线计算不同电流密度下对应的比电容数值,结果如图 6(c)所示。从图 6(c)中可以看出,TPC-3-700 具有良好的倍率性能,说明 TPC-3-700 材料在高电流密度的



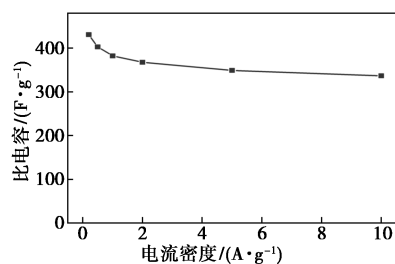
1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—50 mV/s; 4—100 mV/s;
5—200 mV/s

(a) TPC-3-700 的 CV 曲线

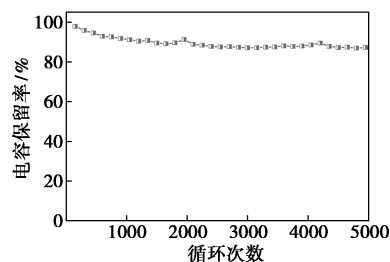


1—0.2 A/g; 2—0.5 A/g; 3—1 A/g; 4—2 A/g; 5—5 A/g;
6—10 A/g; 7—20 A/g

(b) TPC-3-700 的 GCD 曲线



(c) TPC-3-700 在不同电流密度下的比电容



(d) TPC-3-700 的循环稳定性

图 6 TPC-3-700 材料的电化学性能

情况下仍然具有良好的电容截留率,这得益于该材料较高的比表面积和孔体积。随后,考察了 TPC-3-700 材料的循环稳定性,结果如图 6(d)所示。从图 6(d)中可以看出,电流密度为 2 A/g 并经过 5 000 次充放电后,该电极仍能保持 87.2% 的初始电容量,说明制备的油茶果皮基碳材料具有良好的循环稳定性。

4 结论

采用高温预碳化和 KOH 活化两步法制备了油茶果皮基生物质碳材料,通过改变活化过程中的碳/碱质量比及温度可以有效调变 TPC 材料的比表面积、孔道结构及表面缺陷。当 KOH 与 HC 质量比为 3、活化温度为 700℃ 时制得的碳材料(TPC-3-700)具有最高的比表面积(2 453 m^2/g)、最大的孔容(1.08 cm^3/g)以及丰富的边缘缺陷位点,这些特性使其作为超级电容器电极材料时表现出优异的电化学性能。在电流密度为 1 A/g 时,TPC-3-700 的质量比电容能够达到 382.1 F/g,同时该电极在经过 5 000 次恒电流充放电循环后电容量仍能保持 87.2%,展现出优良的循环稳定性。

参考文献

- [1] Lv T, Xiao J, Weng W, *et al.* Electrochemical fixation of carbon dioxide in molten salts on liquid zinc cathode to zinc@graphitic carbon spheres for enhanced energy storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(39): 2002241.
- [2] Bi Z, Kong Q, Cao Y, *et al.* Biomass-derived porous carbon materials

- 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]. *Bioresource 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, Lozano-Castello 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. ■