

生物质前驱体与热解条件对多孔炭材料结构及性能的影响与调控研究进展

高 博^{1,2}, 王志伟^{1,2}, 李学琴^{1,2}, 张焱鹏^{1,2}, 郭 娜^{1,2}, 刘海岩¹
陈高峰^{1,2}, 张宏勋^{1,2}, 雷廷宙³

(1. 河南工业大学 环境工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 河南工业大学 碳中和研究院, 河南 郑州 450001;
3. 常州大学 城乡矿山研究院, 江苏 常州 213164)

摘 要: 生物质热解制多孔炭材料因具有可持续性、大比表面积、良好的化学稳定性和可调节的孔径结构, 在能源、环境等领域展现出广阔的应用前景, 成为了研究热点。综述了生物质热解制多孔炭材料的最新研究进展, 归纳了植物、动物、微生物及工业副产物与废弃物四类前驱体合成多孔炭材料的结构、性能与主要应用领域, 系统分析了热解温度、热解停留时间及升温速率对多孔炭材料孔隙结构和表面化学性质的影响, 总结了活化处理和掺杂改性在增大比表面积、调控孔径分布及引入活性位点方面的策略与原理, 阐述了生物质热解多孔炭材料的产业化现状及存在的问题, 其中“原料优选-工艺优化-性能定向调控”一体化设计是制备具有特定孔隙结构和优异性能功能化多孔炭材料的研究方向之一。

关键词: 生物质热解; 多孔炭材料; 热解条件; 活化; 掺杂

中图分类号: TQ35; TQ127.1

文献标志码: A

文章编号: 2097-2547(2026)04-081-13

Research progress on influence and regulation of biomass precursors and pyrolysis conditions on structures and properties of porous carbon materials

GAO Bo^{1,2}, WANG Zhiwei^{1,2}, LI Xueqin^{1,2}, ZHANG Yanpeng^{1,2}, GUO Na^{1,2}, LIU Haiyan¹
CHEN Gaofeng^{1,2}, ZHANG Hongxun^{1,2}, LEI Tingzhou³

(1. School of Environmental Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, Henan, China; 2. Carbon Neutrality Research Institute, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, Henan, China; 3. Institute of Urban & Rural Mining, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract: Porous carbon materials produced by biomass pyrolysis have shown broad application prospects in energy, environment and other fields due to their sustainability, large specific surface area, good chemical stability and adjustable pore structure, and have become a research hotspot. The latest research progress on porous carbon materials produced by biomass pyrolysis was reviewed. The structures, performances and main application fields of the porous carbon materials synthesized from four types of precursors: Plants, animals, microorganisms, and industrial by-products and wastes were summarized. The influence on pyrolysis temperatures, pyrolysis residence time, and heating rates on the pore structures and surface chemical properties of the porous carbon materials were systematically analyzed. The strategies and principles of activation treatment and doping modification in increasing specific surface areas, regulating pore size distributions and introducing active sites were summarized. The industrialization status and existing problems of porous carbon materials produced by biomass pyrolysis were expounded. Among them, the integrated design of “raw material selection-process optimization-performance directional regulation” is one of the research directions for preparing functionalized porous carbon materials with specific pore structures and excellent properties.

Keywords: biomass pyrolysis; porous carbon materials; pyrolysis conditions; activation; doping

收稿日期: 2025-08-12; 修回日期: 2025-09-29。

基金项目: 国家自然科学基金(52276181); 河南工业大学粮油食品学院省部级科研平台开放课题(GO202502); 国家资助博士后研究人员计划(GZC20251608); 河南工业大学本科生科研训练(科教融汇)项目(KYXL2025129)。

第一作者: 高 博(1999—), 硕士研究生, 研究方向为生物质热解制多孔炭材料, E-mail: 2591160892@qq.com。

通信作者: 王志伟(1980—), 博士, 研究员, 博士研究生导师, 研究方向为生物质热化学转化技术、有机固体废弃物高效处理技术, E-mail: bioenergy@163.com;

李学琴(1989—), 博士, 讲师, 研究方向为生物质热化学转化技术、有机固体废弃物高效处理技术, E-mail: lixueq@haut.edu.cn。

“双碳”目标下,为应对气候变化,推进节能降耗以及推动能源结构向低碳化绿色转型已成为全球共识^[1]。但随着社会对能源需求的持续攀升,传统化石能源的过度消耗不仅加剧了资源短缺危机,更引发了严峻的环境污染与生态失衡问题^[2]。为破解这一能源与环境的双重矛盾,开发绿色-循环-低碳的储能材料成为必然趋势。在各类储能材料中,相较于金属、聚合物等高能耗原料,可再生炭质材料兼具“负碳”与“可降解”优势,而生物质作为可再生炭质材料的重要来源,因来源广泛、储量丰富、碳中性、可再生及品类多样等突出优点,被视作替代化石资源、实现“负碳”利用的重要选项^[3-4]。当前,如何高效利用生物质能并降低其对环境的影响,已成为学术界与产业界的研究热点。其中,热化学转化技术(如热解气化)展现出显著优势,该技术可将固体生物质转化为清洁可燃气,同时同步产出具有高附加值的多孔炭材料^[5-6],在实现废物消纳、能

源回收的同时达成碳封存,为“双碳”目标的实现提供了切实可行的路径支撑。

近年来,以生物质为前驱体制备功能化多孔炭材料成为新趋势,生物质衍生多孔炭前驱体可通过多种途径转化为生物质衍生多孔炭材料,包括在缺氧或绝氧条件下进行的高温炭化、微波炭化、水热炭化以及模板法(软/硬模板)等方法。其中,高温炭化工艺因操作简单、环境友好而应用广泛,但其直接制备的多孔炭材料往往比表面积较小,为优化其结构性能,后续可通过活化改性与原子掺杂,引入丰富的表面官能团,精准调控材料的比表面积和孔隙结构,形成具有微孔-介孔-大孔协同分布的功能化多孔炭材料以满足特定的应用需求。生物质衍生多孔炭材料的典型制备流程和应用见图1。生物质衍生多孔炭材料因其独特的物理结构和化学性质,在超级电容器、电池电极、吸附剂和催化剂载体等领域展现出了较大潜力。

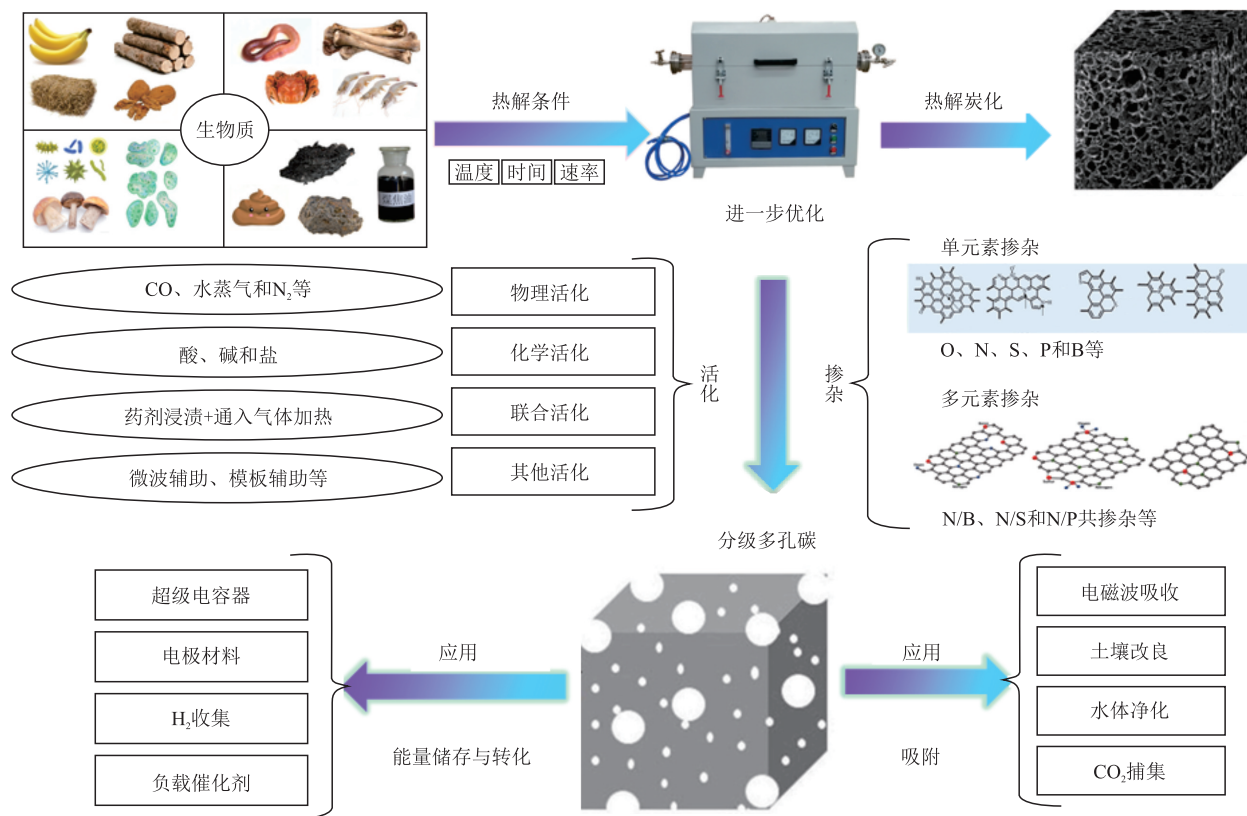


图1 生物质衍生多孔炭材料的典型制备流程和应用

Fig. 1 Typical preparation process and applications of biomass-derived porous carbon materials

在此背景下,本文通过梳理近期生物质热解制多孔炭材料的国内外研究成果,从前驱体类型、热解条件以及生物质衍生多孔炭材料性能调控三方面进行详细阐述,总结关键影响因素。对于不同的生物

质原料(生物质衍生多孔炭前驱体),采用适宜的热解温度、停留时间、升温速率与优化策略(活化与掺杂),能够制备具有特定功能的多孔炭材料。从产业方面分析目前生物质衍生多孔炭材料的研究进展及存在

的挑战,对未来发展方向进行展望,以期为高性能、多功能和绿色化多孔炭材料的制备与应用提供参考。

1 生物质衍生多孔炭材料前驱体类型及其特性

生物质衍生多孔炭前驱体来源广泛,种类繁多,具有不同的化学组成和物质结构,在元素组成和表面官能团上也具有显著差异,为多孔炭材料的制备提供了丰富的选择。不同生物质衍生多孔炭前驱体制备的多孔炭材料的性质和应用方向

见表1。由表1可知,如荷叶、玉米秸秆制备的多孔炭材料比表面积为1394~3601 m²/g,多呈三维分层或蜂窝结构,有利于离子传输与吸附;如鱼鳞、牛骨制备的多孔炭材料则具有分级孔道,比表面积超过960 m²/g,适用于水体净化与电极材料;如细菌纤维素、香菇制备的多孔炭材料结构规整、孔隙丰富,展现出优异电容性能;其他工业副产物与废弃物衍生的多孔炭材料也各有结构与性能特点,在超级电容器、电极材料等方面发挥作用。生物质衍生多孔炭前驱体种类见图2。

表1 不同生物质衍生多孔炭前驱体制备多孔炭材料的性质和应用方向

Table 1 Properties and application directions of porous carbon materials prepared from different biomass-derived porous carbon precursors

生物质衍生多孔炭前驱体	多孔炭微观结构	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	应用方向	参考文献	
植物类衍生	柚子皮	三维蜂窝多孔结构	832		超级电容器	[7]
	玉米秸秆	分层多孔结构	1394.6	1.67	电极材料	[8]
	荷叶	三维分层多孔炭	3601	2.44	水体净化	[9]
	葡萄柚皮	三维蜂窝状多孔结构	2725	1.28	超级电容器	[10]
	松木屑	莲藕状丰富微孔结构	2215	0.949	超级电容器	[11]
	甘蔗渣	二维六边形多孔结构	1638	0.81	超级电容器	[12]
动物类衍生	牛骨	分级多孔结构	3231.8	1.976	水体净化	[13]
	鱼鳞	二维层状多孔结构	962		电极材料	[14]
	蛻螂前翅	介孔微孔超微孔分级多孔结构	1050.23		超级电容器	[15]
	木耳	海绵状六边形蜂窝状微孔结构	795	0.402	电极材料	[16]
微生物类衍生	香菇	三维立体网络状结构	1930	0.863	超级电容器	[17]
	细菌纤维素	分层多孔结构	2490	1.67	超级电容器	[18]
工业副产物与废弃物类衍生	水处理污泥	分层多孔空心纳米球结构	1518.40	1.21	电极材料	[19]
	沥青	堆叠层状多孔结构	2288	1.44	超级电容器	[20]

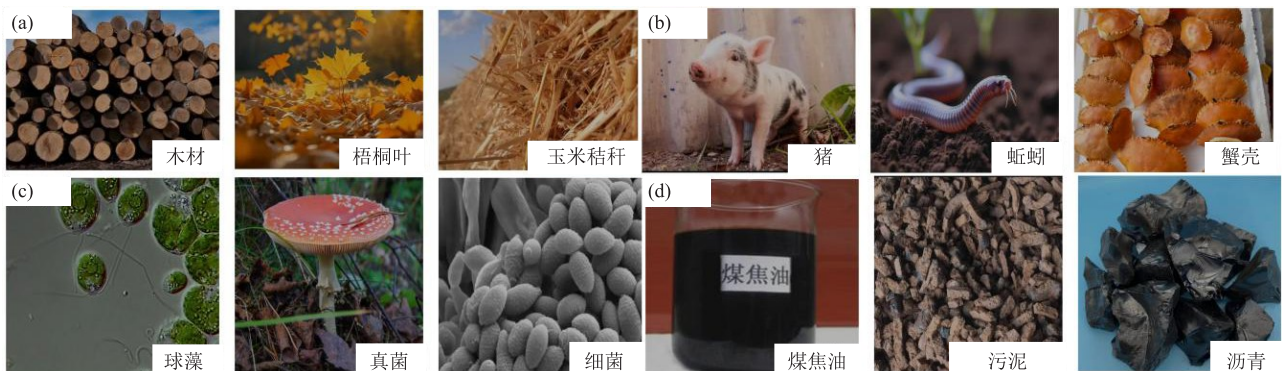


图2 生物质衍生多孔炭前驱体种类:植物类(a)、动物类(b)、微生物类(c)和工业副产物与废弃物(d)

Fig. 2 Types of biomass-derived porous carbon precursors: Plant-based (a), animal-based (b), microbial (c) and industrial by-products and wastes (d)

1.1 植物类衍生多孔炭材料前驱体

植物类生物质作为多孔炭前驱体,具有种类丰富、来源广泛的优势,是目前研究最为深入、应用最为成熟的生物质衍生多孔炭原料(前驱体)。由于构成植物组分的木质素、纤维素和半纤维素含量与结合机制差异导致制备的多孔炭材料结构性能与

应用领域也具有多样化^[21]。植物体内的木质素与纤维素通过热解炭化后,可形成三维的碳纤维框架层,丰富了内部的孔隙结构并增大了比表面积,同时植物组织自带掺杂的原子,构建了更多的活性位点与缺陷,有助于电子快速传输与物质负载吸附,形成化学键与相互作用^[22]。

木质素是一种由苯基丙烷单元或其衍生物通过醚键(C—O—C)和碳碳键(C—C)连接而成,具有三维网状结构的有机聚合物,富含碳、氢和氧元素及少量的氮元素,且含有大量的芳香环与各种官能团结构。木质素中单体苯环上的侧链和单体之间的氧桥键在加热时断裂,形成含有自由基的苯环,而其他分子或自由基通过缩合反应形成稳定的大分子结构,最终炭化形成多孔炭材料^[22]。因此,木质素含量较大的多孔炭前驱体(如木材、果树枝等)在热解炭化过程中更容易形成稳定的芳香环结构,多孔炭产率较大,孔隙结构更发达,比表面积更大,且机械强度也更大。该前驱体制备的多孔炭材料在CO₂捕集与超级电容器等储能设备中具有潜在的应用价值。例如,FOORGINEZHAD等^[23]以木屑作为生物质衍生多孔炭前驱体成功合成了分级微孔结构多孔炭,其表面积为1651.34 m²/g,孔体积为0.69 cm³/g,孔径小于1.76 nm,CO₂吸附量达9.2 mmol/g(25 °C、0.1 MPa)。HE等^[24]利用芒果枝通过两步热解炭化的原子掺杂制备了比表面积高达1621 m²/g的具有中微孔互连结构的多孔炭材料,发现其在1 A/g电流下表现出322 F/g超高比电容,在20 A/g电流下也具有77.02%倍率性能。

纤维素是一种由葡萄糖单元通过 β -1,4-糖苷键连接而成的线性多糖高分子,具有高度的结晶性和规整的分子结构。棉花、果皮和麻类植物等富含纤维素,通过热解炭化形成的多孔炭材料具有较高的导电性和机械强度,适用于超级电容器和电极材料及水体净化等领域。GUYE等^[25]以南瓜皮为原料,在N₂和H₂气氛下制备了具有介孔结构的石墨状分级多孔炭材料,发现其在1 A/g电流密度下表现出274 F/g比电容和67%倍率性能。QIU等^[26]用木棉花制备了大比表面积(2090 m²/g)和多孔体积(0.949 cm³/g)的管状衍生多孔炭材料,发现其在0.5 A/g电流下表现出355.3 F/g比电容。

半纤维素是一种由多种糖单元组成的无序状、支链化的聚合物,含有大量的乙酰基、羟基和糖醛酸等活性基团,具有较好的化学反应活性。农业废弃物(麦秸秆、稻草和玉米秸秆等)与草本植物(竹子、芦苇等)的半纤维素含量相对较大。由于半纤维素制备的多孔炭材料具有一定的孔隙结构和活性位点及高表面亲水性,在水处理、作为催化剂载体及储能方面具有广泛的应用。LIU等^[27]用竹子制备了高氧掺杂和具有相互连接的微孔、中孔和大孔的3D分层多孔炭材料,发现其对罗丹明B表现出超

过1200 mg/g的超强吸附性能。该吸附机制主要归因于 π - π 堆积、氢键和酸碱相互作用及掺杂的氧原子和官能团提高了吸附剂的润湿性。DENG等^[28]发现纤维素和半纤维素中大量含氧官能团(除羟基外)往往会以O₂、CO₂和CO的形式被消除,并在热解过程中产生微孔,而木质素则因含有大量化学惰性的芳族单元产生无孔炭材料,纤维素和半纤维素中大量羟基在不同的母体聚合物之间脱水缩合形成大孔结构。BOUNDZANGA等^[29]发现木质素是生物质衍生多孔炭材料的主要贡献者并负责微孔形成,纤维素与半纤维素则负责中孔形成,这可能与生物质衍生多孔炭前驱体的化学组成与结构特性有关。

1.2 动物类衍生多孔炭材料前驱体

动物类衍生多孔炭前驱体主要来源于动物骨骼、皮毛、甲壳类废弃物及软体动物等,由蛋白质、几丁质、矿物质及壳聚糖等成分组成,为热解后制备的多孔炭材料实现了N、P和S等原子自掺杂,使材料在吸附与储能领域表现出色,其中动物骨骼与甲壳类物质被广泛应用。例如,通过在850 °C下炭化牛骨制备的分级衍生多孔炭材料具有优异的磺胺二甲嘧啶(SMZ)和氯霉素(CAP)抗生素吸附性能^[30]。NAZIR等^[31]用虾壳衍生的壳聚糖制备了N、S和O三元掺杂的多孔炭材料,发现其比表面积高达2095 m²/g,微孔体积最大达1.2647 cm³/g,CO₂吸附量为236.80 mg/g(273 K、0.1 MPa),这归因于窄微孔(<1 nm)和杂原子的协同作用。REN等^[32]发现羊毛经过600 °C炭化后形成了一种原位N、O和P三掺杂的花椰菜状3D分层多孔炭,其比表面积为535.352 m²/g,在0.05 C下具有高初始放电容量(1185 mAh/g),在0.2 C下循环300次后仍保持相对可观的放电容量(489 mAh/g)。

1.3 微生物类衍生多孔炭材料前驱体

由于微生物类衍生多孔炭前驱体炭化后形成的多孔炭材料具有可控的孔隙结构、丰富的活性位点及多样化的表面官能团,在储能领域取得了广泛应用。目前,细菌纤维素、藻类和真菌类等微生物为该领域研究热点。LUO等^[33]在细菌纤维素纳米纤维支架上生长D(+)-氨基葡萄糖后对其进行了炭化和活化,制备了微孔互连的电容炭,发现该电容炭在1 A/g电流密度下具有302 F/g高电容。KANG等^[34]用KOH在550 °C下对牡蛎菇进行了活性炭化,制备了具有大比表面积(2983.3 m²/g)的分层多孔炭,发现其在1 A/g电流密度下达到318.6 F/g比电容且循环稳定性较好,在10 A/g电流密度下经过8000次充放电循环电容保持率为94.2%。

1.4 工业副产物与废弃物衍生多孔炭材料

污水处理后的污泥、煤焦油、沥青和塑料等工业副产物与废弃物组成成分复杂多样,通过一定的处理方法可将其转化为具有特定功能的多孔炭材料。YANG等^[35]通过 KMnO_4 模板辅助了 KOH 活化煤焦油沥青,并在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下炭化热解制备了比表面积高达 $3019\text{ m}^2/\text{g}$ 的多孔炭材料,发现其在 0.25 A/g 电流密度下电容量为 206.7 mAh/g ,并在50000次充放电循环后,电容保持率接近100%。此外,ZHANG等^[36]通过消化污泥并在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下热解炭化制备了一种N、O自掺杂的三维分级多孔炭材料,发现其具有大比表面积($2103.6\text{ m}^2/\text{g}$)和优异的能量储存性能,2000次循环后电容保持率达98.4%。

因此,生物质衍生多孔炭材料的孔隙结构和性能特点不仅取决于前驱体的元素组成和初始结构,也与制备过程中的条件密切相关。

2 热解条件对生物质衍生多孔炭材料的影响

以生物质充当前驱体,经高温热解炭化制备多孔炭材料时,热解温度、热解停留时间和升温速率等工艺参数及其交互作用,对所得多孔炭材料的孔隙结构、表面化学性质等关键特性具有显著影响。

2.1 热解温度

热解温度是影响生物质多孔炭材料性质的关键因素之一。一般来说,随着热解温度的升高,生物质中有机成分历经分解、炭化等过程,灰分和碳

组分含量增大,挥发分含量减小,挥发性化合物通过穿透形成生物炭的结构进而构造出多孔层。与此同时生物炭的芳香性增大,比表面积和孔体积先增大后减小。在较低温度下($300\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$),生物质热解不完全,生物炭结构较为疏松且孔隙较少;随着温度升高($500\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$),木质素分解重组形成更多芳香环结构,孔隙发育,微孔减少介孔增多,吸附位点增多;当温度超过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,过度炭化会提高石墨化程度,但部分孔隙可能坍塌或堵塞,从而减小比表面积和孔体积。IURCHENKOVA等^[37]发现随着热解温度升高,废粮和茶碱木质素制备的多孔炭材料的大孔数量增大,单宁制备的多孔炭材料的大孔、中孔数量则呈现相反趋势,且此研究中制备的多孔炭材料层叠空间与缺陷程度主要由热解温度决定。HU等^[38]以高蛋白质的藻类为碳源与氮源制备了氮掺杂多孔炭材料,发现 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下热解生成的炭材料具有最大的比表面积($388.654\text{ m}^2/\text{g}$)。吴倩芳等^[39]发现在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下制备的炭材料具有较好的多孔结构与吸附性能。NAZHIPKYZY等^[40]利用静电纺丝法从锯末中提取了木质素并用于合成生物质基碳纳米纤维(CNF),不同温度下生物质基CNF的SEM照片见图3。由图3可知, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下炭化的CNF有较多的对齐纤维。QUAN等^[41]研究发现当活化温度由 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 升到 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时,以松木屑为原料制备的炭材料的表面积、总孔体积分别从 $1728.66\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.671\text{ cm}^3/\text{g}$ 增大到 $2330.89\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.914\text{ cm}^3/\text{g}$ 。因此,需要根据具体情况对热解温度进行调整,以获得满足特定需求的多孔炭材料。

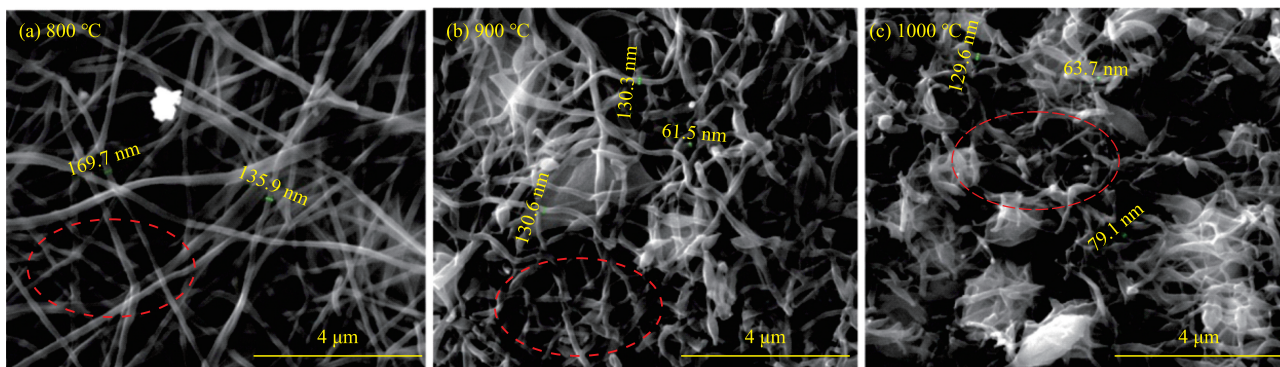


图3 不同温度下生物质基CNF的SEM照片^[40]

Fig. 3 SEM images of bio-based CNF at different temperatures^[40]

2.2 热解停留时间

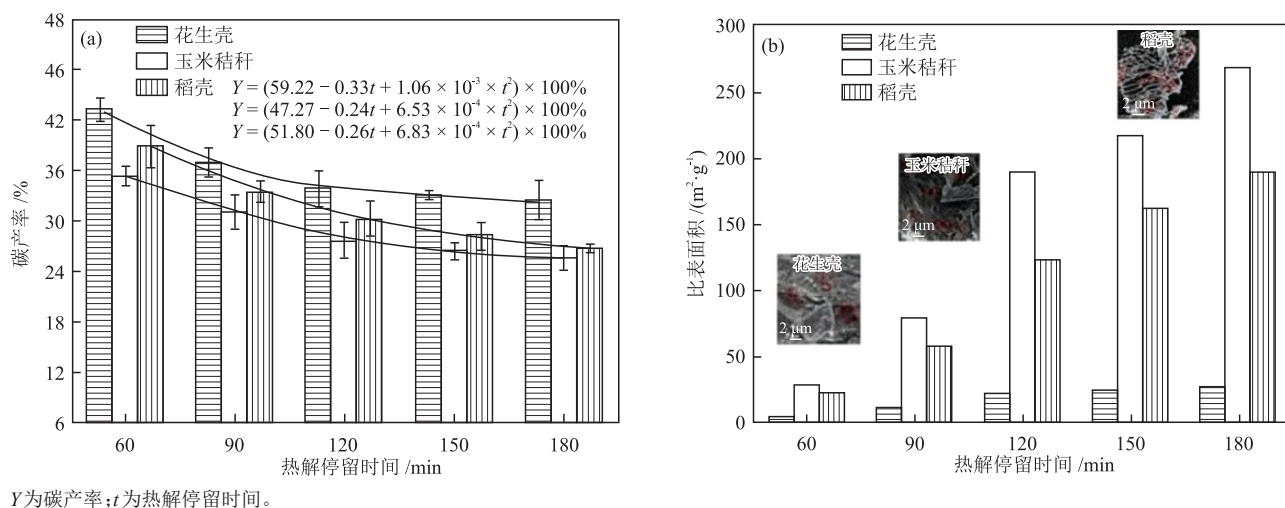
热解停留时间直接关联生物质热解程度以及炭材料孔隙结构形成与发展。较短的热解停留时间可能导致生物质热解不完全,产生的生物质衍生

多孔炭结构不完整,孔隙发育不足,导致比表面积较小,进而影响到其吸附与催化性能,而过长的热解停留时间则可能导致多孔炭材料过度炭化,使得原本形成的孔隙结构发生坍塌,同样不利于高性能

多孔炭材料制备。SUMAN等^[42]研究发现热解温度与热解停留时间对生物质衍生多孔炭的有机物、无机物及官能团具有显著影响,且是决定生物质衍生多孔炭性能的主要因素。研究人员考察了热解停留时间(60 min、90 min、120 min、150 min和180 min)对稻壳、玉米秸秆和花生壳为前驱体制备多孔炭材料的影响,发现3种生物质衍生多孔炭前驱体的碳产率(质量分数)随着热解停留时间的延长而减小(图4(a)),其中稻壳的碳产率由38.93%(热解停留时间60 min)下降至26.73%(热解停留时间180 min),可能是随着热解停留时间延长,前驱体中挥发性物质逐步逸出并且其中的自由基、官能团和生物质衍生多孔炭之间发生一系列聚合沉降、氧化气化和交联复合等化学反应所致;而3种生物质衍生多孔炭的比表面积却随着热解停留时间(60~180 min)的延

长而增大(图4(b)),这可能是挥发性物质的逐步逸出形成了更多的孔隙结构,使比表面积增大^[43-45]。ADHIKARI等^[46]通过回收污水处理厂的污泥进行干燥预处理后,以5 °C/min的升温速率升至终温600 °C的热解条件下,分别设置120 min和30 min的热解停留时间进行了炭化制备多孔炭材料,发现当热解停留时间为120 min时,所得多孔炭材料的比表面积达到最大。

因此,适宜的热解停留时间有助于促进生物质衍生多孔炭前驱体充分热解和重排,并形成具有发达孔隙结构和较大比表面积的多孔炭材料。在特定的热解温度下,随着热解停留时间延长,多孔炭材料的孔体积呈现出增大的趋势。研究过程中需要根据具体的热解温度和原料特性,调控热解停留时间,以获得性能优良的多孔炭材料。



Y为碳产率;t为热解停留时间。

图4 生物质衍生多孔炭前驱体类型和热解停留时间对碳产率(a)和比表面积(b)的影响^[43]

Fig. 4 Effects of types of biomass-derived porous carbon precursors and pyrolysis residence time on carbon yields (a) and specific surface areas (b)^[43]

2.3 升温速率

不同的升温速率会影响热解机制和生物质衍生多孔炭的孔隙结构及性能。较大的升温速率使得生物质在短时间内迅速受热分解,产生的挥发分快速逸出,有利于微孔和介孔形成,制备的多孔炭材料具有较大的比表面积、丰富的孔隙结构以及较多的活性位点,但可能导致生物质衍生多孔炭的碳产率较小。较小的升温速率则使生物质受热均匀,热解反应更加充分,缩聚反应时,有助于生成结构较为稳定的生物衍生多孔炭,且碳产率相对较大,但形成的微孔数量相对较小,比表面积较小,活性位点较少。此外,长时间的加热还可能增大能源消耗和生产成本,不利于实际应用。田文卿等^[47]发现

在5 °C/min升温速率下,以咖啡渣为原料制备的多孔炭材料表现出优异的电化学性能,其质量比容量远大于石墨的理论容量。BOUCHELTA等^[48]在700 °C下考察了以不同升温速率(1 °C/min、5 °C/min、10 °C/min、15 °C/min和20 °C/min)热解炭化椰壳衍生多孔炭的性能,发现该多孔炭材料的比表面积随升温速率增大呈现出先增大后减小的趋势,在升温速率为10 °C/min时,比表面积达464 m²/g。随着升温速率的增大,挥发性化合物逸出以及纤维素分解,产生的气体在短时间内聚集形成高压,高压气体向颗粒表面扩散的过程中,对C骨架产生较强的刻蚀作用,从而形成更多的微孔结构。然而,如果加热速率过大,生物质衍生多孔炭前驱体内部易产

生热积聚,导致局部温度更高,尤其是超过 1000 °C 时,易于形成石墨烯结构,该过程会伴随微孔塌陷、孔道致密化,不利于比表面积增大。DE SOUZA 等^[49]用丝瓜瓤作为生物质衍生多孔炭前驱体,以 2 °C/min、10 °C/min 和 20 °C/min 的升温速率升温至 400 °C 热解制备了多孔炭材料,发现在 2 °C/min 的升温速率下制备的多孔炭材料对碘的吸附性能最优 (162.9 mg/g)。

热解过程中,各个因素之间相互作用、相互制约,共同决定了最终多孔炭材料的结构和性能。因此,在实际操作中,需要对各工艺条件进行系统地优化和控制,以获得最佳的热解效果和多孔炭材料性能,实现生物质资源的高效利用和多孔炭材料的可持续发展。

3 生物质衍生多孔炭材料的性能调控策略及产业应用

大部分生物质衍生多孔炭前驱体经初步热解

炭化制备的多孔炭材料往往存在孔隙结构分布不均、比表面积偏小和表面活性位点匮乏等缺陷,而活化与掺杂是实现其孔隙结构和表面化学性质精准调控的常用改性方法。针对不同应用需求,选择合适的调控策略,以增大多孔炭材料的比表面积,丰富表面官能团,增大活性位点数量和调控孔隙结构及其分布。

3.1 活化

活化是制备及优化生物质衍生多孔炭的核心步骤,通过化学试剂或高温气氛与多孔炭前驱体作用,以清除热解过程产生的残留有机物,刻蚀孔壁,在原有微孔基础上扩孔并生成新孔,形成多级孔道并存的分级结构,显著增大比表面积、孔体积及官能团含量,从而提高多孔炭材料的吸附性能与电化学性能。物理活化(水蒸气、空气、CO₂及惰性气体等)与化学活化(H₃PO₄、KOH 和 K₂CO₃等)是两种常用的活化方法,微波诱导活化和自活化也被广泛应用。常见的活化方法及其优缺点见表 2^[50-55]。

表 2 活化方法及其优缺点^[50-55]

Table 2 Activation methods and their advantages and disadvantages^[50-55]

分类	活化方法	活化剂	活化温度/°C	活化机理	优点	缺点
化学活化	碱性金属活化	KOH、NaOH	600~900	插入碳层以产生插层刻蚀造孔	比表面积大,孔隙结构发达,操作简单	温度要求高,腐蚀性大,碳产率较小
	酸活化	H ₃ PO ₄ 、HNO ₃ 或 H ₂ SO ₄	400~600	酸催化脱水形成交联结构,氧化引入官能团并刻蚀孔隙	介孔占比大,成本低,表面官能团丰富,碳产率大,比表面积大	酸残留影响性能,产品质量不稳定,腐蚀性大
物理活化	金属盐活化	K ₂ CO ₃ 、KCl、FeCl ₃ 或 ZnCl ₂	500~800	金属盐熔融渗透生物质,热解后有孔隙产生	反应温和,碳产率较大,微孔介孔占比大	重金属污染风险高,试剂回收困难
	气体活化	水蒸气、空气或 CO ₂	800~1000	气体刻蚀 C 骨架	无化学污染,工艺简单,孔隙均匀	能耗高,碳产率较小,孔径分布宽
物理-化学联合活化	气体与试剂共活化	水蒸气+KOH、CO ₂ +ZnCl ₂	700~900	化学扩孔+气体深度刻蚀	兼顾比表面积与孔道结构,比表面积较大	工艺复杂,成本较高
新型活化法	模板法	分子筛、MgO 或 CaCO ₃	700~900	复制模板孔道结构	孔径精准可控,可设计多级孔道	模板去除复杂,成本高
	微波、超声辅助活化	KOH、H ₃ PO ₄ +微波或超声	400~600	选择性加热极性分子,加速活化反应	活化时间短,节能降耗	设备要求高,规模化难度大
绿色活化	生物质自活化	生物油、木醋液等自身物质与热解产物	500~700	利用热解液中有机关刻蚀 C 骨架	废物利用,成本低,减小活化剂用量	孔隙结构调控困难

根据活化方法和活化剂的不同,扩孔机理也有所不同。物理活化主要是利用一些氧化性气体在高温下(800~1000 °C)与炭化后的原料骨架发生选择性氧化反应,刻蚀其表面缺陷位形成孔隙,生成的 CO、H₂ 等气相产物逸出,使得原有缺陷扩大为微孔,微孔进一步融合成介孔/大孔^[56]。化学活化则是通过发生化学反应(如插层、脱水、氧化或催化裂解等)直接造孔并调控孔的类型。例如 KOH 活化过程中,在高温下首先嵌入碳层生成 K₂CO₃ 并释放 H₂O,

CO₂ 气体刻蚀 C 骨架,形成丰富的多孔结构,随后 K₂CO₃ 发生分解反应释放 CO₂、CO 和 H₂ 等气体,在材料内部进一步扩孔,最终形成微孔-介孔共存且比表面积大的复合结构^[51,57]。ZnCl₂ 作为脱水剂,先脱去生物质中的羟基、羧基,同时熔融渗透后催化芳构化,促进 C—O 键选择性断裂与 C—C 键重排,生成以介孔为主的网络结构^[53]。H₃PO₄ 通过酸催化脱水-交联反应生成磷酸酯固定 C 骨架,炭化时磷酸分解生成 H₂O、CO₂ 等气体进一步刻蚀孔隙,构建介孔

结构,若木质素含量较大则更易形成丰富的微孔^[51]。AWITDRUS等^[50]以菠萝茎为前驱体,采用不同活化剂(KOH、NaOH和ZnCl₂)对其进行了活化,发现用KOH活化的多孔炭材料的比表面积(945 m²/g)与总孔体积(0.475 cm³/g)达到最大,这可能是KOH与C骨架发生化学反应形成了孔隙,而生成的物质可能会进一步对C骨架进行刻蚀,形成丰富的多孔结构;此外,该材料还具有优异的电化学性能,在1 A/g电流密度下表现出255 F/g高比电容。LAKSACI等^[58]对比了两种咖啡渣活性炭化工艺:CO₂气氛下同步引入KOH的物理-化学联合活化法和单一KOH活化法,发现在CO₂气氛下,KOH的物理-化学联合活化法制备的多孔炭材料多孔结构得到显著优化,比表面积由1668 m²/g(KOH单独活化)增大到1865 m²/g,总孔体积由0.66 cm³/g(KOH单独活化)增大到0.96 cm³/g,其中微孔体积的增幅较大(由0.61 cm³/g增大至0.87 cm³/g),表明CO₂气流有助于微孔形成。

微波/超声辅助活化是制备多孔炭材料的辅助手段,借助微波的内加热或超声的物理振动可以使活化剂更加均匀地渗透到碳层,使多孔结构更加规整,同时增大多孔炭材料的孔体积与比表面积^[51]。ATEŞ等^[52]研究发现在KOH活化下,茶渣生物质多孔炭材料的碳含量(质量分数)在500 °C热解时最大(80.1%),而在相同的热解条件下,用H₃PO₄对茶渣进行活性炭化处理,制备的多孔炭材料比表面积达942.8 m²/g,同时,化学活化可以通过活化剂对炭材料骨架的氧化刻蚀与化学键重构作用在炭材料表面形成丰富的官能团,使其带负电。该方法广泛应用于吸附及土壤改良等领域。作者还研究了茶渣酸/碱处理与微波-超声辅助活化的同步实施策略,发现再热解炭化后形成了具有良好柱状结构的大孔生物质衍生多孔炭,其最大比表面积为1984 m²/g,最大孔体积为2.7 cm³/g,表明微波-超声辅助活化有助于提升生物衍生多孔炭的结构性能并可以控制生物衍生多孔炭的粒度形状。自活化则是在没有外加活化剂的情况下,利用自身物质所含的活性元素(O、N、P和S等)或热解产物(气体分子)作为内源活化剂,实现“炭化-活化”一体化^[54]。WANG等^[59]以法国梧桐树的果实绒毛为前驱体,通过自激活化的方法在1100 °C下热解炭化制备了由丰富的微孔和中孔组成的分层空心微管结构的衍生多孔炭,其具有较大的比表面积(2805 m²/g)和总孔体积(1.98 cm³/g),这是由于前驱体在热解过程中,随着温度升高,气体(水蒸气、CO和CO₂等)逸出,并与

C骨架发生反应形成微孔结构,而在原有孔隙结构的基础上,逸出气体与C骨架的持续反应会进一步刻蚀孔壁,随着温度升高,部分孔壁发生坍塌并融合,从而扩孔并形成介孔结构;此外,该材料还具有良好的润湿性和出色的电化学性能,在超高功率密度(83.8 kW/kg)下,能量密度仍能保持35 Wh/kg。

3.2 掺杂

通过杂原子掺杂技术可以精准调控多孔炭材料的电子结构和表面特性,优化物理化学性能。当N、S、P、B和O等杂原子引入C骨架中,会引发多重效应^[60]。首先杂原子独特的电子构型会打破原有的电层分布和能级位置,形成C—N、C—S等极性键提高表面润湿性。其次,杂原子取代碳原子结构生成的缺陷可作为活性位点,显著提升材料的导电性和赝电容,从而增大超级电容器的能量/功率密度。杂原子既可源自生物质自身,也可通过尿素、磷酸等外加剂共热解引入,所形成的活性位点及官能团不仅可增大离子/电子转移通道数量,还能诱导氧化还原反应发生,为电极材料提供持续、高效的电荷存储能力。

原子掺杂的方式主要有单原子掺杂和多原子掺杂。原子掺杂的方法、原理、优势及应用见表3^[15,26,55,61-62]。单原子掺杂主要依据原子特性和优势及具体应用进行选择。与单原子掺杂相比,多原子掺杂中,由于杂原子的相互作用,可为多孔炭材料引入更多活性位点,同时能有效促进离子在材料表面的吸附,从而显著提高多孔炭材料的吸附性能与电化学活性^[61]。LUO等^[63]以废酒糟为炭前驱体、硫脲为掺杂剂,通过两步炭化热解制备了具有高CO₂吸附量的N、P共掺杂多孔炭,发现其CO₂吸附量最高可达7.02 mmol/g(273.15 K、0.1 MPa),高于同类型的生物炭吸附剂,这是由于多原子掺杂会改变多孔炭材料的孔隙结构,同时引入的N、S官能团作为活性位点,提高了CO₂吸附性能并增大了扩散通道数量。YI等^[64]以壳聚糖为原料、磷酸为活化剂以及三聚氰胺泡沫为骨架,通过一锅法炭化-活化策略合成了O、N和P共掺杂分级多孔炭,发现该材料具有较大的表面积(1588 m²/g)与出色的电化学性能,0.2 A/g电流密度下的比电容为230 F/g,而只有P掺杂的多孔炭的比电容仅为165 F/g。

随着研究的不断深入,新型的掺杂方法不断涌现,如利用微波辅助、等离子体处理等手段来实现更高效、更均匀的掺杂效果,以及通过精确控制掺杂原子位置和含量来制备具有特定性能的多孔炭材料。

表3 原子掺杂的方法、原理、优势及应用^[15,26,55,61-62]Table 3 Methods, principles, advantages and applications of atomic doping^[15,26,55,61-62]

掺杂类型	试剂	方法	原理	优势	应用
N掺杂	三聚氰胺、NH ₃ 或尿素	原位掺杂、后处理掺杂	N取代C骨架中的C,形成吡啶氮、吡咯氮及石墨氮等,改变电子结构,增多活性位点	提高导电性、表面润湿性,引入赝电容,提高催化活性	燃料电池、超级电容器
P掺杂	磷酸、植酸等	原位共热解、前驱浸渍	P掺杂使炭材料的晶格发生膨胀扭曲,形成更多缺陷和活性位点,同时调节电子结构	增大层间距,提高热稳性、导电性能,撑开碳层,增大介孔孔容	电催化、储能材料
S掺杂	硫脲、硫粉等	原位共热解、水热炭化+活化	引入含S官能团(C—S—C、—C=S),同时破坏碳晶格对称结构,形成结构缺陷和电子空穴	增大层间距,提高氧化还原活性、储能性能,稳定结构	锂离子电池、吸附材料
B掺杂	硼酸、硼氢化钠	原位混合热解、气相沉积	B与C形成B—C结构,缺电子特性提高C骨架的正电性,同时增多活性位点	提高导电性和赝电容,增大机械强度,引入活性位点,提高吸附性与润湿性	电极材料、超级电容器和高温材料
O掺杂	空气、氧气或CO ₂ 等	炭化活化	通过自身氧化反应,表面引入官能团,提供赝电容和化学活性位点,同时提高亲水性,促进电子传输	增强离子吸附和扩散,优化储能性能,调控电子分布,提高反应活性	超级电容器、催化材料和吸附材料
F掺杂	聚四氟乙烯、HF等	水热法、热还原法	F掺杂后在多孔炭材料表面和内部形成强极性的C—F,调控多孔炭材料的表面电荷分布和电子结构,同时,有助于增大其比表面积和增多活性位点	提高电化学性能、化学稳定性和耐腐蚀性,调控表面能和浸润性	储能、传感器和吸附材料
Si掺杂	稻壳(天然SiO ₂)、硅溶胶等	原位热解、模板法等	SiO ₂ 被还原为SiC纳米线/颗粒,形成极性的Si—O—C和Si—O—Si,提高多孔炭材料的润湿性,改变原子成键排列,增大电子浓度	促进法拉第效应,提高离子吸附性能和导电性,增大硬度	高强电极材料、超级电容器和耐磨涂层
金属(Fe、Co和Ni等)掺杂	金属盐、金属氧化物	浸渍-热解、金属有机框架(MOF)衍生法	形成金属-炭复合结构,引入新的催化活性中心,促进电子转移	提高导电性能与光电催化性能	CO ₂ 电催化还原、电磁屏蔽和电解水制氢

3.3 生物质衍生多孔炭的产业应用

生物质衍生多孔炭材料凭借其独特的多孔结构、大比表面积和丰富的表面官能团等特性,展现出良好的电化学性能和吸附性能,在储能与环境等领域应用广泛^[65]。SYLLA等^[66]以花生壳为原料,通过热解-活化掺杂工艺制备了多孔炭用作超级电容器电极材料,发现其在1 A/g电流密度下,具有216 F/g比电容,且循环稳定性良好,经过20000次充放电循环后,电容保持率仍为83.2%。WANG等^[67]通过原位固定法,用改性的稻壳生物质炭修复了重金属污染的土壤,发现120天后农田土壤的Cd和Cu稳定效率分别达到92.02%和100%,蔬菜土壤的Cd和Cu稳定效率分别达到90.27%和100%。这是由于活化改性过程赋予了稻壳生物炭丰富的表面官能团和较好的孔隙结构,如羧基、羟基等可与重金属离子发生络合、离子交换等作用,从而实现高效吸附。

目前,生物质热解制多孔炭材料的研究已从实验室走向产业化,在新能源、环保和储能等领域应

用成效显著,为“双碳”目标提供了成熟的“碳负性”材料解决方案。河南大潮炭能科技有限公司依托农林废弃物热解-活化一体化工艺,建成了3000 t用于储能相关的多孔炭产业化生产线,该生产线产出的多孔炭产品可替代进口材料,适配钠离子电池负极与超级电容器电极的制备需求,并且规划了万吨级产业园,彰显了技术向规模化产能的转化能力^[68-70]。河南博顿生物科技有限公司自主研发了生物质低温连续炭化、热解改性等核心技术,以玉米秸秆、花生壳等农林废弃物为原料制备了高附加值多孔炭,构建了“原料回收-技术转化-产品应用-循环利用”的全链条产业化模式^[71-72]。该公司所生产的多孔炭材料不仅应用于土壤固碳减排与肥力提升,在降低化肥用量同时实现碳长期封存,此外改性多孔炭材料还可用于工业废水处理领域,其对苯酚等有机污染物吸附性能优异,充分展现该改性多孔炭材料的多元市场适配性^[71]。以上案例印证了研究端在原料适配、工艺优化与性能靶向设计上的突

破,已有效支撑企业突破产能瓶颈与应用场景验证,也标志着该领域产业化已从技术可行性迈向市场价值实现阶段,为生物质资源化与高性能炭材料产业协同发展提供了有力范式。

4 结语与展望

通过生物质热解制备的多孔炭材料具有原料丰富、成本低廉以及工艺简单等优点。通过调控热解条件和改性处理等措施,可制备出具有不同结构的功能化多孔炭材料,满足储能、环境及催化等领域的需求。其中植物类因富含高碳含量骨架组分、三维维管束结构,适用于制备储能级多孔炭;动物/工业副产物与废弃物类因自带N、P和S杂原子适合环境吸附;微生物类因结构可控可用于柔性电极。

然而,目前在生物质衍生多孔炭材料的制备和应用研究中仍存在以下挑战:(1)传统的热解-活化两步法能耗较高且具有污染风险;(2)储能用炭需要高导电性与介孔结构,吸附用炭需要富官能团与微孔结构,但现有工艺难以实现孔隙-官能团协同调控;(3)杂原子掺杂含量与协同机理尚不明确。针对上述问题,首先可开发生物质自身热解气替代外源活化剂等绿色高效一体化工艺,同步构建“炭化-活化-掺杂”一锅法体系,降低能耗与污染,并选择所需特定元素含量较大的废弃物作为掺杂剂与主原料共热解进行掺杂使用。其次,可借助原位表征等现代仪器分析手段辅助揭示杂原子掺杂-孔隙形成的协同机制,通过分子模拟等预测原子(如N)存在类型及其官能团的活性,实现功能与结构定向匹配。最后,杂原子掺杂量是影响多孔炭材料性能的关键因素,通过X射线荧光光谱仪元素定量分析手段调控原子掺杂量,同时结合现有理论知识探索多原子掺杂协同作用的具体原理,以期为“双碳”目标下生物质高值化利用提供理论支撑。

参考文献

- [1] 王强,党牛,蒋子龙,等.碳中和背景下能源转型研究综述与展望[J].地理学报,2025,80(3):586-604.
WANG Q, DANG N, JIANG Z L, et al. A review and outlook on energy transition research in the context of carbon neutrality [J]. Acta Geographica Sinica, 2025, 80(3): 586-604.
- [2] 石莉岩,梁精龙,张慧琳.生物质碳利用及制备电极材料研究进展[J].化工新型材料,2025,53(1):27-32+37.
SHI L Y, LIANG J L, ZHANG H L. Research progress on biomass carbon utilization and preparation of electrode materials [J]. New Chemical Materials, 2025, 53(1): 27-32+37.
- [3] 胡山霞.生物质衍生多孔碳材料的制备及其超级电容器性能研究[D].岳阳:湖南理工学院,2024.
HU S X. Preparation of biomass-derived porous carbon materials and study on their supercapacitor performance [D]. Yueyang: Hunan Institute of Science and Technology, 2024.
- [4] 万泽远.柚子皮衍生多孔生物质碳材料的制备及其电容性能研究[D].太原:山西大学,2024.
WAN Z Y. The fabrication of shaddock peel-derived carbon-based materials and their capacitor performance [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2024.
- [5] 李学琴,刘鹏,王玲玲,等.焦油模型物与木屑共热解产物分布规律研究[J].能源环境保护,2024,38(2):136-144.
LI X Q, LIU P, WANG L L, et al. Study on the distribution law of co-pyrolysis products of tar models and sawdust [J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38(2): 136-144.
- [6] 王志伟,郭帅华,吴梦鹤,等.生物质与塑料催化共热解技术研究进展[J].化工进展,2023,42(5):2655-2665.
WANG Z W, GUO S H, WU M G, et al. Recent advances on catalytic co-pyrolysis of biomass and plastic [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(5): 2655-2665.
- [7] LIU J Y, LI H P, ZHANG H S, et al. Three-dimensional hierarchical and interconnected honeycomb-like porous carbon derived from pomelo peel for high performance supercapacitors [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2018, 257: 64-71.
- [8] WU Y, LIU H R, CHENG Z W, et al. Preparation of corn straw-based porous carbon with target pore structure for high-performance electrode materials via a one-step process [J]. Bioresource Technology, 2025, 435: 132852.
- [9] LIU H, XU C, REN Y M, et al. O—N—S self-doped hierarchical porous carbon synthesized from lotus leaves with high performance for dye adsorption [J]. ACS Omega, 2020, 5(42): 27032-27042.
- [10] LIANG Q H, YE L, HUANG Z H, et al. A honeycomb-like porous carbon derived from pomelo peel for use in high-performance supercapacitors [J]. Nanoscale, 2014, 6(22): 13831-13837.
- [11] XIAO W, YU Z S, YUE W C, et al. S/N/O co-doped lotus root-like porous carbon with high microporosity for aqueous supercapacitors [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2025, 125: 697-708.
- [12] CHOU T C, HUANG C H, DOONG R A. Fabrication of hierarchically ordered porous carbons using sugarcane bagasse as the scaffold for supercapacitor applications [J]. Synthetic Metals, 2014, 194: 29-37.
- [13] DAI J D, QIN L, ZHANG R L, et al. Sustainable bovine

- bone-derived hierarchically porous carbons with excellent adsorption of antibiotics: Equilibrium, kinetic and thermodynamic investigation [J]. *Powder Technology*, 2018, 331: 162-170.
- [14] LIU M Y, NIU J, ZHANG Z P, et al. Potassium compound-assistant synthesis of multi-heteroatom doped ultrathin porous carbon nanosheets for high performance supercapacitors [J]. *Nano Energy*, 2018, 51: 366-372.
- [15] XU P P, TONG J, ZHANG L L, et al. Dung beetle forewing-derived nitrogen and oxygen self-doped porous carbon for high performance solid-state supercapacitors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 892: 162129.
- [16] 孙春水, 郭德才, 陈剑. 碳化木耳多孔碳的制备及在硫正极中的应用[J]. *储能科学与技术*, 2021, 10(6): 2060-2068.
SUN C S, GUO D C, CHEN J. Preparation and research of carbonized agaric material for sulfur cathodes [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2021, 10(6): 2060-2068.
- [17] 胡青桃, 张文达, 李涛, 等. 香菇生物质基氮掺杂微孔碳材料的制备及其在超级电容器中的应用[J]. *无机化学学报*, 2020, 36(8): 1573-1581.
HU Q T, ZHANG W D, LI T, et al. Preparation and application in supercapacitors of shiitake biomass based nitrogen doped microporous carbon [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, 36(8): 1573-1581.
- [18] SHU Y, BAI Q H, FU G X, et al. Hierarchical porous carbons from polysaccharides carboxymethyl cellulose, bacterial cellulose, and citric acid for supercapacitor [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 227: 115346.
- [19] DAI X H, FAN H X, ZHANG J J, et al. Sewage sludge-derived porous hollow carbon nanospheres as high-performance anode material for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 319: 277-285.
- [20] YANG Y K, WANG J S, ZUO P P, et al. Layer-stacked graphite-like porous carbon for flexible all-solid-state supercapacitor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 130609.
- [21] CHEN Z K, JIANG X L, BOYJOO Y, et al. Nanoporous carbon materials derived from biomass precursors: Sustainable materials for energy conversion and storage [J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2024, 7: 26.
- [22] 武志红, 任安文, 刘一军, 等. 生物质衍生碳基复合吸波材料的分类、吸波机制与研究进展[J]. *复合材料学报*, 2024, 41(8): 3910-3934.
WU Z H, REN A W, LIU Y J, et al. Classification, absorbing mechanism and research progress of biomass-derived carbon-based composite absorbing materials [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(8): 3910-3934.
- [23] FOORGINEZHAD S, ZERAFAT M M, ASADNIA M, et al. Activated porous carbon derived from sawdust for CO₂ capture [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2024, 317: 129177.
- [24] HE T, YU Z S, YUE W C, et al. Two-step pyrolysis of mango branch for the preparation of B/N/O co-doped porous carbon materials [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 178: 106411.
- [25] GUYE M E, DABARO M D, KIM H. Biomass-derived graphitic-like hierarchical porous carbon for electrochemical supercapacitor application [J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 115: 116037.
- [26] QIU S S, FU Y, LEI W J, et al. Preparation of nitrogen and sulfur co-doped tubular porous carbon derived from *Ceiba speciosa* flowers for supercapacitors [J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 112: 115536.
- [27] LIU H, XU C, WEI X L, et al. 3D hierarchical porous activated carbon derived from bamboo and its application for textile dye removal: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2020, 231(10): 504.
- [28] DENG J, XIONG T Y, WANG H Y, et al. Effects of cellulose, hemicellulose, and lignin on the structure and morphology of porous carbons [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(7): 3750-3756.
- [29] BOUNDZANGA H M, CAGNON B, ROULET M, et al. Contributions of hemicellulose, cellulose, and lignin to the mass and the porous characteristics of activated carbons produced from biomass residues by phosphoric acid activation [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022, 12(8): 3081-3096.
- [30] DAI J D, QIN L, ZHANG R L, et al. Sustainable bovine bone-derived hierarchically porous carbons with excellent adsorption of antibiotics: Equilibrium, kinetic and thermodynamic investigation [J]. *Powder Technology*, 2018, 331: 162-170.
- [31] NAZIR G, REHMAN A, PARK S J. Valorization of shrimp shell biowaste for environmental remediation: Efficient contender for CO₂ adsorption and separation [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 299: 113661.
- [32] REN J, ZHOU Y B, WU H L, et al. Sulfur-encapsulated in heteroatom-doped hierarchical porous carbon derived from goat hair for high performance lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 30: 121-131.
- [33] LUO W X, GUO N N, WANG L X, et al. Homogeneous activation induced by bacterial cellulose nanofibers to construct interconnected microporous carbons for enhanced capacitive storage [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 636: 33-41.
- [34] KANG Z N, XU D K, ZHAO L L, et al. Engineered oyster mushroom-derived hierarchical porous carbon via carbonization temperature for high performance supercapacitor [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 100:

- 113255.
- [35] YANG Z J, CHANG X Q, MI H Y, et al. Oxygen-enriched pitch-derived hierarchically porous carbon toward boosted zinc-ion storage performance [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 658: 506-517.
- [36] ZHANG J J, FAN H X, DAI X H, et al. Digested sludge-derived three-dimensional hierarchical porous carbon for high-performance supercapacitor electrode [J]. *Royal Society Open Science*, 2018, 5(4): 172456.
- [37] IURCHENKOVA A, KOBETS A, AHALIABADEH Z, et al. The effect of the pyrolysis temperature and biomass type on the biocarbons characteristics [J]. *ChemSusChem*, 2024, 17(8): e202301005.
- [38] HU Y M, XIE K H, WANG H W, et al. Preparation and property of N-doped porous carbon material by one-step pyrolysis of protein-rich algal biomass [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 157: 105221.
- [39] 吴倩芳, 黄才洋, 李赛赛, 等. 废弃物木屑制备多孔碳材料及亚甲基蓝吸附性能研究[J]. *功能材料*, 2023, 54(5): 5141-5147.
- WU Q F, HUANG C Y, LI S S, et al. Preparation of porous carbon materials from waste wood chips and the adsorption performance for methylene blue [J]. *Journal of Functional Materials*, 2023, 54(5): 5141-5147.
- [40] NAZHIPKYZY M, MALTAY A B, ASKARULY K, et al. Biomass-derived porous carbon materials for Li-ion battery [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(20): 3710.
- [41] QUAN C, SU R R, GAO N B. Preparation of activated biomass carbon from pine sawdust for supercapacitor and CO₂ capture [J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44(6): 4335-4351.
- [42] SUMAN S, GAUTAM S. Effect of pyrolysis time and temperature on the characterization of biochars derived from biomass [J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2017, 39(9): 933-940.
- [43] QIU T H, LI C X, ZHAO W K, et al. Microwave-assisted pyrolysis of biomass: Influence of feedstock and pyrolysis parameters on porous biochar properties [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2025, 193: 107583.
- [44] CHEN G, ANDRIES J, LUO Z, et al. Biomass pyrolysis/gasification for product gas production: The overall investigation of parametric effects [J]. *Energy Conversion and Management*, 2003, 44(11): 1875-1884.
- [45] LUO L, XU C, CHEN Z E, et al. Properties of biomass-derived biochars: Combined effects of operating conditions and biomass types [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 192: 83-89.
- [46] ADHIKARI S, GASCÓ G, MÉNDEZ A, et al. Influence of pyrolysis parameters on phosphorus fractions of biosolids derived biochar [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 695: 133846.
- [47] 田文卿, 吴雪艳, 魏霄. 咖啡渣制备多孔碳材料及其在锂离子电池上的应用[J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2014, 52(4): 802-806.
- TIAN W Q, WU X Y, WEI X. Preparation of porous carbon material from coffee grounds and its application to lithium ion batteries [J]. *Journal of Jilin University (Science Edition)*, 2014, 52(4): 802-806.
- [48] BOUCHELTA C, MEDJRAM M S, ZOUBIDA M, et al. Effects of pyrolysis conditions on the porous structure development of date pits activated carbon [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 94: 215-222.
- [49] DE SOUZA P H C, ROCHA S D F, DE REZENDE D B. Luffa cylindrica slow pyrolysis and solar pyrolysis: Impact of temperature and heating rate on biochar properties and iodine adsorption performance [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2023, 14(5): 1753-1768.
- [50] AWITDRUS A, AGUSTINO A, SELASIH D, et al. Pineapple stem-derived porous carbon for symmetrical supercapacitor: Evaluation of the effect of activating agent on physicochemical and capacitive characteristics [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2025, 100(8): 1598-1608.
- [51] 于盼盼. 湿法磷酸-硫酸协同制备生物质基碳材料及其电化学性能研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2024.
- YU P P. Research on co-preparation of biomass-based carbon materials by wet-process phosphoric acid and sulfuric acid and their electrochemical properties [D]. Guiyang: Guizhou University, 2024.
- [52] ATEŞ A. The effect of microwave and ultrasound activation on the characteristics of biochar produced from tea waste in the presence of H₃PO₄ and KOH [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023, 13(10): 9075-9094.
- [53] GUO Z X, HAN X S, ZHANG C M, et al. Activation of biomass-derived porous carbon for supercapacitors: A review [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(7): 109007.
- [54] 陈杨. 植物基N/O/S共掺杂多孔碳的活化-自活化制备及其电化学性能[D]. 恩施: 湖北民族大学, 2025.
- CHEN Y. Preparation and electrochemical characterization of plant-derived N/O/S co-doped porous carbon via activation-self-activation method [D]. Enshi: Hubei Minzu University, 2025.
- [55] 曹俊雅, 陈天悦, 罗晨辉, 等. 超级电容器用生物质衍生多孔炭材料研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2024, 30(2): 153-174.
- CAO J Y, CHEN T Y, LUO C H, et al. Research progress on biomass-derived porous carbon materials for supercapacitors [J]. *Clean Coal Technology*, 2024, 30(2): 153-174.
- [56] 张瑞, 唐四叶. 超级电容器活性炭电极材料的制备研究现状[J]. *山东化工*, 2020, 49(19): 51-52+54.

- ZHANG R, TANG S Y. The status of preparation of activated carbon electrode materials for supercapacitors [J]. Shandong Chemical Industry, 2020, 49(19): 51-52+54.
- [57] 左钧元, 李欣彤, 王星宇, 等. 壳聚糖基生物炭的制备及其在储能与环境治理领域的应用研究进展[J]. 低碳化学与化工, 2024, 49(12): 47-59.
- ZUO J Y, LI X T, WANG X Y, et al. Research progress on preparation of chitosan-based biochar and its applications in energy storage and environmental governance [J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2024, 49(12): 47-59.
- [58] LAKSACI H, KHELIFI A, BELHAMDI B, et al. Valorization of coffee grounds into activated carbon using physic-chemical activation by KOH/CO₂ [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(5): 5061-5066.
- [59] WANG M X, HE D, ZHU M M, et al. Green fabrication of hierarchically porous carbon microtubes from biomass waste via self-activation for high-energy-density supercapacitor [J]. Journal of Power Sources, 2023, 560: 232703.
- [60] LIU L Q, ZHANG W, LU B, et al. Controllable heteroatoms doped electrodes engineered by biomass based carbon for advanced supercapacitors: A review [J]. Biomass and Bioenergy, 2024, 186: 107265.
- [61] WANG J Y, HUO T, ZHAO Y H, et al. Recent advances in heteroatoms-doped porous carbon electrode materials for supercapacitors: A review [J]. Journal of Energy Storage, 2025, 110: 115216.
- [62] ZHANG Y N, SU C Y, CHEN J L, et al. Recent progress of transition metal-based biomass-derived carbon composites for supercapacitor [J]. Rare Metals, 2023, 42(3): 769-796.
- [63] LUO L, YANG C L, LIU F, et al. Heteroatom-N,S co-doped porous carbons derived from waste biomass as bifunctional materials for enhanced CO₂ adsorption and conversion [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 320: 124090.
- [64] YI J L, YU X H, ZHANG R L, et al. Chitosan-based synthesis of O, N, and P codoped hierarchical porous carbon as electrode materials for supercapacitors [J]. Energy & Fuels, 2021, 35(24): 20339-20348.
- [65] 李慧明, 桂瑶, 李建法. 生物质基分级多孔碳材料的制备及新能源领域应用研究进展[J]. 材料研究与应用, 2024, 18(3): 447-454.
- LI H M, GUI Y, LI J F. Current progress in preparation and new energy field applications of biomass-based hierarchically porous carbon materials [J]. Materials research and application, 2024, 18(3): 447-454.
- [66] SYLLA N F, NDIAYE N M, NGOM B D, et al. Ex-situ nitrogen-doped porous carbons as electrode materials for high performance supercapacitor [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 569: 332-345.
- [67] WANG Y Y, ZHENG K X, ZHAN W H, et al. Highly effective stabilization of Cd and Cu in two different soils and improvement of soil properties by multiple-modified biochar [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 207: 111294.
- [68] 大河财立方. 河南诞生国内最大超级多孔炭企业! 央地国资加注B轮2.5亿融资[EB/OL]. (2025-06-29)[2025-09-29]. https://m.toutiao.com/group/7521238949491147318/?upstream_biz=doubao.
- Dahe Finance Cube. Henan Province has given birth to the largest domestic super porous carbon enterprise! Central and local state-owned assets have invested 250 million yuan in Series B financing [EB/OL]. (2025-06-29)[2025-09-29]. https://m.toutiao.com/group/7521238949491147318/?upstream_biz=doubao.
- [69] 河南日报. 滑县3000吨储能碳材料项目缘何能获“国家队”基金投资? [EB/OL]. (2024-06-24)[2025-09-29]. <https://app-api.henandaily.cn/mobile/view/news/326598536240037888471851>. Henan Daily. Why was the 3000-ton energy storage carbon material project in Hua County able to receive investment from the “national team” fund? [EB/OL]. (2024-06-24)[2025-09-29]. <https://app-api.henandaily.cn/mobile/view/news/326598536240037888471851>.
- [70] 河南省大潮炭能科技有限公司. 一种具有生物质衍生硬碳的防爆超级电容单体及其制备方法: 202511089360.8 [P]. 2025-08-05.
- Henan Dachao Carbon Energy Technology Co., Ltd. A supercapacitor unit with explosive-proof properties and derived from biomass carbon and its preparation method: 202511089360.8 [P]. 2025-08-05.
- [71] 河南省发展和改革委员会. 碳路先锋|播种“明天的能源” [EB/OL]. (2023-11-29)[2025-09-29]. <https://fgw.henan.gov.cn/2023/11-29/2856461.html>.
- Henan Provincial Development and Reform Commission. Carbon road pioneer: Sowing “tomorrow’s energy” [EB/OL]. (2023-11-29)[2025-09-29]. <https://fgw.henan.gov.cn/2023/11-29/2856461.html>.
- [72] 河南省博顿生物质转化技术研究院. 一种玉米秸秆低温炭化制备生物质炭燃料: 201610849344 [P]. 2017-01-11.
- Henan Province Bodun Biomass Conversion Technology Research Institute. A method for preparing biomass charcoal fuel from corn stalks through low-temperature carbonization: 201610849344 [P]. 2017-01-11.