

DOI:10.3969/j.issn.2097-0706.2023.05.001

生物质基碳材料制备及其在超级电容器电极材料中的应用

Preparation of biomass-based carbon materials and its application as electrodes
in supercapacitors

周舒心, 范怀林, 胡勋*
ZHOU Shuxin, FAN Huailin, HU Xun*

(济南大学 材料科学与工程学院, 济南 250022)
(School of Material Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

摘要: 生物质材料具备价格低廉、收集方便、芳香度和含碳量高等优良特点,是实现工业化规模制备新型碳材料的重要碳源之一。生物质材料和功能材料绿色可持续高效转化是实现碳中和的关键。多孔碳材料由于高比表面积、丰富合理的多孔结构、良好的导电性和稳定性,在能量储存方面具有巨大潜力。归纳整理了生物质衍生多孔碳材料的国内外最新研究进展,总结了生物质基多孔碳材料的分类和制备过程,重点阐述了其作为电极材料的研究进展。针对生物质基多孔碳材料制备工艺提出了合理的研究策略,给出了精准利用发展生物质自身优势制备功能化碳材料的未来研究方向。

关键词: 碳中和; 生物质; 多孔碳材料; 制备方法; 超级电容器; 电极; 储能

中图分类号: TK 6: TM 53 文献标志码: A 文章编号: 2097-0706(2023)05-0001-12

Abstract: Biomass materials are considered as important carbon sources for the industrialized preparation of new carbon materials, due to the low price, convenience of collection, high aromaticity and carbon content. The efficient and sustainable conversion from biomass materials to functional materials is the key to achieving carbon neutrality. Porous carbon materials have great potential for energy storage due to their high specific surface area, abundant and reasonable porous structure, good electrical conductivity and stability. The latest researches at home and abroad on the classification and preparation of the porous carbon materials derived from biomass are summarized, focusing on its application as the electrode material. And the future research direction is providing reasonable preparation processes for biomass-based porous carbon materials according to the advantages and characteristics of various biomass.

Keywords: carbon neutrality; biomass; porous carbon material; preparation method; supercapacitor; electrode; energy storage

0 引言

不可再生化石燃料的大量消耗造成了能源危机和环境污染,保护环境是可持续发展的前提。太阳能、风能、潮汐能等清洁能源受时效和地域的限制,若无法实现即刻存储便会造成能源的流失与浪费,因此,过去几十年里,先进的电化学能量转化和储存设备,如超级电容器、二次电池、太阳能电池和燃料电池等发展迅猛。对于储能设备来说,最重要的就是突破电极材料的瓶颈。

经光合作用产生的生物质是自然界中可再生碳源最丰富的物质,可被大量制备成生物质衍生碳材料。生物质材料具备种类丰富且收集方便等优点,但由于生产工艺落后和处理不完善造成了很多不必要的浪费。据统计,全球生物质年产量约 1 460 亿 t^[1],而农林废弃物的资源浪费量每年高达 300 多亿 t^[2],如农作物秸秆等就地焚烧^[3],食品制造业产生的壳皮等就地掩埋^[4],林业产品加工木屑随意丢弃,浪费大量资源的同时对大气环境造成了不可逆的污染。

生物质资源分为林业剩余物、农业剩余物、生活污水、工业有机废渣废液、城乡固体废物、海洋微生物和畜禽粪便等几大类,一般分为植物生物质资

基金项目: 国家自然科学基金项目(51876080)
National Natural Science Foundation of China(51876080)

源和动物生物质资源 2 类。植物生物质资源主要包括树叶、枝干、果实等有机体,其主要成分是纤维素、半纤维素和木质素等^[5-8]。动物生物质资源一般包括壳类、皮毛类、血液等。

生物质资源因种类丰富、价格低廉以及自身特有的三维内在形貌等特点,成为制备碳材料的最佳前驱体。碳材料一般是指在惰性气氛下通过高温热解碳化或其他有效手段而得到的固态粉末。生物质资源制备得到的衍生碳材料具有以下优点:(1)生物质资源含有丰富的碳元素,有利于提高产碳率;(2)生物质材料自身的特殊形貌结构在高温碳化中保得以留,得到的碳材料具备优异的比表面积和发达的孔隙结构;(3)生物质材料中含有 N, S, P 和微量金属元素,在制备得到的碳材料中得以保留,提高碳材料在其他方面的应用性能;(4)可以减少废弃生物质资源的浪费及带来的环境污染,有利于实现资源的高值化利用。

对于碳材料的合成和应用,多年前就已经有了深入的研究。碳有很多同素异构体,结晶态的有金刚石、石墨等,非晶态的有炭黑、活性炭、玻璃炭等。自 1996 年富勒烯的发现者们获得诺贝尔化学奖,2008 年碳纳米管的发现获得 Kavli 纳米科学奖以及 2010 年石墨烯的发明者获得诺贝尔物理学奖以来,碳基材料的重要性和潜在价值得到了越来越多的关注^[9-11]。根据维度划分,碳基材料可分为零维、一维、二维和三维材料,其中:零维碳材料包括碳量子点、富勒烯等;一维碳材料包括碳纤维、碳纳米管、碳纳米线等;二维碳材料有石墨烯等;三维碳材料也称体材料,包含各类立体的本征或复合体系。生物质衍生碳材料固有的独特形貌、合理的孔径分布以及继承得到的掺杂元素,可以增加碳材料的活性位点,提高导电性和亲水性以及诱导赝电容,这些特点使得碳材料成为超级电容器电极材料的有力替补。

本文整理归纳了用于超级电容器的生物质衍生碳材料,总结了不同维度生物质衍生碳材料的种类以及不同维度碳材料的合成策略和设计,详细阐述了生物质衍生碳材料在超级电容器领域的应用。

1 生物质基碳材料的种类

在自然界中,许多生物质材料已被作为前驱体用于制备碳材料。根据生物质基碳材料的维度可划分为一维碳材料碳纳米管、碳纤维,二维石墨烯材料,三维活性炭及模板炭等。

1.1 一维碳纳米管、碳纤维

碳纳米管分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。

根据石墨烯的层数进行区分,只有 1 层的叫单壁碳纳米管,2~50 层的为多壁碳纳米管。碳纳米管的制备方法主要包括电弧放电、化学气相沉积、碳氢化合物热解和脉冲激光蒸发等^[12-14]。碳纳米管的孔径可以通过物理和化学方法进行调节^[15]。碳纳米管作为一维碳材料,具备结构独特、物理性能优越、化学性质稳定、质量小、密度低等优点,因此在储能方面受到很多关注^[16]。Onishchenk 等^[17]使用棉花制备得到了碳纳米管,比表面积达 378~793 m²/g,将其用于吸附测试时表现出良好的吸附性能。

纤维素作为典型的生物质材料,由于丰富的碳储量及活性化学基团,成为储能领域热门的一类纤维材料研究对象^[18-21]。纤维素衍生的碳纤维作为电极材料,得到了学者们的大量关注。通过静电纺丝技术获得的碳纤维,在水性电解质中具有 150.0~280.0 F/g 的比电容^[22-27]。Han 等^[28]利用静电纺丝技术和原位聚合制备了纤维素纳米晶体衍生的纳米纤维复合材料,如图 1 所示。分子间的酯化交联反应使复合膜表现出良好的机械强度和热稳定性,在柔性超级电容器的应用中贡献了 155.5 F/g 的比电容。在随后的循环测试中,水平形势下的电容保持率为 92%,弯曲形式下为 90%,扭转形式下为 89%。

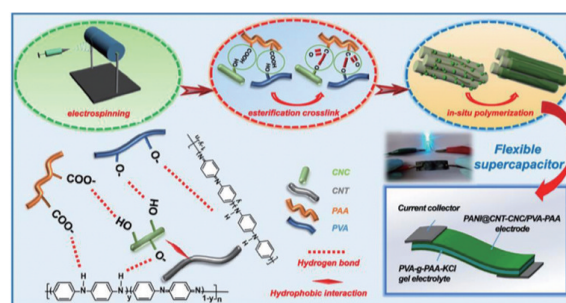


图 1 核壳结构纳米纤维素膜制备工艺(截图)^[28]

Fig. 1 Preparation of core-shell nanofibrous membranes (screenshot)^[28]

因结构性强、廉价易得等特点,木质素也被广泛应用于制备碳纤维材料。Li 等^[29]报道了一种利用木质素制备碳纤维的方法,经过酶介体修饰后得到的碳纤维具备高弹性模量。Youe 等^[30]使用 N,N-二甲基甲酰胺,配合静电纺丝技术得到了木质素衍生纳米纤维,经过进一步碳化后,该碳纳米纤维表现出优异的抗拉强度和导电率,其碳的质量分数可达 97.1%。Lin 等^[31]通过水蒸气活化软木木质素得到活性碳纤维,展现出超高的比表面积(3 100 m²/g)和 1.5 mL/g 的总孔体积。将得到的碳纤维进行亚甲基蓝的吸附测试,表现出良好的吸附能力,活性碳纤维对亚甲基蓝的吸附能力与活化时间成正比。

1.2 二维石墨烯

作为一种典型的二维材料,石墨烯保持着由单层碳原子以 sp^2 杂化组成的六边形蜂窝状结构,可以扭曲成零维的碳纳米笼(富勒烯),卷成一维碳纳米管或堆叠成三维石墨,因此被认为是其他维度碳材料的基本组成材料^[32]。由于这一独特的结构特性,石墨烯具有很多优势,如机械强度高、传质和传热能力强、透光率极高、导电性优异、表面积大($2\,675\text{ m}^2/\text{g}$),甚至超过很多单壁及多壁的碳纳米管^[33]。结合上述石墨烯在物理和化学方面的优势,石墨烯很适合用于储能领域。目前,制备石墨烯的手段包括气相沉积、机械剥离、溶剂剥离和氧化石墨烯还原^[34]。Taniya 等^[35]使用氢氧化钾活化花生壳后,进一步通过碳化和活化制备了花生壳衍生石墨烯(PS-FLG),凭借 $2\,070\text{ m}^2/\text{g}$ 的高比表面积在 H_2SO_4 电解液中收获了 186.0 F/g 的高比电容,如图2所示。Gao 等^[36]通过碳化从玉米秸秆皮和玉米秸秆髓制备得到了不同类型的二维碳纳米片,其中玉米皮的形貌趋向于较厚的平面形态,而玉米髓则是类石墨烯的纳米片结构。比较两者可以发现,后者 $805.17\text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积明显高于前者的 $332.07\text{ m}^2/\text{g}$,因此在超级电容器的应用中,玉米髓衍生碳纳米片表现出 116.0 F/g 的优异比电容。

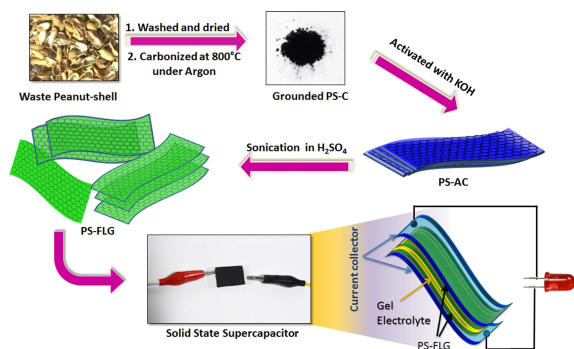


图2 PS-FLG合成及其集成到固态器件中(截图)^[35]

Fig. 2 PS-FLG preparation and its integration with solid devices (screenshot)^[35]

1.3 三维活性炭、模板炭、炭气凝胶

活性炭因其高比表面积、良好的导电性、制备简单、不需额外使用模板剂等优点,目前被广泛应用于储能、水污染吸附处理、环境修复、二氧化碳捕获和资源回收等领域。通过多种生物质原料如丝瓜^[37]、浒苔^[38]、稻壳^[39]、松果^[40]、花生壳^[41]、白蜡树^[42]、玉米芯^[43]、柳絮^[44]和橄榄核^[45]等制备得到碳材料被大量报道。

活性炭由碳前体经碳化和活化两步法制备得到,高温碳化可以除去材料中大量的非碳元素,活化则是用特定的气体或化学试剂对材料进行刻蚀

或与材料发生反应,从而增加材料的比表面积^[46]。

Zhang 等^[47]报道了以竹子作为原料制备得到活性炭材料,经过 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 活化得到的材料具备高比表面积($2\,221.1\text{ m}^2/\text{g}$)和优异的电化学性能。在随后组装的电容器器件中,经过 $10\,000$ 次循环后依旧可以保持 91.8% 的容量。Tian 等^[48]使用 KOH 两步活化核桃青皮,制备得到了多孔活性炭材料,其比表面积可达 $1\,404.3\text{ m}^2/\text{g}$,在超级电容器的应用中贡献了 236.0 F/g (0.5 A/g) 的比电容且循环稳定性良好。Maria 等^[49]利用小麦和大麻木质素制备的木质素基活性炭可以作为无金属催化剂用于水溶液中4-硝基苯酚的氧化降解,经过 24 h 测试,木质素基活性炭可以去除约 70% 的4-硝基苯酚,展现了良好的吸附能力。Chen 等^[50]利用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 介质阻挡放电等离子体,研究木质素基活性炭的电化学性能,等离子处理后,含氮和含氧化学基团均被引至炭表面,大量杂原子的引入明显增强了活性炭的电化学性能。

模板炭是针对形貌结构没有明显优势的生物质材料使用模板进行结构改性,改性得到的碳材料具备规则的多孔结构,有利于材料进行规律地吸附和脱附。Zhang 等^[51]以 KOH 为活化剂和模板剂,制备了碱性木质素衍生多孔碳,该碳材料同时具备介孔和微孔结构,在锂离子电池中应用可保持很高的循环稳定性、良好的速率性能和 $470\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的稳定高容量。

由于良好的电化学性能和优异的吸附特性,气凝胶广泛应用于超级电容器和吸附剂中。Xu 等^[52]报告了一种木质素-间苯二酚-甲醛气凝胶的制备方法。该气凝胶具备独特的黑莓状结构以及丰富的介孔孔径,在电化学应用中有利于离子的迁移和吸附,从而带来大的比电容。除储能外,这种可导电互联纳米孔结构还可应用于油水分离、催化剂载体、传感器等领域。Yue 等^[53]使用木质素作为原料得到了一种强度高且超轻的木质素衍生碳气凝胶,该碳气凝胶可用于反复性的油水分离。生物质材料的电化学应用见表1。

如今,生物质材料在制备碳材料领域得到了广泛研究。生物质材料自身的形貌优点使得其制得的碳材料具备不同维度结构。作为电极材料时,生物质衍生碳材料独特的形貌、足够的活性位点以及大的比表面积展示出优异的性能,因此,合理的制备手段及合成策略至关重要。

2 生物质基碳材料的制备方法

目前,莲子壳^[62]、壳聚糖^[63]、海藻^[64]、细菌纤维

表 1 生物质材料的电化学应用

Table 1 Applications of biomass materials in electrochemistry

原料	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	应用	参考文献
豆渣	1 276.0	超级电容器: 281.4 F/g (0.5 A/g)	[54]
荞麦粉	154.0	超级电容器: 767.0 F/g (1.0 A/g)	[55]
脱脂棉	1 523.0	钠离子储能设备: 1 390.1 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ (0.2 A/g)	[56]
木质纤维素	1 299.0	钠离子储能设备: 233.8 F/g	[57]
蚕砂	496.0	钠离子电池: 331.7 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ (20.0 mA/g)	[58]
海带	1 986.0	超级电容器: 381.0 F/g (1.0 A/g)	[59]
明胶	3 099.0	锌空气电池: 154.2 mA/cm (1.0 V)	[60]
苦参	2 068.9	超级电容器: 386.0 F/g (1.0 A/g)	[61]

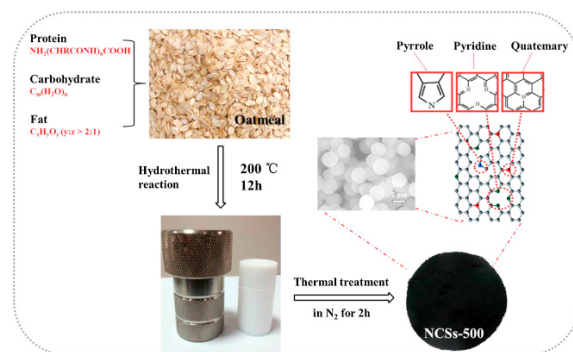
素^[65]等大量生物质衍生碳材料被制备,但制备方式的差异会影响碳材料的微观形貌。生物质衍生碳材料的主要制备方法有水热碳化法、热解碳化法、活化碳化法、模板法和静电纺丝法等^[66-68]。

2.1 水热碳化法

水热碳化法是在高温(120~250 °C)高压水热反应釜内制备碳材料,其反应机理与煤炭的形成过程相似:在一定压力、相对密闭且较为温和的环境下,经过水解、脱水、脱羧、聚合和芳构化5个过程碳化制得材料^[69-71]。水热反应过程中,在引起形貌变化的同时会引入一些异质官能团。Li等^[72]在水热条件下使用木质素磺酸盐与氧化石墨烯制备得到了一种柔性石墨烯水凝胶,将其用作电极材料,比电容可达432.0 F/g,即使在20.0 A/g的高电流密度下,比电容的保持率依然可以达到81%,循环测试后依旧表现出优异的循环稳定性。Yan等^[73]通过水热碳化法制得比表面积只有110.7 m^2/g 的燕麦衍生氮掺杂碳微球(NCS),在钠离子电池中的应用表现良好,如图3所示。总结可知,水热法因绿色环保、操作方便、反应条件温和等特点,已经成为制备多孔碳材料的一项重要方法。但由于水热碳化法操作温度低,得到的碳材料碳化程度有限,因此导电性能较差。此外,水热碳化得到的碳材料通常具有较低的比表面积和孔隙率,因此还需再次添加模板或表面活性剂等对材料的比表面积进行改性。

2.2 直接碳化法

直接碳化法(热解碳化法)是指生物质材料在惰性气氛和高温碳化下得到碳材料的一种方式。直接碳化的反应机理可以分为4个阶段:(1)120 °C以下,主要是生物质材料自由水和结合水的散失;(2)220~315 °C,半纤维素碳化降解;(3)315~400 °C,纤维素碳化降解;(4)500~1 000 °C,生物质碳化。Kurosaki等^[74]通过前期闪速加热和后期低温处理锯

图3 燕麦片衍生NCS合成(截图)^[73]Fig. 3 Synthesis of NCS derived from oatmeal(screenshot)^[73]

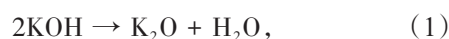
末制备得到了三维结构的多孔碳材料,展现了高的比表面积和孔隙率。Wan等^[75]先通过直接碳化制备了白杨衍生碳材料,随后通过电沉积法将 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉积至白杨衍生碳材料上形成复合材料,在超级电容器的应用中,成功驱动了发光二极管(LED)灯,展现了良好的实际应用效果。Biswal等^[76]以苦楝树叶为碳源,通过热解碳化法处理得到了大比表面积的碳材料。综上所述,直接碳化法操作简单,但受限于生物质材料本身的孔隙度、形貌和理化性质等,需要合理把控升温速率、保温时间、碳化温度等热解条件,才能充分利用生物质材料的自身优势。

2.3 活化碳化法

活化碳化法指通过添加化学试剂或在活化气氛下对碳材料进行刻蚀活化,从而获得发达孔隙结构和大比表面积的过程。目前,活化法主要有化学活化法、物理活化法^[77-78]及自活化法等^[79]。

化学活化法是将活化剂与碳前体混合后,在惰性气氛下高温碳化得到碳材料。常见的活化剂根据酸碱性可以分为碱类活化剂(KOH , NaOH 等)、酸类活化剂(磷酸和硫酸等)和盐类活化剂(ZnCl_2 等)^[80-83]。

KOH 是最常见的碱性活化剂,和碳前体材料简单混合后,高温碳化得到高比表面积和发达孔隙结构的碳材料。 KOH 的活化反应机理大致分为以下步骤^[84-85]:(1)600 °C下, KOH 分解生成 K_2O 和 K_2CO_3 ;(2)反应过程中水蒸气或 CO 气体的逸出会促进孔道的形成;(3)反应过程中多余的金属 K 或 K_2CO_3 会以模板剂身份留在碳框架中,通过进一步酸洗得到高比表面积碳材料。 KOH 的分解反应方程式如下。





Zhao等^[86]使用KOH活化处理了蚂蚁粉,得到了N-O-S掺杂的高比表面积(2 650 m²/g)三维分级多孔碳材料(如图4所示),在随后的超级电容器应用中表现出了极好的比电容(576.0 F/g,电流密度为1.0 A/g),在离子液体电解液中测试中,功率密度和能量密度分别达900 W/kg和107 W·h/kg。Liu等^[87]报道了KOH活化得到的大枣衍生3D多孔碳材料,该材料表现出了超高的电化学性能和循环稳定性。

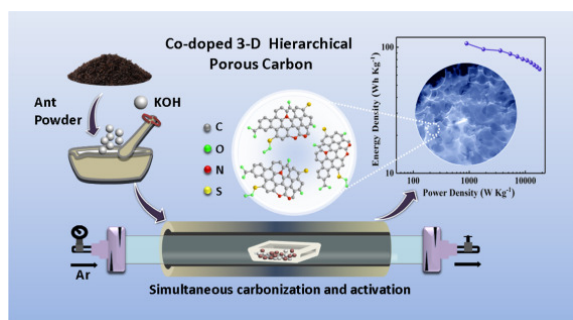


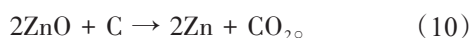
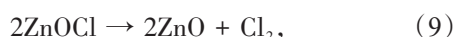
图4 三维多级多孔碳生产过程(截图)^[86]

Fig. 4 3D hierarchical porous carbons(screenshot)^[86]

活化碳化法操作简单、造孔率高,可以通过控制活化剂用量、活化时间、活化温度等对孔隙结构进行调节,但使用的活化剂一般具有腐蚀性,碳材料最后的酸洗也需要使用酸性试剂,会对设备、环境造成不可逆的损害,形成的孔隙也是杂乱无序和粗糙的,因此大规模使用时会受到一些限制。

磷酸是一种常用的酸类活化剂,在造孔的同时还可引入P元素,从而提高材料的表面亲水性,诱导部分赝电容,增强其在超级电容器中的性能^[88-89]。Ghosh等^[90]报道了使用H₃PO₄活化香蕉茎碳材料比直接热解香蕉茎碳材料拥有更大的比表面积。但相较于KOH活化得到的碳材料,磷酸活化得到的碳材料比表面积和孔隙度较小。

ZnCl₂作为常见的盐类活化剂还具备模板的作用,其活化机理大致概括为以下反应方程^[91]



具体反应过程可分为以下几点:(1)ZnO消耗碳原子,起到造孔的作用;(2)高温过程中产生的Cl₂和CO₂等气体的逸出也可以造孔;(3)高温下Zn会腐蚀材料表面及内部,留下孔隙;(4)未完全反应的ZnOCl和ZnO充当模板剂固定在材料中,酸洗后保

留部分孔隙结构。Sun等^[92]以壳聚糖为碳源,以ZnCl₂为活化剂,制得了壳聚糖衍生多孔碳材料。综上所述,尽管ZnCl₂可以起到活化剂和模板的作用,但在热解中释放的腐蚀性气体和酸洗时需要腐蚀性溶剂等问题仍需改进。

物理活化法也称气体活化法,在惰性气体环境下高温碳化去除易挥发成分和杂质,随后利用水蒸气、CO₂和NH₃等气体和碳原子或其他原子发生反应生成CO和H₂等大量气体,在气体的活化作用下,材料变得松弛,从而形成多孔结构。NH₃的活化机理首先是NH₃与碳原子反应生成H₂,随后H₂与碳原子反应生成CH₄,从而达到活化造孔的目的^[93]。Li等^[94]先用ZnCl₂和HCl对玉米壳进行化学活化处理,随后使用CO₂和H₂O对其进行物理活化处理,制备得到的碳材料比表面积高达1 779 m²/g。与化学活化法相比,物理活化法避免了化学试剂的使用,活化操作步骤简单便捷,绿色环保,但成孔能力有限。

随着对碳材料的深入研究,不断出现许多新的活化方式。如自活化法^[95],基本原理是利用生物质在高温下释放的气体活化自身从而得到碳材料。该过程不需要添加剂或特殊气氛,具备操作简单、污染少、更加经济环保等优势。但使用该方法制得的衍生碳材料仍存在比表面积小、孔隙结构不合理等缺点,并且该方法需要较高的反应温度和较长的反应时间,距离工业化生产还有较长一段距离。

2.4 模板法

无论是直接碳化法还是活化碳化法得到的碳材料都存在同一个问题,就是孔隙结构存在严重的不可控性,碳材料表面粗糙,孔径分布没有规律,因此为了更好地调节孔隙结构,模板法成为近年来制备碳材料的主要方法之一。模板法是将模板填充到碳前体中,然后在高温下进行碳化,随后将得到的碳材料进行酸洗,洗去模板。模板法灵活性较大,在制备过程中可选择不同形貌和粒径的模板制备出不同形貌和不同孔径的碳材料。根据选择模板的不同,模板法可分为软模板法和硬模板法。

软模板碳化法是将高分子聚合物和碳前体充分混合后经高温碳化得到有序多孔碳材料。Saha等^[96]报道了一种木质素碳凝胶的制备方法,该方法使用聚醚F127为表面活性剂,以聚环氧乙烷和聚苯醚为模板剂,得到的碳材料具有丰富的介孔结构。Peng等^[97]制备得到了碳气凝胶,使用F127作为模板剂,再经过KOH活化,最终得到了N/O/S掺杂的分级多孔碳材料,在电化学应用中,电流密度为1.0 A/g时贡献了402.5 F/g的比电容,电流密度增至100.0 A/g时,电容保持率依旧可以在76.6%,表现出了优

异的倍率性能。由此可见,软模板法可以很好地调控孔隙结构。

硬模板碳化法制备得到的碳材料可以完美地继承模板形貌。硬模板主要包括二氧化硅、层状无机材料、沸石、氧化铝、碳酸钙、氧化镁等。通常,硬模板需要具备较好的孔隙结构和耐热性,在保证孔隙结构的同时还需要防止高温碳化时出现骨架坍塌。利用硬模板可制得碳纳米片、球状碳等特定形貌的碳材料。Tian 等^[98]用木质素磺酸钠作为前驱体, SiO_2 作为模板剂, 制得硫掺杂分级多孔碳材料, 比表面积可达 $1\,054\text{ m}^2/\text{g}$, 在超级电容器应用中贡献了 328.0 F/g 的比电容 (0.2 A/g 电流密度下), 循环性能测试中电容保持率可达 97%。硬模板在反应过程中极为稳定, 但脱模过程复杂, 所耗费的成本较大, 经济实用性有待提高。

2.5 静电纺丝法

静电纺丝法是利用电场力的作用将高分子聚合纺丝成形。聚合物溶液在高电压的作用下从喷头喷出, 从而产生带电射流, 由于溶剂的挥发凝结, 带电射流最终被沉积在接收设备上。采用此方法制得的碳材料具备孔隙分布均匀、机械强度高、无黏合剂、自支撑能力强等特点。Hu 等^[99]采用静电纺丝技术制得了低磺化碱木质素衍生纳米碳纤维, 随后使用 NaOH 和 KOH 活化制备出具有亲水性和高比表面积的活性碳纳米纤维。其中 KOH 活化的纳米纤维的比电容为 344.0 F/g , 远高于 NaOH 活化的纳米纤维。这是因为前者具备更高的微孔率和更加合理的孔径分布, 从而带来了更优的电化学性能。该方法对反应设备有较高要求, 距离工业化生产还有较长一段距离。

综上所述, 不同的生物质碳基材料制备方法具备各自鲜明的特点, 可以根据制备需求选择适合的制备方法。

3 生物质基碳材料的储能应用

生物质衍生碳材料生产工艺简单, 绿色环保, 前体价格低廉且来源丰富, 具有工业化生产前景, 在催化剂、电化学储能以及污水处理等领域已经有广泛的研究应用。下面主要论述生物质衍生碳材料在超级电容器中的应用。

3.1 多维生物质碳材料在超级电容器中的应用

继承生物质自身形貌特征的生物质衍生碳材料表现为多孔碳纳米片、3D 多孔碳、椭球形多孔碳材料等不同形貌结构。Chen 等^[100]报道了细菌纤维素衍生 N 掺杂碳纤维, 在柔性超级电容器中表现出优异的电容性和循环稳定性。Wang 等^[101]利用冷冻

干燥技术、碳化和活化制得大豆碳纳米片, 如图 5 所示。在电流密度为 0.5 A/g 时表现出 427.0 F/g 的比电容, 在随后的循环稳定性测试中, 经过 10 000 次循环后电容保持率仍为 97.42%, 展示了碳纳米片优异的稳定性。Chen 等^[102]使用废弃芋头皮制备得到了具有 3D 框架结构的多孔碳材料, 在超级电容器的应用中展现了良好的电容性能。Liu 等^[103]使用 CuCl_2 活化油菜花粉后得到了保留油菜花粉形貌的油菜花粉衍生多孔碳材料, 比电容达 390.0 F/g (0.5 A/g)。综上所述, 利用生物质材料自身的独特形貌结构, 再加以活化剂的调控, 可以得到孔隙结构丰富、比表面积超高的生物质衍生碳材料。分级多孔结构可以为离子和电荷提供丰富的通道和更多的活性位点, 增强其在电容器中的储能性能。

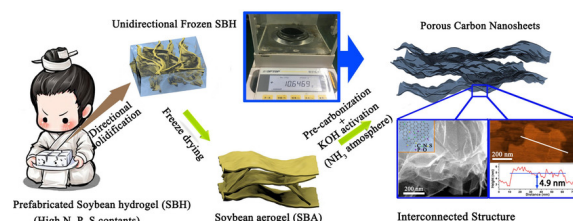


图 5 N-S-P 共掺杂碳纳米片合成 (截图)^[101]

Fig. 5 N-S-P co-doped interconnected carbon nanosheets (screenshot)^[101]

3.2 掺杂型生物质衍生碳材料在超级电容器中的应用

杂原子的掺杂可改变碳的电子给体性质, 提高碳材料的亲水性和导电性; 此外, 杂原子的存在可以在氧化还原反应中更好地诱导赝电容。代表性的杂原子主要包括 N, P, S, O 和 B 等, 掺杂碳材料具有更好的电化学性能。目前常见的掺杂手段可以分为: (1) 利用生物质自身丰富的杂原子, 通过碳化活化保留杂原子进行自掺杂; (2) 一种原子或多种原子掺杂的修饰。Zhao 等^[87]报道了一步活化制备 N-O-S 掺杂的蚂蚁粉衍生三维分级多孔碳材料。当电流密度为 1.0 A/g 时, 共掺杂碳材料的比电容可以达到 576.0 F/g 。Li 等^[104]制备了柳絮衍生多孔碳纳米片, 并且分别制得了 N 掺杂和 N, S 共掺杂的碳纳米片, 在随后的应用中发现原始碳纳米片、N 掺杂多孔碳纳米片和 N, S 共掺杂多孔碳纳米片的比电容分别为 $212.0, 281.0, 298.0\text{ F/g}$ 。综上所述, 杂原子掺杂可以提高材料的电容性能, 多元掺杂的电容性能优于单一掺杂。

3.3 复合型生物质衍生碳材料在超级电容器中的应用

常见的赝电容电极材料主要包括过渡金属(氧化物、氢氧化物、硫化物、硒化物)和导电聚合物。

由于法拉第反应的特点,赝电容电极材料存在孔隙不发达、循环稳定性差、使用寿命短等缺点。经过高温碳化得到的碳材料具有导电性高、比表面积大、循环稳定等优点,因此将赝电容电极材料与碳材料进行复合制备得到的复合电极材料可以实现电极材料的优点最大化和缺点最小化。Hu等^[105]报道了一种N掺杂壳聚糖-导电聚苯胺复合衍生的多孔碳纳米片,如图6所示。在整个电化学测试中,随着电流密度的增加,复合型碳纳米片的循环性、稳定性都非常稳定。在随后的实际应用中,组装好的器件可以成功驱动发光二极管(LED)灯泡和小风扇。生物质衍生多孔碳材料与过渡金属氧化物复合还可以提升其作为电极材料的电容性能。Yang等^[106]负载 MnO_2 到麻杆茎衍生多孔碳材料表面,电流密度为 1.0 A/g 时,表现出优异的比电容。这主要是由于碳材料带的双电层电容以及 MnO_2 的法拉第反应协同作用,致使电容储能性能明显提高。He等^[107]报道了亚麻织物衍生柔性碳纤维及负载 MnO_2 的柔性碳纤维,在 0.1 A/g 的电流密度下,亚麻织物衍生碳纤维的比电容仅有 0.8 F/g ,而负载 MnO_2 的碳纤维在 2.0 A/g 的电流密度下比电容仍然可达 683.7 F/g 。综上所述,复合型生物质衍生碳材料具有以下优点:(1)碳材料超高的比表面积可以负载更多过渡金属氧化物,提高活性位点,获得赝电容贡献;(2)借助碳材料的形貌结构,增强离子扩散和电荷转移能力;(3)使用碳材料对冲氧化还原过程中电极材料结构不可逆的破坏,增大电极材料使用周期。除此之外,复合型碳材料还可应用在非对称超级电容器上,2种材料的复合可有效增大电压窗口,提高电容器的能量密度。复合型碳材料在超级电容储能性能及稳定性方面表现出极大的优势,但过渡金属和导电聚合物均属于不可再生资源,因此对于量化生产,还需要进一步研究。

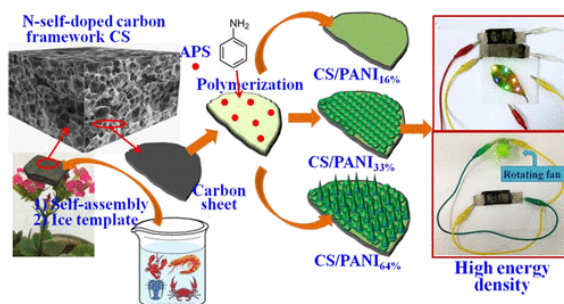


图6 氮自掺杂碳骨架合成(截图)^[105]

Fig. 6 N-self-doped carbon framework(screenshot)^[105]

生物质衍生碳材料在超级电容器领域已经得到了广泛的研究并取得了一定的成果,这得益于生物质衍生碳材料自身独特的形貌、高比表面积以及

优异的导电性。分级的多孔结构能够增大电极材料与电解液的接触面积,增加活性位点,提高电化学性能;杂原子的掺杂可以诱导赝电容等电化学反应,从而增强电容性能;与过渡金属进行复合,可在提高电极材料电容性能的同时,延缓过渡金属材料的不稳定性。

4 结束语

目前,一维生物衍生碳纳米管、二维生物衍生石墨烯及三维生物衍生多孔碳材料均凭借自身高比表面积及独特形貌,在超级电容器的应用中展现出高比电容、优异的电容保持率及良好的循环稳定性。虽然生物质衍生碳材料制备工艺成熟,但仍存在一些问题。

(1)主要研究局限于生物质固体废弃物,对液态废弃物的研究过少。

(2)碳材料的制备方法有很多种类,单一的制备方法存在固有的劣势,如何合理搭配各种制备方法,实现碳材料结构最合理化和污染最小化是目前的研究重点。

(3)碳材料作为超级电容器的正极材料,在拥有高比表面积的同时,还需要合理配置孔径的分布。理想超级电容器碳材料应同时具有多种类型的孔,即微孔、介孔和大孔,如何实现微孔、介孔、大孔的同时存在是当前生物质衍生碳材料的研究重点。

(4)碳材料作为超级电容器的正极材料时,其形貌结构有较高要求,在提供更多活性位点的同时,还需充分调配结构,使离子和电荷实现高效转移和扩散,从而得到最优的电化学性能。

合理利用生物质资源为可持续清洁绿色发展提供了新的思路,同时实现了废弃生物质资源的二次利用。

参考文献:

- [1]ABNISA F, DAUD W M A W. A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil [J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 87: 71-85.
- [2]WANG Z, SHEN D, WU C, et al. State-of-the-art on the production and application of carbon nanomaterials from biomass[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20: 5031-5057.
- [3]WANG Z, SMITH A T, WANG W, et al. Versatile nanostructures from rice husk biomass for energy applications [J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 57: 13722-13734.

- [4]PRADHAN P, MAHAJANI S M, ARORA A. Production and utilization of fuel pellets from biomass: A review [J]. Fuel Processing Technology, 2018, 181: 215–232.
- [5]LIU C, WANG H, KARIM A M, et al. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass [J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43: 7594–7623.
- [6]SULIMAN W, HARSH J B, ABU-LAIL N I, et al. Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties [J]. Biomass and Bioenergy, 2016, 48: 37–48.
- [7]HUANG J, LIU C, TONG H, et al. Theoretical studies on pyrolysis mechanism of xylopyranose [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2012, 1001: 44–50.
- [8]ZHANG Z, LIU C, LI H, et al. Theoretical studies of pyrolysis mechanism of xylan monomer [J]. Acta Chimica Sinica, 2011, 69(18): 2099–2107.
- [9]GEIM A K. Graphene: Status and prospects [J]. Science, 2009, 324: 1530–1534.
- [10]IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56–58.
- [11]KROTO H W, HEATH J R, O'BRIEN S C, et al. C₆₀: Buckminsterfullerene [J]. Nature, 1985, 318: 162–163.
- [12]DUBEY R, GURUVIAH V. Review of carbon-based electrode materials for supercapacitor energy storage [J]. Ionics, 2019, 25(4): 1419–1445.
- [13]PAN H, LI J, FENG Y. Carbon nanotubes for supercapacitor [J]. Nanoscale Research Letters, 2010, 5(3): 654.
- [14]PANDOLFO A G, HOLLENKAMP A F. Carbon properties and their role in supercapacitors [J]. Journal of Power Sources, 2006, 157(1): 11–27.
- [15]TIAN J, SHI Y, FAN W, et al. Tungsten carbide nanoparticles embedded in electrospun carbon nanofiber membranes as flexible and high-performance supercapacitor electrodes [J]. Composites Communications, 2019, 12: 21–25.
- [16]CHEN C, WANG Y, MENG T, et al. Electrically conductive polyacrylamide/carbon nanotube hydrogel: Reinforcing effect from cellulose nanofibers [J]. Cellulose, 2019, 26(16): 8843–8851.
- [17]ONISHCHENKO D V, REVA V P. Sorption properties of multilayer carbon nanotubes produced from cotton [J]. Coke and Chemistry, 2013, 56(7): 262–265.
- [18]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.
- [19]CHEN J, FANG K, CHEN Q, et al. Integrated paper electrodes derived from cotton stalks for high-performance flexible supercapacitors [J]. Nano Energy, 2018, 53: 337–344.
- [20]CHEN Y, LU K, SONG Y, et al. A skin-inspired stretchable, self-healing and electro-conductive hydrogel with a synergistic triple network for wearable strain sensors applied in human-motion detection [J]. Nanomaterials, 2019, 9(12): 1737.
- [21]HAN J, DING Q, MEI C, et al. An intrinsically self-healing and biocompatible electroconductive hydrogel based on nanostructured nanocellulose-polyaniline complexes embedded in a viscoelastic polymer network towards flexible conductors and electrodes [J]. Electrochimica Acta, 2019, 318: 660–672.
- [22]CAI J, NIU H, WANG H, et al. High-performance supercapacitor electrode from cellulose-derived, inter-bonded carbon nanofibers [J]. Journal of Power Sources, 2016, 324: 302–308.
- [23]LI Q, DENG L, KIM J K, et al. Growth of carbon nanotubes on electrospun cellulose fibers for high performance supercapacitors [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(13): A3220.
- [24]MA C, CHEN J, FAN Q, et al. Preparation and one-step activation of nanoporous ultrafine carbon fibers derived from polyacrylonitrile/cellulose blend for used as supercapacitor electrode [J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(6): 4527–4539.
- [25]FAN Q, MA C, WU L, et al. Preparation of cellulose acetate derived carbon nanofibers by ZnCl₂ activation as a supercapacitor electrode [J]. RSC Advances, 2019, 9(12): 6419–6428.
- [26]GAMINIAN H, MONTAZER M, BAHİ A, et al. Capacitance performance boost of cellulose-derived carbon nanofibers via carbon and silver nanoparticles [J]. Cellulose, 2019, 26(4): 2499–2512.
- [27]SONG Y, ZHANG W, HE S, et al. Perylene diimide and luminol as potential-resolved electrochemiluminescence nanoprobe for dual targets immunoassay at low potential [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(37): 33676–33683.
- [28]HAN J, WANG S, ZHU S, et al. Electrospun core-shell nanofibrous membranes with nanocellulose-stabilized carbon nanotubes for use as high-performance flexible supercapacitor electrodes with enhanced water resistance, thermal stability, and mechanical toughness [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(47): 44624–44635.
- [29]LI Q, XIE S, SEREM W K, et al. Quality carbon fibers from fractionated lignin [J]. Green Chemistry, 2017, 19(7): 1628–1634.
- [30]YOU W J, LEE S M, LEE S S, et al. Characterization of carbon nanofiber mats produced from electrospun lignin-g-polyacrylonitrile copolymer [J]. International Journal of

- Biological Macromolecules, 2016, 82: 497–504.
- [31] LIN J, ZHAO G. Preparation and characterization of high surface area activated carbon fibers from lignin [J]. Polymers, 2016, 8(10): 369.
- [32] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene [J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183–191.
- [33] HUANG Y, LIANG J, CHEN Y. An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors [J]. Small, 2012, 8(12): 1805–1834.
- [34] HUANG Z, LI L, WANG Y, et al. Polyaniline/graphene nanocomposites towards high-performance supercapacitors: A review [J]. Composites Communications, 2018, 8: 83–91.
- [35] PURKAIT T, SINGH G, SINGH M, et al. Large area few-layer graphene with scalable preparation from waste biomass for high-performance supercapacitor [J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 15239.
- [36] GAO K, NIU Q, TANG Q, et al. Graphene-like 2D porous carbon nanosheets derived from cornstalk pith for energy storage materials [J]. Journal of Electronic Materials, 2018, 47(1): 337–346.
- [37] LUAN Y, WANG L, GUO S, et al. A hierarchical porous carbon material from a loofah sponge network for high performance supercapacitors [J]. RSC Advances, 2015, 5(53): 42430–42437.
- [38] WU M, LI P, LI Y, et al. Enteromorpha based porous carbons activated by zinc chloride for supercapacitors with high capacity retention [J]. RSC Advances, 2015, 5(21): 16575–16581.
- [39] WU M B, LI L Y, LIU J, et al. Template-free preparation of mesoporous carbon from rice husks for use in supercapacitors [J]. New Carbon Materials, 2015, 30(5): 471–475.
- [40] KARTHIKEYAN K, AMARESH S, LEE S N, et al. Construction of high-energy-density supercapacitors from pine-cone-derived high-surface-area carbons [J]. ChemSusChem, 2014, 7(5): 1435–1442.
- [41] WU M B, LI R C, HE X J, et al. Microwave-assisted preparation of peanut shell-based activated carbons and their use in electrochemical capacitors [J]. New Carbon Materials, 2015, 30(1): 86–89.
- [42] KOUCHACHVILI L, MAFFEI N, ENTCHEV E. Infested ash trees as a carbon source for supercapacitor electrodes [J]. Journal of Porous Materials, 2015, 22(4): 979–988.
- [43] WANG D, GENG Z, LI B, et al. High performance electrode materials for electric double-layer capacitors based on biomass-derived activated carbons [J]. Electrochimica Acta, 2015, 173: 377–384.
- [44] WANG K, ZHAO N, LEI S, et al. Promising biomass-based activated carbons derived from willow catkins for high performance supercapacitors [J]. Electrochimica Acta, 2015, 166: 1–11.
- [45] REDONDO E, CARRETERO-GONZÁLEZ J, GOIKOLEA E, et al. Effect of pore texture on performance of activated carbon supercapacitor electrodes derived from olive pits [J]. Electrochimica Acta, 2015, 160: 178–184.
- [46] TAN X F, LIU S B, LIU Y G, et al. Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage [J]. Bioresource Technology, 2017, 227: 359–372.
- [47] ZHANG G, CHEN Y, CHEN Y, et al. Activated biomass carbon made from bamboo as electrode material for supercapacitors [J]. Materials Research Bulletin, 2018, 102: 391–398.
- [48] TIAN N, GAO M, LIU X H, et al. Activated carbon derived from walnut green peel as an electrode material for high-performance supercapacitors [J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2022, 1: 1–9.
- [49] MARTIN-MARTINEZ M, BARREIRO M F F, SILVA A M T, et al. Lignin-based activated carbons as metal-free catalysts for the oxidative degradation of 4-nitrophenol in aqueous solution [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 219: 372–378.
- [50] CHEN W, ZHOU X, SHI S, et al. Synergistical enhancement of the electrochemical properties of lignin-based activated carbon using $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dielectric barrier discharge plasma [J]. RSC Advances, 2017, 7(12): 7392–7400.
- [51] ZHANG W, YIN J, LIN Z, et al. Facile preparation of 3D hierarchical porous carbon from lignin for the anode material in lithium ion battery with high rate performance [J]. Electrochimica Acta, 2015, 176: 1136–1142.
- [52] XU X, ZHOU J, NAGARAJU D H, et al. Flexible, highly graphitized carbon aerogels based on bacterial cellulose/lignin: Catalyst-free synthesis and its application in energy storage devices [J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(21): 3193–3202.
- [53] YUE Y, WANG Y, LI J, et al. High strength and ultralight lignin-mediated fire-resistant aerogel for repeated oil/water separation [J]. Carbon, 2022, 193: 285–297.
- [54] LI Z, BAI Z, MI H, et al. Biowaste-derived porous carbon with tuned microstructure for high-energy quasi-solid-state supercapacitors [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7: 13127–13135.
- [55] HUANG J, WU J, DAI F, et al. 3D honeycomb-like carbon foam synthesized with biomass buckwheat flour for high-performance supercapacitor electrodes [J]. Chemical Communications, 2019, 55: 9168–9171.
- [56] SU L, KONG L, HAO S, et al. Honeycomb-like porous carbon with nanographitic domains, supported on

- graphene layers: Applicability for lithium/sodium storage [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7: 10986–10994.
- [57] PARK S K, KWON S H, LEE S G, et al. 10^5 cyclable pseudocapacitive Na-ion storage of hierarchically structured phosphorus-incorporating nanoporous carbons in organic electrolytes [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3: 724–732.
- [58] CHEN C, HUANG Y, MENG Z, et al. Multi-heteroatom doped porous carbon derived from insect feces for capacitance-enhanced sodium-ion storage [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 54: 482–492.
- [59] WANG J, QIN F, GUO Z, et al. Oxygen- and nitrogen-enriched honeycomb-like porous carbon from *laminaria japonica* with excellent supercapacitor performance in aqueous solution [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7: 11550–11563.
- [60] XIAO X, LI X, WANG Z, et al. Robust template-activator cooperated pyrolysis enabling hierarchically porous honeycombed defective carbon as highly-efficient metal-free bifunctional electrocatalyst for Zn-air batteries [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 265: 118603.
- [61] ZHANG L, ZHU Y, ZHAO G, et al. O and P co-doped honeycomb-like hierarchical porous carbon derived from *Sophora japonica* for high performance supercapacitors [J]. *RSC Advances*, 2019, 9: 37171–37178.
- [62] HU L, ZHU Q, WU Q, et al. Natural biomass-derived hierarchical porous carbon synthesized by an in situ hard template coupled with NaH activation for ultrahigh rate supercapacitors [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 13949–13959.
- [63] SUN L, ZHOU Y, LI L, et al. Facile and green synthesis of 3D honeycomb-like N/S-codoped hierarchically porous carbon materials from bio-protic salt for flexible, temperature-resistant supercapacitors [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 467–468: 382–390.
- [64] SUN N, LI Z, ZHANG X, et al. Hierarchical porous carbon materials derived from kelp for superior capacitive applications [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(9): 8735–8743.
- [65] LIANG H W, GUAN Q F, ZHU Z, et al. Highly conductive and stretchable conductors fabricated from bacterial cellulose [J]. *NPG Asia Materials*, 2012, 4(6): e19.
- [66] WANG Z, SMITH AT, WANG W, et al. Versatile nanostructures from rice husk biomass for energy applications [J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 57(42): 13722–13734.
- [67] NIU J, SHAO R, LIU M, et al. Porous carbons derived from collagen-enriched biomass: Tailored design, synthesis, and application in electrochemical energy storage and conversion [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(46): 1905095.
- [68] 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, 27: 16028–16045.
- [69] ZHANG Y, TANG A, YANG H, et al. Applications and interfaces of halloysite nanocomposites [J]. *Applied Clay Science*, 2016, 119: 8–17.
- [70] HE C, ZHAO J, YANG Y, et al. multiscale characteristics dynamics of hydrochar from hydrothermal conversion of sewage sludge under sub- and near-critical water [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 211: 486–493.
- [71] YURTSEVER A, SAHINKAYA E, AKTAŞ Ö, et al. Performances of anaerobic and aerobic membrane bioreactors for the treatment of synthetic textile wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 192: 564–573.
- [72] LI F, WANG X, SUN R. A metal-free and flexible supercapacitor based on redox-active lignosulfonate functionalized graphene hydrogels [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(39): 20643–20650.
- [73] YAN D, YU C, ZHANG X, et al. Nitrogen-doped carbon microspheres derived from oatmeal as high capacity and superior long life anode material for sodium ion battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 191: 3853–3891.
- [74] KUROSAKI F, KOYANAKA H, TSUJIMOTO M, et al. Shape-controlled multi-porous carbon with hierarchical micro-meso-macro pores synthesized by flash heating of wood biomass [J]. *Carbon*, 2008, 46(6): 850–857.
- [75] WANG Y, LIN X, LIU T, et al. Wood-derived hierarchically porous electrodes for high-performance all-solid-state supercapacitors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(52): 1806207.
- [76] BISWAL M, BANERJEE A, DEO M, et al. From dead leaves to high energy density supercapacitors [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(4): 1249–1259.
- [77] ZHOU Y, REN J, YANG Y, et al. Biomass-derived nitrogen and oxygen co-doped hierarchical porous carbon for high performance symmetric supercapacitor [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, 268: 149–158.
- [78] CHEMYSHEVA D V, CHUS Y A, KLUSHIN V A, et al. Sustainable utilization of biomass refinery wastes for accessing activated carbons and supercapacitor electrode materials [J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(20): 3599–3608.
- [79] WANG J, NIE P, DING B, et al. Biomass derived carbon for energy storage devices [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(6): 2411–2428.
- [80] WANG C, WU D, WANG H, et al. Biomass derived nitrogen-doped hierarchical porous carbon sheets for supercapacitors with high performance [J]. *Journal of*

- Colloid and Interface Science, 2018, 523:133–143.
- [81] DU W, ZHANG Z, DU L, et al. Designing synthesis of porous biomass carbon from wheat straw and the functionalizing application in flexible, all-solid-state supercapacitors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 797: 1031–1040.
- [82] HUANG C, SUN T, HULICOVA-JURCAKOVA D. Wide electrochemical window of supercapacitors from coffee bean-derived phosphorus-rich carbons [J]. ChemSusChem, 2013, 6(12): 2330–2339.
- [83] CHUNG D Y, SON Y J, YOO J M, et al. Coffee waste-derived hierarchical porous carbon as a highly active and durable electrocatalyst for electrochemical energy applications [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(47): 41303–41313.
- [84] WANG J, KASKEL S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(45): 23710–23725.
- [85] ZHANG L, ZHANG F, YANG X, et al. High-performance supercapacitor electrode materials prepared from various pollens [J]. Small, 2013, 9(8): 1342–1347.
- [86] ZHAO G, CHEN C, YU D, et al. One-step production of O–N–S co-doped three-dimensional hierarchical porous carbons for high-performance supercapacitors [J]. Nano Energy, 2018, 47: 547–555.
- [87] LIU X, MA C, LI J, et al. Biomass-derived robust three-dimensional porous carbon for high volumetric performance supercapacitors [J]. Journal of Power Sources, 2019, 412: 1–9.
- [88] HONG K L, QIE L, ZENG R, YI Z, et al. Biomass derived hard carbon used as a high performance anode material for sodium ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(32): 12733–12738.
- [89] SEVILLA M, FUERTES A B. A green approach to high-performance supercapacitor electrodes: The chemical activation of hydrochar with potassium bicarbonate [J]. ChemSusChem, 2016, 9: 1880–1888.
- [90] GHOSH S, SANTHOSH R, JENIFFER S, et al. Natural biomass derived hard carbon and activated carbons as electrochemical supercapacitor electrodes [J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 16315.
- [91] WANG Y, QU Q, GAO S, et al. Biomass derived carbon as binder-free electrode materials for supercapacitors [J]. Carbon, 2019, 155: 706–726.
- [92] SUN L, FU Y, TIAN C, et al. Isolated boron and nitrogen sites on porous graphitic carbon synthesized from nitrogen-containing chitosan for supercapacitors [J]. ChemSusChem, 2014, 7(6): 1637–1646.
- [93] LUO W, WANG B, HERON C G, et al. Pyrolysis of cellulose under ammonia leads to nitrogen-doped nanoporous carbon generated through methane formation [J]. Nano Letters, 2014, 14(4): 2225–2229.
- [94] LI H, YUAN D, TANG C, et al. Lignin-derived interconnected hierarchical porous carbon monolith with large areal/volumetric capacitances for supercapacitor [J]. Carbon, 2016, 100: 151–157.
- [95] XIA C, SHI S Q. Self-activation for activated carbon from biomass: Theory and parameters [J]. Green Chemistry, 2016, 18(7): 2063–2071.
- [96] SAHA D, LI Y, BI Z, et al. Studies on supercapacitor electrode material from activated lignin-derived mesoporous carbon [J]. Langmuir, 2014, 30(3): 900–910.
- [97] PENG H, YAO B, WEI X, et al. Pore and heteroatom engineered carbon foams for supercapacitors [J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(19): 1803665.
- [98] TIAN J, LIU Z, LI Z, et al. Hierarchical S-doped porous carbon derived from by-product lignin for high-performance supercapacitors [J]. RSC Advances, 2017, 7(20): 12089–12097.
- [99] HU S, ZHANG S, PAN N, et al. High energy density supercapacitors from lignin derived submicron activated carbon fibers in aqueous electrolytes [J]. Journal of Power Sources, 2014, 270: 106–112.
- [100] CHEN L F, HUANG Z H, LIANG H W, et al. Flexible all-solid-state high-power supercapacitor fabricated with nitrogen-doped carbon nanofiber electrode material derived from bacterial cellulose [J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(11): 3331–3338.
- [101] WANG H, WANG C, DANG B, et al. Nitrogen, sulfur, phosphorous co-doped interconnected porous carbon nanosheets with high defect density for enhancing supercapacitor and lithium-ion battery properties [J]. ChemElectroChem, 2018, 5(17): 2367–2375.
- [102] CHEN X, CHI M, XING L, et al. Natural plant template derived cellular framework porous carbon as a high-rate and long-life electrode material for energy storage [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(6): 5845–5855.
- [103] 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.
- [104] LI Y, WANG G, WEI T, et al. Nitrogen and sulfur co-doped porous carbon nanosheets derived from willow catkin for supercapacitors [J]. Nano Energy, 2016, 19: 165–175.
- [105] HU Y, TONG X, ZHUO H, et al. Biomass-based porous N-self-doped carbon framework/polyaniline composite with outstanding supercapacitance [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(10): 8663–8674.

- [106] YANG M, KIM D S, HONG S B, et al. MnO₂ nanowire/ biomass-derived carbon from hemp stem for high-performance supercapacitors [J]. Langmuir, 2017, 33 (21): 5140–5147.
- [107] HE S, CHEN W. Application of biomass-derived flexible carbon cloth coated with MnO₂ nanosheets in supercapacitors [J]. Journal of Power Sources, 2015, 294: 150–158.

(本文责编:刘芳)

收稿日期:2022-10-19;修回日期:2023-01-28
上网日期:2023-02-27;附录网址:www.iienenergy.cn

作者简介:

周舒心(1994),女,在读硕士研究生,从事固体废弃生物衍生碳材料制备及超级电容器等方面的研究, zhoushuxin2020@126.com;

范怀林(1991),男,讲师,硕士生导师,博士,从事固体废弃生物质衍生碳材料制备及电化学应用等方面的研究, huailinfan@163.com;

胡勋*(1983),男,教授,博士生导师,博士,从事固体废弃物资源化利用、生物质基碳材料制备和应用、多相催化(水蒸气重整制氢、加氢和酸催化)等方面的研究, xun.hu@outlook.com。

*为通信作者。

“新能源主动支撑电力系统频率和电压的运行控制技术”专刊征稿启事

构建以新能源为主体的新型电力系统是实现“碳达峰、碳中和”目标的重大举措之一。2022年我国风电、光伏装机容量首次超过水电,成为第二大电源主体。大规模风电、光伏多点集群化接入电网,导致电力系统的旋转备用容量、有功无功支撑能力、转动惯量水平、电网强度、振荡阻尼能力不足,弱电网特征明显,频率电压失稳风险增大,停电事故频发。例如,频率失稳导致的英国“8·9”大停电事故、新能源大规模脱网导致的澳大利亚“9·28”大停电事故、直流双极闭锁导致的华东电网“9·19”锦苏直流双极闭锁事故等。简言之,新能源亟需承担同步发电机角色,具备电网主动支撑能力。

纵观国内外能源领域,新能源频率电压主动支撑技术正成为全球研究热点,然而,含高比例风电、光伏的电力系统惯量、阻尼、调频/调压主参数、有功/无功时变储备、频率/电压调节能力/裕度、协同控制方法、优化运行技术等有待深入研究,尤其是系统惯量-频率和无功-电压的关键影响因素与时空耦合特征不明、频率和电压强度量化与评估体系不足、惯量和无功主动支撑机理与预防性安全调控手段欠缺,亟需多学科交叉融合,共同探究新能源主动支撑电力系统频率和电压的运行控制技术。

鉴于当前的问题与机遇,《综合智慧能源》特推出“新能源主动电力系统支撑频率和电压的运行控制技术”专刊,邀请天津大学葛磊蛟副教授、中南大学刘绪斌副教授、中国电力科学研究院有限公司仲悟之正高级工程师、国网湖南省电力有限公司电力科学研究院朱光明正高级工程师和南瑞继保电气有限公司李钢高级工程师任特约主编,共同探讨新能源主动支撑电力系统频率和电压的运行控制相关前沿成果、关键技术、亟待解决的核心问题以及未来的发展趋势,欢迎业内同仁踊跃投稿。

一、征稿范围(包括但不限于)

- (1)弱电网条件下电力系统频率电压影响因素与强度量化评估。
- (2)高比例新能源电力系统的频率电压强度安全预警技术。
- (3)新能源主动支撑电力系统的调节能力评估技术。
- (4)新能源主动支撑电力系统频率和电压控制技术。
- (5)新能源主动支撑电力系统稳定运行的安全调控技术。
- (6)新能源主动支撑电力系统运行的示范应用技术。
- (7)新能源主动支撑电力系统的其他相关技术。
- (8)人工智能助力高比例新能源电力系统安全稳定运行技术。

二、时间进度

专刊拟于2023年11月30日截稿,2024年择期优先出版。

三、征稿要求

- (1)专刊只收录未公开发表的论文,拒绝一稿多投。作者对论文内容的真实性和客观性负责。
- (2)按照《综合智慧能源》论文格式要求使用 Word 软件排版,请登录《综合智慧能源》在线采编系统(www.hdpower.net 或 www.iienenergy.cn)下载中心下载论文模板。
- (3)请保留论文图片、曲线和表格原始文件,并在投稿时按规定提交。
- (4)论文作者应遵守相关学术不端规定。

四、投稿方式

- (1)在线投稿(推荐):登录在线采编系统(www.hdpower.net 或 www.iienenergy.cn)完成在线全文投稿,欢迎投稿时推荐审稿人。
- (2)邮箱投稿:legendglj99@tju.edu.cn(葛教授);hdjs-chd@vip.163.com(编辑部)。
- (3)咨询联系:刘芳 0371-58501060 13838002988;杨满成 010-63918755 13801175292。