



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

李慧明, 桂瑶, 李建法*

(绍兴文理学院, 浙江 绍兴 312000)

摘要: 分级多孔碳材料(HPCs)具有不同尺寸的孔道结构,其中微孔提供大的比表面积和丰富的活性位点,而介孔和大孔为粒子传输提供所需的快速通道,在新能源领域中展现出卓越的应用潜力。目前,已开发的分级多孔碳材料种类很多,但是许多材料存在合成步骤繁琐、工艺复杂和原料或前体要求高等问题。因此,从科学和经济的角度来看,选取合适的碳源和简便绿色的制备方法对功能化多孔碳材料的合成尤为关键。生物质作为一种来源广泛、含碳丰富且可再生的资源,成为了制备分级多孔碳材料的理想前体。介绍了分级多孔碳材料的结构特征,综述了生物质基多孔碳材料的制备方法和原料种类。根据生物质原料自身具有的多样性,可设计多样化的孔结构,通过物理活化和化学活化提升多孔碳材料的比表面积和孔体积,并采用 N_2 物理吸附仪、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)及拉曼光谱仪(Raman)对材料结构进行表征。此外,综述了生物质基分级孔碳材料在超级电容器、锂离子电池等新能源领域中的应用前景,简述了多孔碳材料孔结构和比表面积在储氢及释氢中的影响,表明孔结构发达、比表面积更高的碳材料在实际应用中表现出更优异的性能。最后,展望了未来的研究方向,为后续高性能生物质基分级多孔碳的研究提供了指导。

关键词: 分级多孔碳; 生物质; 物理活化; 化学活化; 电极材料; 超级电容器; 储氢; 研究进展

中图分类号: TQ127.11

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2024)03-0447-08

引文格式: 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 Huiming, GUI Yao, LI Jianfa. Preparation of Biomass-Based Hierarchically Porous Carbon Materials and Their New Energy Applications[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(3): 447-454.

0 引言

多孔材料具有相互贯通或半封闭的孔状网络结构特性,以及相对密度小、比强度高和比表面积大等特点,在隔热、减震、分离、吸附和催化剂载体等领域中得到广泛应用。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)对孔径的定义,多孔材料中的孔道可划分为微孔(孔径 <2 nm)、介孔(孔径 $2-50$ nm)和大孔(孔径 >50 nm)^[1-2]。由于分级多孔碳材料(Hierarchically porous carbons, HPCs)中含有两种或以上不同孔径的孔道,其中微孔赋予HPCs较大的比表面积和丰富的活性位点,而介孔或大孔结构则提供了快速传质通道。因此,HPCs在吸附、分离和催化等方面的性能明显优于单一孔径碳材料。

以可再生生物质为原料制备的生物质基HPCs

具有原料来源可持续及成本低等优势,被广泛地应用于电极、储氢和储能等新能源领域,相关的研究工作也吸引了越来越多研究人员的关注。本文简要介绍了HPCs的特点,重点阐述了生物质基HPCs的制备方法,以及其在新能源领域中的应用进展。

1 HPCs简介

多孔碳材料具有孔结构发达、比表面积大、稳定性好和可导电等优点,作为吸附剂、催化剂载体等功能材料在石油化工、环境和新能源等领域中有着广阔的应用前景。传统多孔碳材料的研究主要集中于单一孔道结构的发展,如以高比表面积为目标的微孔活性碳^[3]和以介孔规整性为目标的有序介孔碳^[4],然而这些材料的功能相对单一,如微孔碳材料能够有效吸附或分离分子尺寸较小的气体分子或液

收稿日期: 2023-08-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(21777103)

作者简介: 李慧明, 硕士, 研究方向为生物质基碳材料。E-mail: 1508933146@qq.com。

通信作者: 李建法, 博士, 教授, 研究方向为环境功能材料与污染控制研究。E-mail: ljf@usx.edu.cn。

体小分子,而对于废水中常见的抗生素等尺寸较大的有机污染物的吸附能力较差^[1]。介孔碳材料虽然孔径相对较大,但其比表面积较小,能够提供的活性位点也相对较少,因此作为吸附剂或催化剂的载体在吸附性能方面受到限制^[2]。

近年来,从纳米科学到催化、分离、新能源和生命科学领域,分级多孔材料的合成与应用引起了人们极大的关注,成为多孔材料领域中新的研究热点。分级多孔材料的孔道相互贯通,使得该类材料可以同时具备微孔、介孔或大孔等2种及以上孔道的优势。其中,微孔提供更高的比表面积和更多的活性位点,而介孔或大孔则有助于减小客体分子在主体材料中的扩散阻力,加快颗粒内传质速率,这对于大分子或者在黏稠体系中的化学反应具有重要意义^[5]。分级多孔材料的种类繁多,包括MOFs衍生的多孔材料^[6]、多孔聚合物、多孔硅^[7]和多孔碳^[8-9]等,但许多材料存在合成步骤繁琐、工艺复杂和原料或前体要求高等问题。例如:多孔硅材料,通常采用刻蚀法制备,但该法工艺要求高、重现性差,而且化学刻蚀剂易对环境造成污染;多孔聚合物,其合成路线较长、制备步骤繁琐和原料价格高,难以规模化生产与应用^[10]。相比之下,来源于生物质的碳材料,因其具有原料来源广、制备成本低和制备方案灵活,以及可调的孔隙率、较高的热稳定性和化学稳定性等特点而更具吸引力^[11]。

常见的HPCs具有微孔-介孔、介孔-大孔的双峰孔结构,或者微孔-介孔-大孔三峰孔结构^[12]。文献^[13]指出,微孔(孔径0.6—0.7 nm)是H₂分子的强吸附位点,孔径为0.6—0.7 nm的碳质材料更适合吸氢,比孔隙约1.5 nm材料具有更高的氢吸附量^[14-15]。理想的HPCs应具备递进的孔隙结构,并且不同尺寸的孔道之间能够相互连通。当HPCs被用作电极材料时,其中的大孔和介孔为离子传输提供了良好的通道,确保了电极材料的高速率性能和高功率密度;而微孔和介孔增加了电极材料的比表面积,带来更大的电容和更高的能量密度^[16]。图1为HPCs的分级孔结构示意图。

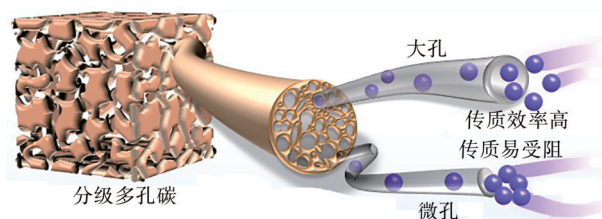


图1 HPCs的分级孔结构示意图

Figure 1 Schematic diagram of the hierarchical pore structure of the HPCs

2 生物质基HPCs的制备与表征

生物质原料来源广泛、成本低廉和含碳丰富,是一类可再生、可持续发展的HPCs原料^[17-18]。通过对生物质进行简单的热化学处理(如热解、水热碳化和活化等),即可制备HPCs^[9,19]。相较于其他来源的碳材料,生物质基HPCs不仅具备较大的表面积、高导电性、疏水性、易修饰性和化学稳定性,而且其还可以利用生物质原料多样性引入一些特定官能团和功能性结构,成为定制功能化的吸附剂和催化剂的载体^[20-22]。

2.1 生物质原料种类

制备HPCs的生物质原料主要包括植物和动物两大类^[23]。表1为不同生物质原料制备的HPCs及其微观结构特点。

表1 不同生物质原料制备的HPCs及其微观结构

Table 1 HPCs and their microstructures from different biomass feedstocks

原料	生物质	HPCs的微观结构	参考文献
植物衍生	稻壳	多孔结构	[9]
	松木屑	蜂窝状分级多孔结构	[24]
	玉米秸秆	介孔主导三维海绵状多孔结构	[25]
	橄榄枝	微孔和介孔为主的多孔结构	[26]
	甘蔗渣	三维多孔结构	[27]
	玉米秸秆	三维互联多孔结构	[21]
动物衍生	羊毛	微孔为主的分级多孔结构	[28]
	蟹壳	莲藕状多孔结构	[29]
	蚕茧	二维纳米片	[30]

2.2 制备方法

HPCs制备是将生物质原料在温度500℃下进行热解,即可得到孔结构较为发达的多孔碳材料。由于原料来源不同,所得产品的比表面积(100—1 000 m²·g⁻¹)差异也较大,且孔隙主要以微孔为主。因此,通常需要对热解碳材料进行物理活化或化学活化^[26,31]。物理活化主要是利用高温和活化气体(如空气、CO₂、水蒸气等)进行扩孔,而化学活化则是利用活化剂(如KOH、NaOH、ZnCl₂、H₃PO₄)提升碳材料的比表面积和孔隙率。表2列出了一些常见的活化方法制备的多孔碳。

活化扩孔的具体机理,随所用活化剂的不同而不同。一是通过氧化反应清除那些覆盖或堵塞孔道的焦油等未碳化的物质,二是对微孔壁进行烧蚀或侵蚀。Xing^[32]等研究结果表明,在CO₂活化时,会优先去除缺陷多的石墨层,而保留较为规整的石墨

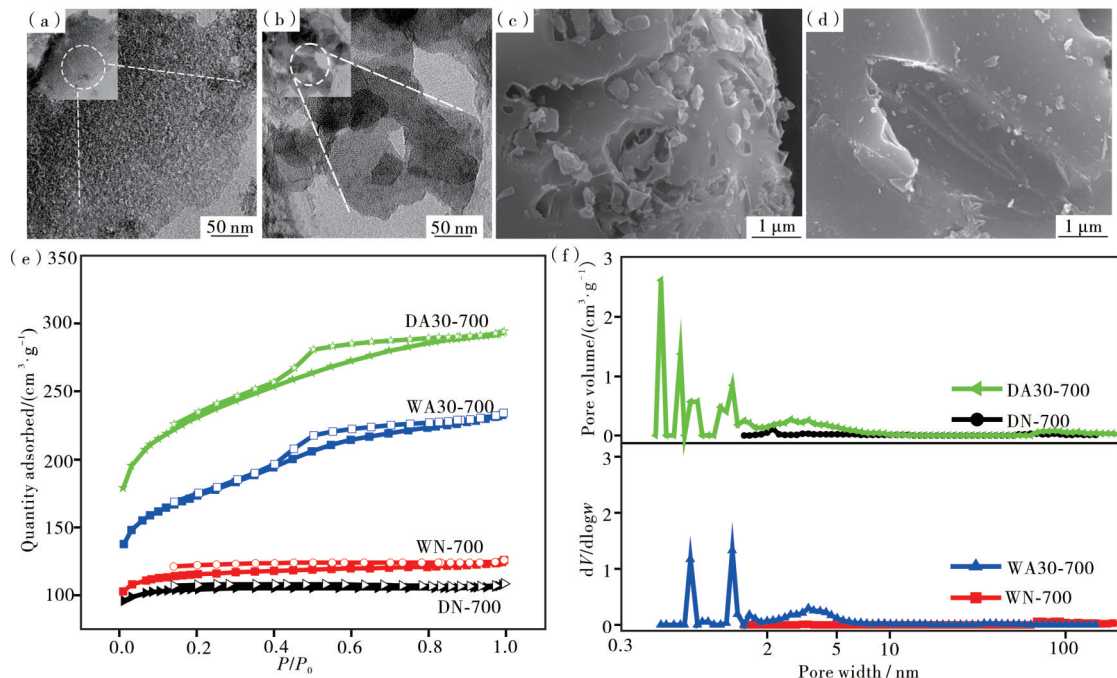
表2 采用不同活化方法制备的生物质基分级多孔碳
Table 2 Biomass-derived porous carbon materials prepared by different activation methods

原料	活化方式	活化温度/°C	比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔体积/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	参考文献
橄榄枝	空气	600	481	0.272	[26]
椰壳	CO_2	800	841	0.234	[33]
杏壳	水蒸气+ CO_2	900	1 690	0.931	[34]
稻壳	KOH	600	755	0.393	[9]
轻木	FeCl_3	600	274	0.118	[31]
松木屑	K_2CO_3	900	1 504	0.880	[24]
玉米秸秆	$\text{KOH}+\text{NH}_3$	700	2 155	1.870	[21]
木质素	$\text{H}_3\text{PO}_4+\text{CO}_2$	950	1 914	1.730	[35]
羊毛	$\text{CaCO}_3+\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	600	1 173	0.581 0	[28]

烯层,该层可作为纳米多孔碳的碳壁。为简化HPCs制备工艺,本课题组采用了一种新颖绿色的方法,即将生物质原料置于混合气氛(N_2/Air)中,在高温碳化的同时完成对碳的活化,此方法制备的多孔碳具有微孔和介孔分级结构,比表面积可达 $792\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、介孔比表面积为 $257\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。同时,本课题组还采用物理化学联合活化的方式制备HPCs,通过 $\text{Air}+\text{NaHCO}_3$ 对生物碳同步活化,所制备的多孔碳比表面积提升至 $1\,012\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、介孔占比为33%。此外,金属热还原反应(MRR)可以用于制备HPCs^[36-37],利用MRR的剧烈化学反应可提高碳材料表面的C/O比,从而增强碳材料的电子传递能力。

2.3 表征与分析

通常采用物理吸附法测定HPCs的比表面积和孔隙尺寸等参数。基于温度77 K下测得的 N_2 吸附/脱附等温线,利用Brunauer-emmett-teller(BET)方法计算比表面积,采用Barrett-joyner-halenda(BJH)方法计算介孔尺寸分布,采用密度泛函理论(DFT)计算微孔孔径。本课题组分别以木质素(DA30-700)和木屑(WA30-700)为原料,通过同步热解/活化法制备了多孔碳,图2为多孔碳样品的形貌、氮气吸附/脱附等温线及孔径分布图。从图2可见,多孔碳的 N_2 吸附/脱附等温线存在滞后环,表明其含有



(a)—DA30-700, TEM 图像;(b)—DN-700, TEM 图像;(c)—DA30-700, SEM 图像;(d)—DN-700, SEM 图像;
(e)—氮气吸脱附曲线;(f)—孔径分布图。

(a)—DA30-700 and TEM images;(b)—DN-700 and TEM images;(c)—DA30-700 and SEM images;(d)—DN-700 and SEM images;(e)— N_2 adsorption/desorption isotherms;(f)—pore size distribution by nonlocal DFT method of carbon samples.

图2 碳样品的形貌及氮气吸附/脱附等温线和孔径分布图

Figure 2 Morphology, nitrogen adsorption/desorption isotherm and pore size distribution of carbon sample

介孔结构。通过DFT方法计算得到多孔碳样品孔径分布曲线,结果表明其具有微孔和介孔二级孔结构。采用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM),可以更加直观地观测样品的分级孔结构。DA30-700表面的白点比氮气气氛中所得样品DN-700更多更大,说明空气活化使得更多微孔和介孔出现。与DN-700的光滑表面相比,DA30-700样品上形成了微米大小的大孔。

拉曼光谱是表征碳材料石墨化和局部无序程度的常用手段^[37-38]。Xing^[39]等合成了一种石墨化HPCs,并将其用做碱金属硒电池的阴极主体。与商品活性炭相比,HPCs的D峰与G峰强度比(I_D/I_G —

0.9)更低,表明其含有更多的石墨化结构,更容易传递电子。为了预测多孔碳样品的应用潜力,还可采用红外光谱(IR)分析其表面官能团,或采用电化学手段表征其导电和电子传递等性能。

3 生物质基HPCs的应用

3.1 主要应用领域

HPCs具有高的比表面积、发达的孔结构、良好的稳定性和导电性能,使其不仅适用于传统场合(如吸附污染物、催化剂载体等),而且在储氢、电极材料和超级电容器等新能源领域中也有广阔的应用前景。表3列出了HPCs的代表性应用领域。

表3 生物质基HPCs的主要应用领域
Table 3 Major application fields of biomass-derived HPCs

应用	生物质原料	性能	参考文献
吸附剂	松木屑	Cu(II)离子的最大吸附量为 $12.07 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[20]
	壳聚糖	U(VI)离子最大吸附量 $207.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[40]
	咖啡渣	刚果红染料最大吸附量为 $623 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[41]
催化剂	豆芽	电催化析氢反应在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 中起始电位 -0.13 V	[42]
	糠醛残渣	ORR 极限电流密度 $0.93 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、半波电位 0.79 V	[43]
	松木屑	ORR 起始电位 0.96 V 、半波电位 0.84 V	[24]
超级电容器	桃核	$1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下比电容为 $457 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$	[44]
	芹菜	$1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下比电容为 $1002.8 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$	[45]
	枸杞	$1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下比电容为 $520 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$	[46]
电极	草莓	$0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 比容量 567.3 mAhg^{-1}	[47]
	甘蔗渣	$0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 可逆容量为 100.4 mAhg^{-1}	[27]
CO ₂ 捕获	莓石废料	标准大气压下 0°C 时 CO ₂ 吸附量达 $6.1 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	[48]
	稻壳	在 0.1 MPa 和 0°C 下 CO ₂ 吸附量达 $3.13 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	[9]

3.2 电池电极材料

锂离子电池具有能量密度高、自放电低和循环寿命长等优点,在电动汽车、手机等领域中的应用备受关注^[49]。锂离子电池的正极材料通常为各种锂盐(如 LiCoO_2 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 LiMn_2O_4 等),而负极材料以石墨为主。生物质基HPCs具有孔隙发达、电导率高、成本低、可再生、结构可控及高比表面积、高孔容等优点,这有助于提高离子传输效率,因此作为锂离子电池电极材料引起了研究者的广泛兴趣^[50]。Muruganatham^[51]等采用废弃芒果皮制得多孔硬碳作为有效的锂离子电池的负极材料,结果表明:在电流密度 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下,经200次循环后C1000电极电池的可逆放电容量为 $628 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;而在电流密度 $10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下,C1000电池经1000次循环后放电容量为 $189 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。俞^[52]等报道了氯化钙活化荞麦壳为原料制备的BHC-2.5样品,该样品具有较高的比表面积($351 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),作为电池电

极比容量可达 $715.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在 0.2 C 速率下可循环150次。史^[53]等以 CaCO_3 为模板,通过热解柠檬酸制备碳材料,该材料具有超高的比表面积($357.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和孔容($1.1 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)。作为电极材料 Si@Voids@PC ,在 $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环200次后,其可逆容量保持为 $1527 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,初始比容量为 $3060.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,初始库仑效率为 74.4% 。

与锂离子电池相比,锂硫(Li-S)电池具有更低的成本和更高的理论能量密度,但其在商业化过程中仍存在问题需要解决。例如,中间多硫化物(PS)离子的溶解会导致电解质中活性物质的损失,进而导致电池逐渐衰变受损^[54]。为了提高锂硫电池的性能,在电池正极的导电主体HPCs上涂敷涂层作为分离器,从而达到物理上约束PS离子的目的^[55]。微孔和小中孔有助于限制硫的锂化作用,提高电池的循环稳定性,而大中孔和大孔则有助于增加硫的负载量,促进离子转运。

3.3 储氢及释氢

氢能被认为是一种新兴的清洁能源,与其他燃料相比,其能量密度更高,因此氢的安全储运等问题逐渐受到关注。在氢能利用中,首要问题是如何储存氢气,而储氢材料的制备研究则成为解决这一问题的关键^[56-57]。高比表面积和孔容对氢的吸附至关重要,因此制备孔结构可调的生物质多孔碳也成为该领域的研究热点。Stock^[58]等以咖啡废料为原料,采用两步活化的方法,合成了具有高的比表面积($2\,680\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和孔容($1.6\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)的碳材料。该材料用于吸收 H_2 ,其在低温(77 K)和压力3.7 MPa下完全可逆吸氢值(质量分数)为5.79%,而在压力10 MPa下的总吸氢值超过9%。Samantaray^[59]等通过将生孢芽KOH活化再高温碳化制备了HPCs,该材料在室温和1.5 MPa的压力下对 H_2 的吸收值可达1.06%。

由于甲酸具有可再生性、能量密度高,以及能够以液态形式储存和运输的特性,因此成为一种有吸引力的储氢载体^[60-61]。甲酸催化分解产氢的效率和速率主要取决于催化剂、温度和添加剂等因素^[62]。HPCs具有丰富的孔结构,可以提供更多的反应位点,且其内部交联的通道可以加速物质传输,使脱氢反应能够更快更高效地完成。Santos^[63]等以葡萄枝为原料,采用 ZnCl_2 进行活化,制备出高的比表面积和孔容的碳材料,经活化处理后碳材料的孔径增大,对金属催化剂的粒径及催化性能产生重要影响,使脱氢反应的选择性达到100%,并能够连续工作25 h以上。王^[62]等以一种胺功能化的生物质基HPCs作为PdAu合金催化剂的载体,经 NaHCO_3 活化后,碳载体内部形成了发达的孔隙,这不仅有利于内部扩散,而且还能显著提高催化性能,制备的 $\text{Pd}_{80}\text{Au}_{40}/\text{HPC-NH}_2$ 在温和条件下便可完成液相甲酸脱氢反应,对脱氢反应的选择性为100%,转化频率(TOF)值高达 $3\,763\text{ h}^{-1}$ 。

4 结语

分级多孔碳材料(HPCs)特有的多级孔道互连结构,使其在吸附、催化和新能源等领域中的应用明显优于单一孔结构的碳材料。以生物质为原料制备的HPCs符合当前的可持续发展理念,尤其是在储氢、超级电容器、锂离子电池材料及催化释氢反应等新能源领域中展示了广阔的应用前景。生物质基HPCs不仅制备成本低、易获得,而且多样化的生物质原料赋予了其更大的功能拓展空间。

展望生物质基HPCs的研究方向,可以从以下

几个方面进行关注。(1)绿色、简便的制备方法。目前,生物质基HPCs的制备主要以热解后活化为主,但部分研究中使用了锌盐等化学活化剂,这有产生次生污染的可能性,后续研究建议将热解和活化同步进行,并选用污染环境风险低的活化剂或活化方法。(2)与目标用途相匹配的孔结构设计。当前,研究工作主要关注制备条件对生物质基HPCs孔结构的影响,而主动对孔结构的设计较少,后续研究应结合大数据分析,从目标用途出发,主动设计HPCs的孔道级别和分布。(3)利用生物质中的杂原子提升HPCs的电化学性能。许多天然生物质中含有N、S、P等杂原子,这些杂原子可以在碳基体中引入缺陷位点,改变电子能带结构,进而提升碳材料的电子传输能力。如何充分利用生物质中的自带杂原子来提升HPCs的电化学性能,将是未来研究工作的重要方向。

参考文献:

- [1] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report) [J]. Pure and Applied Chemistry, 2015, 87(9-10): 1051-1069.
- [2] CYCHOSZ K A, GUILLET-NICOLAS R, GARCÍA-MARTÍNEZ J, et al. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(2): 389-414.
- [3] WANG B L, LI L, ZHAO C H, et al. Microporous active carbon with ultrahigh surface area from *Metaplexis japonica* for high-performance supercapacitor [J]. Diamond and Related Materials, 2021, 118: 108484.
- [4] LIU T Y, ZHANG F, SONG Y, et al. Revitalizing carbon supercapacitor electrodes with hierarchical porous structures[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(34): 17705-17733.
- [5] QI C L, XU L H, ZHANG M X, et al. Fabrication and application of hierarchical porous carbon for the adsorption of bulky dyes [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 290: 109651.
- [6] 胡磊, 宫世坤, 何柳柳, 等. MOFs衍生的 CoZnSe@NC 电催化剂的制备及析氧性能研究[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(1): 118-123.
- [7] 夏浩涛, 石宇, 赖文劲, 等. 锂离子电池微米级三维多孔硅负极材料合成及性能研究[J]. 材料研究与应用, 2023, 17(3): 567-571.
- [8] 陈跃颖, 盘盈滢, 杜文卿, 等. 金属-有机框架在锂离子

- 电池电极材料中的应用[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(1): 68-80.
- [9] NANDI R, JHA M K, GUCHHAIT S K, et al. Impact of KOH activation on rice husk derived porous activated carbon for carbon capture at flue gas alike temperatures with high CO₂/N₂ selectivity [J]. ACS Omega, 2023, 8(5): 4802-4812.
- [10] HUANG K, LIU F, DAI S X. Solvothermal synthesis of hierarchically nanoporous organic polymers with tunable nitrogen functionality for highly selective capture of CO₂[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(34): 13063-13070.
- [11] DU J, LIU L, YU Y, et al. Tuning confined nanospace for preparation of N-doped hollow carbon spheres for high performance supercapacitors [J]. Chemsuschem, 2019, 12(1): 303-309.
- [12] 魏星, 卞秋筱, 杨新惠, 等. 玉米面衍生的三维孔碳电极材料的绿色合成与超级电容器性能[J]. 天津师范大学学报(自然科学版), 2019, 39(4): 45-50.
- [13] BADER N, ABDELMOTTALEB O. CO₂ activation of olive bagasse for hydrogen storage [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2017, 36(1): 315-324.
- [14] LIU Y, LU J M, YANG J H, et al. Study on hydrogen storage mechanisms of mesoporous materials at low temperature and low pressure [J]. Materials Letters, 2018, 214: 91-94.
- [15] VERGARA-RUBIO A, RIBBA L, PICÓN BORREGALES D E, et al. Ultramicroporous carbon nanofibrous mats for hydrogen storage [J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5(10): 15353-15361.
- [16] 赵广震, 宁珂, 史慧敏, 等. ZIF-8衍生柔性多孔炭材料的制备及其电容性能研究[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(4): 537-545.
- [17] WANG H, SHAN L, LV Q Y, et al. Production of hierarchically porous carbon from natural biomass waste for efficient organic contaminants adsorption[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 263: 121352.
- [18] CHEN C J, ZHANG Y, LI Y J, et al. Highly conductive, lightweight, low-tortuosity carbon frameworks as ultrathick 3D current collectors [J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(17): 1700595.
- [19] KHAN T A, SAUD A S, JAMARI S S, et al. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review [J]. Biomass and Bioenergy, 2019, 130: 105384.
- [20] KALAK T, KACZMAREK M, NOWICKI P, et al. Preparation of nitrogen-enriched pine sawdust-based activated carbons and their application for copper removal from the aquatic environment [J]. Wood Science and Technology, 2022, 56: 1721-1742.
- [21] MA P Y, YAO S W, WANG Z Q, et al. Preparation of nitrogen-doped hierarchical porous carbon aerogels from agricultural wastes for efficient pollution adsorption [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 311: 123250.
- [22] JIANG L L, SHENG L Z, FAN Z J. Biomass-derived carbon materials with structural diversities and their applications in energy storage [J]. Science China Materials, 2017, 61(2): 133-158.
- [23] WANG Y L, ZHANG M C, SHEN X Y, et al. Biomass-derived carbon materials: Controllable preparation and versatile applications [J]. Small, 2021, 17(40): 2008079.
- [24] CHEN X L, ZHANG W, QU Y F, et al. Solvent-free synthesis of honeycomb-like N-doped porous carbon derived from biomass pine sawdust as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2022, 926: 116909.
- [25] XI Y L, CAO J M, LI J Z, et al. High-rate supercapacitor based on 3D hierarchical N-doped porous carbon derived from sustainable spongy cornstalk pith [J]. Journal of Energy Storage, 2021, 37: 102470.
- [26] OULD-IDRISS A, STITOU M, CUERDA-CORREA E M, et al. Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. II. Physical activation with air [J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(2): 266-270.
- [27] DENG Q J, LIU H X, ZHOU Y Y, et al. N-doped three-dimensional porous carbon materials derived from bagasse biomass as an anode material for K-ion batteries [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 899: 115668.
- [28] YANG J, TIAN Q, ZHOU Y, et al. Facile synthesis and superior capacitive behavior of cattail wool-derived hierarchical porous carbon [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 882: 115025.
- [29] SHEN F, FU J Y, ZHANG X, et al. Crab shell-derived lotus rootlike porous carbon for high efficiency isomerization of glucose to fructose under mild conditions [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(4): 4466-4472.
- [30] ZHENG S M, YUAN Z H, DIONYSIOU D D, et al. Silkworm cocoon waste-derived nitrogen-doped hierarchical porous carbon as robust electrode materials for efficient capacitive desalination [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 458: 141471.
- [31] PENG H H, XIONG W P, YANG Z H, et al. Fe₃O₄-

- supported N-doped carbon channels in wood carbon form etching and carbonization: Boosting performance for persulfate activating [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141317.
- [32] XING Z Y, QI Y T, TIAN Z Q, et al. Identify the removable substructure in carbon activation [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(17): 7288-7295.
- [33] HUYNH L T N, TRAN T N, HO T T N, et al. Enhanced electrosorption of NaCl and nickel (II) in capacitive deionization by CO₂ activation coconut-shell activated carbon [J]. *Carbon Letters*, 2022, 32(6): 1531-1540.
- [34] DING Y X, QI J, HOU R L, et al. Preparation of high-performance hierarchical porous activated carbon via a multistep physical activation method for supercapacitors [J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(10): 5456-5464.
- [35] WANG L C, XIE L E, WU J L, et al. Sequential H₃PO₄-CO₂ assisted synthesis of lignin-derived porous carbon: CO₂ activation kinetics investigation and textural properties regulation [J]. *Renewable Energy*, 2022, 191: 639-648.
- [36] XING Z Y, LU J, JI X L. A brief review of metallothermic reduction reactions for materials preparation [J]. *Small Methods*, 2018, 2(12): 1800062.
- [37] XING Z Y, WANG B, HALSTED J K. Direct fabrication of nanoporous graphene from graphene oxide by adding a gasification agent to a magnesiothermic reaction [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(10): 1969-1971.
- [38] LI W F, PENG D L, HUANG W X, et al. Adjusting coherence length of expanded graphite by self-activation and its electrochemical implication in potassium ion battery [J]. *Carbon*, 2023, 204: 315-324.
- [39] CHENG L, MA C H, LU W Q, et al. A graphitized hierarchical porous carbon as an advanced cathode host for alkali metal-selenium batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133527.
- [40] TANG X H, ZHOU L M, XI J, et al. Porous chitosan/biocarbon composite membrane as the electrode material for the electrosorption of uranium from aqueous solution [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 274: 119005.
- [41] DAI Z, REN P G, ZHANG H, et al. Nitrogen-doped and hierarchically porous carbon derived from spent coffee ground for efficient adsorption of organic dyes [J]. *Carbon Letters*, 2021, 31: 1249-1260.
- [42] CAO X, LI Z, CHEN H, et al. Synthesis of biomass porous carbon materials from bean sprouts for hydrogen evolution reaction electrocatalysis and supercapacitor electrode [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(36): 18887-18897.
- [43] REN S X, QU X, ZHANG X Q, et al. Valorization of biomass furfural residue: Nitrogen-doped porous carbon towards electrocatalytic reaction [J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 193: 116251.
- [44] ZHOU M, YAN S X, WANG Q, et al. Walnut septum-derived hierarchical porous carbon for ultra-high-performance supercapacitors [J]. *Rare Metals*, 2022, 41(7): 2280-2291.
- [45] LIU S R, XU Y P, WU J G, et al. Celery-derived porous carbon materials for superior performance supercapacitors [J]. *Nanoscale Advance*, 2021, 3(18): 5363-5372.
- [46] XU H, ZHANG Y, WANG L Y, et al. Hierarchical porous biomass-derived carbon framework with ultrahigh surface area for outstanding capacitance supercapacitor [J]. *Renewable Energy*, 2021, 179: 1826-1835.
- [47] SUN J F, GUO L Z, SUN X, et al. Green bio-template fabrication of Fe derivatives@carbon composites and porous carbon sheets toward advanced Li-ion capacitors as low-cost electrodes [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(7): 7159-7166.
- [48] DE SOUZA L K C, GONÇALVES A A S, QUEIROZ L S, et al. Utilization of acai stone biomass for the sustainable production of nanoporous carbon for CO₂ capture [J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2020, 25: e00168.
- [49] ZHANG Z, ZHAO D C, XU Y Y, et al. A review on electrode materials of fast-charging lithium-ion batteries [J]. *Chemical Record*, 2022, 22(10): e202200127.
- [50] 陈妹琼, 郭文显, 肖红飞, 等. 自支撑活化三维分级多孔碳阳极的制备及其在MFCs的应用 [J]. *化工进展*, 2020, 39(9): 3494-3501.
- [51] MURUGANANTHAM R, WANG F M, YUWONO R A, et al. Biomass feedstock of waste mango-peel-derived porous hard carbon for sustainable high-performance lithium-ion energy storage devices [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(13): 10878-10889.
- [52] YU K, ZHANG Z, LIANG J, et al. Natural biomass-derived porous carbons from buckwheat hulls used as anode for lithium-ion batteries [J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 119: 108553.
- [53] SHI J, JIANG X S, SUN J F, et al. Recycled silicon-based anodes with three-dimensional hierarchical porous carbon framework synthesized by a self-assembly CaCO₃ template method for lithium ion battery [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021,

- 858; 157703.
- [54] XIAO M J, XING Z Y. Recent progress of lithium-sulfur batteries[J]. *Batteries*, 2023, 9(2): 79.
- [55] 林碧霞, 黄颖珊, 陈帅, 等. 钠硒电池关键材料的研究进展[J]. *化学学报*, 2021, 79(5): 641-648.
- [56] CHEN Z, KIRLIKOVALI K O, IDREES K B, et al. Porous materials for hydrogen storage [J]. *Chem*, 2022, 8(3): 693-716.
- [57] 李艳强, 贲腾, 裘式纶. 碳化多孔有机骨架制备氮掺杂多孔碳及其气体吸附研究[J]. *化学学报*, 2015, 73(6): 605-610.
- [58] STOCK S, KOSTOGLOU N, SELINGER J, et al. Coffee waste-derived nanoporous carbons for hydrogen storage[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(9): 10915-10926.
- [59] SAMANTARAY S S, MANGISETTI S R, RAMAPRABHU S. Investigation of room temperature hydrogen storage in biomass derived activated carbon [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 789: 800-804.
- [60] WANG C L, ASTRUC D. Recent developments of nanocatalyzed liquid-phase hydrogen generation [J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(5): 3437-3484.
- [61] 孙朝, 胡辰峰, 徐然, 等. 钯基双金属合金催化甲酸制氢研究[J]. *工程热物理学报*, 2023, 44(2): 321-331.
- [62] WANG Z Z, LIANG S P, MENG X Y, et al. Ultrasmall PdAu alloy nanoparticles anchored on amine-functionalized hierarchically porous carbon as additive-free catalysts for highly efficient dehydrogenation of formic acid [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 291: 120140.
- [63] SANTOS J L, MEGÍAS-SAYAGO C, IVANOVA S, et al. Functionalized biochars as supports for Pd/C catalysts for efficient hydrogen production from formic acid [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 282: 119615.

Current Progress in Preparation and New Energy Field Applications of Biomass-Based Hierarchically Porous Carbon Materials

LI Huiming, GUI Yao, LI Jianfa*
(Shaoxing University, Shaoxing 312000, China)

Abstract: Hierarchical porous carbons (HPCs) possess diverse pore structures with micro-pores providing a large specific surface area and abundant active sites, while mesopores and macropores serving as rapid pathways for particle transport, so HPCs demonstrated remarkable potential applications in fields such as new energy. There are many kinds of HPCs that have been developed, but most of them have complicated synthesis steps, complex process, and high requirements of feedstock materials or precursors. From the scientific and economic standpoints, selecting suitable carbon source and simple green preparation method is particularly critical for the synthesis of functional porous carbon materials. Biomass, as a widely available, carbon-rich, and renewable resource, becomes an ideal precursor for the preparation of HPCs. The structural characteristics of HPCs was introduced, the preparation methods of porous carbon and the types of biomass feedstock were reviewed. Due to the diversity of biomass feedstock materials, carbons with diversified pore structure can be designed. The specific surface area and pore volume of porous carbon materials can be improved through physical activation and chemical activation. The material structure was characterized by N₂ physical sorbent instrument, scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and Raman spectrometer (Raman). In addition, the application prospects of biomass-derived HPCs in new energy fields such as supercapacitors and lithium-ion batteries were reviewed. The effects of pore structure and specific surface area of porous carbon materials on hydrogen storage and hydrogen release were briefly described. The results show that carbon materials with developed pore structure and higher specific surface area exhibited excellent performance in practical applications. Finally, the future research directions were proposed, which offered valuable guidance for subsequent studies on high-performance biomass-derived HPCs.

Keywords: hierarchically porous carbons; biomass; physical activation; chemical activation; electrode material; supercapacitor; hydrogen storage; dehydrogenation

(学术编辑: 褚欣)