

# 生物质炭材料的制备及应用研究进展

鲍 磊 白永辉 李 凡\*

(太原理工大学,煤科学与技术省部共建国家重点实验室培育基地,太原 030024)

**摘 要** 炭材料结构和性能的不断完善促使其应用范围不断拓展、需求量增大,煤炭等传统化石资源大幅度开采和消费导致炭材料优质原料的储量锐减、环境污染等危机凸显,环保、廉价、可再生的生物质资源为炭材料制备提供了可靠的原料保障,但生物质炭材料的性能相对于煤基炭材料还略显不足,结构特性及其应用范围还有待完善和拓展。基于此,对目前制取生物质炭材料的主要原料种类和性质、制备和改性方法及其应用领域进行了综述,重点描述了生物质炭材料在不同行业中的特色功能性应用,并提出生物质制备炭材料的研究应该重点关注其物理强度的提高等方面。

**关键词** 生物质,炭材料,制备方法,活化改性,机械强度

## Research progress on preparation and application of biomass carbon material

Bao Lei Bai Yonghui Li Fan

(State Key Laboratory Breeding Base of Coal Science and Technology Co-founded by Shanxi Province and the Ministry of Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

**Abstract** The continuous improvement of carbon material's structure and performance has led to the constantly expansion of its application and the increasing demand. The sharp reduction in the reserves of high-quality raw materials as carbon materials has resulted from the substantial exploitation and consumption of traditional fossil resources, such as coal. It is necessary to provide reliable raw materials which are environmentally friendly, cheap and renewable biomass resources for the preparation of carbon materials in order to solve energy shortage and environmental pollution. However, the performance of biomass carbon materials is slightly poorer than that of coal-based carbon materials. The structural characteristics and the expansion of its application range have to be improved. Based on these issues, the main raw material types and properties, preparation process and modification methods as well as the application fields of biomass carbon materials at present were reviewed. The functional applications of biomass carbon materials in different industries were mainly described. It was suggested that the research of the preparation of carbon materials from biomass should be focused on the improvement of its physical strength.

**Key words** biomass, carbon material, preparation process, activation modification, mechanical strength

利用煤炭制备炭材料具有悠久的历史。炭材料作为催化剂载体、吸附剂、储能材料及电极的潜在应用促使其不断发展,但煤炭资源的不可再生和其消耗量的日益增大导致其作为炭材料的原料受到影响。利用环保、廉价、可再生的新资源代替煤炭,满足对炭材料原料的巨大需求至关重要。生物质一直是人类赖以生存的重要能源之一,在能源系统中有着重要的地位,高储能、可再生、低污染等特点使其

成为最具潜力的炭材料原料<sup>[1-2]</sup>。

生物炭的优势在于,与其他源自化学工艺的炭材料相比,它的功能化很容易通过合成后的改性满足要求各异的实际应用。生物炭材料的制备已逐渐受到人们的重视,其应用也已渗透到许多领域,包括环境保护(水净化和气体净化)、催化剂、能量储存和转化等,但大部分的研发工作及其应用仍处于起步阶段。

**基金项目:**国家自然科学基金(21506142);国家 863 计划项目(2015AA050503)

**作者简介:**鲍磊(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为炭材料制备。

**联系人:**李凡,教授,硕士研究生导师,主要研究方向为煤热解、气化。

现阶段炭材料的制作成本较高,寻找价格低廉、种类丰富、可再生利用的植物原料是目前研究的主要方向<sup>[3]</sup>,已有研究涉及的原料主要有玉米芯、甜菜渣、棉杆、花生壳、农业废料、甘蔗渣、椰子壳、大豆渣、油棕纤维和竹子等<sup>[4-13]</sup>。一般,植物生物质由4个主要组分组成:纤维素、半纤维素、木质素和水<sup>[14]</sup>。这些植物原料炭化后,根据其性质,可用于制备具有不同特征性能的炭材料,广泛应用于催化剂<sup>[15]</sup>、吸附剂<sup>[16-17]</sup>、电池电极<sup>[18]</sup>和超级电容器电极<sup>[19]</sup>等方面。

## 1 生物质炭材料的制备及改性方法

相比于合成炭材料,生物质炭材料具有原料易得、成本低廉,更有实际应用价值等优点。目前主要的炭材料制备方法有:直接炭化法、活化法、微波炭化法、水热合成法、卤素侵蚀法、超临界侵蚀法、气相沉积法[物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)]、模板法(软模板、硬模板)及电弧放电法等。而现阶段较为成熟的炭材料制备方法为直接炭化法和活化法。

### 1.1 直接炭化法

直接炭化法是指在惰性气体(一般用 $N_2$ )保护下,生物质原料隔绝空气直接进行高温裂解炭化,得到的炭材料具备普通活性炭的吸附功能。热解过程的类型(慢、中、快、闪)取决于温度、停留时间和加热速率。缓慢热解的主要特点为热解温度低、加热速率慢、停留时间长。主要产品的焦产率为25%~35%<sup>[20]</sup>。在快速热解中,主要产品为停留时间在几秒到几分钟之间的可冷凝液体,有时也将一小部分粒状生物炭作为产品。

直接炭化法操作简单且成本低廉,能“以废治废”,过程无污染,对实验设备无损害。但制得的炭材料与其他方法相比,吸附性能不佳,所含杂质较多。

### 1.2 活化法

活化处理的主要目的是制备出高孔隙率和大比表面积的炭材料。活化方法一般可分为物理活化、化学活化、物理化学活化。

#### 1.2.1 物理活化法

物理活化法,也称之为气体活化法或热活化法,活化过程以氧化剂(如 $CO_2$ 、水蒸汽、 $O_2$ 或它们的混合物)为介质。在炭化过程中,形成具有基本多孔结构的碳骨架(称为焦炭),其孔隙会被热解过程中形成的焦油堵塞,进行物理活化去除焦油引起的堵塞,

同时还会通过开孔、扩孔和造孔提高其孔隙率。

$CO_2$ 为介质的活化反应速率相对较低易于控制,通常被优先选择<sup>[21]</sup>。相比于水蒸汽,产生的活化焦炭具有较大的微孔体积和较窄的微孔孔径分布<sup>[22]</sup>。Ahmad等<sup>[23]</sup>通过水蒸汽活化法用棕榈壳生产活性炭,获得了最大比表面积 $1104m^2/g$ 和孔体积 $0.41cm^3/g$ 的炭材料;Guo等<sup>[24]</sup>用 $CO_2$ 代替水蒸汽,得到了最大比表面积为 $1360m^2/g$ ,微孔体积为 $0.47cm^3/g$ 的活性炭;Carrott等<sup>[25]</sup>比较了水蒸汽和 $CO_2$ 活化木质素获得活性炭的孔隙率,证实了 $CO_2$ 比水蒸汽活化制备的活性炭具有更大的表面积和微孔率,所得活化样品的最大BET表面积分别为 $1644$ 和 $1008m^2/g$ ,孔体积分别为 $0.61$ 和 $0.29cm^3/g$ 。

物理活化法生产工艺简单、清洁,避免了设备腐蚀和环境污染的问题,所得生物质炭材料不需清洗,可以直接使用,无需再次加工。但其活化温度高、操作时间长,气体活化剂反应活性相对较弱,难以在炭质前驱体内部形成发达的孔隙结构。加快反应速率,减少活化时间和降低能量消耗是该法需要解决的关键问题。

#### 1.2.2 化学活化法

化学活化法是指以化学试剂作为活化剂,按照一定浓度和浸渍比加入到原料中,在惰性气体气氛中加热,活化剂与炭材料发生反应形成具有多孔结构活性炭的方法<sup>[20,26]</sup>。常用的活化剂有 $H_3PO_4$ 、 $K_2CO_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $NaOH$ 和 $KOH$ 等,一般具有脱水 and 氧化双重作用。活化剂在炭化过程中会抑制焦油和其他非目的产物的形成,这也是化学活化法能够获得较高碳收率的主要原因<sup>[20]</sup>。通常,化学活化剂在浸渍阶段主要有两个作用:使木质纤维素材料水解并发生膨胀;热处理过程中占据一定体积,抑制孔径变窄。

化学活化过程中,活性炭的孔径分布和比表面积由化学试剂和原料质量之比决定。Youssef等<sup>[27]</sup>研究 $ZnCl_2$ 浸渍比例对杏仁核制得的活性炭结构性质的影响,发现随浸渍比从25%增加到75%,炭比表面积从 $311m^2/g$ 增至 $728m^2/g$ 。Munoz-Zgonzalez等<sup>[28]</sup>以桃核为原料,用磷酸活化法制备活性炭,发现溶液中 $H_3PO_4$ 浓度从 $2mol/L$ 增至 $8mol/L$ ,活性炭的孔隙率随之提高,在 $450^\circ C$ 炭化温度下获得了 $0.4cm^3/g$ 的最大微孔体积。活化剂的种类、炭化温度和时间也是制备过程中的重要变量。Molina-Sabio等<sup>[29]</sup>分别以 $KOH$ 、 $ZnCl_2$ 和 $H_3PO_4$ 为活化

剂进行桃核制活性炭的研究,发现 KOH 会使微孔体积扩大,ZnCl<sub>2</sub> 造出了一些中孔,而 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 则使孔径分布不均匀。Do 等<sup>[30]</sup>探究 KOH 作为强碱以及 ZnCl<sub>2</sub> 作为路易斯酸的澳大利亚坚果壳的化学活化过程,发现 ZnCl<sub>2</sub> 的最佳炭化温度为 500℃,而 KOH 为 800℃。

化学活化法具有操作温度低(500~800℃)、活化时间短、反应过程易控制以及产物比表面积大等优点,是目前制备高性能活性炭的主要方法。但需要对炭材料进行后续处理以除去残留的反应物和无机矿物质,存在活化剂使用量大、腐蚀设备及环境污染等弊端。

### 1.2.3 物理化学活化法

物理化学活化法是指将物理活化和化学活化结合的方法,先将原料放入化学活化剂浸渍,再进行物理活化。物理化学活化法不仅有效调控活性炭的孔径和比表面积,还能调控孔隙的种类,可以根据不同的需求制备出仅含有微孔或中孔的多孔炭材料<sup>[31]</sup>。Budinova 等<sup>[32]</sup>以木屑为原料,先用 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 浸渍,然后水蒸汽活化,制备的高性能活性炭产品比表面积和对碘的吸附值分别高达 1360m<sup>2</sup>/g 和 1280mg/g。杨晓霞等<sup>[33]</sup>以煤为原料、KOH 水溶液为化学活化剂、水蒸汽为物理活化剂,物理活化和化学活化交替操作耦合制备高性能活性炭,认为耦合活化减少了 KOH 活化剂的用量,同时化学活化与物理活化的循环反应过程富产氢气。

物理化学活化方法无论在工艺复杂程度、成本,还是在对孔径分布的调控等方面都具有优势,克服了单一物理活化法或化学活化法存在的缺陷,能够很好地制备出特殊孔隙分布的生物质活性炭。

## 2 生物质炭材料的应用

### 2.1 催化剂

生物质炭的化学性质稳定,可应用于较大的酸碱度范围,有利于负载于活性炭的催化剂活性组分的分散,提高催化剂的活性。曲健林等<sup>[7]</sup>以棉杆为原料,H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 为活化剂制备活性炭,将其作为载体负载 Co-B 催化活性组分,用于催化硼氢化钠水解制氢反应,表现出了较高的催化反应活性。Kastner 等<sup>[8]</sup>将热解花生壳和木屑生物质炭通过碘化制得固体酸催化剂,发现对催化棕榈酸和硬脂酸的酯化反应均表现出较高的活性,棕榈酸转化率接近 100%。

生物炭基催化剂也被用于生物柴油的生产,使用废弃的植物油作为游离脂肪酸混合乙醇原料,

60℃下用炭化-磺化法可达 77%~89% 的酯化率<sup>[34]</sup>;精制的微藻油和甲醇为原料,炭化-磺化法在 100℃下制备生物炭基催化剂,酯化率可达 97%~98%。

### 2.2 吸附剂

活性炭由于低成本和多孔性被广泛用作液体或气体去除污染物的吸附剂<sup>[35]</sup>,对污水和烟气中的金属离子与有机物进行吸附脱除。活性炭对金属离子吸附的机理主要是静电作用和离子交换作用<sup>[36]</sup>。而对有机物的吸附机理主要是:石墨微晶结构的  $\pi$  电子与吸附质的相互作用;表面含氧官能团与吸附质的给-受电子作用;离子间的静电吸引和排斥作用。Chen 等<sup>[9]</sup>发现由橙皮制备的生物质炭可有效去除污染水体中的苯、硝基苯以及间二硝基苯等污染物。Klasson 等<sup>[37]</sup>用棉籽壳、杏仁壳、木质素和鸡粪制备生物质炭,经过水洗后在 650 和 800℃下对烟气中的汞进行脱除,脱除率达到了 95%以上。Nowicki 等<sup>[10]</sup>以李子核为原料,KOH 为活化剂制备活性炭,并应用于 NO<sub>2</sub> 的吸附去除,在干燥条件下活性炭对 NO<sub>2</sub> 的最大吸附容量可达 67mg/g。

### 2.3 电池电极

#### 2.3.1 锂离子电池(LIB)

Zhao 等<sup>[38]</sup>用生物材料获得 2D 纳米结构电极,并用于锂离子电池阳极,以二维的 MnO/C 纳米复合材料作为阴极,制得的锂离子电池可使混合动力装置在 4V 高压下运行,在 83W/kg 时表现出高达 100Wh/kg 的高能量密度,在 30Wh/kg 时高功率密度为 20kW/kg,5000 次循环后容量仍保持在 70%。Wang 等<sup>[39]</sup>用玉米秸秆废物制取多孔炭纳米纤维/纳米片混合物并用于锂离子电池,其比表面积为 847m<sup>2</sup>/g,0.1A/g 时的可逆容量为 578mAh/g,即使在 3A/g,可逆容量仍然为 454mAh/g。Zhou 等<sup>[40]</sup>使用小麦秸秆作为锂离子电池前驱体制备互连的高度石墨化炭纳米片,在 0.1C 下为 502mAh/g 的可逆容量,并且在 3000 次循环后,10C 下保留容量为 139.6mAh/g。

#### 2.3.2 锂硫电池(Li-S 电池)

Li-S 电池系统被认为是继 LIB 后下一代储能技术的候选,其理论比容量高达 1675mAh/g,且原料储量丰富、成本低、对环境无害。但由于其绝缘体性质,活性物质利用率低,转化为 Li<sub>2</sub>S 时体积变化及 Li-S 的自放电等问题限制了它的应用。阴极产生的多硫化物与锂阳极的可能反应对电池的电化学稳定性不利,可以通过在隔板和硫电极之间插入多



孔中间层解决这一问题,多孔炭夹层、功能夹层和生物质衍生夹层均能取得显著效果。使用不同纹理和形态的炭,如微孔炭、石墨烯,特别是生物质炭,能够物理诱捕多硫化物离子,减轻这种效果的同时增加电极的电子电导率。Tao等<sup>[41]</sup>以木棉纤维为碳源的炭纳米管制备用于Li-S电池的阴极,初始放电容量为870mAh/g,库仑效率为93.0%,循环90次后,容量保持率为95.4%。Chen等<sup>[11]</sup>以大豆渣为前驱体制备蜂窝状氮氧双掺杂多孔炭,用其复合材料制备用于Li-S电池的阴极材料,混合阴极在0.2C下的初始放电容量为1185.4mAh/g,在1C下600次循环后保持可逆容量为435.7mAh/g,每次循环容量仅衰减0.063%。

### 2.3.3 钠离子电池( $\text{Na}^+$ 电池)

$\text{Na}^+$ 电池被认为是能够大规模电能储存领域的潜在替代品。但其离子半径较大,使得 $\text{Na}^+$ 主体材料的电化学行为与 $\text{Li}^+$ 主体材料不同,会引起主体材料较大的应力变化,导致晶格结构快速坍塌,循环稳定性较差。这些因素阻碍了 $\text{Na}^+$ 电池的发展,设计具有高电位、快速动力学和高稳定性的高性能钠主体,特别是阴极主体,对于实现 $\text{Na}^+$ 电池的全部潜力至关重要。分层的生物质炭材料为此提供了理想且最优的解决方案。Gaddam等<sup>[42]</sup>利用椰子油制备炭纳米颗粒,进一步修饰获得用作 $\text{Na}^+$ 电池阳极的表面羧基化炭纳米颗粒,在100mAh/g时的初始放电容量为733mAh/g,反复循环后库仑效率提高到接近100%,在第50次循环时仍能保持203mAh/g的容量。Ding等<sup>[43]</sup>制备出一种混合 $\text{Na}^+$ 电容器,阳极和阴极中的活性物质全部来源于花生壳,基于花生壳纳米片炭的阴极在25.6A/g下的比容量为73mAh/g。

### 2.4 超级电容器电极

根据储能机制,超级电容器可以分为电化学双层电容器(EDLCs)和赝电容型电容器(PC)。近年来,生物质炭材料已作为电化学双层电容器电极或制造电化学双层电容器/赝电容型电容器复合材料的基底,高比表面积和细孔结构主导着电化学双层电容器的电容。Cheng等<sup>[12]</sup>用玉米蛋白粉废料合成的多孔炭材料作为一种超级电容器的电极,其比表面积高达3353 $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔体积为2.07 $\text{cm}^3/\text{g}$ ,该电极在0.5A/g时显示出高达488F/g的特定电容以及良好的循环稳定性。Rufford等<sup>[44]</sup>用 $\text{ZnCl}_2$ 活化甘蔗渣制备电化学双层电容器电极材料,生产的多孔炭具有超过1000 $\text{m}^2/\text{g}$ 的高比表面积,并且在

1mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  电解质中表现出优异的特定电容,高达300F/g。高比表面积和孔体积提高了其离子储存能力,但由于电极材料密度低,会受到差的体积性能影响,因此利用高体积比电容降低电解液体积以及超级电容器装置的质量和尺寸应给与关注。

通过引入具有EDLC和PC协同作用的赝电容材料的生物炭,可以提高PC的活性,EDLC/PC复合材料还可以兼备PC的高特定电容和EDLC的高稳定性。在各种赝电容材料中, $\text{MnO}_2$ 因其丰富、廉价且对环境无害而被关注, $\text{MnO}_2$ 还具有较高的理论比电容,但其较差的电子电导率限制了电极的利用,Toupin等<sup>[45]</sup>为了克服该缺点,将 $\text{MnO}_2$ 与炭材料混合或装载到炭载体上。Wan等<sup>[46]</sup>用木材衍生生物炭(WDB)为底物,通过 $\text{KMnO}_4$ 与生物炭表面的碳之间的原位氧化还原反应在表面上形成片状纳米 $\text{MnO}_2$ 。 $\text{MnO}_2/\text{WDB}$ 电极在0.05A/g下的特定电容量为101F/g,比木材衍生生物炭(19F/g)大5倍。其他过渡金属氧化物或氢氧化物,如 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiO}$ 以及 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 或导电聚合物如聚苯胺也用于制造基于生物炭的EDLC/PC电极。

## 3 结语

生物质来源广、价格低廉,是一种可替代煤炭用于炭材料制备的环境友好型可再生资源,在吸附剂、催化剂以及电池电极领域有着广泛的应用。现阶段,生物质制备炭材料的方法相对成熟,对生物质炭材料的比表面积、孔体积和电容量等性质的研究已取得一定的成果,但是对其物理强度改善方面的研究较为匮乏。物理强度作为炭材料的一个重要性能指标,对其在实际应用中的效果存在一定的影响,传统上,只有少量的像椰子壳这样的生物材料可用于生产具有良好硬度的炭材料。因此,制备高物理强度的炭材料,是今后生物质制备炭材料的一个发展趋势。通过在炭材料的孔隙中添加填充物,以及寻找填充物和炭材料有效结合的聚合剂是一个重要的研究方向,以生物质热解的产物生物质油为添加剂对生物质炭进行改性制取炭材料应该是一种具有潜在应用前景的新方法。

### 参考文献

- [1] Hu B, Wang K, Wu L H, et al. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(7): 813-828.
- [2] 王学川, 王晓芹, 强涛涛. 生物质废弃物资源化利用研究进展[J]. *现代化工*, 2015, 35(8): 63-66.

- [3] Hameed B H, Rahman A A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160(2): 576-581.
- [4] Tseng R L, Tseng S K. Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corn-cob[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 287(2): 428-437.
- [5] Onal Y, Akmil-Basar C, Sarici-Ozdemir C, et al. Textural development of sugar beet bagasse activated with  $\text{ZnCl}_2$  [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 142(1-2): 138-143.
- [6] Hu Z, Srinivasan M P. Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 1999, 27(1): 11-18.
- [7] 曲健林, 韩敏, 张秀丽, 等. 棉杆活性炭负载 Co-B 催化剂催化硼氢化钠水解制氢的性能[J]. *化工学报*, 2015, 66(1): 105-113.
- [8] Kastner J R, Miller J, Geller D P, et al. Catalytic esterification of fatty acids using solid acid catalysts generated from biochar and activated carbon[J]. *Catalysis Today*, 2012, 190(1): 122-132.
- [9] Chen B, Chen Z. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures [J]. *Chemosphere*, 2009, 76(1): 127-133.
- [10] Nowicki P, Wachowska H, Pietrzak R. Active carbons prepared by chemical activation of plum stones and their application in removal of  $\text{NO}_2$  [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1-3): 1088-1094.
- [11] Chen F, Yang J, Bai T, et al. Biomass waste-derived honeycomb-like nitrogen and oxygen dual-doped porous carbon for high performance lithium-sulfur batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 192: 99-109.
- [12] Cheng B H, Tian K, Zeng R J, et al. Preparation of high performance supercapacitor materials by fast pyrolysis of corn gluten meal waste[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2017, 1: 891-898.
- [13] Tan I A W, Hameed B H, Ahmad A L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 127(1): 111-119.
- [14] Alonso D M, Wettstein S G, Dumesic J A. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(24): 8075-8098.
- [15] Meryemoglu B, Irmak S, Hasanoglu A. Production of activated carbon materials from kenaf biomass to be used as catalyst support in aqueous-phase reforming process[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 151: 59-63.
- [16] Skodras G, Diamantopoulou I, Zabaniotou A, et al. Enhanced mercury adsorption in activated carbons from biomass materials and waste tires[J]. *Fuel Processing Technology*, 2007, 88(8): 749-758.
- [17] 梁吉雷, 吴明铂, 刘以红, 等. 生物质水热合成炭微球研究进展[J]. *化工新材料*, 2011, 39(4): 6-9.
- [18] 肖建军, 黄卫东. 以生物质为碳源的微生物燃料电池研究进展[J]. *化工新材料*, 2013, 41(4): 19-20.
- [19] Fan Y, Yang X, Zhu B, et al. Micro-mesoporous carbon spheres derived from carrageenan as electrode material for supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 268(3): 584-590.
- [20] Bamdad H, Hawboldt K, Macquarrie S. A review on common adsorbents for acid gases removal: focus on biochar[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2018, 81: 1705-1720.
- [21] Ioannidou O, Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2007, 11(9): 1966-2005.
- [22] Molina-Sabio M, Gonzalez M T, Rodriguez-Reinoso F, et al. Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon[J]. *Carbon*, 1996, 34(4): 505-509.
- [23] Ahmad M A, Daud W M A W, Aroua M K. Adsorption kinetics of various gases in carbon molecular sieves (CMS) produced from palm shell[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2008, 312(2-3): 131-135.
- [24] Guo J, Lua A C. Characterization of adsorbent prepared from oil-palm shell by  $\text{CO}_2$  activation for removal of gaseous pollutants[J]. *Materials Letters*, 2002, 55(5): 334-339.
- [25] Carrott P J M, Suha S, Carrott M M L R, et al. Reactivity and porosity development during pyrolysis and physical activation in  $\text{CO}_2$  or steam of kraft and hydrolytic lignins[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2008, 82(2): 264-271.
- [26] Khezami L, Ould-Dris A, Capart R. Activated carbon from thermo-compressed wood and other lignocellulosic precursors[J]. *Bioresources*, 2007, 2(2): 193-209.
- [27] Youssef A M, Radwan N R E, Abdel-Gawad I, et al. Textural properties of activated carbons from apricot stones [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2005, 252(2-3): 143-151.
- [28] Munoz-Gonzalez Y, Arriagada-Acuna R, Soto-Garrido G, et al. Activated carbons from peach stones and pine sawdust by phosphoric acid activation used in clarification and decolorization processes[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology Biotechnology*, 2009, 84(1): 39-47.
- [29] Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinoso F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2004, 241(1-3): 15-25.
- [30] Ahmadpour A, Do D D. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation[J]. *Carbon*, 1997, 35(12): 1723-1732.
- [31] Lee B O, Woo W J, Kim M S. EMI shielding effectiveness of carbon nanofiber filled poly (vinyl alcohol) coating materials [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2001, 286(2): 114-118.
- [32] Budinova T, Ekinci E, Yardim F, et al. Characterization and

- application of activated carbon produced by  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and water vapor activation[J]. *Fuel Processing Technology*, 2006, 87: 899-905.
- [33] 杨晓霞,张亚婷,杨伏生,等.物理-化学耦合活化法制煤基活性炭[J].*煤炭转化*, 2009, 32(2): 66-70.
- [34] Xiong X, Yu I, Cao L, et al. A review of biochar-based catalysts for chemical synthesis, biofuel production, and pollution control[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246: 254-270.
- [35] Nunes C A, Guerreiro M C. Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers[J]. *Quim Nova*, 2011, 34: 472-476.
- [36] 李子龙,马双枫,王栋,等.活性炭吸附水中金属离子和有机物吸附模式和机理的研究[J].*环境科学与管理*, 2009, 34(10): 88-92.
- [37] Klasson K T, Boihem J L L, Uchimiy A M, et al. Influence of biochar pyrolysis temperature and post-treatment on the uptake of mercury from flue gas[J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 123: 27-33.
- [38] Zhao Y M, Cui Y P, Shi J, et al. Two-dimensional biomass-derived carbon nanosheets and MnO/carbon electrodes for high-performance Li-ion capacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(29): 15243-15252.
- [39] Wang S, Xiao C, Xing Y, et al. Carbon nanofibers/nanosheets hybrid derived from cornstalks as sustainable anode for Li-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(13): 6742-6746.
- [40] Zhou X, Chen F, Bai T, et al. Interconnected highly graphitic carbon nanosheets derived from wheat stalk as high performance anode materials for lithium ion batteries[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(7): 2078-2088.
- [41] Tao X Y, Zhang J T, Xia Y, et al. Bio-inspired fabrication of carbon nanotiles for high performance cathode of Li-S batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(7): 2290-2296.
- [42] Gaddam R R, Yang D F, Narayan R, et al. Biomass derived carbon nanoparticle as anodes for high performance sodium and lithium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2016, 26: 346-352.
- [43] Ding J, Wang H, Li Z, et al. Peanut shell hybrid sodium ion capacitor with extreme energy-power rivals lithium ion capacitors[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(3): 941-955.
- [44] Rufford T E, Hulicova-Jurcakova D, Khosla K, et al. Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(3): 912-918.
- [45] Toupin M, Brousse T, Belanger D. Charge storage mechanism of  $\text{MnO}_2$  electrode used in aqueous electrochemical capacitor[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(16): 3184-3190.
- [46] Wan C, Li J. Wood-derived biochar supported polypyrrole nanoparticles as a free-standing supercapacitor electrode[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6: 6-11.

收稿日期: 2018-03-08

## (上接第53页)

- [13] 翁业芹.一种低温度系数的RDX改性单基药探索研究[D].南京:南京理工大学, 2013.
- [14] 杨佩桦,张丽华.发射药抗冲击力学性能研究进展[J].*广东化工*, 2014, 41(24): 51.
- [15] 娄从江.高能高强度发射药配方与力学性能研究[D].南京:南京理工大学, 2008.
- [16] 赵毅,黄振亚,刘少武,等.改善高能硝胺发射药力学性能研究[J].*火炸药学报*, 2005, 28(3): 1-3.
- [17] 张远波,轩春雷,刘波,等.NC基高能低敏感发射药的低温抗冲击强度[J].*火炸药学报*, 2015, 38(1): 78-81.
- [18] 杨佩桦.高能硝胺发射药抗冲击性能研究[D].太原:中北大学, 2015.
- [19] 王奥,王彬彬,徐滨,等.RDX粒度对改性单基发射药燃烧性能及力学性能的影响[J].*火炸药学报*, 2018, 41(2): 197-201.
- [20] 王锋,刘国涛,张远波,等.含FOX-7发射药低压燃烧性能及力学性能[J].*含能材料*, 2013, 21(4): 522-526.
- [21] 李宁.基于含能热塑性弹性体的高能发射药研究[D].南京:南京理工大学, 2013.
- [22] 何卫东,魏晓安,王泽山.热塑性弹性体在太根发射药中的应用研究[J].*含能材料*, 2013, 18(1): 80-82.
- [23] 郭茂林,马忠亮,何利明,等.GAP热塑性弹性体改性单基发射药的热行为及力学性能研究[J].*含能材料*, 2017, 25(3): 198-201.
- [24] 夏勇,梁昊,何卫东,等.纳米纤维素纤维在太根发射药中的应用[J].*含能材料*, 2018, 26(2): 118-122.
- [25] 朱登攀,刘志涛,刘琼,等.KH550改善硝基胍发射药低温力学性能研究[J].*火炸药学报*, 2016, 39(6): 90-93.
- [26] 王惠,时志权,屠人举,等.RDX表面包覆技术研究进展[J].*化学推进剂与高分子材料*, 2017, 15(1): 15-19.
- [27] 闫喜艳.多羟基聚醚的合成及其对硝胺发射药力学性能的影响研究[D].太原:中北大学, 2017.
- [28] Damse R S, Omprakash B, Tope B G, et al. Study of *N-n*-butyl-*N*-(2-nitroxyethyl) nitramine in RDX based gun propellant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167: 1222-1225.
- [29] 薛欢.改性高能高强度太根发射药研究[D].南京:南京理工大学, 2015.

收稿日期: 2019-01-11