

doi:10.3969/j.issn.0253-2417.2021.05.016

# 生物质活性炭基超级电容器电极材料研究进展



CHEN Haonan

陈浩男<sup>1</sup>, 于婷<sup>1</sup>, 周亚丽<sup>1</sup>, 雷西萍<sup>1,2\*</sup>, 关晓琳<sup>3</sup>

(1.西安建筑科技大学材料科学与工程学院,陕西西安710055; 2.陕西省纳米材料与技术重点实验室,陕西西安710055; 3.西北师范大学化学化工学院,甘肃兰州730070)

**摘要:**综述了活性炭的微观结构、比表面对电化学储能性能的影响,归纳了生物质活性炭的管状、片层状、蜂窝状、网络状等常见微观结构及其电化学性能,并从植物基、动物基、微生物基3类来分析不同生物质成分对活性炭性能的影响。最后简单介绍了制备活性炭的传统方法和近些年新的

制备方法和思路,并指出了目前生物质活性炭存在的问题和所面临的挑战,对于指导生物质活性炭前驱体的选择以及采用何种制备方法提出了一些建议。

**关键词:**生物质;活性炭;电极材料;超级电容器

中图分类号:TQ35;TM53

文献标志码:A

文章编号:0253-2417(2021)05-0113-13

引文格式:陈浩男,于婷,周亚丽,等.生物质活性炭基超级电容器电极材料研究进展[J].林产化学与工业,2021,41(5):113-125.

## Research Progress on Electrode Materials from Activated Carbon-based Supercapacitors

CHEN Haonan<sup>1</sup>, YU Ting<sup>1</sup>, ZHOU Yali<sup>1</sup>, LEI Xiping<sup>1,2</sup>, GUAN Xiaolin<sup>3</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering,Xi'an University of Architecture and Technology,Xi'an 710055,China; 2.Shaanxi Key Laboratory of Nano Materials and Technology,Xi'an 710055,China; 3.School of Chemistry and Chemical Engineering,Northwest Normal University,Lanzhou 730070,China)

**Abstract:** Supercapacitors are a new type of green energy storage device with the advantages of fast charging and discharging and long service life. The electrode material is the core component of supercapacitors. The carbon from biomass is considered as a good choice for the preparation of activated carbon because of its wide variety, low price, environmental friendly, porous structure and rich in hetero-atoms, and it is the most popular electrode material for commercial applications. This paper reviewed the effects of pore structure and specific surface area on the performance of electrochemical energy storage of activated carbon, summarized the common pore structures of biomass activated carbon such as tubular, lamellar, honeycomb and network and their electrochemical properties, and analyzed the effects of different biomass components on the performance of activated carbon from three categories: plant-based, animal-based and microbial-based. Finally, the traditional methods of preparing activated carbon and the new preparation methods in recent years were briefly introduced. The problems and challenges of biomass activated carbon were pointed out. Some suggestions were provided to guide the selection of precursors for biomass activated carbon.

**Key word:** biomass; activated carbon; electrodematerials; supercapacitors

随着科学技术的进步以及环境保护和绿色经济的发展,人们将环保提升到了与经济效益同等重要的地位。目前,人们面临着严重的能源危机,绿色可再生能源虽然发展迅速,但还远远达不到人们的预期目标。电子产品的快速发展对储能装置提出了巨大的挑战,高性能储能装置必须满足电子产品的需求<sup>[1]</sup>。超级电容器是一种新型绿色储能器件,主要由电极、电解液和隔膜等部分组成,其中电极是超级电容器的核心组件,主要产生双电层和积累电荷,目前常用的电极材料有炭材料、过渡金属氧化物和导

收稿日期:2020-09-08

基金项目:西安建筑科技大学团队建设资金(无编号);教育部重点实验室开放基金(KF-18-01)

作者简介:陈浩男(1995—),男,江苏徐州人,硕士生,研究方向为超级电容器

\*通讯作者:雷西萍,教授,博士,博士生导师,研究领域为超级电容器;E-mail:leixiping123456@163.com。

电聚合物等。电解液对超级电容器性能影响很大,主要由溶剂和电解液盐构成,电解液与电极材料的兼容性是超级电容器工作电压的决定因素<sup>[2]</sup>。隔膜的作用是将正负极分隔、提供通道给电解液离子,从而加快充放电进程<sup>[3]</sup>。根据储能机理不同,超级电容器可以分为双电层超级电容器、赝电容超级电容器和混合型超级电容器。炭材料主要用于双电层超级电容器,过渡金属氧化物和导电聚合物一般用于赝电容超级电容器<sup>[4]</sup>。炭材料是最常用、商业化最成功的电极材料,其性能不仅受比表面积影响,而且与孔隙结构有重大关系<sup>[5]</sup>。常用的炭材料主要包括活性炭、石墨烯和碳纳米管等,这些炭材料的性能往往达不到人们的使用要求,且大多依赖化石资源作为原料。生物质活性炭作为活性炭的一种,因具有较大的比表面积和丰富的孔隙结构以及原料来源广泛、价格便宜、化学稳定性好等优点而被广泛研究。除此之外,生物质活性炭富含各种杂原子,能够产生额外的活性位点<sup>[6-7]</sup>。氮原子掺杂不仅可以提供较大的赝电容,而且可以提高多孔炭材料的导电性和润湿性。生物质活性炭材料因其可再生性、环境友好性和原料价廉易得,被认为是制备炭电极材料最具吸引力的候选材料之一<sup>[8]</sup>。考虑到生物质活性炭比电容不足的缺点,可以对其进行复合改性,提供一定的赝电容,不仅能够保持炭电极优良的倍率性能和循环使用性能,还能提高其比电容。因此,本文综述了生物质活性炭的孔隙结构和比表面积对其电化学储能性能的影响,分析了不同生物质前驱体对其性能的影响,归纳了活性炭的不同制备方法,指出了目前存在的问题与挑战,以期对生物质活性炭基电极材料的发展提供指导。

## 1 超级电容器的活性炭电极

### 1.1 双电层超级电容器简介

活性炭是目前商业化应用最普遍的电极材料<sup>[9]</sup>,常用于双电层超级电容器,其储能机理如图1所示<sup>[10]</sup>。工作时电极浸入电解液中,每个电极-电解液界面都可以视为一个电容器,因此这个装置可以看作是两个电容器串联在一起。充电时,电子通过外电源从正极传到负极,电解液中的正负离子分离并移动到电极上;放电时电子从负极流向正极,电极上的正负离子返回电解液中。双电层电容器只发生电极/电解液界面形成双电层处的离子吸附/脱附,属于物理储能过程,没有发生氧化还原反应,所以能够在较短时间内完成<sup>[11]</sup>。因为电荷的分离发生在电极/电解液形成的双电层中,距离很短,且双电层电容器多用炭电极,炭电极内有大量孔隙结构和较大的比表面积,可以增加电荷的存储。以上这些优点赋予了双电层电容器超长的循环寿命和较大的比电容。

### 1.2 活性炭电极的结构特点

活性炭是一种孔隙结构发达和比表面积巨大的炭电极材料,具有优良的吸附能力,能够吸附、催化堆积在其孔隙内的物质,并保持本身物理、化学性质的稳定,其吸附性能与电化学性质会相互影响<sup>[12]</sup>。活性炭是一种无定形炭,由已经石墨化的炭微晶和非晶质炭互相连接构筑成。根据双电层电容器的储能机理,理论上活性炭较大的比表面积能提供较高的比电容。但研究表明,比电容与比表面积并不成正相关关系<sup>[13]</sup>,实际测量的比电容值远小于理论比电容<sup>[14]</sup>。产生这种现象的原因是电极材料中并非所有孔隙结构都能够存储电荷,部分孔隙结构虽然贡献了一定的比表面积,但是由于孔道弯折、孔径过小等原因使得电解液离子难以进入或进入较少,形成不了双电层结构。活性炭的孔隙结构的微孔(直径小于2 nm)贡献了绝大部分的比表面积,是形成双电层电容的主要场所;中孔(直径在2~50 nm)既为离子传输提供通道,又能吸附不能进入微孔的电解液离子从而进一步增大双电层电容;而大孔(直径大于50 nm)则主要作为输送电解液离子进入到中孔的通道。

传统观点认为电解液离子在较大的孔径中能够快速地完成吸附/脱附,适当增加电极材料中的中孔

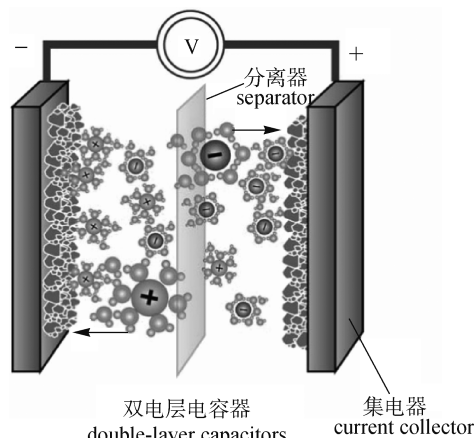


图1 超级电容器结构示意图<sup>[10]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of supercapacitor structure<sup>[10]</sup>

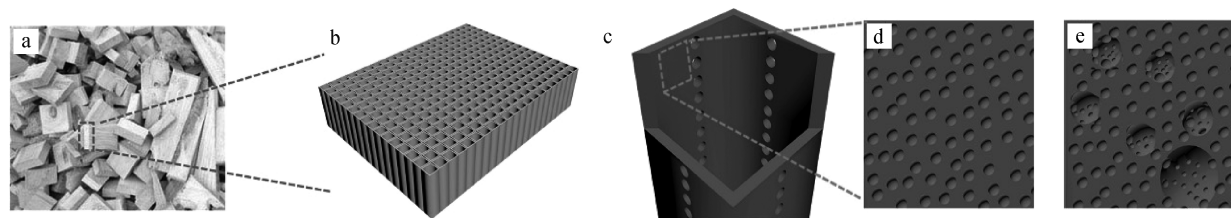
比例,可以明显增大双电层电容器的电容和倍率性能。Shi<sup>[15]</sup>认为电解液离子很难进入孔径较小的微孔中或在微孔中移动较慢,因而双电层电容器的电容较小。随着孔径增大,电化学吸附脱附速度越快,能够满足快速充放电的要求。然而随着研究的深入,人们发现中孔贡献的比电容不是最高的,这与传统观点不相符。Vix-Guterl等<sup>[16]</sup>发现那些孔径 $<0.7\text{ nm}$ 的微孔形成的双电层贡献了大部分的比电容。Chmiola等<sup>[17]</sup>也发现孔径 $<1\text{ nm}$ 的微孔所形成的双电层使材料的比电容迅速增大,表明微孔中孔径更小的部分才是决定材料比电容的孔隙结构。Service<sup>[18]</sup>教授对此的解释是炭材料的比电容一般随着孔径的减小而减小,但是当孔径 $<1\text{ nm}$ 时,电解液中溶剂化的离子会发生去溶剂化,这些去溶剂化的离子可以进入到炭材料的微孔内形成双电层电容,从而使材料比电容急剧增大。Huang等<sup>[19-20]</sup>通过理论模拟计算对该现象做出了进一步的理论解释:炭材料比电容的计算可分为两类,一类是中孔、大孔炭材料(孔径 $>2\text{ nm}$ ),可以用传统的双电层模式来解释其电容行为;另一类是微孔炭材料(孔径 $<2\text{ nm}$ ),去溶剂化后的电解液离子能够顺利进入孔的内部,并在其中直线排列,形成了与传统双电层不同的电容模式。

## 2 生物质活性炭的微观结构

### 2.1 管状结构

植物原料是目前研究最多的生物质活性炭材料,得益于植物中普遍存在管胞<sup>[21]</sup>、维管束<sup>[22]</sup>等结构,管状活性炭是目前制备较多的活性炭。这种管状结构是由植物中管胞、维管束等结构在炭化时保留其原有形貌而形成的,而且在炭化过程中因热解产生的挥发性气体可以在管壁上进行初步的造孔。炭化后的管状结构进行活化时,活化剂会进一步促使原有孔隙结构生长并刻蚀管壁产生大量新的孔隙结构,从而形成具有互联孔隙结构的管状活性炭。管状结构赋予活性炭更高的比表面积和丰富的孔隙结构,从而使活性炭电容性能更好。

Zhang等<sup>[23]</sup>采用杉木废料作为生物质碳源,经炭化和活化后用作柔性超级电容器电极材料,结果发现:杉木废料均匀排列的多道管胞结构在炭化之后保留了下来,可以看到管胞壁上纤维素、半纤维素、木质素等热解产生的挥发气体逸出形成了一些孔隙(见图2);管胞壁上被堵塞的孔隙在物理活化后被打开,再经过KOH刻蚀管胞壁形成更多的孔隙。这些直径为 $2\text{ nm}$ 左右的孔隙能够赋予活性炭较高的比表面积和良好的孔隙结构,使比电容达到 $285.6\text{ F/g}$ 。



a. 杉木废料 Chinese fir waste; b. 杉木切片 Chinese fir section; c. 炭化管胞截面 carbonized tracheid section; d. 物理活化管胞内壁切片 physically activated tracheid inner wall section; e. 化学活化管胞内壁切片 chemically activated tracheid inner wall section

图2 杉木的光学照片和活性炭结构示意图<sup>[23]</sup>

Fig. 2 Optical photo of Chinese fir and schematic diagram of activated carbon structure<sup>[23]</sup>

Su等<sup>[24]</sup>以蒲草毛作为前驱体制备活性炭,结果见图3。可以看出,活性炭中孔隙呈空心管状,这些管状物较短是因为在炭化、活化过程中断裂,炭化过程中产生的气体和KOH活化使得管壁上出现了多孔结构。另外,在活化过程中钾原子会使碳晶格变形,使用蒸馏水洗去钾原子后这些变形的碳晶格不能恢复,说明钾原子也能够起到造孔的作用。多种作用使得制备的管状活性炭具有优异的电容性能,比电容可达 $314\text{ F/g}$ 。

Chen等<sup>[25]</sup>和Su等<sup>[26]</sup>分别使用竹子和丝瓜作为生物质前驱体,经过炭化、活化后也制备出管状孔隙活性炭,所得活性炭具有丰富的孔结构,比电容分别达到 $318$ 和 $309.6\text{ F/g}$ 。活性炭具有较大比电容是因为在管壁上存在大量的纳米级气孔,可以为活性炭提供更大的比表面积和更好的孔隙结构以促进

其与电解液的接触。

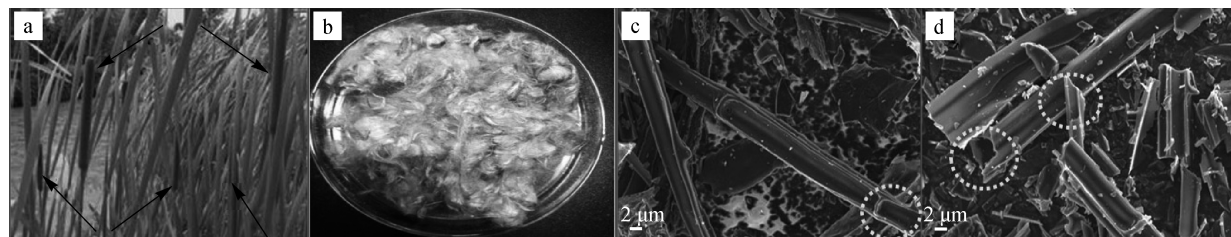


图3 蒲草毛的光学照片(a,b)和活性炭的扫描电镜照片(c,d)<sup>[24]</sup>

Fig. 3 Optical photos of cattail hair(a,b) and scanning electron microscope photos of activated carbon(c,d)<sup>[24]</sup>

## 2.2 片层状结构

片层状是生物质活性炭常见的一种结构,它产生于生物质本身的结构或是由管状结构在炭化、活化过程中破碎、坍塌而形成。近年来,制备出的片层状活性炭较多,这些片层的尺寸会因炭化、活化过程而减小,并在片层上刻蚀出尺度更小的孔隙结构。这种互联的微孔片层结构大大增加了活性炭的比表面积,有利于活性炭与电解液的接触从而提高电容性能。

Yan等<sup>[27]</sup>使用莲花茎为原料制备得到片层状活性炭,图4显示了不同放大倍数下的SEM照片。由图4(a)可以看到,莲花茎的结构是由很多片层组成的棒状结构,由图4(b)~(e)可以更直观地看到制备出的活性炭是片层状结构,这种互联的微孔片层结构使活性炭具有超高的比电容(360.5 F/g)。这种超高的比电容是因为材料在炭化、活化过程中莲花茎结构破碎,同时活化剂刻蚀材料形成含大量微孔的片层碎片。

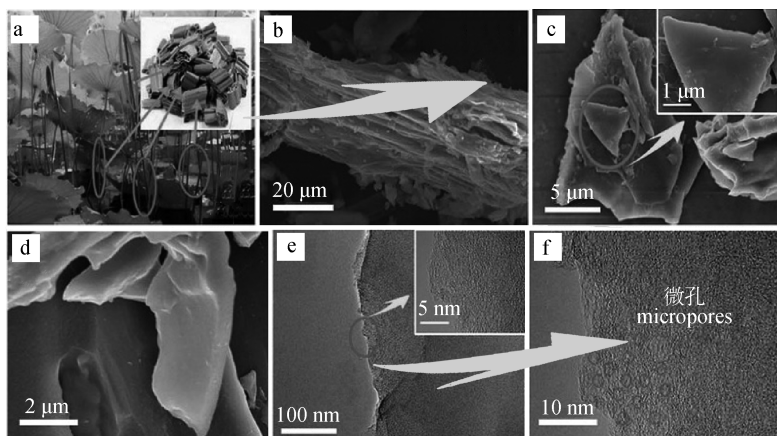


图4 莲茎光学照片(a)和活性炭(b~e)的扫描电镜照片<sup>[27]</sup>

Fig. 4 Optical photos lotus stem(a) and scanning electron microscope photos of activated carbon(b~e)<sup>[27]</sup>

Wang等<sup>[28]</sup>探究了藕壳片层活性炭孔隙结构随活化温度的变化,发现在活化温度升高到800℃时,这些片层上的孔隙结构具有明显的互联现象,形成较多直径为2~3 nm的中孔。这种具有互联孔隙的片层为活性炭提供了超高的比表面积(2 961 m<sup>2</sup>/g),也为活性炭带来了优异的电化学性能,最大比电容达345 F/g,在经过10 500次循环后比电容几乎没有变化。Yang等<sup>[29]</sup>以竹子作为生物质前驱体制备活性炭时发现,材料的片层状结构会因炭化、活化过程而破碎并在片层上形成大量孔隙,这可以提高材料的比表面积(3 000 m<sup>2</sup>/g),从而提高了活性炭的电化学性能。

## 2.3 蜂窝状结构

蜂窝状结构是另一种常见的生物质活性炭结构,是在炭化、活化后产生的气体逸出和活化剂的刻蚀使材料产生大量不规则的孔隙,这些孔隙结构是互相连通的。这种连通的蜂窝状孔隙结构为活性炭提供了巨大的比表面积和较好的孔隙结构,赋予了活性炭较好的电化学性能。

Chen等<sup>[30]</sup>使用麦秸秆来制备富氧蜂窝状活性炭,将麦秸秆焦炭、KOH和麦秸秆物理混合后进行微

波一步法制备活性炭(见图 5)。可以发现活性炭呈蜂窝状,这是因为一方面麦秸秆在微波作用过程中释放出各种气体,另一方面 KOH 会刻蚀碳骨架产生大量微孔结构<sup>[31]</sup>,这是决定活性炭性能的主要孔隙。气体逸出产生的大孔、中孔与活化产生的微孔构成多级孔隙结构,使得活性炭电化学性能较好,比电容达到 325 F/g。

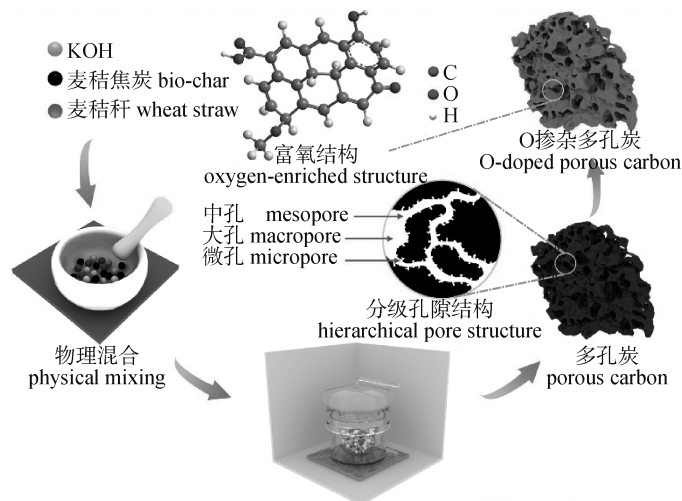


图 5 微波一步法合成富氧活性炭<sup>[30]</sup>

Fig. 7 Microwave one-step synthesis of oxygen-enriched activated carbon<sup>[30]</sup>

Hu 等<sup>[32]</sup>采用竹荪菌作为生物质前驱体,研究 KOH 与炭质量比(碱炭比)对活性炭形貌的影响。通过扫描电镜分析发现:炭化后的竹荪菌是蜂窝状的,上边含有较多的大孔,这有利于其对电解液的吸附;碱炭比 2:1 条件下活化的样品的孔隙增多,孔径减小,这是因为活化不仅优化孔径,还会形成新孔,能够有效地提升材料的电化学性能,活性炭比电容达 339 F/g。

Sun 等<sup>[33]</sup>采用酵母细胞作为前驱体,经过炭化、活化后制备出的活性炭呈蜂窝状且具有互联的孔隙结构,中孔和大孔数量较多,该结构赋予了活性炭良好的电化学性能和较好的结构稳定性,活性炭比电容达到 330 F/g,而且在 1 000 次充放电循环后电容几乎没有下降。Zhu 等<sup>[34]</sup>使用蛋清作为原料,经过炭化、活化后,制备得到三维蜂窝结构活性炭。该蜂窝状活性炭表面不均匀,具有超高的比表面积(2 918 m<sup>2</sup>/g),可以增加与电解液的接触面积,从而为其提供了较大的比电容(335 F/g)。

## 2.4 网络状结构

网络状活性炭<sup>[35-37]</sup>也比较常见,它类似于蜂窝状,可以是生物质天然的网络结构,也有可能是活性炭被过度刻蚀导致原有的孔隙增大,碳骨架断裂、细化从而形成网络结构。这些网络孔隙多是微米尺度的,在网络上会刻蚀出纳米级孔隙从而形成多级孔隙结构,使活性炭性能更加优异。

Li 等<sup>[38]</sup>使用具有天然交联网络状结构的蛋壳膜作原料制备超级电容器电极材料。使用 1 mol/L 盐酸蚀刻掉坚硬的蛋壳(主要是碳酸钙)后获得蛋壳膜,经过炭化、活化过程制备得到蛋壳膜活性炭。SEM 分析发现:蛋壳膜活性炭是一种厚度约 10 μm 的多孔薄膜,具有发达的互联多孔网络结构,产生这种结构的原因是炭化能够保留蛋壳膜本身的多孔网络结构,加快了其与电解液离子的接触速度,赋予了蛋壳膜活性炭 297 F/g 的高比电容,且在经过 10 000 次循环后仅观察到 3% 的电容衰减。

Yuan 等<sup>[39]</sup>采用杏鲍菇作为前驱体制备活性炭,发现杏鲍菇原料本身就是三维网络状结构,在炭化之后这种结构能够保持,但是网络结构上孔隙较少。在经过活化之后,活性炭表面粗糙度更高,形成了大量孔径小于 1 nm 的微孔,使得活性炭具有多级孔隙结构。这种三维网络结构使活性炭比表面积高达 3 255 m<sup>2</sup>/g,超高比表面积能有效提升活性炭的电化学性能(236 F/g)。

生物质原料制备得到的活性炭形貌与其前驱体本身结构有一定关系。无论是哪种形状,采用何种炭化、活化方法,目的都是增大活性炭的比表面积和优化孔隙结构,这两个因素决定了活性炭的电化学性能。但是哪种结构的性能最好还没有定论,前驱体本身组分及外来因素等诸多原因都会影响所制备

出活性炭的性能。

### 3 生物质活性炭前驱体

#### 3.1 植物基

植物基前驱体来源于自然界的植物,其作为研究最多的生物质前驱体<sup>[40-42]</sup>,因具有价格低廉、来源广泛等优点越来越受到人们的青睐。植物基前驱体主要由木质素、纤维素和半纤维素组成,其中木质素的稳定性最好,半纤维素最差。选择木质素含量高的材料作为前驱体可以获得较高的炭产率;另外,纤维素对于活性炭孔隙结构的形成有较大贡献。谭洪等<sup>[43]</sup>对比研究了3种组分的热失重规律,发现半纤维素起始裂解温度最低为217℃,说明其热稳定性最差,最终固体残留物仅有26%;木质素的失重温度范围较大,从227~550℃都有失重现象,这是因为木质素结构最复杂,它的失重是多种反应的共同结果,低温时是脂肪类羟基断裂而产生的失重,在较高温度时,是醚键断裂而产生的失重,其最终固体残留物有近42%;纤维素的分解温度区间最小为290~410℃,挥发性产物最多,固体残留物仅有6.5%。该结果与Cagnon等<sup>[44]</sup>测算的热失重结果一致。固体残留物越多说明其炭产率越高,挥发性气体越少,所以木质素和半纤维素贡献了大部分的炭产率,而纤维素热解产生的挥发性产物有助于造孔。

植物基生物质大部分都含有氮、氧等杂原子,有可能对制成的活性炭起到自掺杂作用,但是这些元素含量较低,掺杂作用有限,这时就需要人为的进行杂原子掺杂来为其提供一定的赝电容。Li等<sup>[45]</sup>以澳洲坚果壳为碳源,三聚氰胺为氮源,分别制备了活性炭和氮掺杂活性炭,研究了氮掺杂对活性炭性能的影响。循环伏安曲线测试结果表明,2种活性炭的曲线都是矩形,其中掺杂后的活性炭的曲线包围面积更大,表明其具有更大的比电容,产生这种现象的原因可能是氮掺杂提供了一定的赝电容;充放电曲线结果表明,二者充/放电对称性都较好,说明具有良好的循环性,而掺杂后的活性炭充放电时间远大于未掺杂活性炭,经计算后的比电容也较大;交流阻抗谱分析发现,氮掺杂活性炭曲线的斜率更大,说明其扩散电阻更小,电化学性能也更好。3种表征方法都证明氮掺杂后活性炭的电化学性能更好。

活性炭电极本身存在比电容不足的缺陷,往往需要与其他电极材料<sup>[46-49]</sup>进行复合来提升其电化学性能。

活性炭与石墨烯进行复合,在保留活性炭孔隙发达、比表面积大的优点时,也可以防止石墨烯的堆叠,而石墨烯加快了电解液离子的传输速度、缩短了传输距离<sup>[50]</sup>。刘雨璇等<sup>[51]</sup>使用椰壳作为碳源,通过水蒸气活化法制备了活性炭。在炭化温度800℃、活化温度900℃及活化时间1.5h的条件下制备的活性炭比表面积可达2482m<sup>2</sup>/g,孔径分布集中在2~4nm,孔容达1.33cm<sup>3</sup>/g,比电容85F/g;与石墨烯进行复合后的电极材料在电流密度1A/g时比电容可达186F/g。这种电容性能的明显提升可归功于2种炭材料的协同作用。

导电聚合物分子链中含有共轭 $\pi$ 键,储能是通过氧化还原反应所产生的赝电容<sup>[52]</sup>,与此同时还伴随着双电层电容,所以具有更高的比电容。然而导电聚合物的循环性能不好、倍率性能较差,而活性炭的循环稳定性与倍率性能都较好,将二者复合,可以改善单一材料的缺陷,从而提升超级电容器的性能<sup>[53]</sup>。杜伟等<sup>[54]</sup>使用柚子皮作为生物质碳源,在氮气的保护下高温热解柚子皮,再在KOH和炭质量比(碱炭比)4:1的条件下在管式炉中活化得到活性炭,最后以质量比1:1原位复合聚苯胺制备复合电极材料。结果表明:复合电极材料比电容可达358F/g,在经过2000次充放电循环后,电容保持率仍能达到95%。聚苯胺不仅为复合电极提供赝电容,还可以起到氮掺杂的作用,含氮基团在材料表面产生孔隙并提供额外的赝电容,几种电容相互协同产生了较大的电容量<sup>[55]</sup>,活性炭的加入还改善了导电聚合物循环性差的缺陷。

过渡金属氧化物所产生的也是赝电容<sup>[56]</sup>,由于反应发生在电极表面与内部,所以它的比电容通常可以达到双电层电容的10~100倍<sup>[57]</sup>,具有比电容较大、结构多样、来源广泛等优点<sup>[58]</sup>。Jiang等<sup>[59]</sup>使用大麻秆制备出多孔活性炭,与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>通过水热法进行复合。结果表明:大麻秆活性炭作为Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基片时,大麻秆活性炭的多孔结构为电化学反应提供了更多的活性位点,使Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与电解液之间更有效的接

触,并为电解液提供了更多的流动通道,有利于电解液从电极材料的外部向内部扩散,从而提升材料的电化学性能,复合电极比电容达 256 F/g,在循环 5 000 次后,电容保持率仍有 77.71%。因此,双电层电容与赝电容的互补可以有效地提高复合电极的比电容和循环稳定性,从而大大改善电极材料的电化学性能。

综上所述,在选择植物基原料作为生物质活性炭前驱体时,要注意木质素、半纤维素和纤维素的含量,因为木质素对于成炭率是最主要的贡献者,半纤维素次之,而纤维素可以产生较多的挥发性气体,对于活性炭孔隙结构的形成有一定帮助。若植物基前驱体本身富含杂原子,能够起到自掺杂作用最好,否则可以人为地进行掺杂或者与其他电极材料复合来提高活性炭的电化学性能。

### 3.2 动物基

常作为生物质碳源动物基前驱体<sup>[60-61]</sup>主要有蛋白质和甲壳素。蛋白质是有机大分子,其中角蛋白构成表皮组织,如指甲、皮、毛发、羽毛等,由于它们的分子键比较强<sup>[62]</sup>,使其热稳定性较强,所以能够提供较高的炭产率和较好的电化学性能。甲壳素广泛存在于虾、蟹、昆虫等甲壳动物的外壳中,其化学结构和植物纤维素非常相似,都是六碳糖的多聚体,但是甲壳素比纤维素热稳定性和炭产率都要好,另外甲壳素富含氮元素并且化学稳定性好<sup>[63]</sup>。

蛋白质、甲壳素都富含氮、氧等元素,自掺杂作用要比植物基原料更明显,一般不需要另外引入氮源进行掺杂就能够起到提供一定赝电容的作用。Sinha 等<sup>[61]</sup>采用富含蛋白质的人发作为原料,经过炭化后使用 KOH 进一步活化,制备的活性炭氧、氮和硫质量分数分别为 21.15%、3.16% 和 0.47%。活性炭中丰富的杂原子提供了大量的活性位点,增强了活性炭对电解液的润湿性,并有助于提供一定的赝电容。此外,活性炭的层次化多孔结构也具有 1 548 m<sup>2</sup>/g 的比表面积,活性炭比电容达到 999 F/g,这是目前基于生物质活性炭比电容的最高纪录。Bian 等<sup>[60]</sup>也采用富含蛋白质的豆虫作为原料,制备了 N—O—P—S 共掺杂活性炭。相比于单杂原子掺杂,由于不同杂原子之间的协同作用,多杂原子掺杂可以进一步提高炭材料的性能。氧、氮的存在可以显著增强对电解质的润湿性,改善电解质离子的微孔可及性,为可逆氧化还原反应提供更多的活性位点,保证炭材料优异的电容性能。S 和 P 的掺杂同样有助于活性炭电化学性能的提升,这种多杂原子自掺杂使得活性炭具有 371.8 F/g 的比电容。马诗瑶等<sup>[64]</sup>采用蟹壳作为原料,研究活化温度对活性炭性能的影响,结果发现随着活化温度的升高,氮、氧等杂原子掺杂含量会降低,碳含量会相对升高。循环伏安曲线和恒流充放电测试也说明了这一现象,但是 700 °C 活化的活性炭要比 500 °C 活化的性能好,产生该现象的原因是温度的升高虽然会使杂原子含量有一定的下降,但更高的温度会使活化更加充分,活性炭孔隙结构更好。尽管在 600 °C 下活化得到的活性炭杂原子含量和比表面积不是最优的,但其较大的比表面积和适宜的氮、氧含量使其兼具双电层电容和赝电容的特征,获得了最好的电化学性能,比电容达到 310 F/g。

因此在选择动物基作为生物质前驱体时,由于蛋白质和甲壳素都富含氮元素,所以能够起到自掺杂作用提供一定的赝电容。角蛋白键能较强决定其化学稳定性好,甲壳素热稳定性要比纤维素高,所以二者都有着比较高的炭产率,同时还能伴随一定的自掺杂作用。

### 3.3 微生物基

微生物包括细菌、病毒、真菌和少数藻类等<sup>[65]</sup>,其中典型的是真菌,包含霉菌、酵母、块菌以及菌菇类。真菌细胞壁的主要成分为甲壳素、纤维素或两者兼有,低等真菌的细胞壁成分以纤维素为主,而高等真菌则以甲壳素为主。真菌中蘑菇类常被用作生物质活性炭前驱体,蘑菇本身碳含量较高且富含氮元素<sup>[66]</sup>,所以蘑菇作为前驱体不仅炭产率较高而且还可以产生氮掺杂作用从而提高所得活性炭的电化学性能。Zou 等<sup>[67]</sup>使用竹荪菌作为原料,经过炭化和活化制备出氮、氧共掺杂的活性炭。所制备出的活性炭中氮、氧均匀分布,其中含氧基团包括 C=O (531.6 eV)、C—O—C (532.8 eV) 和 C—OH/N—O—C (533.8 eV),还吡啶、吡咯、季铵盐和氧化氮 4 种含氮基团,这种杂原子掺杂可以提升炭材料的润湿性,产生氧化还原反应<sup>[68]</sup>,进而提高电化学性能。

同样的,微生物基活性炭也可以通过与过渡金属氧化物的复合来提高比电容。杨婷婷<sup>[69]</sup>使用黑曲

霉菌作为碳源,对其进行炭化、活化制备出氮掺杂多孔活性炭电极,其比表面积达到  $1\ 800\ \text{m}^2/\text{g}$ ,比电容  $298\ \text{F/g}$ 。再使用水热法在活性炭表面负载四氧化三钴,为其提供一定的赝电容,复合材料的比电容高达  $761\ \text{F/g}$ 。这种优异的电化学性能归因于金属存在 2 个或 2 个以上的氧化态,加入炭材料中可以通过氧化还原反应产生的赝电容提升材料的比电容。

总之,虽然大部分研究都集中于植物基前驱体,但动物基和微生物基前驱体仍是一个具有潜力的选择。

## 4 生物质活性炭的制备方法

### 4.1 传统制备方法

**4.1.1 炭化** 炭化是指在隔绝空气或者在惰性气体保护下,将原料加热到一定温度,使原料中可挥发的非碳成分分解排出,其本质就是原料中有机物的分解挥发和热缩聚。常用的炭化方法有水热法和热解法。

水热法是在密闭的高压反应釜中,以水为反应介质,在一定温度和压强下将水热反应釜内的生物质转化为炭材料的过程。Sevilla 等认为水热过程有 3 个阶段<sup>[70]</sup>: 1) 前驱体水解成单体,体系 pH 值下降; 2) 单体脱水并诱发聚合反应; 3) 芳构化反应导致最终产物的形成。水热法的优点是操作简单、转化率较高等,但是也存在工艺参数有待优化、反应时需较高的温度和压力等缺点<sup>[71]</sup>。

热解法是在较高温度( $300\sim 1\ 000\ ^\circ\text{C}$ )下将生物质原料置于惰性气体氛围中,进行高温热解来获得炭材料。该过程中会产生固、液、气等各种产物,固体是生物炭,液体是生物油,气体包括  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  以及一些挥发性气体等。热解过程一般分为 3 个阶段<sup>[72]</sup>: 1) 当温度在  $400\ ^\circ\text{C}$  以下时,原料发生脱酸、脱水等一次反应; 2) 当温度在  $400\sim 700\ ^\circ\text{C}$  之间时,生成  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  等气体逸出,挥发性成分减少; 3) 当温度在  $700\ ^\circ\text{C}$  以上时,原料基本炭化,不再产生挥发性成分。热解法成本低、操作简单,但升温速率、炭化温度、炭化时间都会对活性炭孔隙结构产生重要影响。

**4.1.2 活化** 活化过程对活性炭性能有着重要影响,它能有效调控活性炭的孔隙结构和比表面积,这个过程主要机理为: 1) 活化过程中可以将被炭化产生的无定形碳所堵塞的孔隙打开; 2) 活化剂与炭材料反应产生挥发性气体从而扩张孔隙。活化方法分为物理活化、化学活化和物理-化学活化。

物理活化是将炭材料与  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、空气等活化剂在高温下发生氧化反应,产生  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$  等气体逸出,从而形成孔隙<sup>[73]</sup>。物理活化法的优点是工艺简单、污染小等,缺点是活性炭孔隙不发达、比表面积较小、活化时间长等。

化学活化是指将活化剂与原料混合后进行升温热解再洗去活化剂的方法。常用的活化剂有  $\text{KOH}$ 、 $\text{ZnCl}_2$  等,其活化的本质是化学试剂对原料脱水、刻蚀炭骨架等,生成挥发性气体,从而产生造孔作用<sup>[74]</sup>。化学活化法的优点是制备的活性炭孔隙发达、活化时间短、比表面积大等,但也存在着容易造成污染、需要对化学试剂进行洗涤等缺点。

物理-化学活化法是将物理活化和化学活化相结合来制备活性炭的方法。该方法能够充分发挥不同活化方法的优点,在简单的物理活化之后再行化学活化,所得的活性炭具有独特的孔隙结构和表面官能团。虽然该方法能够兼具 2 种不同活化方法的优点,但也有无法克服的缺点,如过度活化导致孔隙结构坍塌、能源浪费和步骤繁琐等。

受限于生物质活性炭作为电极材料的固有缺陷,所制备出的活性炭性能达不到人们的期望,且制备过程工艺繁琐,人们希望能够找到一些新的方法来优化活性炭性能并简化工艺流程。

### 4.2 新型制备方法

**4.2.1 熔盐法** 熔盐法是利用盐类对原料进行脱水从而提高炭产率,在盐类充当活化剂时不仅能避免酸/碱活化剂如氢氧化钾和磷酸的强腐蚀性,还可以起到润胀作用、加速活化过程并改变炭化反应历程。常用的盐类如  $\text{KCl}$ /氯化锌,  $\text{KCl}$ /氯化钙和  $\text{NaNO}_3$  体系,都可作为添加盐类用来制备生物质活性炭。Wang 等<sup>[75]</sup>采用氯化钠和氯化钾混合盐作为反应介质来调节活性炭的孔隙结构。结果表明:制备出的

活性炭呈现薄层结构,具有丰富的多层次孔隙,有利于电解液扩散和离子转移,比电容高达 407 F/g,在经过 20 000 次循环后初始电容保持率为 92.6%。熔盐的作用体现在 2 个方面:1) 反应温度保持在 800 ℃,熔盐介质可以提供高能氯离子对结构进行刻蚀从而形成微孔和中孔。此外,熔盐扩散到组织结构中,可以起到“切割”的作用以阻止范德华力的形成;2) 当温度冷却到熔点以下时,纳米尺寸的盐颗粒将从熔融状态沉淀并嵌入炭结构中,这可以作为模板来形成许多具有相对较大直径的中孔和大孔<sup>[76]</sup>。

**4.2.2 天然软模板法** 动物骨骼主要含有有机成分(胶原蛋白和糖蛋白)和无机成分(羟基磷灰石)。前者可作为活性炭的氮源和碳源,而后者可作为软模板,然后可通过稀盐酸从其固有的矿物支架中轻易地去除,从而产生丰富的微孔。Mu 等<sup>[77]</sup>使用鱼骨作为生物质碳源,在仅经过炭化后使用稀盐酸洗去羟基磷灰石获得了活性炭。鱼骨富含蛋白质从而避免了使用其他氮源,并且羟基磷灰石作为软模板可以被轻易去除,从而留下丰富的孔隙结构。所制备出的活性炭具有 476 F/g 的超高比电容,即使经过 10 000 次循环后,电容保持率仍有 90.9%。Zhao 等<sup>[78]</sup>将蚂蚁粉与 KOH 混合后在管式炉中进行热解获得了活性炭,制备出的活性炭具有 576 F/g 的超高比电容,这是基于生物质活性炭的新性能记录。产生这种优异性能的原因主要是:1) 蚂蚁的外骨骼由几丁质组成,这是一种改性多糖,以其韧性而著称,它的热稳定性甚至优于植物表皮中的纤维素,是炭化过程中作为坚固的三维骨架结构的理想材料;2) 蚂蚁粉含有各种蛋白质和脂肪酸,这有利于产生多孔炭;3) 蚂蚁粉中存在碳、氮、氧、硫、钙、镁和锰等元素,这种独特的元素组成可以提供天然模板和杂原子掺杂。

**4.2.3 新型一步法** 最近,一种新型一步法引起了人们的注意,它不同于传统的一步法,仅将炭化、活化过程合二为一,这种新方法将炭化、活化和复合其他电极材料等步骤合在一起,直接制备活性炭复合电极。该方法避免了进一步与其他电极材料复合的繁琐工艺,减少了实验过程中的影响因素。Zhao 等<sup>[79]</sup>将干荔枝壳、氢氧化钾和高锰酸钾混合研磨后放入管式炉中进行热解,制备出活性炭-MnO<sub>2</sub>复合电极材料。氢氧化钾作为活化剂对炭化后的荔枝壳进行活化,高锰酸钾在生物质热解提供的强还原性气氛中分解产生二氧化锰纳米片,二氧化锰纳米片被负载到活性炭表面。制备的复合电极比电容高达 795.5 F/g,在 5 000 次循环后仍具有 93.5% 的电容保持率。

## 5 存在的问题与挑战

虽然国内外对于生物质活性炭电极材料的研究取得了一定的成果,但仍然存在以下问题:1) 尽管目前对于生物质活性炭研究较多,但多数都集中在探究不同制备方法及工艺参数对活性炭性能的影响。每种生物质原料所需的炭化、活化参数不同,都需要寻找最优条件,过程比较繁琐。2) 到目前为止,关于生物质本身成分对活性炭性能影响的研究较少,且大多数只讨论了杂原子掺杂的作用,忽略了生物质组成成分的作用,如对炭产率、挥发性气体产量等影响。3) 活性炭属于双电层电容,尽管有着优异的倍率性能和循环稳定性,但比电容不足这一缺陷限制了其使用,需要进行杂原子掺杂或与其他电极材料复合来提供一定的赝电容,从而提高其电容性能。4) 生物质活性炭制备的新方法已经较为成熟,但这些新方法大多还停留在实验室阶段,难以进行大规模工业化生产,要满足人们对于活性炭电极的性能要求还有很长的路要走。

## 6 结语与展望

超级电容器作为新型环保储能装置具有巨大的经济价值和应用前景,电极材料作为电容器的核心组成部分,决定了超级电容器的性能。生物质活性炭作为炭电极的一种,廉价易得、制备工艺简单、具有良好的孔隙结构和较大的比表面积,都是其作为超级电容器电极的优势。提前筛选生物质前驱体,选择具有良好孔隙结构或杂原子掺杂的材料,可以提高所制备活性炭的电化学性能。然而生物质活性炭本身比电容不高的固有缺陷限制了它的应用,今后研究应着重于生物质活性炭与赝电容材料复合产生协同效应,使活性炭的多孔结构不仅可以形成双电层电容,而且可以限制赝电容材料的体积膨胀,在提高

活性炭材料比电容的同时,也能够改善赝电容材料循环性能差的缺点。

### 参考文献:

- [1] ZHAO Y Q, LU M, TAO P Y, et al. Hierarchically porous and heteroatom doped carbon derived from tobacco rods for supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 307: 391-400.
- [2] 周邵云, 左晓希, 刘建生, 等. 电解液对超级电容器性能的影响[J]. *电池工业*, 2009, 14(3): 177-179.  
ZHOU S Y, ZUO X Y, LIU J S, et al. Effect of electrolyte on the performance of supercapacitor[J]. *Chinese Battery Industry*, 2009, 14(3): 177-179.
- [3] 林旷野, 刘文, 陈雪峰. 超级电容器隔膜及其研究进展[J]. *中国造纸*, 2018, 37(12): 67-73.  
LIN K Y, LIU W, CHEN X F. Supercapacitor separator and its research progress[J]. *China Pulp & Paper*, 2018, 37(12): 67-73.
- [4] ZHANG Y, FENG H, WU X, et al. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(11): 4889-4899.
- [5] MU A, LI J, CHEN W, et al. The composite material based on Dawson-type polyoxometalate and activated carbon as the supercapacitor electrode[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2015, 55: 149-152.
- [6] YANG L J, JIANG S J, ZHAO Y, et al. Boron-doped carbon nanotubes as metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(31): 7132-7135.
- [7] WEN Y, HUANG C, WANG L, et al. Heteroatom-doped graphene for electrochemical energy storage[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014, 59(18): 2102-2121.
- [8] TAN H, WANG X, JIA D, et al. Structure-dependent electrode properties of hollow carbon micro-fibers derived from Platanus fruit and willow catkins for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(6): 2580-2591.
- [9] TEO E Y L, MUNIANDY L, NG E P, et al. High surface area activated carbon from rice husk as a high performance supercapacitor electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 192: 110-119.
- [10] JOST K, DION G, GOGOTSI Y. Textile energy storage in perspective[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(28): 10776-10787.
- [11] 向宇, 曹高萍. 双电层电容器储能机理研究概述[J]. *储能科学与技术*, 2016, 5(6): 816-827.  
XIANG Y, CAO G P. A review on the mechanism of energy storage about the electro chemical double-layer capacitor[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2016, 5(6): 816-827.
- [12] 韩严和, 全燮, 薛大明, 等. 活性炭改性研究进展[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2003(1): 33-37.  
HAN Y H, QUAN X, XUE D M, et al. Advance of research on modified activated carbon[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2003(1): 33-37.
- [13] 朱倩莹, 李莹蕊, 顾佳俊, 等. 超级电容器生物碳电极的制备及应用进展[J]. *电源技术*, 2020, 44(9): 1395-1398.  
ZHU Q Y, LI Y R, GU J J, et al. Preparation of supercapacitor biochar electrode and its application[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2020, 44(9): 1395-1398.
- [14] TENG H, CHANG Y J, HSIEH C T. Performance of electric double-layer capacitors using carbons prepared from phenol-formaldehyde resins by KOH etching[J]. *Carbon*, 2001, 39(13): 1981-1987.
- [15] SHI H. Activated carbons and double layer capacitance[J]. *Electrochimica Acta*, 1996, 41(10): 1633-1639.
- [16] VIX-GUTERL C, FRACKOWIAK E, JUREWICZ K, et al. Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials[J]. *Carbon*, 2005, 43(6): 1293-1302.
- [17] CHMIOLA J, YUSHIN G, GOGOTSI Y, et al. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer[J]. *Science*, 2006, 313(5794): 1760-1763.
- [18] SERVICE R F. New 'supercapacitor' promises to pack more electrical punch[J]. *Science*, 2006, 313(5789): 902.
- [19] HUANG J, SUMPTER B G, MEUNIER V. Theoretical model for nanoporous carbon supercapacitors[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(3): 520-524.
- [20] HUANG J, SUMPTER B G, MEUNIER V. A universal model for nanoporous carbon supercapacitors applicable to diverse pore regimes, carbon materials, and electrolytes[J]. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2008, 14(22): 6614-6626.
- [21] 张红霞, 袁凤辉, 关德新, 等. 维管植物木质部水分传输过程的影响因素及研究进展[J]. *生态学杂志*, 2017, 36(11): 3281-3288.  
ZHANG H X, YUAN F H, GUAN D X, et al. A review on water transport in xylem of vascular plants and its affecting factors[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2017, 36(11): 3281-3288.
- [22] YANG C D, ZHANG X, SEAGO Jr J L, et al. Anatomical and histochemical features of *Brasenia schreberi* (Cabombaceae) shoots[J]. *Flora*, 2020, 263: 1-7[2020-01-10]. <https://doi.org/10.1016/j.flora.2019.151524>.
- [23] ZHANG S, WU C, WU W, et al. High performance flexible supercapacitors based on porous wood carbon slices derived from Chinese fir wood

- scraps[J]. *Journal of Power Sources*,2019,424:1-7.
- [24]SU X L,JIANG S,ZHENG G P, et al. High-performance supercapacitors based on porous activated carbons from cattail wool[J]. *Journal of Materials Science*,2018,53(12):9191-9205.
- [25]CHEN H,LIU D,SHEN Z, et al. Functional biomass carbons with hierarchical porous structure for supercapacitor electrode materials[J]. *Electrochimica Acta*,2015,180:241-251.
- [26]SU X L,CHEN J R,ZHENG G P, et al. Three-dimensional porous activated carbon derived from loofah sponge biomass for supercapacitor applications[J]. *Applied Surface Science*,2018,436:327-336.
- [27]YAN S,LIN J,LIU P, et al. Preparation of nitrogen-doped porous carbons for high-performance supercapacitor using biomass of waste lotus stems[J]. *RSC Advances*,2018,8(13):6806-6813.
- [28]WANG X,WANG M,ZHANG X, et al. Low-cost, green synthesis of highly porous carbons derived from lotus root shell as superior performance electrode materials in supercapacitor[J]. *Journal of Energy Chemistry*,2016,25(1):26-34.
- [29]YANG C S,JANG Y S,JEONG H K. Bamboo-based activated carbon for supercapacitor applications[J]. *Current Applied Physics*,2014,14(12):1616-1620.
- [30]CHEN W,WANG X,LIU C, et al. Rapid single-step synthesis of porous carbon from an agricultural waste for energy storage application[J]. *Waste Management*,2020,102:330-339.
- [31]MAO H,ZHOU D,HASHISHO Z, et al. Microporous activated carbon from pinewood and wheat straw by microwave-assisted KOH treatment for the adsorption of toluene and acetone vapors[J]. *RSC Advances*,2015,5(45):36051-36058.
- [32]HU X,LI J,ZHANG Y, et al. Heteroatoms (N-, Si-) self-doped spongy carbon derived from wild fungus *sharia bambusicola* as electrode materials for supercapacitors[J/OL]. *Chemical Physics*,2019,525:1-4[2020-01-10]. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.05.010>.
- [33]SUN H,HE W,ZONG C, et al. Template-free synthesis of renewable macroporous carbon via yeast cells for high-performance supercapacitor electrode materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*,2013,5(6):2261-2268.
- [34]ZHU Y,FANG T,HUA J, et al. Biomass-derived porous carbon prepared from egg white for high-performance supercapacitor electrode materials[J]. *Chemistryselect*,2019,4(24):7358-7365.
- [35]MISONO I I,ZAIN N K M,LEI T S, et al. Activated carbon with graphitic content from stinky bean seedpod biowaste as supercapacitive electrode material[J]. *Ionics*,2020,26(8):4081-4093.
- [36]WEI H,WANG H,LI A, et al. Advanced porous hierarchical activated carbon derived from agricultural wastes toward high performance supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*,2020,820:1-10[2020-01-09]. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153111>.
- [37]CHEN F,JI Y,DENG Y, et al. Ultrasonic-assisted fabrication of porous carbon materials derived from agricultural waste for solid-state supercapacitors[J]. *Journal of Materials Science*,2020,55(25):11512-11523.
- [38]LI Z,ZHANG L,AMIRKHIZ B S, et al. Carbonized chicken eggshell membranes with 3D architectures as high-performance electrode materials for supercapacitors[J]. *Advanced Energy Materials*,2012,2(4):431-437.
- [39]YUAN Y,YI R,SUN Y, et al. Porous activated carbons derived from *Pleurotus eryngii* for supercapacitor applications[J]. *Journal of Nanomaterials*,2018,2018:1-10[2020-01-09]. <https://doi.org/10.1155/2018/7539509>.
- [40]BALASUBRAMANIAN M M,SUBRAMANI M,MURUGAN D, et al. Groundnut shell-derived porous carbon-based supercapacitor with high areal mass loading using carbon cloth as current collector[J]. *Ionics*,2020,26:6297-6308.
- [41]YANG L, QIU J, WANG Y, et al. Molten salt synthesis of hierarchical porous carbon from wood sawdust for supercapacitors[J/OL]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*,2019,856:1-7[2020-01-10]. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113673>.
- [42]GOU G,HUANG F,JIANG M, et al. Hierarchical porous carbon electrode materials for supercapacitor developed from wheat straw cellulosic foam[J]. *Renewable Energy*,2020,149:208-216.
- [43]谭洪,王树荣,骆仲决,等. 生物质三组分热裂解行为的对比研究[J]. *燃料化学学报*,2006,34(1):61-65.  
TAN H,WANG S R,LUO Z Y, et al. Pyrolysis behavior of cellulose, xylan and lignin[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*,2006,34(1):61-65.
- [44]CAGNON B,PY X,GUILLOT A, et al. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors[J]. *Bioresource Technology*,2009,100(1):292-298.
- [45]LI Z,LIANG Q,YANG C, et al. Convenient preparation of nitrogen-doped activated carbon from Macadamia nutshell and its application in supercapacitor[J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*,2017,28(18):13880-13887.
- [46]LYU H,ZHANG X,WANG F, et al. ZIF-67-assisted construction of hollow core/shell cactus-like MnNiCo trimetal electrodes and Co,N dual-doped carbon electrodes for high-performance hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*,2020,8(28):14287-14298.
- [47]PALISOC S,DUNGO J M,NATIVIDAD M. Low-cost supercapacitor based on multi-walled carbon nanotubes and activated carbon derived from *Moringa oleifera* fruit shells[J]. *Heliyon*,2020,6(1):e03202-e03202.

- [48] ZHANG Y, CHEN H, WANG S, et al. Facile fabrication and structure control of SiO<sub>2</sub>/carbon via *in situ* doping from liquefied bio-based sawdust for supercapacitor applications[J/OL]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 151:1–10 [2020-01-10]. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112490>.
- [49] YANG G, PARK S J. Nanoflower-like NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> grown on biomass carbon coated nickel foam for asymmetric supercapacitor[J/OL]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 835:1–9 [2020-01-10]. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155270>.
- [50] GONZÁLEZ A, GOIKOLEA E, BARRENA J A, et al. Review on supercapacitors: Technologies and materials[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 58:1189–1206.
- [51] 刘雨璇, 轩迪攀, 李佳佳, 等. 石墨烯改性椰壳活性炭复合材料的制备及其电化学性能研究[J]. *林产化学与工业*, 2020, 40(1): 61–67.  
LIU Y X, XUAN D P, LI J J, et al. Preparation of graphene modified coconut shell activated carbon composite and its electrochemical performance[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2020, 40(1): 61–67.
- [52] 贾羽洁, 刘姝娜, 蒋剑春, 等. 应用于超级电容器中聚苯胺-活性炭复合材料的研究进展[J]. *太阳能学报*, 2012, 33(S1): 103–107.  
JIA Y J, LIU S N, JIANG J C, et al. Progress of polyaniline-activated carbon composites for supercapacitor applications[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2012, 33(S1): 103–107.
- [53] 卢海, 王金磊, 杜慧玲, 等. 快速混合法制备超级电容器用聚苯胺-活性炭复合材料[J]. *功能高分子学报*, 2017, 30(4): 471–474.  
LU H, WANG J L, DU H L, et al. Polyaniline-activated carbon composite prepared by rapid mixing method technique for supercapacitors[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2017, 30(4): 471–474.
- [54] 杜伟, 王小宁, 鞠翔宇, 等. 用于超级电容器电极的柚子皮/聚苯胺原位复合碳化材料[J]. *材料导报*, 2019, 33(4): 719–723.  
DU W, WANG X N, JU X Y, et al. Pemelo peel/polyaniline *in situ* composite carbonized materials with an application to supercapacitor electrode[J]. *Materials Reports*, 2019, 33(4): 719–723.
- [55] ZHOU J, ZHU T, XING W, et al. Activated polyaniline-based carbon nanoparticles for high performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 160:152–159.
- [56] 李叶华, 陈上, 于小林, 等. 超级电容器过渡金属氧化物电极材料研究进展[J]. *吉首大学学报(自然科学版)*, 2017, 38(2): 71–75.  
LI Y H, CHEN S, YU X L, et al. Research progress on transition metal oxide electrode materials for supercapacitors[J]. *Journal of Jishou University (Natural Science Edition)*, 2017, 38(2): 71–75.
- [57] 张熊, 马衍伟. 电化学超级电容器电极材料的研究进展[J]. *物理*, 2011, 40(10): 656–663.  
ZHANG X, MA Y W. Recent advances in the development of electrode materials for supercapacitor[J]. *Physics*, 2011, 40(10): 656–663.
- [58] 王苑, 韩凯, 易小艺. 基于化学储能应用的后过渡金属氧化物合成、改性[J]. *功能材料*, 2019, 50(5): 5072–5082.  
WANG Y, HAN K, YI X Y. Synthesis and modification of late transition-metal oxides based on chemical energy storage applications[J]. *Journal of Functional Materials*, 2019, 50(5): 5072–5082.
- [59] JIANG X, SHI G, WANG G, et al. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/hemp straw-based porous carbon composite for supercapacitor electrode materials[J]. *Ionics*, 2020, 26:4039–4051.
- [60] BIAN Z, WU C, YUAN C, et al. One-step production of N—O—P—S co-doped porous carbon from bean worms for supercapacitors with high performance[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(51): 30756–30766.
- [61] SINHA P, YADAV A, TYAGI A, et al. Keratin-derived functional carbon with superior charge storage and transport for high-performance supercapacitors[J]. *Carbon*, 2020, 168:419–438.
- [62] WANG B, YANG W, MCKITTRICK J, et al. Keratin: Structure, mechanical properties, occurrence in biological organisms, and efforts at bioinspiration[J]. *Progress in Materials Science*, 2016, 76:229–318.
- [63] THOMAS P, LAI C W, JOHAN M R B. Recent developments in biomass-derived carbon as a potential sustainable material for super-capacitor-based energy storage and environmental applications[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 140:54–85.
- [64] 马诗瑶, 杜慧, 耿闯, 等. 蟹壳基氮/氧共掺杂多孔炭的原位制备及其超级电容器性能[J]. *应用化学*, 2016, 33(11): 1316–1321.  
MA S Y, DU H, GENG C, et al. *In situ* synthesis of nitrogen/oxygen co-doped porous carbon derived from crab shells and their application as supercapacitor electrode materials[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2016, 33(11): 1316–1321.
- [65] WANG W, QI J, SUI Y, et al. An asymmetric supercapacitor based on activated porous carbon derived from walnut shells and NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoneedle arrays electrodes[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18(8): 5600–5608.
- [66] SALES-CAMPOS C, ARAUJO L M, MINHONI M T de A, et al. Physicochemical analysis and centesimal composition of *Pleurotus ostreatus* mushroom grown in residues from the Amazon[J]. *Ciencia E Tecnologia De Alimentos*, 2011, 31(2): 456–461.
- [67] ZOU Z, LEI Y, LI Y, et al. Nitrogen-doped hierarchical meso/microporous carbon from bamboo fungus for symmetric supercapacitor applications[J/OL]. *Molecules*, 2019, 24(20): 1–14 [2020-01-10]. <https://doi.org/10.3390/molecules24203677>.
- [68] LIANG J, QU T, KUN X, et al. Microwave assisted synthesis of camellia oleifera shell-derived porous carbon with rich oxygen functionalities and superior supercapacitor performance[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 436:934–940.

- [69] 杨婷婷. 生物质多孔碳材料及其复合物的制备与电化学性能的研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2018.  
YANG T T. Preparation and electrochemical properties of biomass porous carbon materials and their complexes [D]. Jilin: Jilin University, 2018.
- [70] 黄维, 范同祥. 水热碳化法的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(S1): 131-135.  
HUANG W, FAN T X. Research progress of hydrothermal carbonization method[J]. Materials Reports, 2014, 28(S1): 131-135.
- [71] 高英, 石韬, 汪君, 等. 生物质水热技术研究现状及发展[J]. 可再生能源, 2011, 29(4): 77-83.  
GAO Y, SHI T, WANG J, et al. Research status and development of biomass hydrothermal technology for biomass[J]. Renewable Energy Resources, 2011, 29(4): 77-83.
- [72] 杜锐, 覃爱苗, 韦春, 等. 生物质炭材料的制备及电化学应用研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(5): 93-97.  
DU R, QIN A M, WEI C, et al. Research progress of preparation of biomass carbon and its electrochemical application[J]. Materials Reports, 2014, 28(5): 93-97.
- [73] RODRÍGUEZ-REINOSO F, MOLINA-SABIO M, GONZÁLEZ M T. The use of steam and CO<sub>2</sub> as activating agents in the preparation of activated carbons[J]. Carbon, 1995, 33(1): 15-23.
- [74] 高原. 浒苔基高比表面积活性炭的制备及其性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2017.  
GAO Y. Preparation of margin-based high specific surface area activated carbon and its performance study [D]. Jinan: Shandong University, 2017.
- [75] WANG C, WU D, WANG H, et al. A green and scalable route to yield porous carbon sheets from biomass for supercapacitors with high capacity [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(3): 1244-1254.
- [76] SAISAI L, HAIJUN Z, SHIYA H, et al. Synthesis of hierarchical porous carbon in molten salt and its application for dye adsorption[J/OL]. Nanomaterials (Basel, Switzerland), 2019, 9(8): 1-11 [2020-01-10]. <https://doi.org/10.3390/nano9081098>.
- [77] MU J, WONG S I, LI Q, et al. Fishbone-derived N-doped hierarchical porous carbon as an electrode material for supercapacitor[J/OL]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 832: 1-11 [2020-01-10]. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154950>.
- [78] 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.
- [79] ZHAO N, DENG L, LUO D, et al. One-step fabrication of biomass-derived hierarchically porous carbon/MnO nanosheets composites for symmetric hybrid supercapacitor[J]. Applied Surface Science, 2020, 526: 1-9 [2020-01-10]. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146696>.