



基于生物质制取纤维素碳材料的高价值化策略与应用

高智英, 余厚咏*, 陈芸卉

浙江理工大学纺织科学与工程学院(国际丝绸学院), 杭州 300018

*通讯作者, E-mail: phdyu@zstu.edu.cn

收稿日期: 2024-09-04; 接受日期: 2024-10-22; 网络版发表日期: 2024-11-15

国家自然科学基金面上项目(编号: 52273095)和浙江省自然科学基金杰出青年项目(编号: LR22E030002)资助

摘要 纤维素碳材料因其可调控的孔结构、高比表面积、高导电性、优异的表面化学性质和石墨化的碳层结构, 广泛应用于电子、能源及环境等高端领域。然而, 目前碳材料合成仍依赖传统化石燃料, 导致气候变化加剧。利用生物质作为可持续碳源转化为纤维素碳材料可实现负碳排放, 有效应对全球变暖。本文从生物质纤维素碳材料的高价值化策略出发, 重点论述纤维素衍生碳材料和纤维素纳米烯材料的高价值化转变及其在健康监测、清洁能源和环境净化中的最新进展, 同时探讨未来发展面临的机遇与挑战, 为纤维素碳材料的发展提供新见解。

关键词 生物质, 纤维素, 衍生碳材料, 纤维素纳米烯材料, 高价值化

1 引言

碳是生命的基础元素之一, 也是人类历史上最早发现和利用的元素, 对推动文明进程至关重要。碳材料的合成通常依赖传统化石燃料, 但这些燃料不仅濒临枯竭, 过度使用还导致大量碳排放, 进一步加剧温室效应, 威胁生态环境。生物质作为可持续资源, 是可靠的替代品, 其中纤维素是地球上最丰富的生物质材料, 具备可再生、低污染、二氧化碳“零排放”和高含碳量等天然优势。因此, 利用纤维素作为可持续碳源, 能有效缓解当前社会面临的能源和环境压力。

生物质制取纤维素碳材料的高价值化策略, 是指通过先进的合成、改性及加工技术, 制备出具备

优异性能或特定功能的碳基材料, 从而在应用领域中显著提升产品的整体性能与经济价值^[1]。本综述重点介绍了纤维素高价值化转变的衍生碳材料和纤维素纳米烯材料的研究进展, 讨论了各种合成方法的优点和局限, 旨在引领高质量的碳质材料。文章探讨了生物质前驱体、转化方法、功能化设计及作用机制等, 并基于生物质衍生碳质材料独特的物理化学性质, 综述了其在健康监测、清洁能源和环境净化方面的新兴应用。同时, 针对不同材料存在的问题、挑战和局限性进行讨论, 结合生物质纤维素的特点与转变形式, 提出了未来研究方向, 以期推动规模化的纤维素高价值化碳质材料的开发, 具有深远的研究价值。

引用格式: Gao Z, Yu H, Chen Y. High-value strategies and applications of biomass-based cellulose carbon materials. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 207–220, doi: 10.1360/SSC-2024-0196

2 生物质-纤维素衍生碳材料

2.1 生物质-纤维素活性炭

纤维素活性炭材料的制备取决于前驱体、活化方式和生产工艺, 其中衍生碳材料的制备工艺主要包括碳化和活化两个阶段(图1a), 碳化阶段目的主要是将纤维素生物质原料在无氧或缺氧的环境中进行高温裂解反应, 去除其中大量非碳元素(如氢、氧等)挥发性气体, 从而形成具有空隙结构的生物碳材料^[2], 常见的碳化方法包括热解法、微波法和水热法^[3]等。高温碳化通常在管式炉中进行, 温度需达到800℃以上^[4], 水热法较传统加热法降低了反应温度, 但延长了反应时间^[5], 而微波辅助法(microwave-assisted heating, MAH)^[6]可以缩短处理时间^[7], 能实现较大的表面积和均匀的微孔结构^[8], 同时因可减少活化剂的消耗, 因此被广泛应用。活化阶段目的是通过增加纤维素衍生碳材料的孔隙率和比表面积来增强其物理和化学性质, 包括物理活化和化学活化, 其中物理活化主要以氧化性气体(如二氧化碳、水蒸气、空气等)作为活化剂对碳化材料进行活化, 制备方法便捷且免清洗, 但所需温度高、时间长, 表面积小且产率较低。因此, 二氧化碳和蒸汽进行活化更为常见, 本质上是通过气化反应去除热解直接生成的碳材料中的部分碳原子, 从而增加材料的孔隙率和表面积。化学活化法是指用化学试剂作为激活剂来增加生物质碳材料的孔隙率, 包括原位化学活化和后化学活化两种。在化学活化中, 通常采用 ZnCl_2 和 H_3PO_4 作为活化剂。 ZnCl_2 在热解过程中以熔融状态均匀分布于碳层中, 去除后留下特定的孔隙结构。在后化学活化方法中, 碱性物质(如 NaOH 和 KOH)是常见的活化剂, 如采用 KOH 对纤维素碳材料进行活化, 活化过程中形成的 K 可以嵌入到碳材料晶格中, 使材料膨胀并产生更多孔隙。这一过程本质上是物理活化和化学活化的结合。经过化学活化和物理活化后, 球形碳颗粒的形貌会随着温度的升高而发生变化(图1b)^[9]。相比于化学活化, 物理活化在高温下产生的孔隙结构更为规律, 但化学活化能实现更大的比表面积。然而, 化学试剂对环境有负面影响, 因此开发更环保的替代品是一个重要的发展方向。此外, 活性炭的孔隙结构和吸附能力在很大程度上取决于纤维素来源种类(图1c)。纤维素基活性炭的制备可以一步完成, 也可以分别进行炭化和活化。目前, 结合多种方法或

开发新技术来优化活性炭材料的制备工艺, 将成为未来的重要研究方向之一。

2.2 生物质-纤维素碳纳米管

生物质碳纳米管的制备过程中, 微波辅助化学气相沉积法(microwave chemical vapor deposition, MCVD)是合成碳纳米管的关键, 该方法需要碳源、催化剂和催化剂载体^[15], 由微波诱导和生物热解构成^[16], 而生物质颗粒的挥发释放随热解在生物质表面缩合, 并在生物碳表面逐渐组装, 最终形成碳纳米管CNTs(图2a)^[17]。由于纤维素中丰富的C和H元素, 其热解可生成碳氢化合物, 作为制备碳纳米管(CNTs)的碳源, 常用的催化剂包括Fe、Co和Ni^[17,18]。研究人员通过将棕榈壳分成纤维素和木质素^[16], 探讨了纤维素、木质素和半纤维素在MAH热解条件下对CNTs制备的影响, 并通过SEM图像观察到纤维素生物质表面形成了大量CNTs, 木质素表面却没有CNTs生成, 说明在生物质微波热解过程中, 纤维素是碳纳米管合成的主要成分, 进一步分析挥发性组分表明, 纤维素中的单糖是形成碳纳米管的有效碳源, 而木质素由于其较高的稳定性和较少的挥发物质, 未能在生物炭中达到合成CNTs所需的浓度。CNTs生长的机制被推测为, 在纤维素热解过程中, 富含单糖和碳氢化合物的挥发物自发释放, 随后在高温条件下, 这些挥发物在软化的纤维素颗粒上凝结并重新固化(图2b)。

进一步, Hildago等^[19]分别将燕麦壳、麦秸、榛子壳和菜籽饼在高温下热解, 并利用生物炭与二茂铁的混合物通过MAH法合成了直径均在17~100 nm之间不同形貌的CNTs(图2c), 且热解后的挥发分含量以及H/C和O/C的摩尔比均降低, 表明生物炭的表面芳香性增强, 亲水性减弱^[20,21]。此外, 纤维素的三维结构在热解活化中能保持良好的结构和空隙, 因而适合用作优良的催化剂载体。Zhang等^[22]以花生壳为原料, 采用镍(Ni)作为催化剂, 通过MCVD法合成了CNTs, 发现CNTs的长度和密度随温度升高而增加, 长度范围在2600~3200 nm之间, 这与Hildago等^[19]的实验结果相似。然而, 当温度进一步升高至700℃时, 催化剂表面发生黏结, 阻碍了CNTs的形成^[22]。未来纤维素碳纳米管的研究将聚焦于提升制备工艺的可控性和可持续性, 同时解决规模化生产中的成本效益问题和材料一致性挑战。

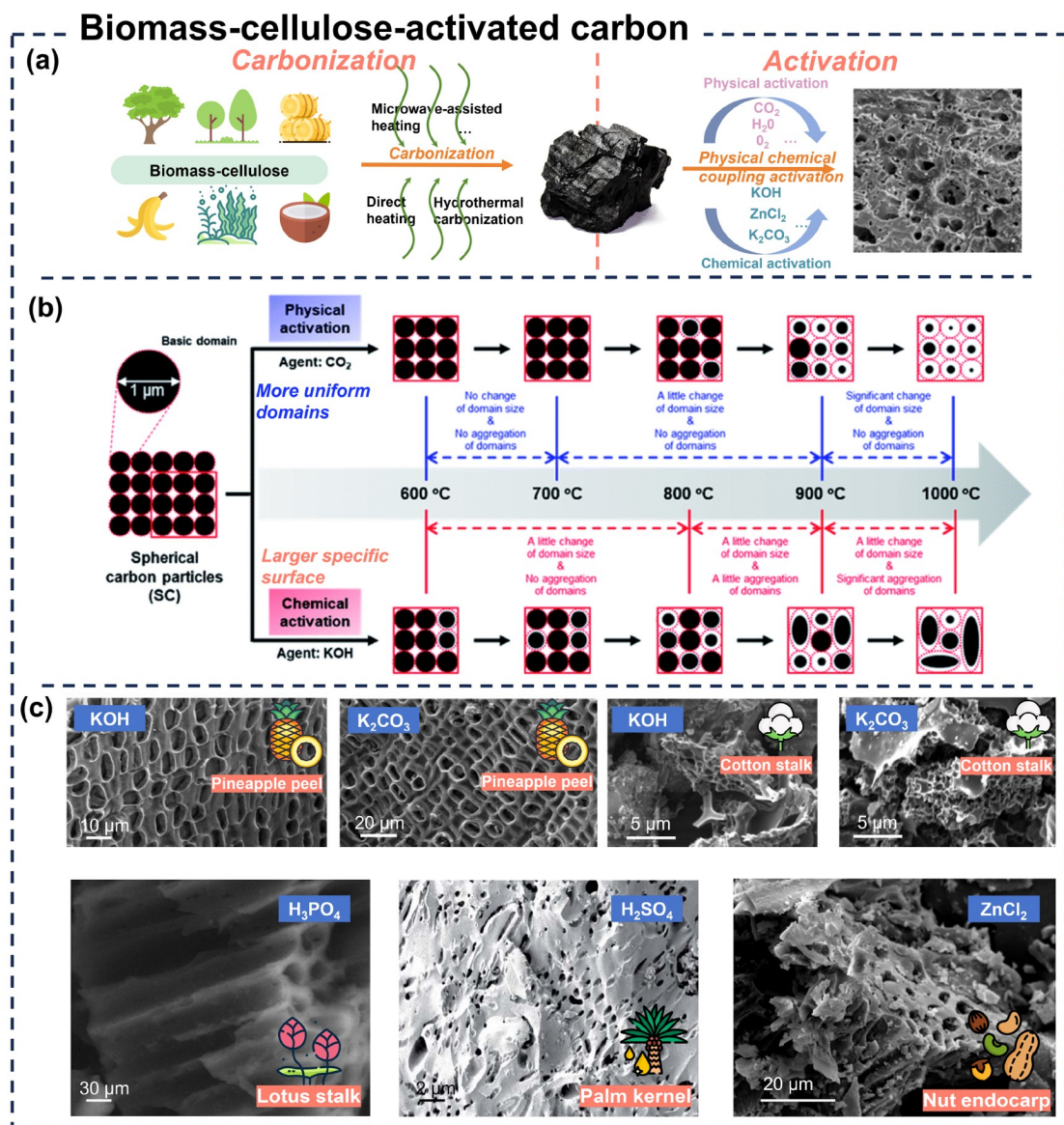


图 1 (网络版彩图) (a) 生物质纤维素活性炭制备示意图; (b) 活化后碳球形貌随温度的变化示意图^[10]; (c) 菠萝皮^[6]、棉花^[11]、莲茎^[12]、棕榈仁^[13]和坚果内果皮^[14]碳化的纤维素衍生碳材料扫描电子显微镜(SEM)图像

Figure 1 (Color online) (a) Preparation of activated carbon from cellulose; (b) morphology of spherical carbon particles changes with temperature after activation^[10]; (c) scanning electron microscopy (SEM) images of cellulose carbon materials carbonized from pineapple peel^[6], cotton^[11], lotus stem^[12], palm kernel^[13], and nut endocarp^[14].

2.3 生物质-纤维素石墨烯

纤维素石墨烯结合了纤维素的生物可降解性与石墨烯的高导电性和机械强度等优越性能, 其碳化制备过程的关键在于提高含碳量。生物质催化形成石墨烯的过程与活性炭的制备过程类似, 涉及石墨化和活化过程(图3a)。纤维素石墨烯与纤维素活性炭相比, 在制

备方法上的区别核心在于: (1) 石墨烯需要复杂的化学处理和高温还原, 活性炭则主要通过物理或化学活化; (2) 石墨烯形成二维晶格结构, 活性炭则主要为无定形多孔结构; (3) 石墨烯需要更高的温度。Bi等^[23]通过以吸水棉为原料, 在1200 °C下通过碳化和连续CVD法制备微碳管纤维素石墨烯复合材料, 研究发现少量层状石墨烯纳米片均匀地覆盖在碳微管表面。在石墨化过

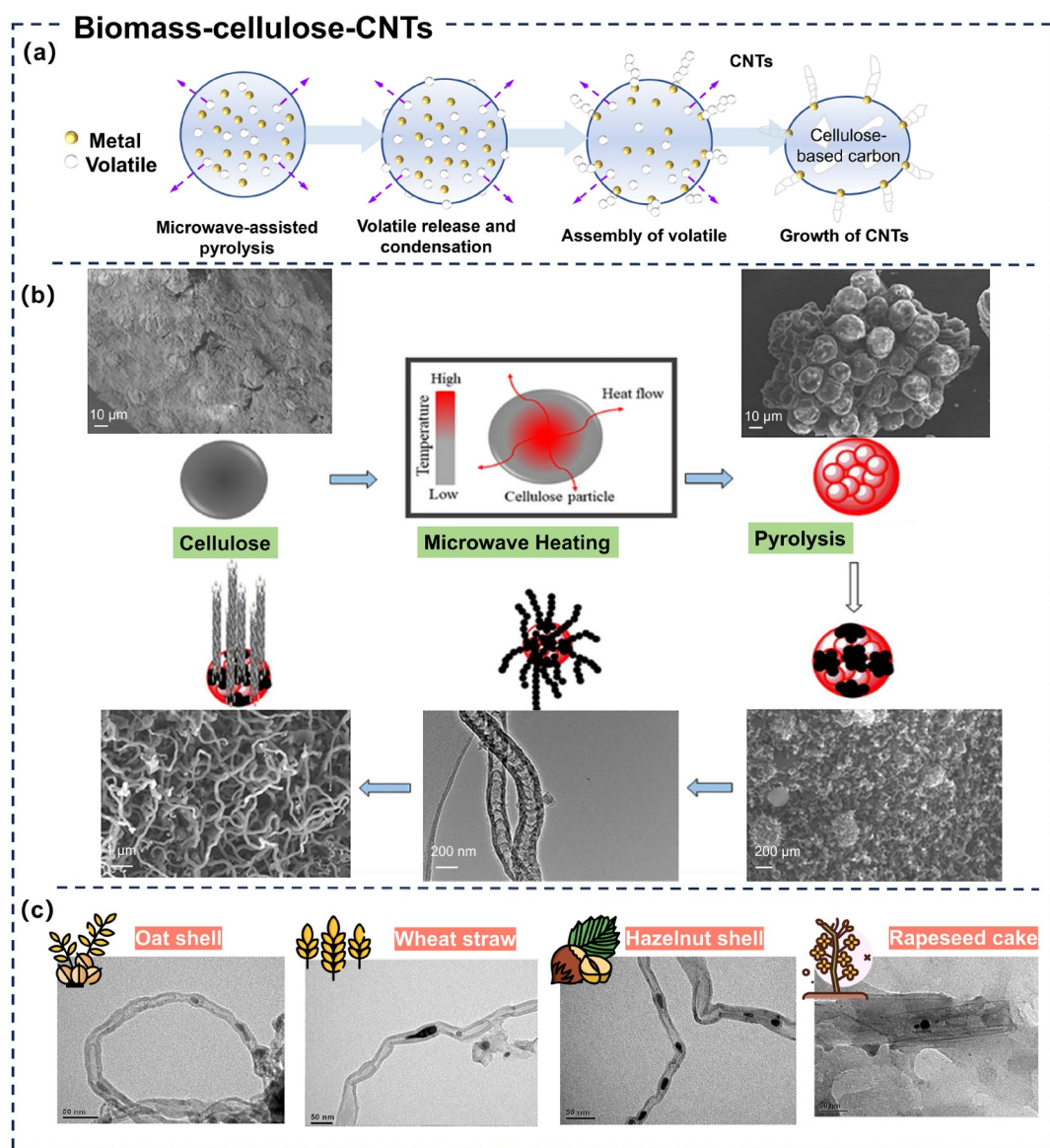


图2 (网络版彩图) (a) 生物质纤维素CNTs制备示意图; (b) 微波诱导CNTs形成机制^[16]; (c) 燕麦壳、麦秸、榛子壳和油菜籽饼合成CNTs的透射电子显微镜(TEM)图像^[19]

Figure 2 (Color online) (a) Preparation of CNTs from cellulose; (b) mechanism of formation and growth of CNTs during microwave-induced pyrolysis of cellulose ^[16]; (c) transmission electron microscopy (TEM) image of CNTs synthesis from oat shell, wheat straw, hazelnut shell and rapeseed cake ^[19].

程中, 催化剂的引入是一个关键策略, 可促进碳原子有序排列, 降低石墨化过程的反应温度, 加速形成石墨结构, 从而实现催化石墨化的中间过渡^[24]. Sun等^[25]利用 FeCl_3 和 ZnCl_2 分别作为石墨化催化剂和化学活化剂, 通过石墨化和活化的联合方法成功将废椰子壳合成了具有高比表面积的多孔石墨烯纳米片. 具体而言, FeCl_3 在椰壳中形成的渗碳相在高温条件下能够释放

碳源, 这些碳源是形成石墨烯纳米片的基础. 更重要的是, FeCl_3 作为催化剂, 能够有效地指导碳原子的重排过程, 使石墨烯片层能够按照特定的结构和尺寸生长. 这种催化作用不仅加速了石墨化进程, 还提高了石墨烯产物的质量和可控性. 同时, ZnCl_2 作为化学活化剂, 在活化过程中通过其独特的化学性质促进了椰壳中碳的活化与孔隙结构的形成. 这为后续的石墨化过程提

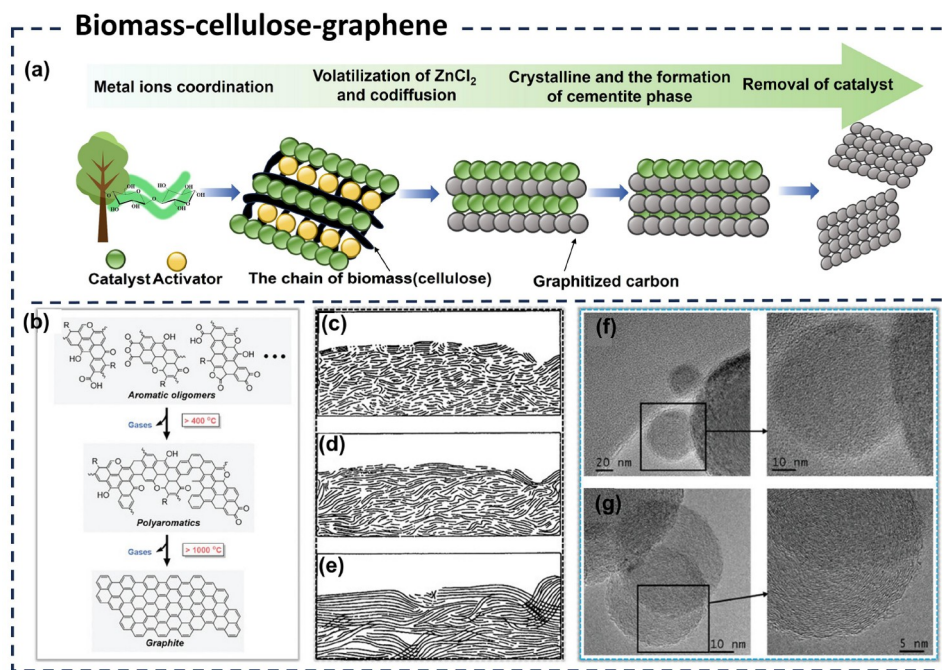


图 3 (网络版彩图) (a) 生物质纤维素催化石墨化制备示意图; (b) 生物质碳化过程中芳香族低聚物反应示意图; (c~e) 低、中、高温下生物质中碳层结构模型; (f, g) 不同结晶程度碳材料的TEM图像^[28]

Figure 3 (Color online) (a) Preparation of graphene from cellulose; (b) reaction of aromatic oligomers in the carbonization process; (c~e) model for the carbon layer structures at low, medium, and high temperatures; (f, g) TEM images of carbon materials with different crystal quality^[28].

供了更多的活性位点和反应通道, 进一步增强了石墨烯纳米片的性能^[26]。通常来讲, 石墨化程度的增加会导致碳材料的比表面积降低, 而具有高结晶度的碳材料通常比表面积较低, 这不利于提升碳材料的电容性能。然而, 通过同步石墨化和活化的方式制备的多孔石墨烯纳米片不仅具有良好的结晶度, 且具有较大的比表面积^[25]。

此外, 碳化温度对元素组成和石墨化程度起到决定性作用。在低温下, 生物质主要由无定形碳或取向性较差的碳组成(图3b, c)^[27]。随着温度的升高, 芳香族低聚物会连接形成复杂的多芳香烃, 这些生成的碳原子环在较大的平面距离上排列不规则。温度进一步升高时, 芳香族低聚物继续连接形成更多复杂的多芳香烃, 碳原子环在较大的平面距离上呈现无序排列(图3d, f)。在高温条件下, 形成较大的石墨晶体, 并出现更为清晰的晶体结构(图3e, g)^[28]。由此可见, 温度是碳化过程中决定石墨化程度的关键因素。如果能在较低温度条件下实现显著优化的石墨化过程, 这不仅能够大幅度降低能源消耗, 还能促进生物质基石墨烯材料的研发领域的技术飞跃。

3 生物质-纤维素纳米烯材料

3.1 生物质-限域石墨化纤维素纳米烯

纤维素及其衍生纳米材料需要在 800°C 上碳化, 并在超过 2000°C 的温度下石墨化^[29,30], 其中多种转化还需要催化剂来降低反应温度, 这无疑增加了资源、精力和时间的巨大浪费。因此, 现有的制备方法在实现环保和经济的工业生产方面仍存在显著差距。一方面, 高温热解法会释放大量有机废气, 包括二氧化碳、小分子碳氢化合物及其他有机碳氧化物, 这些废气在生物质热解过程中难以有效后处理, 从而导致持续排放。另一方面, 超高温高压条件和高能耗是生物质热解产品商业化的主要障碍, 这不仅带来安全和环保问题, 还使得商业生产成本控制面临挑战。鉴于此, 余厚咏等^[31]在常温常压下, 以路易斯酸(H_2SO_4)本身和副产物有机酸为催化剂, 并在氮气氛围中实现了纤维素纳米纤维(CNF)表面纤维素限域转化为高度石墨化的碳外壳的新策略, 且在多种生物质中得到了验证, 相比传统方法中纤维素必须在 800°C 以上才能实现石墨化的高耗能热解过程, 实现了常温常压下从“0”到“1”的突破。

(图4a~c). 我们研究小组^[32]进一步优化限域石墨化的方法, 以微晶纤维素(microcrystalline cellulose nanocrystals, MCC)作为原料, 采用一步硫酸法对所制备的(cellulose nanocrystals, CNC)实现脱水碳化, 成功制备出具有较高石墨化程度的GCNC (图4d~f). 与此同时, 纤维素的化学特性得以保持, 所保留的极性官能团赋予GCNC优异的溶液分散性, 为后续限域石墨化纤维素纳米烯材料的研究奠定了坚实基础.

3.2 生物质-原位石墨化纤维素碳纤维

碳纤维最早是由纤维素和人造丝等植物性材料制成, 直到后来被高性能石油制品取代. 为实现碳纤维, 石油首先被加工成剧毒的聚丙烯腈(PAN), 随后经过纺丝, 并进一步在无氧的烤箱里加热, 这一生产过程不仅消耗大量能源, 还伴随大量的排放物和毒素的产生. 随着全球气候变化和环境问题日益严重, 碳中和成为全球关注的焦点^[33], 越来越多的行业开始重视可持续发展和开发利用可再生资源. 在此背景下, 生物基碳纤维作为一种利用环境友好型生物质资源制备的先进碳纤维材料, 正受到学术界与工业界的广泛关注, 成为推动绿色转型与可持续发展的重要探索与实践.

近期, Jang等^[34]以莱赛尔纤维(LFs)为原料, 经硫酸酸化并经过连续热稳定和碳化两步法(图5a, b), 制

备了连续生物质碳纤维(图5c), 不仅证明了硫酸在纤维素基碳纤维中的催化作用, 同时揭示了硫酸催化热稳定机理也可适用于其他类型的商用纤维素碳纤维, 展现出了纤维素纤维规模化制备低成本生物质碳纤维的巨大潜力.

4 生物质-纤维素碳材料应用

4.1 纤维素碳材料用于健康监测

传统的公共卫生系统存在不全面、延迟和低效的医疗服务. 近年来, 便捷且功能化的柔性可穿戴产品凭借其在健康监测方面的潜在应用而备受关注. 纤维素碳材料由于具备轻质高强、良好的柔韧性、优异的导电性和生物相容性等综合优势促进了多功能可穿戴柔性设备的发展, 进而实现了对人体健康状况全面实时监测和疾病预防. 例如, 体温是人体的重要体征, 异常升高的体温可能与炎症和发烧有关, 为健康诊断提供重要的信息^[35,36]. 碳基可穿戴温度传感器可对不同的身体部位进行温度监测(图6a), 展现出与商用温度计相当的结果^[37]. 此外, 余厚咏研究团队分别以废弃蚕茧中丝素(silk fibroin, SF)蛋白^[38]和PVA^[39]为原料, 将CNFene作为增强剂(图6b, c), 所制备的柔性电子皮肤均显示出了对环境温度监测的高度灵敏度.

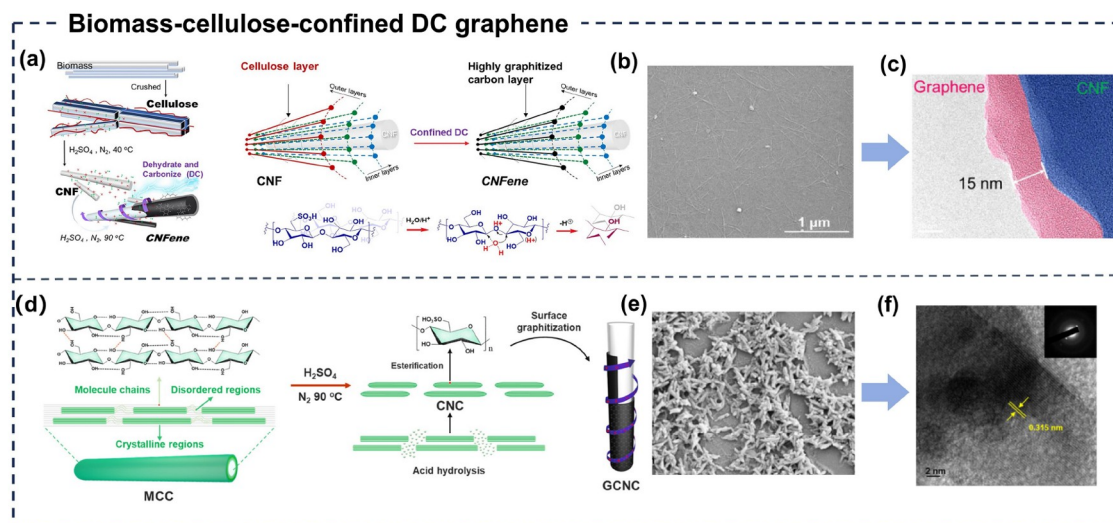


图4 (网络版彩图) (a) 纤维素纳米烯(CNFene)制备示意图; (b) CNF的场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)图像; (c) CNFene-4渲染的HRTEM图像^[31]; (d) GCNC制备示意图; (e) GCNC-4的FE-SEM图像; (f) GCNC-4的TEM图像^[32]

Figure 4 (Color online) (a) Preparation of CNF with highly graphitized carbon outer layer; (b) field emission scanning electron microscope (FE-SEM) images of CNF from H_2SO_4 hydrolysis; (c) high resolution TEM (HRTEM) image of DC-CNFe-4^[31]; (d) synthesis process of GCNC; (e) FE-SEM images of GCNC-4; (f) HRTEM image of GCNC-4^[32].

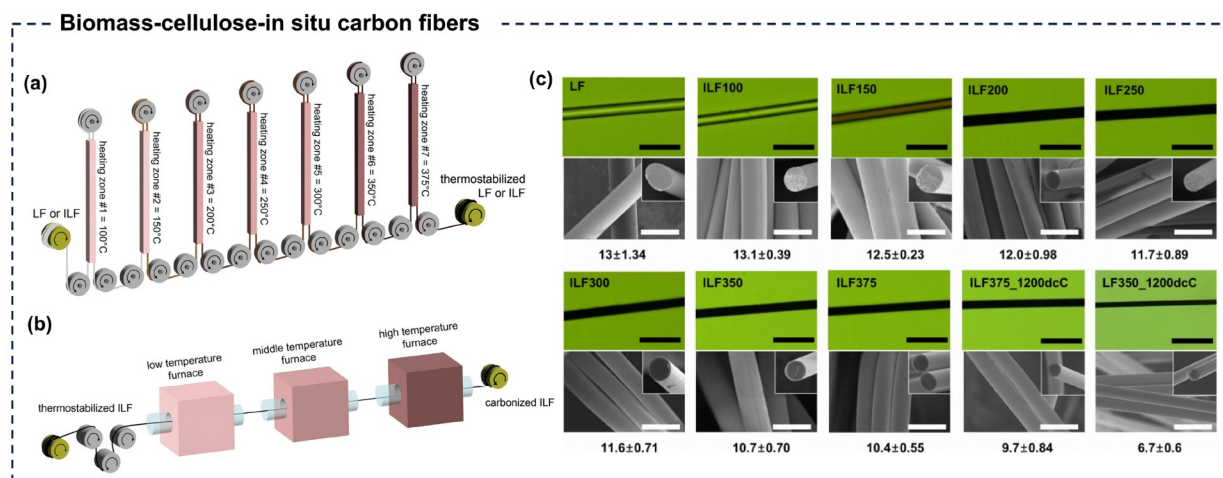


图 5 (网络版彩图) 原位石墨化纤维素碳纤维. (a, b) 装置示意图: (a) 连续热稳定过程; (b) 连续碳化过程. (c) 未经处理的LF, 以及热稳定化的ILF、ILF375_1200dcC和LF350_1200dcC的OM和SEM图像(插图为相应纤维横截面的SEM图像). 黑色标尺: 50 μm ; 白色标尺: 20 μm [34]

Figure 5 (Color online) *In-situ* graphitized cellulose carbon fibers. Schematics of the apparatus used for (a) continuous thermostabilization and (b) continuous carbonization. (c) Optical microscopy (OM) and SEM images of pristine LF, thermostabilized LF impregnated with sulfuric acid (ILFs), ILF375_1200dcC, and LF350_1200dcC (Insets are SEM images of corresponding fiber cross-sections). Black scale bars: 50 μm ; white scale bars: 20 μm [34].

此外, 由于人类呼吸会影响空气中的湿度水平, 湿度传感器可以用于监测呼吸状态. 通过对呼出气体的持续监测, 这些传感器在肺部疾病的诊断中发挥了重要作用. 例如, 湿度传感器可实时监测呼吸用作哮喘检测, 并通过无线传输将数据发送到手机, 在呼吸困难时会发出哮喘警报[图6d]^[40]. 进一步地, 我们研究团队将制备好的CNFene引入SF溶液中, 通过便捷高效的湿法纺丝获得强韧的再生蚕丝纤维^[41](图6e), 监测伤口周围的湿度, 从而判断伤口的愈合情况, 将纤维变身为智能伤口监测器, 实现伤口远程监测.

典型的电生理信号包括心电图(electrocardiogram, ECG)、脑电图(electroencephalogram, EEG)、眼电图(electrooculogram, EOG)和肌电图(electromyogram, EMG), 分别反映心脏、大脑、眼睛和肌肉的活动(图6f). 对于可穿戴的ECG、EMG和EEG监测, 电生理传感器应黏附在人体甚至植入人体以收集电信号, 且必须与皮肤保形接触, 以减少电极-皮肤界面之间的阻抗. 近年来, 智能套装^[42]由于能够传输生理信号备受关注, 志愿者通过手臂上连接的电极记录高质量的心电图信号, 从而监测有关心脏物理状况的健康信息, 在心血管疾病的临床诊断中发挥了重要作用(图6g). 此外, 通过高保真实时脑电图持续监测大脑活动对于研究认知行为尤为关键, 且可以深入了解各种神经系

统疾病和人类疲劳, 如EEG信号在闭眼、恍惚及数学计算时显示出不同的波信号(图6h)^[43], 表现出可穿戴EEG器件实时监测心理状态的巨大潜力.

4.2 纤维素碳材料用于清洁能源

随着科技与经济的高速发展, 全球对能源的需求持续增长. 有限的化石能源储量不仅难以满足日益扩大的需求, 同时化石能源的使用带来了严重的能源危机、环境污染和温室效应等问题. 为了解决清洁能源的储存问题, 碳材料依靠其自身结构和功能的多样性, 可调控的物化性质、高化学稳定性、环境友好和价格低廉等而引起广泛关注.

一方面, 研究人员致力于开发新型储能技术, 其中超级电容器作为一种介于传统平板电容器和电池之间的能量存储器件, 因其卓越的高倍率性能、快速充放电能力、长循环寿命以及低维护成本, 成为能源存储领域的重要研究方向. 另一方面, 纤维素衍生碳材料凭借具有优异的导电性、大比表面积和丰富的孔结构, 可直接用作电极材料. 此外, 活化处理、杂原子掺杂和模板法等合成策略也被广泛应用以获得更高的电化学性能. Shan等^[44]通过一步碳化/KOH活化制备了具有三维蜂窝状分层结构的细菌纤维素(bacterial nanocellulose, BNC)碳材料, 实现了高达1533.0 cm^2/g 的比

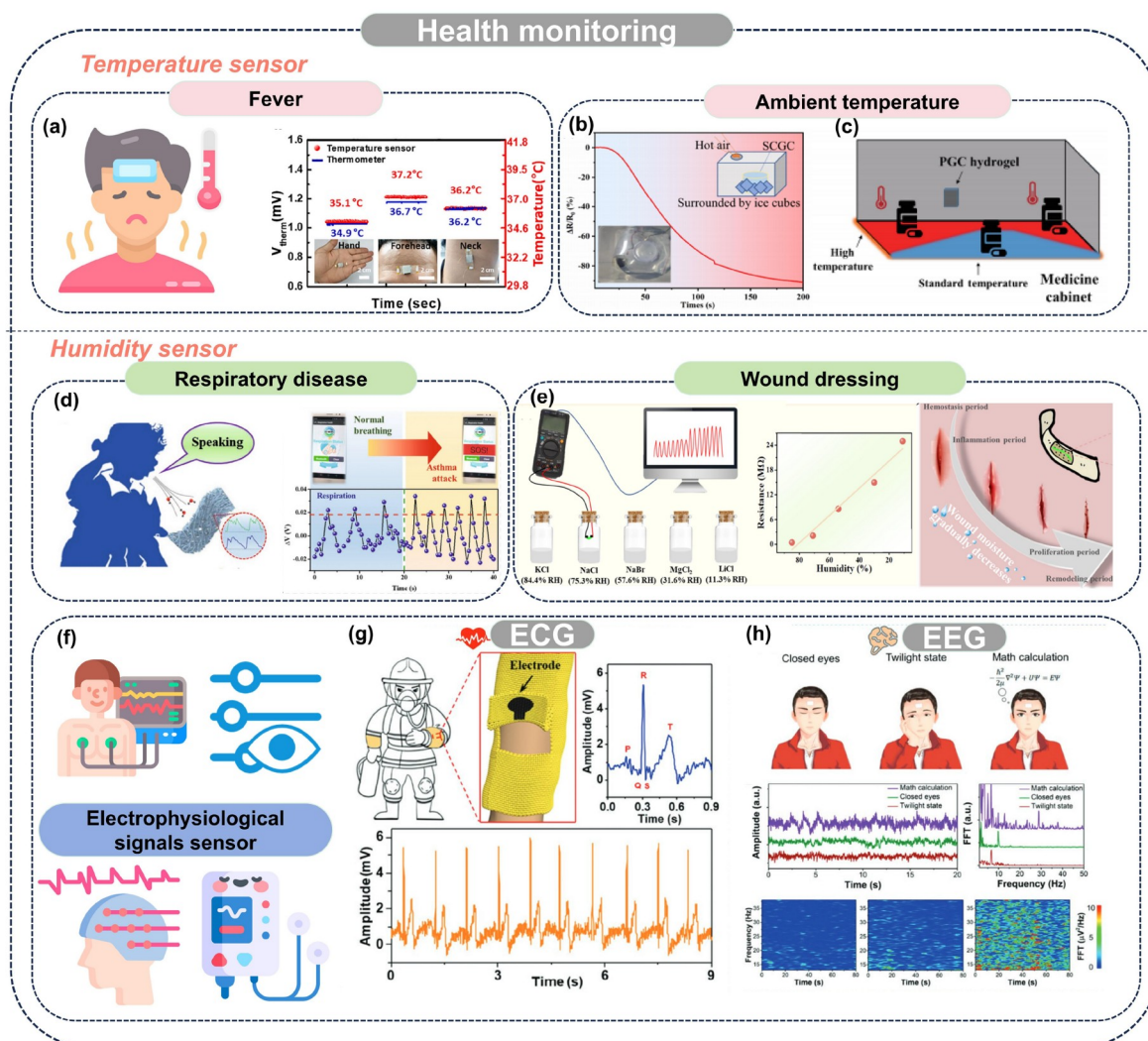


图6 (网络版彩图)纤维素碳材料用于健康监测的应用。(a) 体温感知与不同位置皮肤体温监测^[37]; (b) 冰箱环境中对热空气的模拟响应^[38]; (c) 冰箱“温度死区”实时监测^[39]; (d) 用于检测呼吸的湿度传感器与呼吸监测哮喘报警^[40]; (e) 不同湿度水平下电阻测试示意图与基于伤口周围湿度感知的伤口愈合监测^[41]; (f) 电生理信号监测示意图; (g) 用于监测心电图的激光写入石墨烯电极^[42]; (h) 监测大脑活动的实时脑电图^[43]

Figure 6 (Color online) Application for health monitoring. (a) Fever temperature sensing and skin temperature monitoring ^[37]; (b) responds to hot air in a simulated refrigerator environment ^[38]; (c) temperature monitoring of “temperature dead zone” in the refrigerator ^[39]; (d) humidity sensor for detecting breathing and respiratory monitoring ^[40]; (e) resistance test at different humidity levels and wound healing monitoring based on humidity sensing ^[41]; (f) electrophysiological signal monitoring; (g) laser-writing graphene electrodes for monitoring ECG ^[42]; (h) real-time EEG of cerebral activities ^[43].

表面积, 并在KOH水性电解质中展现出422.0 F/g的高质量比电容。然而, 单纯的活化处理不利于表面的功能化, 且该活化方式难以形成器件。为此, 采用杂原子掺杂成功制备了具有独立三维薄膜结构、重叠的纳米线和交联孔的N掺杂碳气凝胶^[45] (p-BC/N-5M), 由于其高含量的N掺杂、多孔互连网络和高介孔比, p-BC/N-5M表现出173.3 F/g的质量比电容, 所实现的非对称

超级电容器, 其能量密度高达32.9 Wh/kg, 最大功率密度为284.6 kW/kg (图7a~c)。然而, 石墨化程度的不足仍然是制约材料质量比电容提升的关键因素之一, 导致了其相对较低的比电容性能。近期, 余厚咏课题组^[31]在低温和常压条件下首次实现的本征导电的碳纳米纤维实现了1.099 S/cm的高电导率和235.8 F/g的比电容 (图7d), 并已通过多种生物质材料(如麦秆和竹子)验证

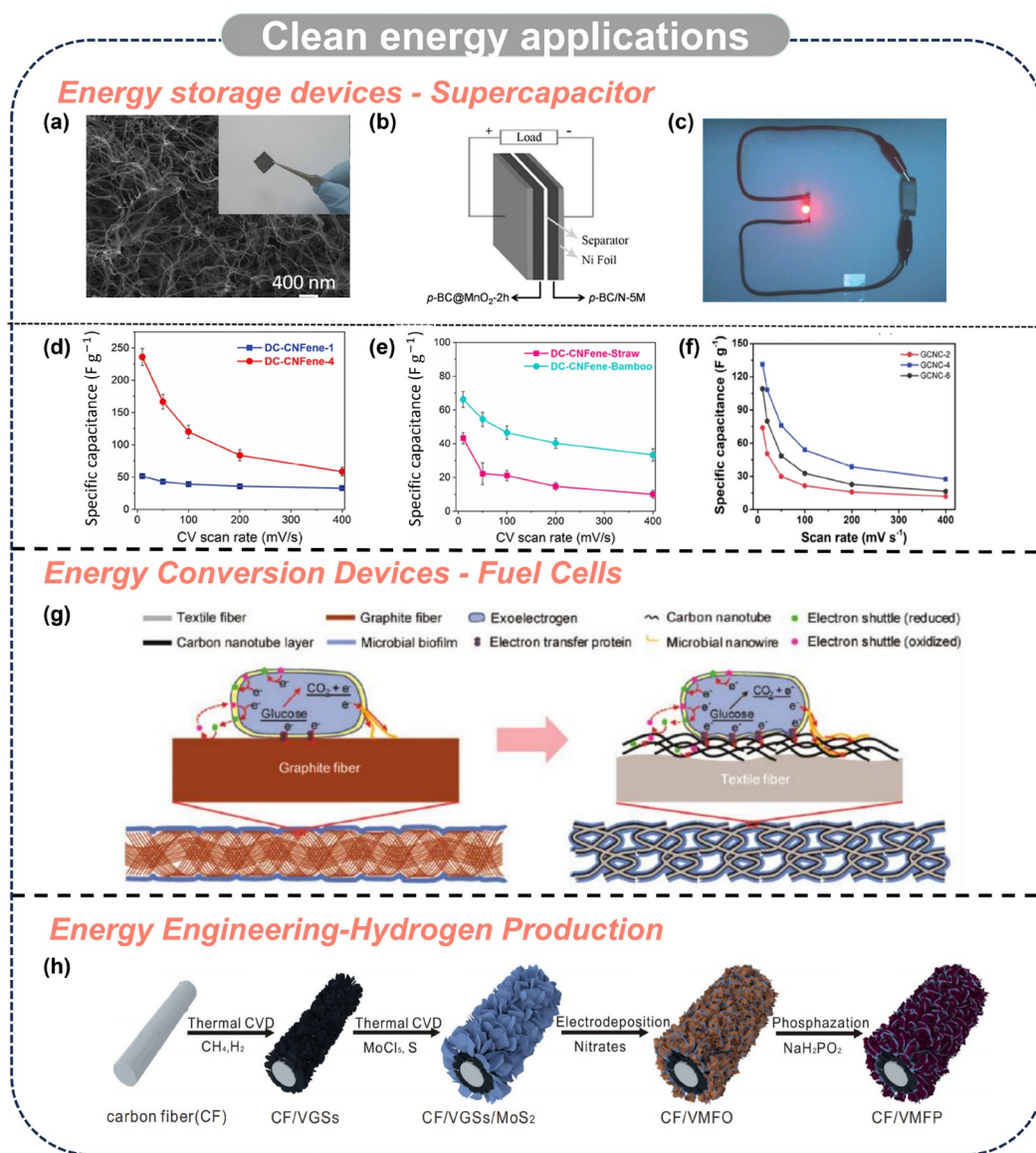


图 7 (网络版彩图)纤维素碳材料在清洁能源的应用. (a) p-BC/N-5M的SEM示意图(插图: p-BC/N-5M的照片); (b) 非对称超级电容器装置示意图; (c) 装置点亮的红色发光二极管(LED)^[45]; (d) CNFene-1和CNFene-4的比电容^[31]; (e) CNFene-Straw和CNFene-Bamboo的比电容^[31]; (f) GCNC-2、GCNC-4和GCNC-6在10–400 mV/s扫描速率下的比电容^[32]; (g) CNTs-纺织阳极结构和电子传输机制示意图(右), 与常见的碳布阳极(左)相比^[46]; (h) 碳纤维/垂直石墨片/MoS₂/FeCoNiP_x (CF/VMFP)的制备示意图^[47]

Figure 7 (Color online) Application for clean energy. (a) SEM image of p-BC/N-5M (inset: photograph of p-BC/N-5M); (b) asymmetric supercapacitor device; (c) red-light emitting diode (LED) lit by the device^[45]; (d) specific capacitance of CNFene-1 and CNFene-4^[31]; (e) specific capacitance of CNFene-Straw and CNFene-Bamboo^[31]; (f) specific capacitance of GCNC-2, GCNC-4, and GCNC-6 at 10–400 mV/s scan rates^[32]; (g) electrode configuration and electron-transfer mechanisms for the CNT-textile anode (right), compared with the widely used carbon cloth anode (left)^[46]; (h) preparation of carbon fibers/vertical graphene sheets/MoS₂/FeCoNiP_x (CF/VMFP)^[47].

(图7e). 余厚咏课题组进一步优化的一步硫酸法构建的限域石墨化纤维素纳米稀^[32], 同样实现了高达131.2 F/g的质量比电容(图7f).

其次, 在能源转化方面, 随着高效柔性太阳能电池

技术的快速发展, 具有多项优异性能的碳材料作为电极材料发挥了重要作用. 此外, 阳极性能被认为是限制微生物燃料电池功率密度的重要因素. Xie等^[46]制备的一种具有高生物相容性、高导电性、双尺度多孔

的碳纳米管-纺织复合材料, 将其作为高性能微生物燃料电池阳极. 与传统碳布阳极相比, 采用碳纳米管-纺织复合阳极的微生物燃料电池电荷转移电阻降低了90%, 最大电流密度提升了157%, 最大功率密度提高了68%, 能量回收率增加了141% (图7g).

此外, 由于自然界中不存在游离态的氢气, 需要从其他一次能源中制备转化氢气, 寻求清洁高效的新能源成为人类发展的必由之路. 碳材料因其特定的孔径、良好的稳定性和优异的电子传导能力, 成为重要的电解水催化剂基底材料. Ji等^[47]通过在碳纤维(carbon fiber, CF)基体上成功连续生长垂直排列的石墨烯纳米片、二硫化钼(MoS)纳米片和铁钴镍氢氧化物, 构筑了一种多层堆叠的杂化结构(CF/VMFP), 用于析氧反应(OER)的催化剂, 表现出优异的电子结构特性, 显著降低了OER的过电位, 从而提高了电催化活性 (图7h).

4.3 纤维素碳材料用于环境净化

当前, 水污染与水资源匮乏构成人类活动引发的严峻挑战, 直接危害人类健康并加剧全球生态系统退化. 不同尺寸的活性碳材料由于具有较大的比表面积、良好的孔隙度和丰富的表面官能团, 而作为高效的污染吸附剂和太阳能蒸汽发生器被广泛探究^[48,49]. 对于水溶性的污染物, 主要包括悬浮颗粒、重金属和染料. 在染料吸附过程中, 含氧基团以酸性为主不利用阴离子染料的吸附, 而对于碱性阳离子染料, 酸性的含氧基团(主要是羧基)则起到了核心作用^[50]. 该过程发生的可能的机制, 主要包括: 氢键作用(I)、静电吸附(II)、电子供体-受体相互作用(III)和 π - π 相互作用(IV) (图8a). 具有高比表面积的生物质碳材料在吸附悬浮颗粒和重金属方面, 机制与染料吸附类似.

纤维素碳材料的吸附能力取决于初始的吸附剂浓度、温度、pH、吸附剂粒径、搅拌速度和时间^[51]. 金

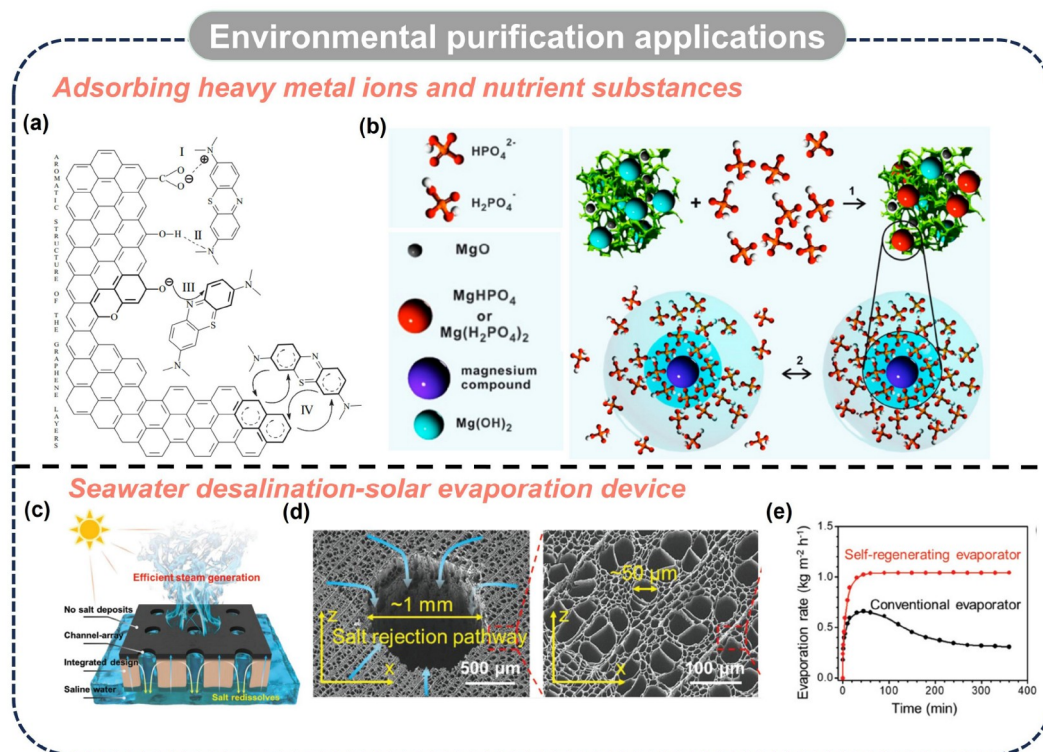


图8 (网络版彩图)纤维素碳材料用于环境净化的应用. (a) 纤维素碳材料吸附机制^[58]; (b) 生物质炭表面的吸附和解吸机制^[55]; (c) 基于木材的太阳能蒸发器; (d) 微米级和毫米级通道SEM图像(箭头表示溶质的转移); (e) 在1个太阳照射(20 wt% NaCl溶液)下, 与传统蒸发器相比的蒸发速率^[57]

Figure 8 (Color online) Application for environmental purification. (a) Adsorption mechanisms of cellulose-derived carbon materials^[58]; (b) adsorption and desorption mechanisms on engineered surface of biochar^[55]; (c) solar vapor generator based on wood; (d) SEM images of the micro-sized and millimeter-sized channels (arrows represent the transfer of solute); (e) vapor generation of the conventional and self-regenerating generators in NaCl solution (20 wt%) under 1 sun illumination with time^[57].

属氧化物被引入到活化纤维素碳材料^[52], 通常可以提升其吸附性能, 这些金属氧化物/生物质碳吸附剂对磷酸盐的吸附机制包括静电作用、离子交换以及吸附剂官能团与目标阴离子之间的路易斯酸碱相互作用^[53,54]. Yao及其团队^[55]制备了番茄衍生的生物质碳(图8b), 用于从水溶液中回收和再利用磷酸盐, 研究结果表明, 纤维素炭对富镁番茄组织中磷的去除受沉淀(强化学键)和表面沉积(弱化学键)两种机制的控制.

此外, 由于全球淡水资源短缺逐渐成为了当下社会面临的主要危机之一. 太阳能蒸汽发被认为是淡化海水、工业和生活废水减排的一个有前途的解决方案. 一方面, 由于生物质碳材料在可见光区具有宽带吸收特性, 可以吸收太阳辐射并高效产热. 另一方面, 一些生物质碳具有丰富的内部亲水性通道, 使水能够快速运输^[56], 如胡良兵研究团队^[57]制造的高性能的太阳能蒸汽发生器, 其部分碳化的木材内含有多种通道结构(图8c), 得益于微米尺度的天然木材通道和毫米尺度的人工通道, 该种蒸发器展现出优异的防污性能(图8d). 在太阳蒸发过程中, 鉴于两种通道之间所形成盐浓度梯度, 从而防止溶质在生物质碳界面的积累, 蒸发速率得到了显著提高(图8e).

5 总结与展望

随着石化资源的枯竭及环境问题的日益突出, 生

物质碳材料因其来源广、成本低、可再生、可调控及产品可降解等优点备受关注. 本文综述了近年来在生物质纤维素制取碳材料方面的主要进展, 旨在将纤维素转变为具有大表面积、多孔结构、良好化学稳定性以及再生能力的碳材料, 并通过各种预处理以及工艺技术的提升来提高碳基材料的功能性, 进而应用于健康监测、清洁能源和环境净化等新兴领域.

尽管在生物质制备纤维素碳材料方面已取得了显著进展, 但仍面临一些关键挑战. 首先, 虽然物理和化学活化方法可以修饰纤维素衍生碳材料的表面, 但 these 方法未能充分挖掘生物质的全部潜力, 限域石墨化的化学转变策略在石墨化的精准控制上仍存在困难. 因此, 开发新的纤维素碳制备途径是亟待解决的问题. 同时, 缺乏有效的表征技术来跟踪生物质纤维素碳材料的原位演化, 这增加了对反应机理研究的难度. 此外, 尽管杂原子掺杂和化学修饰可以提升生物质多孔碳材料的导电性, 孔径和尺寸分布对电极能量存储的显著影响使得在不破坏生物质天然结构的前提下精准控制碳材料孔隙成为一项挑战. 最后, 高温热解、水热法和电化学沉积等方法对生物质纤维素碳的大规模应用构成了限制, 因此亟须进一步优化其制备方法, 以拓宽应用领域.

基于当前研究进展和存在的挑战, 我们提出了未来生物质衍生碳材料的设计展望: (1) 原位碳化成纤维策略. 目前, 生物质纤维素衍生碳材料及生物质纤维素纳

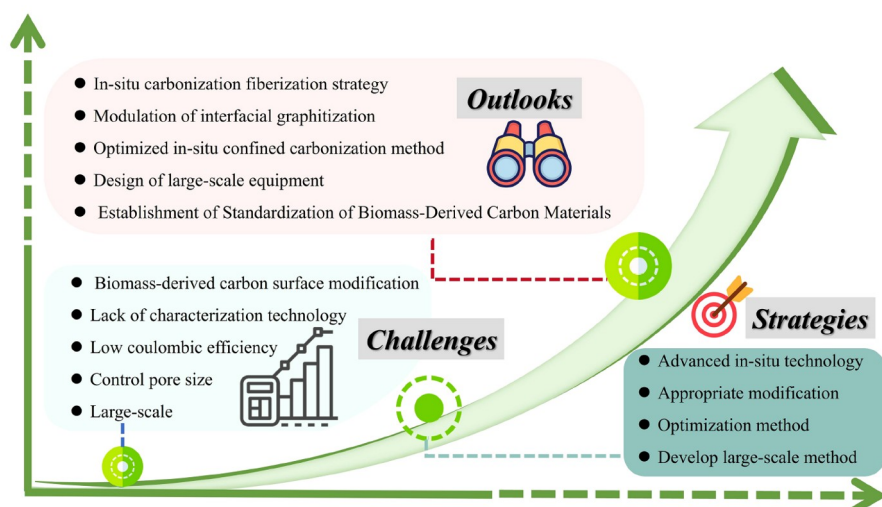


图 9 (网络版彩图)生物质碳材料的挑战、策略和展望示意图

Figure 9 (Color online) Schematic diagram of challenges, strategies and prospects for cellulose carbon materials.

米烯材料主要存在对纤维素非晶区的攻击和解离, 产物形态多数为颗粒状. 因此, 实现原位碳化且成纤是未来的研究方向. (2) 界面缺陷的调控. 现有的高温碳化和酸诱导限域碳化方法在界面缺陷碳调控方面面临困难. 未来的研究应致力于精准调控界面缺陷, 以提升碳材料的性能. (3) 原位限域石墨化方法优化. 对原位限域石墨化过程的有效控制和实时监测是理解生物质

纤维素碳材料生长机制的理论依据, 值得进一步探索. (4) 探究规模化制备. 探索具有独特结构的生物质并开发大规模制备方法是实现纤维素碳材料商业化的关键步骤. (5) 推进标准化建立. 通过制备生物质来源的纤维素碳来固定生物质的碳原子, 对社会可持续发展具有重要意义. 而生物质碳材料的标准化为推进生物质高价值化转变的快速发展提供了有利条件(图9).

参考文献

- 1 Wu Q, Yang L, Wang X, Hu Z. *Sci China Chem*, 2020, 63: 665–681
- 2 Fahmy TYA, Fahmy Y, Mobarak F, El-Sakhawy M, Abou-Zeid RE. *Environ Dev Sustain*, 2020, 22: 17–32
- 3 Kambo HS, Dutta A. *Renew Sustain Energy Rev*, 2015, 45: 359–378
- 4 Wang B, Li L, Zhao C, Zhao C. *Diamond Relat Mater*, 2021, 118: 108484
- 5 Yamasaki N. *Mater Res Innovations*, 2015, 19: S2-190–S2-194
- 6 Foo KY, Hameed BH. *Microporous Mesoporous Mater*, 2012, 148: 191–195
- 7 Deng H, Li G, Yang H, Tang J, Tang J. *Chem Eng J*, 2010, 163: 373–381
- 8 Huang L, Sun Y, Wang W, Yue Q, Yang T. *Chem Eng J*, 2011, 171: 1446–1453
- 9 Yang I, Jung M, Kim MS, Choi D, Jung JC. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 9815–9825
- 10 Sun Y, Shi X, Yang Y, Suo G, Zhang L, Lu S, Chen Z. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 202201584
- 11 Wenzel BM, Marcilio NR, Godinho M, Masotti L, Martins CB. *Chem Eng J*, 2010, 165: 17–25
- 12 Seyhi B, Drogui P, Buelna G, Blais JF. *Chem Eng J*, 2011, 172: 61–67
- 13 Kundu A, Gupta BS, Hashim MA, Sahu JN, Mujawar M, Redzwan G. *RSC Adv*, 2015, 5: 35899–35908
- 14 Pezoti Junior O, Cazetta AL, Gomes RC, Barizão ÉO, Souza IPAF, Martins AC, Asefa T, Almeida VC. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2014, 105: 166–176
- 15 Omoriyekomwan JE, Tahmasebi A, Dou J, Wang R, Yu J. *Fuel Process Technol*, 2021, 214: 106686
- 16 Omoriyekomwan JE, Tahmasebi A, Zhang J, Yu J. *Energy Convers Manage*, 2019, 192: 88–99
- 17 Omoriyekomwan JE, Tahmasebi A, Zhang J, Yu J. *Energy Convers Manage*, 2017, 148: 583–592
- 18 Li XQ, Jiang S, Zhang L, Zou MK, Jian Y, Sun DM, Hou PX, Cheng HM, Liu C. *Chem Eng J*, 2022, 450: 137861
- 19 Hidalgo P, Navia R, Hunter R, Coronado G, Gonzalez M. *J Environ Manage*, 2019, 244: 83–91
- 20 Xiao X, Chen Z, Chen B. *Sci Rep*, 2016, 6: 22644
- 21 Zhao S, Liang W, Wang Z, Lei H. *J Wuhan Univ Technol-Mat Sci Edit*, 2017, 32: 1293–1300
- 22 Zhang J, Tahmasebi A, Omoriyekomwan JE, Yu J. *Diamond Relat Mater*, 2019, 91: 98–106
- 23 Bi H, Huang H, Xu F, Lin T, Zhang H, Huang F. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 18706–18710
- 24 Marsh H, Warburton AP. *J Appl Chem*, 1970, 20: 133–142
- 25 Sun L, Tian C, Li M, Meng X, Wang L, Wang R, Yin J, Fu H. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 6462
- 26 Wang L, Tian C, Wang B, Wang R, Zhou W, Fu H. *Chem Commun*, 2008, 5411
- 27 Frank E, Steudle LM, Ingildeev D, Spörl JM, Buchmeiser MR. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 5262–5298
- 28 Lei L, Pan F, Lindbräthen A, Zhang X, Hillestad M, Nie Y, Bai L, He X, Guiver MD. *Nat Commun*, 2021, 12: 268
- 29 Li T, Ma R, Xu X, Sun S, Lin J. *Microporous Mesoporous Mater*, 2021, 324: 111277
- 30 Zhang Q, Wei Q, Huang K, Liu Z, Ma W, Zhang Z, Zhang Y, Cheng HM, Ren W. *Natl Sci Rev*, 2023, 10
- 31 Wang DC, Yu HY, Qi D, Wu Y, Chen L, Li Z. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 11620–11630
- 32 Chen L, Yu H, Zhou W, Tam KC. *ACS Sustain Chem Eng*, 2022, 10: 16760–16769
- 33 Lei T, Wang D, Yu X, Ma S, Zhao W, Cui C, Meng J, Tao S, Guan D. *Nature*, 2023, 622: 514–520
- 34 Jang M, Choi D, Kim Y, Kil HS, Kim SK, Jo SM, Lee S, Kim SS. *Cellulose*, 2023, 30: 7633–7652

- 35 Le TD, Park S, An J, Lee PS, Kim Y. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 201902771
- 36 Elledge SK, Zhou XX, Byrnes JR, Martinko AJ, Lui I, Pance K, Lim SA, Glasgow JE, Glasgow AA, Turcios K, Iyer NS, Torres L, Peluso MJ, Henrich TJ, Wang TT, Tato CM, Leung KK, Greenhouse B, Wells JA. *Nat Biotechnol*, 2021, 39: 928–935
- 37 Jang GN, Hong SY, Park H, Lee YH, Park H, Lee H, Jeong YR, Jin SW, Keum K, Ha JS. *Chem Eng J*, 2021, 423: 130197
- 38 Ge D, Yu HY, Miao Z, He X, Abdalkarim SYH. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 1157–1167
- 39 Miao Z, Song Y, Dong Y, Ge D, Shui JX, He X, Yu HY. *Nano Res*, 2023, 16: 3156–3167
- 40 Lu L, Jiang C, Hu G, Liu J, Yang B. *Adv Mater*, 2021, 33: 2100218
- 41 Gong R, Dong Y, Ge D, Miao Z, Yu HY. *Adv Fiber Mater*, 2024, 6: 993–1007
- 42 Wang H, Wang H, Wang Y, Su X, Wang C, Zhang M, Jian M, Xia K, Liang X, Lu H, Li S, Zhang Y. *ACS Nano*, 2020, 14: 3219–3226
- 43 Yin Z, Jian M, Wang C, Xia K, Liu Z, Wang Q, Zhang M, Wang H, Liang X, Liang X, Long Y, Yu X, Zhang Y. *Nano Lett*, 2018, 18: 7085–7091
- 44 Shan D, Yang J, Liu W, Yan J, Fan Z. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 13589–13602
- 45 Chen LF, Huang ZH, Liang HW, Guan QF, Yu SH. *Adv Mater*, 2013, 25: 4746–4752
- 46 Xie X, Yu G, Liu N, Bao Z, Criddle CS, Cui Y. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 6862
- 47 Ji X, Lin Y, Zeng J, Ren Z, Lin Z, Mu Y, Qiu Y, Yu J. *Nat Commun*, 2021, 12: 1380
- 48 Toyoda M, Inagaki M. *Carbon*, 2023, 214: 118373
- 49 Zhu X, Xie W, Wu J, Miao Y, Xiang C, Chen C, Ge B, Gan Z, Yang F, Zhang M, O'Hare D, Li J, Ge T, Wang R. *Chem Soc Rev*, 2022, 51: 6574–6651
- 50 Pereira MFR, Soares SF, Órfão JJM, Figueiredo JL. *Carbon*, 2003, 41: 811–821
- 51 Naeini AH, Kalaei MR, Moradi O, Khajavi R, Abdouss M. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2022, 5: 335–349
- 52 Wang FY, Wang H, Ma JW. *J Hazard Mater*, 2010, 177: 300–306
- 53 Sharma M, Anshika M, Yadav L, Sharma P, Chandra Janu V, Gupta R. *Coord Chem Rev*, 2024, 517: 216008
- 54 Zhang M, Gao B, Yao Y, Xue Y, Inyang M. *Chem Eng J*, 2012, 210: 26–32
- 55 Yao Y, Gao B, Chen J, Yang L. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 8700–8708
- 56 Zhang M, Hu N, Guo Y, Wu W, Fan L, Lin D, Wang J, Yang K. *Adv Sci*, 2024, 11: 202402583
- 57 Kuang Y, Chen C, He S, Hitz EM, Wang Y, Gan W, Mi R, Hu L. *Adv Mater*, 2019, 31: 1900498
- 58 Vargas AMM, Cazetta AL, Kunita MH, Silva TL, Almeida VC. *Chem Eng J*, 2011, 168: 722–730

High-value strategies and applications of biomass-based cellulose carbon materials

Zhiying Gao, Hou-yong Yu^{*}, Yunhui Chen

College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk), Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 300018, China

**Corresponding author (email: phdyu@zstu.edu.cn)*

Abstract: Carbon materials are extensively utilized in cutting-edge fields such as energy, environment, and electronics due to their specific surface area, high conductivity, adjustable pore structure, exceptional surface chemical properties, and graphitized carbon structure. However, the current synthesis routes of carbon materials primarily rely on traditional fossil fuels, exacerbating the issue of climate change. Cellulose, a natural biomass found abundantly in nature, can serve as a sustainable carbon source. When converted into carbon materials, it even enables the achievement of negative carbon emissions, thereby offering an effective solution to the pressing issue of global warming. This review focuses on the progress of cellulose-derived carbon materials and nanocellulose graphene materials, as well as their applications in health monitoring, clean energy, and environmental purification. Furthermore, it delves into the opportunities and challenges for future development, providing new insights into the advancement of cellulose carbon materials.

Keywords: biomass, cellulose, cellulose-derived carbon, nanocellulose graphene, high value

doi: [10.1360/SSC-2024-0196](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0196)