

生物质衍生碳材料电催化裂解水研究进展

杜英侠^{1,2}, 刘 瑞¹, 鲁望婷³, 张 耕^{1†}, 曹菲菲^{1†}

1. 华中农业大学 理学院, 湖北 武汉 430070;
2. 华中农业大学 资源与环境学院, 湖北 武汉 430070;
3. 江汉大学 光电材料与科技学院, 湖北 武汉 430056

收稿日期: 2021-12-15 † 通信联系人 E-mail: zhanggeng@mail.hzau.edu.cn; caofeifei@mail.hzau.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(22122902), 湖北省自然科学基金(2020CFB695)

作者简介: 杜英侠, 女, 博士生, 现从事生物质衍生碳材料研究。E-mail: d8012198@163.com

摘 要: 生物质衍生碳材料具有独特的形貌、高的比表面积、分级多孔的结构和丰富的杂原子, 在电催化领域具有广阔的应用前景。本文系统总结了生物质衍生碳材料的制备方法及相关机制, 探讨了制备条件对碳材料结构和性能的影响, 综述了生物质衍生碳材料在电催化裂解水(析氧反应和析氢反应)中的应用, 并提出了其在电催化领域未来的研究方向。

关 键 词: 生物质; 碳材料; 析氧反应; 析氢反应; 电催化剂

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 1671-8836(2022)02-0123-08

Research Progress of Biomass-Derived Carbon Materials as Catalysts for Electrochemical Water Splitting

DU Yingxia^{1,2}, LIU Rui¹, LU Wangting³, ZHANG Geng^{1†}, CAO Feifei^{1†}

1. College of Science, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, Hubei, China;
2. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, Hubei, China;
3. School of Optoelectronic Materials and Technology, Jiangnan University, Wuhan 430056, Hubei, China

Abstract: Biomass-derived carbon materials inherit the characteristics of biomass itself, including unique natural morphology, high specific surface area, hierarchical porous structure and rich heteroatoms, which makes them have a promising application prospect in the field of electrocatalysis. The paper summarizes the preparation methods of biomass-derived carbon materials and their corresponding mechanisms, discusses the effect of preparation conditions on the structure and performance of carbon materials, then reviews the application of biomass-derived carbon materials as the electrocatalysts for water splitting (oxygen evolution reaction and hydrogen evolution reaction), and finally suggests the future research direction of biomass-derived carbon materials in the field of electrocatalysis.

Key words: biomass; carbon materials; oxygen evolution reaction; hydrogen evolution reaction; electrocatalysts

0 引 言

化石燃料大量使用带来的能源短缺和温室效应是当前人类面临的重大问题。开发清洁高效的可再生能源是解决上述问题的途径之一^[1~3]。氢能

因具有高能量密度(~ 282 kJ/mol)和零碳排放的优点^[4], 受到越来越多的关注。但目前绝大多数的氢是基于化石燃料通过热化学路线转化生成, 在这一过程中仍然会产生大量的CO₂排放。由可再生能源驱动的电催化裂解水具有原料可再生、过程无碳排

引用格式: 杜英侠, 刘瑞, 鲁望婷, 等. 生物质衍生碳材料电催化裂解水研究进展[J]. 武汉大学学报(理学版), 2022, 68(2): 123-130. DOI: 10.14188/j.1671-8836.2021.0344.

DU Yingxia, LIU Rui, LU Wangting, *et al.* Research Progress of Biomass-Derived Carbon Materials as Catalysts for Electrochemical Water Splitting [J]. *J Wuhan Univ (Nat Sci Ed)*, 2022, 68(2): 123-130. DOI: 10.14188/j.1671-8836.2021.0344(Ch).

放的优势,是生产氢气的理想途径^[5]。电催化裂解水包括阳极上的析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)和阴极上的析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)^[6]。目前,铱钌催化剂和铂基催化剂分别在OER和HER中表现出优异的电催化性能^[7,8]。这些贵金属基催化剂虽然性能优良,但价格昂贵且储量稀少,限制了其大规模使用。因此,开发廉价高效的非贵金属基电催化剂具有重要意义。

近年来,碳材料凭借其成本低、导电率高以及微观结构可调等优势,在电催化领域展现出良好的应用前景^[9]。生物质(biomass)指自然界中的动物、植物、微生物及其排泄和代谢的所有有机物质,是目前除煤、石油、天然气外的第四大能源,具有储量丰富、来源广泛、可再生、可降解和成本低廉的优点^[10,11]。生物质本身含有大量碳元素,非常适合制备碳材料。相对于人工合成的碳材料,生物质衍生碳材料(biomass-derived carbon materials)具有天然的形貌、较高的比表面积、分级多孔的结构和丰富的杂原子,其独有的物理化学性质在能源存储与转化领域引发了广泛关注^[12~15]。本文系统总结了生物质衍生碳材料的制备方法,探讨了生物质碳基催化剂在OER和HER中的应用,并展望了其在电催化领域的发展前景。

1 生物质衍生碳材料的制备方法

生物质衍生碳材料能够继承生物质本身所具有的独特微观结构和丰富的杂元素(如N、P、S等),是制备碳材料的优良前驱体。目前,研究者已经以不同的生物质资源作为碳源,通过碳化法和活化法制备了一系列的生物质衍生碳材料。

1.1 直接碳化法

直接碳化法直接将生物质原材料在惰性气体中高温热解,去除挥发性物质和非碳元素,得到生物质衍生碳材料,具有工艺简单的优点。碳化参数(如升温速率、碳化温度、退火时间)对所得碳材料的结构、性质均有重大影响。1)在升温速率方面,快速的加热过程有助于在碳材料中形成三维结构,缓慢的加热过程有助于增加碳材料的孔隙率,提升比表面积。2)在碳化温度方面,通过改变碳化温度可以影响碳材料的石墨化程度、元素组成和杂原子状态。通常在较低的碳化温度(如600℃)下,生物质衍生碳材料的石墨化程度较低,氮元素含量较高,且主要以吡啶氮为主;而在较高的碳化温度下(如1100℃),则石墨化程度提高,氮元素含量下

降,主要以石墨氮为主^[16,17]。3)在退火时间方面,在较高温度下的长时间退火有利于制备杂原子少、石墨化程度高的生物质衍生碳材料。Chen等^[18]在2500℃条件下对松木进行退火处理,能够得到具有高度石墨化的三维碳框架(GWF)。经石墨化处理后,GWF具有了更高的导电性和机械强度。同时,木材中的大多数杂元素(如Ca、Mg、Zn)也在高温下蒸发,并进一步促进了石墨微纤维的形成,能够为多硫化物提供更多的沉积位点。这些特殊的性质使其在锂硫电池类能源存储装置中发挥优异性能。

1.2 物理活化法

物理活化通常是利用气体(如水蒸汽、空气和CO₂)与碳材料内的碳原子发生反应,在碳材料表面生成大量孔隙,有利于提高材料的比表面积。水蒸汽活化是一种经济环保的活化方式,Qu等^[19]研究了水蒸汽活化时间和蒸汽流量对玉米芯残渣衍生碳材料在结构方面的影响,发现随活化时间和蒸汽流量的增加,碳材料中介孔的数量明显增加。空气活化是最简单的物理活化方法,通常活化温度在500℃以下^[20]。空气中的氧气具有高活性,反应能垒会大大降低,所得碳材料通常具有较宽的孔径分布。CO₂气体是另一种常用的气体活化剂,在活化过程中,提高CO₂流速有助于生成更多的孔隙,延长活化时间有助于形成微孔和介孔^[21]。Yu等^[22]通过CO₂活化从香蒲中制备得到了纤维结构的生物碳材料,呈现出介孔特征,在超级电容器中表现出了良好的电化学性能。

1.3 化学活化法

化学活化往往比物理活化更剧烈,制备得到的生物碳材料通常具有更高的比表面积。常用的化学活化剂有KOH、NaOH、ZnCl₂、CaCl₂、CaO、K₂CO₃、HNO₃、H₂SO₄等^[23]。Wang等^[24]利用KOH化学活化方法处理蚕沙(silkworm excrement, SE),获得了具有蜂窝状结构的多孔碳材料(PC-SE)(图1(a))。KOH的活化机理与几种钾盐(KOH、K₂CO₃、K₂O)的还原、碳的氧化和其他热解中间体的反应密切相关。在700℃以下,发生的是KOH的脱水反应,水分子进入碳材料的孔道内部,与碳元素发生一系列的反应,生成CO和CO₂。部分碳原子的消失导致大量孔隙的产生。当温度高于700℃时,钾的化合物被还原为钾蒸汽,钾蒸汽可以插入到碳材料中,产生晶格膨胀,形成高度多孔的结构^[17,25]。KOH/生物质的质量比、活化温度、升温速率和退火时间是影响生物质衍生碳材料结构的主要因素。随着

温度的升高和KOH质量比的提高,生物质衍生碳材料的比表面积和孔隙率会逐渐增大。但是,过高的温度和过高的KOH浓度也会由于KOH的剧烈刻蚀而引起孔隙坍塌,导致比表面积和孔隙率降低。Chen等^[26]按照KOH与碳的质量比为4:1的比例,通过简单的碳化和活化制备得到椰壳衍生的多孔碳材料。在保持KOH用量不变的前提下,改变活化温度,也能制备出具有不同比表面积的生物质衍生碳材料。因此,应根据生物质种类和特定应用领域来合理选择活化条件。

ZnCl₂是另一种常用的化学活化剂。由于具有Lewis酸特性,ZnCl₂能够促进生物质低温下的脱水反应和高温下的芳香缩合反应。脱水有助于提高生物质的碳化和芳构化程度,避免焦油的形成(350~450℃)。ZnCl₂活化方法能够从椰子壳、稻壳、花生壳、马铃薯和甘蔗渣等各种生物质中制备得到碳材料。Singh等^[27]以竹子和壳聚糖(chitosan)为碳源,调节ZnCl₂活化剂的用量和碳化温度,制备得到含氮量和孔隙率可控的生物碳材料(NDAB)(图1(b))。研究发现,当ZnCl₂与生物质质量比为3:1且碳化温度为500℃时,碳材料具有最高的比表面积和氮含量。

另外,一些金属盐也可以作为活化剂处理生物质。比如,Wang等^[28]采用更为绿色温和的NaCl和KCl混合盐调节活化过程,在空气氛围中,于800℃

直接将玉米秸秆转化为分级多孔碳材料,避免使用有腐蚀性的KOH与ZnCl₂活化试剂。

1.4 其他活化法

相对于传统的化学活化方法,酶辅助化学活化的方法是一种更加绿色环保、经济有效的生物质衍生碳材料制备方法。酶的作用条件温和,并具有专一性。特定的酶能够定向水解植物生物质中的纤维素、半纤维素和木质素等成分,预先在生物质材料表面产生大量的孔隙,有利于定向制备高比表面积和特定微观形貌与结构的生物质衍生碳材料。Peng等^[29]利用纤维素酶定向酶解原木中的部分纤维素,形成大量的纳米孔隙,得到了交联网状结构的氮掺杂碳材料。

除了酶辅助方法,还可以利用微生物辅助化学活化的方法制备生物质衍生碳材料。研究表明,真菌菌丝分泌的多种酶能够解聚木质素,分解生物质基底,达到预造孔的效果。此外,真菌在生长过程中,其菌丝能够自发在生物质内部蔓延,有利于形成三维结构的碳材料。Wang等^[30]在棉籽壳生物质原材料中引入真菌,辅之以化学活化的方法,制备出比表面积高达3 440 m²/g的多孔碳材料(porous carbon),远高于传统方法得到的生物质衍生碳材料(图1(c))。作者进一步揭示了真菌辅助制备超高比表面积多孔碳材料的机制:真菌分泌胞外酶,分解了生物质的细胞壁,疏通了KOH活化剂的渗入

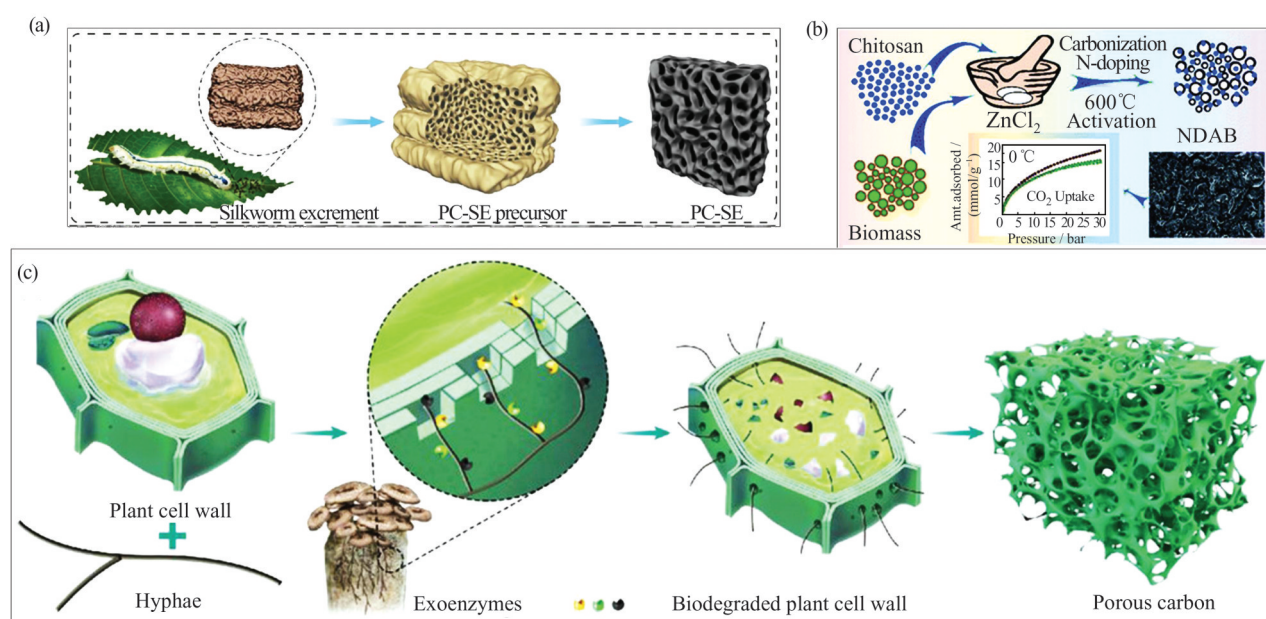


图1 (a)以蚕沙为原料制备多孔碳材料(PC-SE)的示意图^[24]; (b)以ZnCl₂为活化剂制备氮掺杂多孔碳材料(NDAB)的示意图^[27]; (c)真菌辅助制备多孔碳材料过程示意图^[30]

Fig. 1 (a) A schematic illustration of the fabrication process for porous carbon (PC-SE) from silkworm excrement^[24]; (b) the schematic diagram of the preparation of N-doped porous biocarbon (NDAB) with ZnCl₂ as the activator^[27]; (c) the schematic diagram of the preparation of porous carbon with the aid of fungi^[30]

路径,从而使生物质基底得到全面的活化,有效提高了化学活化的效率。该活化方法具有一定的普适性,用于水稻和玉米的秸秆等生物质,均能够显著提高衍生碳材料的比表面积。这种真菌辅助的成孔机制为开发高比表面积的多孔碳材料提供了新思路。

2 生物质衍生碳材料在催化 OER 中的应用

OER 机理一般涉及多个电子-质子的耦合反应,并且因电解质的不同,反应机理有所不同。相对于 HER, OER 缓慢的动力学过程导致其具有更高的过电位。因此,开发能够在低电位下驱动 OER 的电催化剂对于提高整体电化学裂解水的反应速率非常重要。

以生物质为原料制备杂原子(如 N、P、S)掺杂碳材料是获得非贵金属 OER 催化剂的有效方法。由于杂原子的电负性与碳原子不同,杂原子掺杂可以调节碳材料的电子结构,从而优化反应物及反应中间体的吸附和解吸过程,有助于提升材料的电化学性能。氮掺杂是生物碳材料中最常见的杂原子掺杂。Peng 等^[29]以木材为原料通过酶解-热解联合

处理,制备得到不含金属、富含分级孔径结构的氮掺杂碳材料(N/E-HPC)(图 2(a))。这一方法不但保持了木材原始的交联网状结构,而且还得到了氮掺杂含量较高的电催化剂,对 OER 表现出优异的电化学活性和稳定性。相对于其他碳化温度, N/E-HPC-900 展现出最优的 OER 性能,在电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,其过电势为 380 mV (图 2(b))。研究发现,当碳化温度达到 900°C 时, N/E-HPC-900 中吡啶氮和石墨氮的含量较高,而高含量的吡啶氮能够提升碳材料催化 OER 的活性。多杂原子掺杂往往可以产生协同效应,从而进一步提高催化活性。Kim 等^[31]以自然界中大量存在的松花粉为原料,通过简单碳化处理得到 N、P 共掺杂的硬碳(PPC)。该材料既具有良好的 OER 催化活性,又展现出良好的储钠性能,是一种能够替代锂离子电池的新型能源储存装置。此外,碳材料本身的结构也会影响杂原子掺杂碳材料的 OER 催化活性。Wang 等^[30]发现碳材料的比表面积随活化温度的升高而增大;当活化温度为 800°C 时,所得多孔碳材料表现出优异的 OER 催化活性。这不但得益于 N、O 共掺杂的协同作用,也与该生物碳材料的高比表面积和高电导率密切相关。

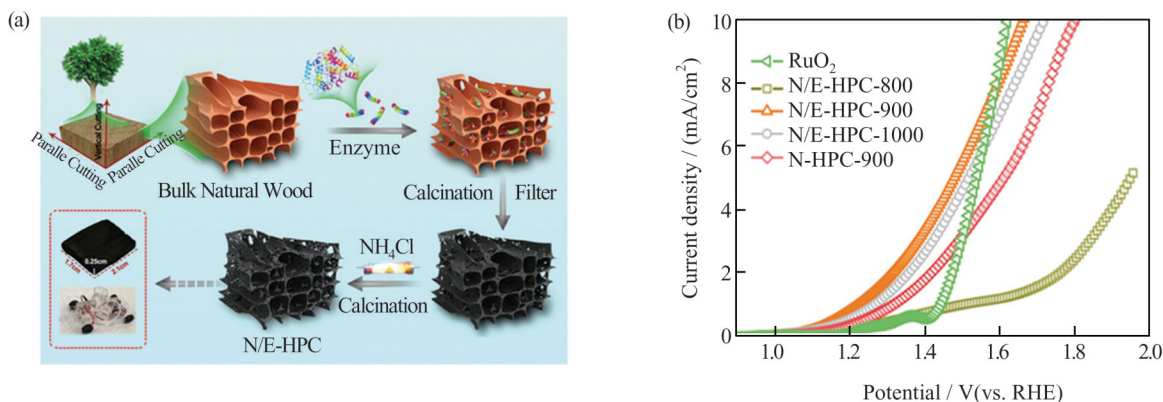


图 2 (a)使用酶辅助法将原木转化成氮掺杂分级多孔碳材料(N/E-HPC)的示意图;

(b)不同催化剂在 0.1 mol/L KOH 中的 OER 极化曲线^[29]

Fig. 2 (a) Scheme of the transformation of raw wood into N-doped, hierarchically porous carbon (N/E-HPC) using the enzyme-assisted method; (b) polarization curves of different catalysts for OER in 0.1 mol/L KOH ^[29]

将过渡金属引入碳材料中有助于进一步提高催化活性与稳定性。Pang 等^[32]以木材为原料,通过冻干-浸渍-高温热解的方法制备得到过渡金属和氮原子共掺杂的碳气凝胶材料(FeCo@NS-CA)。该材料在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,其相应的过电位为 450 mV ,与 RuO_2 的 OER 催化反应活性相当,在锌空电池中展现了优异的电化学性能。Wu 等^[33]采用高通量喷雾干燥技术将鸡蛋转化为 N、P、Fe 共掺杂的介

孔碳微球,其作为氧催化剂在锌空电池中表现优异。

3 生物质衍生碳材料在催化 HER 中的应用

优异的 HER 电催化剂需要具有适中的氢结合能。根据 Sabatier 原理^[34],氢原子与催化剂的表面应当表现出适中的相互作用,当两者的相互作用较

强时,脱附过程(Tafel或者Heyrovsky步骤)就会减慢;反之,当两者的相互作用较弱时,吸附过程(Volmer步骤)就会被抑制,这都会限制整个反应过程。目前,普遍认为氢吸附的吉布斯自由能(ΔG_{H^*})能够定量描述氢原子在催化剂上的结合强度。当 $\Delta G_{H^*}=0$ 时,材料具有最优的HER性能^[1]。Pt催化剂几乎表现出接近于零的 ΔG_{H^*} ,但由于Pt基催化剂成本高、储量少,所以人们希望能够开发高效的非贵金属HER电催化剂。

利用生物质本身杂原子自掺杂的特性可以制备生物质衍生碳材料作为HER催化剂。Zhu等^[35]对松针进行碳化处理,获得了氮掺杂碳材料,其微孔碳骨架的高导电性和杂原子诱导产生的活性位点,使其在催化HER时展现出较低的起始电位和优异的耐久性。Saravanan等^[36]采用化学活化辅助的简易热解技术对花生壳进行处理,并首次在酸性介质中探究了花生壳衍生碳纳米片(PSAC)的HER性能(图3(a))。研究发现,所得到的活性碳纳米片展现出高度多孔的多层片状结构,在酸性电解液中具有较低的过电位、较小的塔菲尔斜率和长期稳定性。Liu等^[37]以玉米秸秆为原料,通过固相热解策

略,制备出具有高比表面积和大量活性位点的氮掺杂碳纳米片,在水电解装置中展现出优异的HER催化活性。

理论计算表明,非贵金属d轨道与碳的s轨道和p轨道杂化会引起d带变宽,使非贵金属表现出与金属Pt相似的d带特性^[38],因此采用过渡金属掺杂修饰碳材料是提高其HER催化活性的一种有效方式。Zhang等^[39]通过简单的热解法将蔗糖、尿素、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和硫粉转化为Co纳米颗粒和Co、N、S三掺杂的石墨烯复合材料作为双功能的电催化剂。在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,其HER过电位为247 mV, OER过电位为428 mV(仅比 IrO_2 的HER过电位高出7 mV)。钼基化合物在HER催化领域也受到了广泛关注。An等^[40]以葵花籽壳为碳源,制备了碳化钼与氮、硫共掺杂的复合催化剂($\text{Mo}_2\text{C}@\text{SNC}$),在碱性条件下表现出良好的HER电催化活性和稳定性(图3(b)(c))。Liu等^[41]利用柳絮天然的微米级直径和管状结构,制备出含大量氧空位的氮掺杂中空纳米管结构的介孔碳材料(C-MC),并以C-MC为基底,引入 NiOOH 和 MoS_2 ,合成了多组分的复合碳材料 $\text{MoS}_2@\text{NiOOH}@\text{MC}$ (图3(d))。凭借 MoS_2

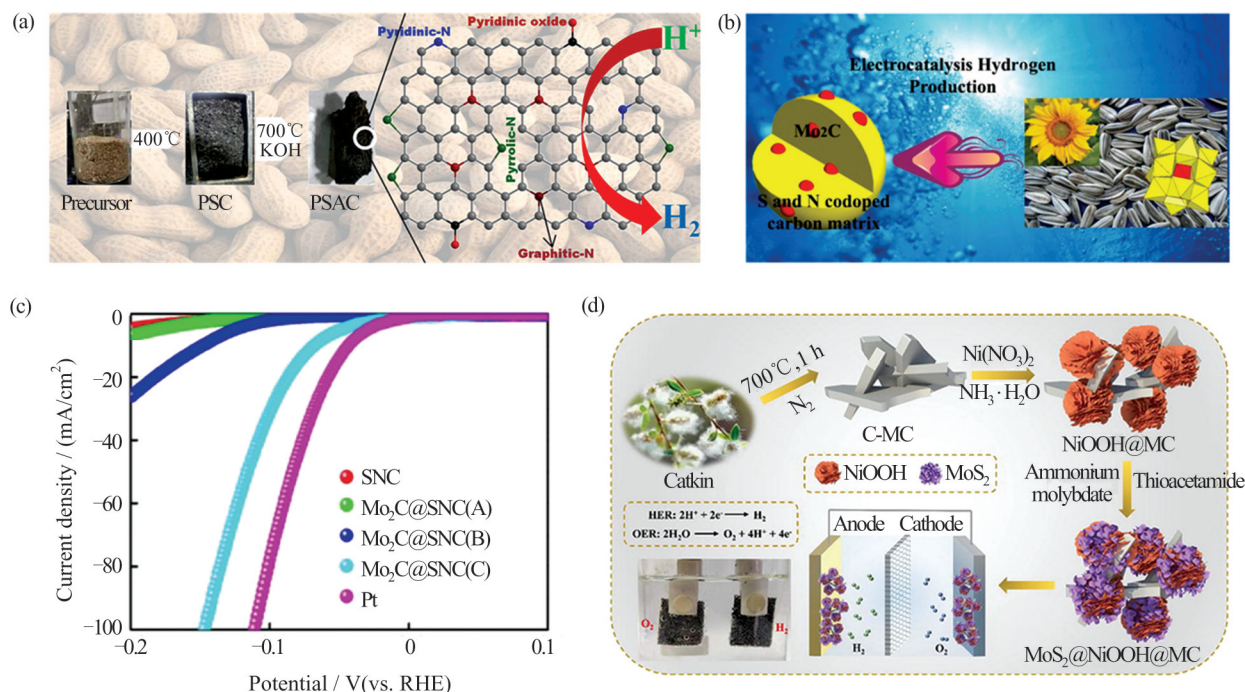


图3 (a)以花生壳为原料制备生物碳材料(PSAC)的示意图^[36];(b)以葵花籽壳衍生的硫、氮共掺杂碳材料作为基底合成的HER电催化剂及其(c)在1 mol/L KOH中的HER极化曲线^[40];(d)以柳絮为碳源制备HER/OER双功能电催化剂 $\text{MoS}_2@\text{NiOOH}@\text{MC}$ 的示意图^[41]

Fig. 3 (a) Schematic illustration of the synthesis of biochar (PSAC) from peanut shell^[36]; (b) sulfur and nitrogen co-doped carbon as substrate derived from shells of sunflower seeds for HER electrocatalyst and (c) their polarization curves in 1 mol/L KOH^[40]; (d) illustration diagram of the preparation of the $\text{MoS}_2@\text{NiOOH}@\text{MC}$ hybrid acted as the bifunctional electrocatalyst of HER/OER with catkin as the carbon source^[41]

纳米片与 NiOOH@MC 的异质结构以及不同组分之间的协同效应,该材料在 HER 和 OER 中均表现出优异的电催化性能。

4 结 语

生物质具有独特的微观结构和丰富的杂元素,是制备碳基催化剂的优良前驱体。生物质衍生碳材料的制备方法主要包括直接碳化法、物理活化法、化学活化法和微生物辅助的化学活化等方法,制备方法会影响最终碳材料的比表面积、孔隙结构、石墨化程度、杂元素含量及状态等性质。生物质衍生碳材料在催化 HER 和 OER 方面已获得广泛关注。但由于生物质本身的复杂性,在制备方法以及构效关系方面仍需要进一步研究。在今后的研究中有必要关注以下几点:

1) 生物质的结构和组成对其衍生碳材料的性质有重要影响,而其结构和组成与动物、植物和微生物等生长时所处的地域和环境密切相关,因此可以利用上述特点根据实际催化剂的要求,探索精准合成所需生物质的方法;

2) 生物质衍生碳材料的优势之一是可以利用生物质独特的微观结构和丰富的杂元素,为了充分地将生物质的结构优势转移到碳材料中,需要深入理解这一过程的演化机制并进一步开发相应的制备方法;

3) 总体而言,无金属生物碳材料催化水分解反应的活性并不高,因此需要开发高效的金属物种-生物质衍生碳材料复合催化剂来提高其活性。

参考文献:

- [1] YU Z Y, DUAN Y, FENG X Y, *et al.* Clean and affordable hydrogen fuel from alkaline water splitting: past, recent progress, and future prospects [J]. *Advanced Materials*, 2021, **33**(31): e2007100. DOI: 10.1002/adma.202007100.
- [2] LI Y, WANG H H, PRIEST C, *et al.* Advanced electrocatalysis for energy and environmental sustainability via water and nitrogen reactions [J]. *Advanced Materials*, 2021, **33**(6): e2000381. DOI: 10.1002/adma.202000381.
- [3] CHANDRASEKARAN S, MA D T, GE Y Q, *et al.* Electronic structure engineering on two-dimensional (2D) electrocatalytic materials for oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions [J]. *Nano Energy*, 2020, **77**: 105080. DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.105080.
- [4] ZHANG G, FENG Y S, LU W T, *et al.* Enhanced catalysis of electrochemical overall water splitting in alkaline media by Fe doping in Ni₃S₂ nanosheet arrays [J]. *ACS Catalysis*, 2018, **8**(6): 5431-5441. DOI: 10.1021/acscatal.8b00413.
- [5] CHEN N, DU Y X, ZHANG G, *et al.* Amorphous nickel sulfoselenide for efficient electrochemical urea-assisted hydrogen production in alkaline media [J]. *Nano Energy*, 2021, **81**: 105605. DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.105605.
- [6] YANG D, CAO L Y, FENG L L, *et al.* Formation of hierarchical Ni₃S₂ nanohorn arrays driven by *in-situ* generation of VS₄ nanocrystals for boosting alkaline water splitting [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **257**: 117911. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.117911.
- [7] WANG T, WANG P, ZANG W, *et al.* Nanoframes of Co₃O₄-Mo₂N heterointerfaces enable high-performance bifunctionality toward both electrocatalytic HER and OER [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 2107382. DOI: 10.1002/adfm.202107382.
- [8] ZHOU P, TAO L, TAO S S, *et al.* Construction of nickel-based dual heterointerfaces towards accelerated alkaline hydrogen evolution via boosting multi-step elementary reaction [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(46): 2104827. DOI: 10.1002/adfm.202104827.
- [9] ZHU J W, GUO Y, LIU F, *et al.* Regulative electronic states around ruthenium/ruthenium disulphide heterointerfaces for efficient water splitting in acidic media [J]. *Angewandte Chemie (International Edition in English)*, 2021, **60**(22): 12328-12334. DOI: 10.1002/anie.202101539.
- [10] LI Q, LIU Y P, WANG Y, *et al.* Review of the application of biomass-derived porous carbon in lithium-sulfur batteries [J]. *Ionics*, 2020, **26**(10): 4765-4781. DOI: 10.1007/s11581-020-03694-3.
- [11] 牛海涛, 生物质能源技术应用研究 [J]. *生物化工*, 2017, **3**(4): 84-86.
NIU H T. Application research of biomass energy technology [J]. *Biological Chemical Engineering*, 2017, **3**(4): 84-86 (Ch).
- [12] KIM H, KIM H, DING Z, *et al.* Recent progress in electrode materials for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, **6**(19): 1600943. DOI: 10.1002/aenm.201600943.
- [13] CHEN Q, TAN X F, LIU Y G, *et al.* Biomass-derived porous graphitic carbon materials for energy and environmental applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**(12): 5773-5881. DOI: 10.1039/c9ta11618d.
- [14] XING C Y, XUE Y R, HUANG B L, *et al.* Fluorographdiyne: A metal-free catalyst for applications in water reduction and oxidation [J]. *Angewandte Chemie*

- (*International Edition in English*), 2019, **58** (39): 13897–13903. DOI: 10.1002/anie.201905729.
- [15] SENTHIL C, LEE C W. Biomass-derived biochar materials as sustainable energy sources for electrochemical energy storage devices [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, **137**: 110464. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110464.
- [16] SEKHON S S, LEE J, PARK J S. Biomass-derived bi-functional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reaction: A review [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, **65**: 149–172. DOI: 10.1016/j.jechem.2021.05.052.
- [17] WANG J, NIE P, DING B, *et al.* Biomass derived carbon for energy storage devices [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(6): 2411–2428. DOI: 10.1039/c6ta08742f.
- [18] CHEN Y Z, ZOU K Y, DAI X, *et al.* Polysulfide filter and dendrite inhibitor: Highly graphitized wood framework inhibits polysulfide shuttle and lithium dendrites in Li-S batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(31): 2102458. DOI: 10.1002/adfm.202102458.
- [19] QU W H, XU Y Y, LU A H, *et al.* Converting biowaste corncob residue into high value-added porous carbon for supercapacitor electrodes [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **189**: 285–291. DOI: 10.1016/j.biortech. 2015. 04.005.
- [20] LU H, ZHAO X S. Biomass-derived carbon electrode materials for supercapacitors [J]. *Sustainable Energy Fuels*, 2017, **1**(6): 1265–1281. DOI: 10.1039/C7SE00099E.
- [21] LI Y, LI D W, RAO Y, *et al.* Superior CO₂, CH₄, and H₂ uptakes over ultrahigh-surface-area carbon spheres prepared from sustainable biomass-derived char by CO₂ activation [J]. *Carbon*, 2016, **105**: 454–462. DOI: 10.1016/j.carbon.2016. 04.036.
- [22] YU M, HAN Y Y, LI J, *et al.* CO₂-activated porous carbon derived from cattail biomass for removal of malachite green dye and application as supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **317**: 493–502. DOI: 10. 1016/j.cej.2017.02.105.
- [23] MATSAGAR B M, YANG R X, DUTTA S, *et al.* Recent progress in the development of biomass-derived nitrogen-doped porous carbon [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9**(7): 3703–3728. DOI: 10.1039/d0ta09706c.
- [24] WANG P, ZHANG G, LI M Y, *et al.* Porous carbon for high-energy density symmetrical supercapacitor and lithium-ion hybrid electrochemical capacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **375**: 122020. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122020.
- [25] BENÍTEZ A, AMARO-GAHETE J, CHIEN Y C, *et al.* Recent advances in lithium-sulfur batteries using biomass-derived carbons as sulfur host [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, **154**: 111783. DOI: 10.1016/j.rser. 2021.111783.
- [26] CHEN Z H, DU X L, HE J B, *et al.* Porous coconut shell carbon offering high retention and deep lithiation of sulfur for lithium-sulfur batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(39): 33855–33862. DOI: 10. 1021/acsami.7b09310.
- [27] SINGH G, KIM I Y, LAKHI K S, *et al.* Heteroatom functionalized activated porous biocarbons and their excellent performance for CO₂ capture at high pressure [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5** (40): 21196–21204. DOI: 10.1039/c7ta07186h.
- [28] WANG C J, WU D P, WANG H J, *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. DOI: 10.1039/ c7ta07579k.
- [29] PENG X W, ZHANG L, CHEN Z X, *et al.* Hierarchically porous carbon plates derived from wood as bifunctional ORR/OER electrodes [J]. *Advanced Materials*, 2019, **31**(16): e1900341. DOI: 10.1002/adma.201900341.
- [30] WANG P, YE H, YIN Y X, *et al.* Fungi-enabled synthesis of ultrahigh-surface-area porous carbon [J]. *Advanced Materials*, 2019, **31**(4): 1805134. DOI: 10.1002/adma. 201805134.
- [31] KIM J, PARK J, LEE J, *et al.* Biomass-derived P, N self-doped hard carbon as bifunctional oxygen electrocatalyst and anode material for seawater batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(22): 2010882. DOI: 10.1002/ adfm.202010882.
- [32] PANG H P, SUN P P, GONG H Y, *et al.* Wood-derived bimetallic and heteroatomic hierarchically porous carbon aerogel for rechargeable flow Zn-air batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13** (33): 39458–39469. DOI: 10.1021/acsami.1c10925.
- [33] WU H, GENG J, GE H T, *et al.* Egg-derived mesoporous carbon microspheres as bifunctional oxygen evolution and oxygen reduction electrocatalysts [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, **6**(20): 1600794. DOI: 10.1002/ae- nm.201600794.
- [34] SORDELLO F, PELLEGRINO F, PROZZI M, *et al.* Controlled periodic illumination enhances hydrogen production by over 50% on Pt/TiO₂ [J]. *ACS Catalysis*, 2021, **11**(11): 6484–6488. DOI: 10.1021/acscatal.1c01734.
- [35] ZHU G Y, MA L B, LÜ H L, *et al.* Pine needle-derived microporous nitrogen-doped carbon frameworks exhibit high performances in electrocatalytic hydrogen evolution reaction and supercapacitors [J]. *Nanoscale*, 2017, **9**(3): 1237–1243. DOI: 10.1039/c6nr08139h.

- [36] SARAVANAN K R A, PRABU N, SASIDHARAN M, *et al.* Nitrogen-self doped activated carbon nanosheets derived from peanut shells for enhanced hydrogen evolution reaction [J]. *Applied Surface Science*, 2019, **489**: 725-733. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.06.040.
- [37] LIU Z, ZHOU Q L, ZHAO B, *et al.* Few-layer N-doped porous carbon nanosheets derived from corn stalks as a bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Fuel*, 2020, **280**: 118567. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118567.
- [38] WANG J, XU F, JIN H Y, *et al.* Non-noble metal-based carbon composites in hydrogen evolution reaction: Fundamentals to applications [J]. *Advanced Materials*, 2017, **29**(14): 1605838. DOI: 10.1002/adma.201605838.
- [39] ZHANG G, WANG P, LU W T, *et al.* Co nanoparticles/Co, N, S tri-doped graphene templated from *in situ*-formed Co, S Co-doped g-C₃N₄ as an active bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9** (34) : 28566-28576. DOI: 10.1021/acsami.7b08138.
- [40] AN K L, XU X X, LIU X X. Mo₂C-based electrocatalyst with biomass-derived sulfur and nitrogen co-doped carbon as a matrix for hydrogen evolution and organic pollutant removal [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, **6** (1): 1446-1455. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b03882.
- [41] LIU J M, ZHAO S R, WANG C B, *et al.* Catkin-derived mesoporous carbon-supported molybdenum disulfide and nickel hydroxyl oxide hybrid as a bifunctional electrocatalyst for driving overall water splitting[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, **608**: 1627-1637. DOI: 10.1016/j.jcis.2021.10.069.

□