

热解温度调控棉秆生物炭对 PSNPs 吸附性能与机制的影响

郭梅^{1,2} 段宏伟^{1,2} 赵斯杰^{1,2} 张若宇^{1,3} 陈学庚^{1,3}

(1. 石河子大学机械电气工程学院, 石河子 832003; 2. 农业农村部土壤质量石河子野外科学观测研究站, 石河子 832003; 3. 农业农村部西北农业装备重点实验室, 石河子 832003)

摘要: 针对农业面源微塑料污染问题,以棉秆为原料,在 350 ~ 750℃ 下制备系列生物炭,系统考察热解温度对生物炭理化性质和对聚苯乙烯纳米塑料(PSNPs)吸附性能的影响,结合 SEM、BET、FTIR 及 XPS 等表征手段,揭示其对 PSNPs 的吸附机制。结果表明:随热解温度升高,生物炭产率由 36.65% 降至 26.34%,芳香化程度增强(H/C 由 0.752 降至 0.197),孔结构呈先发育后衰减趋势,表面极性和含氧官能团含量呈下降趋势;650℃ 生物炭(CS650)性能最优,比表面积达 202.03 m²/g,微孔占比 96.1%,芳香碳比例 75.99%,平衡吸附容量达最大值 12.68 mg/g;此时,吸附动力学符合 Elovich 模型($R^2 = 0.9899$),等温线符合 Sips 模型($R^2 = 0.9906$),理论最大吸附容量 39.3 mg/g,吸附性能主要以表面附着和孔口截获为主, $\pi-\pi$ 相互作用与氢键协同促进等多机制实现高效吸附,且酸性条件下吸附容量较高。研究结果为农业废弃物精准高效利用及微塑料污染控制提供了技术支撑。

关键词: 棉秆生物炭; 热解温度; 聚苯乙烯纳米塑料; 吸附

中图分类号: S24; TP23

文献标识码: A

文章编号: 1000-1298(2026)20-0368-11

OSID:



Effect of Pyrolysis Temperature on Adsorption Performance and Mechanism of Cotton Stalk Biochar for Polystyrene Nanoplastics

Guo Mei^{1,2} Duan Hongwei^{1,2} Zhao Sijie^{1,2} Zhang Ruoyu^{1,3} Chen Xuegeng^{1,3}

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, China)

2. Shihezi Field Scientific Observation and Research Station for Soil Quality, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Shihezi 832003, China

3. Key Laboratory of Northwest Agricultural Equipment, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Shihezi 832003, China)

Abstract: Aiming at the pollution problem of agricultural non-point source microplastics, a series of biochar were prepared from cotton stalk at 350 ~ 750℃. The effects of pyrolysis temperature on the physical and chemical properties of biochar and the adsorption performance of polystyrene nanoplastics (PSNPs) were systematically investigated. Batch adsorption experiments, including kinetics, isotherms and pH effect were conducted to evaluate the adsorption behaviors. Moreover, the adsorption mechanism was elucidated by SEM, BET, FTIR and XPS characterizations. The results showed that with the increase of pyrolysis temperature, the yield of biochar was decreased from 36.65% to 26.34%, the degree of aromatization was increased (H/C decreased from 0.752 to 0.197), the pore structure developed first and then declined, and the content of surface polarity and oxygen-containing functional groups was decreased. At 650℃, the biochar (CS650) exhibited the best performance, with a specific surface area of 202.03 m²/g, micropores accounting for 96.1%, aromatic carbon accounting for 75.99%, and the maximum equilibrium adsorption capacity of 12.68 mg/g. The adsorption kinetics conformed to the Elovich model ($R^2 = 0.9899$), and the isotherm fitted the Sips model ($R^2 = 0.9906$), with a theoretical maximum adsorption capacity of 39.3 mg/g. The adsorption process was mainly achieved

收稿日期: 2026-04-26 修回日期: 2026-05-11

基金项目: 中国博士后科学基金项目(2024MD753958)、国家重点研发计划项目(2024YFD1701400)、国家自然科学基金项目(62565015)、新疆维吾尔自治区天池英才项目(CZ002544)、兵团指导性计划项目(2024ZD035)和石河子大学高层次人才项目(RCZK202308)

作者简介: 郭梅(1991—),女,博士生,主要从事农田残膜/微塑料污染治理研究,E-mail: guomei_js@163.com

通信作者: 陈学庚(1947—),男,研究员,中国工程院院士,主要从事棉花生产机械化及残膜污染治理研究,E-mail: chenxg130@sina.com

through surface adhesion and orifice interception, synergistically promoted by $\pi - \pi$ interaction and hydrogen bonding. Additionally, solution pH values significantly affected the adsorption, with acidic conditions being more favorable due to weakened electrostatic repulsion. The research result can provide technical support for accurate and efficient utilization of agricultural waste and microplastic pollution control.

Key words: cotton stalk biochar; pyrolysis temperature; polystyrene nanoplastics; adsorption

0 引言

覆膜种植和水肥一体化滴灌是新疆农业的主要栽培模式。新疆农业生产过程中广泛使用的地膜、灌溉设施、包装材料及其他塑料制品,在老化、磨损和破碎后可持续释放微塑料(Microplastics, MPs)和纳米塑料^[1-2]。其中,粒径更小、表面活性更高的纳米塑料随灌溉水和径流更易进入农田水体,穿透生物屏障、在土壤-水环境界面迁移,并与其他污染物发生协同作用,从而对农田生态系统及食物链安全构成更大风险^[3-6],其已成为农业水环境中新兴污染物之一^[7],发展农业环境中微塑料高效去除技术对于提高农业生态环境安全和农产品质量安全具有重要意义。

目前,水环境中微/纳塑料去除方法主要包括膜过滤、混凝沉淀、高级氧化和生物处理等。然而,这些方法在实际应用中仍存在运行成本较高、处理条件较苛刻、膜污染或二次污染风险以及对微小颗粒去除效率有限等问题。相比之下,吸附法具有工艺简单、成本相对较低、适用范围广等优势,在微/纳塑料污染治理中展现出良好应用前景^[8-10],因此开发高效、低成本的吸附材料对于微/纳塑料污染控制具有重要意义。

秸秆生物炭因原料来源广泛、制备工艺简单,且具有较高比表面积、丰富孔隙结构和多种表面官能团,是农业环境污染治理的优选吸附材料^[11],已被广泛应用于重金属、有机污染物及新兴污染物去除^[12-14]。研究表明,热解温度是调控生物炭理化性质的关键因素^[13,15-18]。较高热解温度通常有利于微孔形成和芳香化程度提高,从而增强其对疏水性污染物的吸附能力;而中低温生物炭则保留更多含氧官能团,更有利于通过氢键或静电作用吸附极性污染物。然而,现有研究主要集中于生物炭对重金属、染料等传统污染物的吸附,对于其去除微/纳塑料的研究仍相对较少^[19-21]。已有研究多聚焦于单一温度生物炭的吸附性能评价,或平行比较多个温度却缺乏深入机制探讨,难以揭示温度-结构-性能的内在关联。

因此,本研究以水体中典型模型污染物聚苯乙烯纳米塑料(PSNPs)为研究对象,对 350 ~ 750℃ 制

备的系列棉秆生物炭理化性质及其对 PSNPs 吸附性能进行测试,确定最优热解温度;进而以最优生物炭为吸附剂,研究其吸附动力学、等温特征及作用机制,以期为土壤环境应用提供材料筛选依据,并为棉秆资源化利用和农田纳米塑料污染控制提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

棉花秸秆收集自石河子大学试验场。将收集的棉秆切成 3 ~ 5 cm 短棒状,清洗干净后在 65℃ 下持续烘干 24 h,再经 2000C 型高速粉碎机(东莞市房太电器有限公司)粉碎过筛,取粒径为 0.15 ~ 0.25 mm 秸秆作为生物炭制备原料。聚苯乙烯塑料(500 nm)购自上海麦克林生化科技有限公司。其他试剂均为国产分析纯。

1.2 棉秆生物炭与 PSNPs 表征

采用 UNICUBE 型元素分析仪(艾力蒙塔公司,德国)测定生物炭中 C、H、O、N、S 元素含量;采用 BSD-660 型全自动快速比表面积与孔隙度分析仪(贝士德仪器科技有限公司,中国)测定比表面积、总孔容积及孔径分布;采用 SU8010 型场发射扫描电子显微镜(日立公司,日本)观察样品表面形貌;采用 VERTEX 70V 型傅里叶变换红外光谱仪(布鲁克公司,德国)分析表面官能团变化;采用 Discovery HP-TGA 75 型热重分析仪(TA Instruments 公司,美国)评价棉秆热解行为及生物炭热稳定性;采用 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(赛默飞世尔公司,美国)测定表面元素组成及化学态;采用 Nano-ZS 型 Zeta 电位分析仪(马尔文公司,英国)测定表面电荷特性。

1.3 棉秆生物炭制备

将预处理后的棉秆粉末置于管式炉石英舟中,采用 OTF-1200X-S 型管式炉(合肥科晶材料技术有限公司)进行限氧热解。以 N₂ 为保护气,气体流速为 500 mL/min,以 5℃/min 升温至 350、450、550、650、750℃,保温 120 min 后冷却至室温,获得不同温度热解生物炭,随后使用 1 mol/L HCl 和去离子水反复洗涤以去除灰分及其他种类杂质^[22],65℃ 干燥 24 h 至恒质量后,分别标记为 CS350、CS450、

CS550、CS650 和 CS750,并储存在 25℃ 玻璃瓶以备进一步使用。生物炭产率计算式为

$$\eta = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\%$$

(1)

式中 η ——生物炭产率,%
 m_0 ——棉秆原料质量,g
 m_1 ——所得生物炭质量,g

1.4 吸附试验

1.4.1 不同热解温度生物炭吸附性能

为确定最优热解温度,首先对 CS350、CS450、CS550、CS650 和 CS750 进行吸附性能试验。将 15 mg 生物炭置于 30 mL 玻璃瓶,加入 10 mL 浓度为 20 mg/L 的PSNPs 溶液,加盖聚四氟乙烯螺旋盖,在 25℃ 恒温振荡器中以 250 r/min 振荡 4 320 min,测定平衡吸附容量。该条件下,CS650 表现出最高吸附容量,确定为最优生物炭。

1.4.2 最优生物炭吸附试验

基于筛选结果,以 CS650 为对象进行吸附试验。

研究发现,PSNPs 的去除很大程度取决于所用吸附剂的量。按照 0.5、1、1.5、2、2.5、3 g/L 梯度准确称取到 30 mL 玻璃管中,然后分别向管中添加 10 mL 20 mg/L PSNPs 溶液(pH 值为 7)。每组设 3 个平行和 1 个空白样。于 25℃、250 r/min 气浴恒温振荡器中振荡 24 h,离心取上清液测定 PSNPs 浓度,计算去除率和吸附容量,确定最佳投加量。

称取最佳添加量的 CS650 置于 30 mL 玻璃瓶中,加入 10 mL 20 mg/L PSNPs 溶液,加盖聚四氟乙烯螺旋盖,在 25℃、250 r/min 条件下振荡,每 10、20、40、60、120、240、360、720、1 440、2 160、4 320 min 取样测定残余 PSNPs 浓度,计算去除率和吸附容量。

将吸附剂加入 10 ~ 200 mg/L 系列浓度的 PSNPs 溶液中,其余条件同动力学试验,测定平衡吸附容量。

调节 PSNPs 溶液 pH 值为 3 ~ 11,吸附时间 4 320 min(与吸附动力学平衡时间一致),其余条件同动力学试验。

1.4.3 数据处理

PSNPs 浓度用 Q6 型紫外-可见分光光度计(上海元析仪器有限公司)测定。配制 2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、5.0 mg/L 系列标准溶液,测定 243 nm 处吸光度,建立标准曲线^[23]。标准曲线方程为 $Y = 0.079\ 7x - 0.001\ 3$, $R^2 = 0.999\ 5$,表明吸光度与 PSNPs 浓度呈良好的线性关系。

PSNPs 吸附容量和去除率计算公式为

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

(2)

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%$$

(3)

式中 q_e ——平衡吸附容量,mg/g
 C_0 ——PSNPs 初始质量浓度,mg/L
 C_e ——PSNPs 平衡质量浓度,mg/L
 V ——溶液体积,L
 m ——棉秆生物炭添加量,g
 R ——去除率,%

动力学试验数据采用准一级动力学模型(PFO)、准二级动力学模型(PSO)和 Elovich 模型进行拟合,公式分别为

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

(4)

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$$

(5)

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t + 1)$$

(6)

式中 q_t —— t 时刻的吸附容量,mg/g
 t ——接触时间,min
 k_1 ——准一级吸附速率常数,min⁻¹
 k_2 ——准二级吸附速率常数,g/(mg·min)
 α ——初始吸附速率常数,mg/(g·min)
 β ——表面覆盖度系数,g/mg

等温吸附试验数据采用 Langmuir 模型、Freundlich 模型和 Sips 模型进行拟合,公式分别为

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

(7)

$$q_e = k_F C_e^{1/n}$$

(8)

$$q_e = \frac{q_m (k_s C_e)^{n_s}}{1 + (k_s C_e)^{n_s}}$$

(9)

式中 K_L ——结合常数,L/mg
 q_m ——最大饱和和吸附容量,mg/g
 k_F ——Freundlich 模型吸附容量常数,mg/g
 n ——吸附强度常数
 k_s ——Sips 模型结合常数,L/mg
 n_s ——异质性指数

2 结果与讨论

2.1 热解温度对棉秆生物炭理化性质的影响

2.1.1 产率与元素组成变化

依据棉秆的热分解特性,设定 350、450、550、650、750℃ 5 个关键温度制备生物炭,系统考察半纤维素/纤维素快速分解区、木质素分解过渡区、深度碳化及微孔发育峰值区和过度热解区对生物炭结构及吸附性能的影响。由图 1a 可知,棉秆 TG 曲线呈

现 3 个典型失重阶段:50 ~ 150℃ 主要对应游离水和结合水的蒸发;200 ~ 500℃ 为主要失重阶段,DTG 曲线在 280 ~ 350℃ 出现主峰,对应半纤维素和纤维

素的快速热解,400℃ 附近肩峰对应木质素分解;600℃ 以上质量变化趋于平缓,表明进入深度碳化阶段。

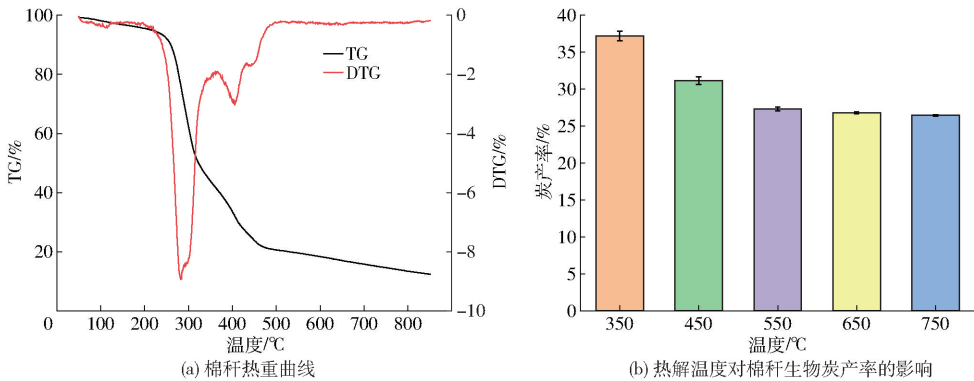


图 1 棉秆热解特性及生物炭产率
Fig. 1 Pyrolysis characteristics and biochar yield of cotton stalk

元素分析指标 H/C 和 O/C 常用于评价生物炭的芳香化程度和化学稳定性。一般认为,当 H/C < 0.6 且 O/C < 0.4 时,生物炭具备较好的芳香性和结构稳定性,适合作为环境修复材料。由表 1 和图 1b 可知,随热解温度由 350℃ 升高至 750℃,棉秆生物炭产率由 36.65% 降至 26.34%,与 TG 失重规律一致。元素分析结果表明,生物炭中的 C 含量由 72.61% 先增至 84.16% 再降至 82.77% (750℃ 略降),而 H 和 O 含量持续降低,H/C 从 0.752 降至 0.197,O/C 由 0.195 降至 0.071。CS550 及以上温度生物炭 H/C 均低于 0.4、O/C 低于 0.13,满足稳定生物炭的阈值要求,表明 550 ~ 750℃ 生物炭已进入深度碳化阶段,芳香化程度不断提高,极性减弱,疏水性和稳定性增强^[15,24]。这些变化说明,热解温度是调控棉秆生物炭表面化学性质和结构稳定性的关键因素^[25]。

2.1.2 孔结构与表面形貌特征

随热解温度升高,棉秆有机质分解加剧,挥发分

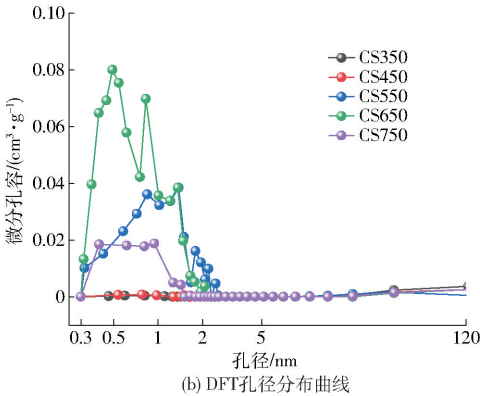
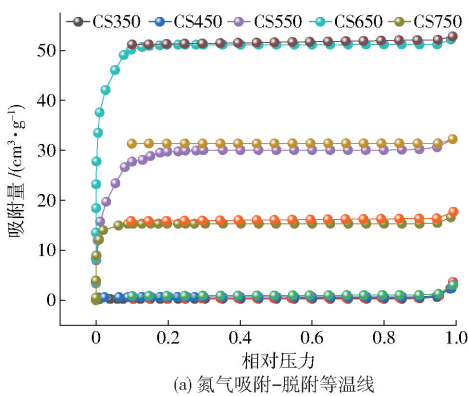


图 2 不同热解温度生物炭孔结构特征

Fig. 2 Pore structure characteristics of biochar at different pyrolysis temperatures

当热解温度升高至 550℃ 及以上时,样品在低相对压力区 ($P/P_0 < 0.1$) 吸附量快速增加,出现明

显的微孔填充特征,表明中高温热解有利于微孔形成^[28]。结合图 2b 可知,CS550 和 CS650 在 2 nm 以

下出现明显孔径分布峰,其中 CS650 峰强最高,表明其微孔结构最发达;CS750 虽保留一定微孔,但峰强明显降低;CS350 和 CS450 则几乎无明显微孔分布。

由表 2 可知,随着热解温度由 350℃ 升高至 650℃,生物炭比表面积、微孔容积和总孔容积均显著增加。CS350 比表面积仅 1.00 m²/g,平均孔径 21.19 nm,表明其孔隙尚未形成,整体以较大裂隙或原始组织孔道为主。CS550 比表面积增至 118.47 m²/g,总孔容积 0.049 8 cm³/g,表明随着挥发分析出和有机骨架重构,大量孔隙开始形成。CS650 比表面积达 202.03 m²/g,微孔容积 0.078 4 cm³/g,微孔占比高达 96.1%,形成了发达的微孔网络。

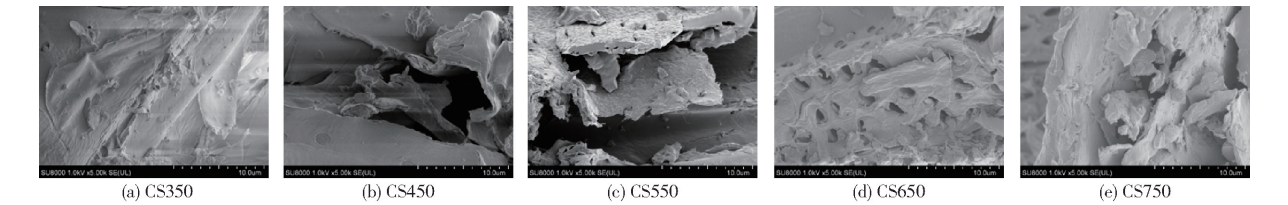


图 3 不同热解温度生物炭的扫描电镜图像
Fig. 3 SEM images of biochar at different pyrolysis temperatures

当热解温度继续升高至 750℃ 时,CS750 比表面积降至 61.58 m²/g,微孔容积降至 0.023 7 cm³/g (较 CS650 降低 69.8%),表明高温条件下部分孔结构发生塌陷或熔融,有效吸附位点显著减少。SEM 图像显示,CS750 表面出现孔壁断裂、缩结现象,证实 550~650℃ 是棉秆生物炭孔结构发育的关键区间,而 750℃ 则可能造成孔结构退化。因此,650℃ 是获得结构优化棉秆生物炭的适宜温度。

2.1.3 表面化学官能团与芳香性演变

2.1.3.1 FTIR 分析

不同热解温度棉秆生物炭 FTIR 光谱如图 4 所示。CS350 保留丰富的有机官能团特征,3 200~3 600 cm⁻¹处宽强的 O—H 伸缩振动峰、2 920 cm⁻¹和 1 445 cm⁻¹处脂肪族 C—H 振动峰、1 696 cm⁻¹处 C=O 伸缩振动峰、1 234 cm⁻¹处 C—O 伸缩振动峰等含氧与脂肪族官能团信号显著^[29]。1 605 cm⁻¹处芳香环 C=C 骨架振动与 820 cm⁻¹处芳香环 C—H 面外弯曲振动表明芳香结构初步形成,431 cm⁻¹处无机矿物特征峰清晰可见。

热解温度升高至 450℃,含氧与脂肪族官能团峰强显著减弱,O—H、脂肪族 C—H (2 920、1 445 cm⁻¹)、C=O (1 696 cm⁻¹)、C—O (1 214 cm⁻¹)等峰强度显著下降,表明有机质大量分解,脱水、脱烷基和脱羧基反应进行^[30]。1 590 cm⁻¹处芳香环 C=C 峰强度显著提升,

表 2 不同热解温度下棉秆生物炭孔结构参数				
Tab. 2 Pore structure parameters of cotton stem biochar at different pyrolysis temperatures				
样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	微孔容积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	总孔容积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
CS350	1.00	0.000 4	0.005 3	21.19
CS450	2.50	0.001 0	0.004 3	6.89
CS550	118.47	0.043 5	0.049 8	1.68
CS650	202.03	0.078 4	0.081 6	1.62
CS750	61.58	0.023 7	0.026 8	1.74

图 3 为不同热解温度下棉秆生物炭的 SEM 图像。由图 3 所示,CS350 表面平整,仅保留少量植物组织结构;CS550 和 CS650 表面出现大量褶皱、裂隙和孔道,粗糙度显著增加,与 BET 结果一致。

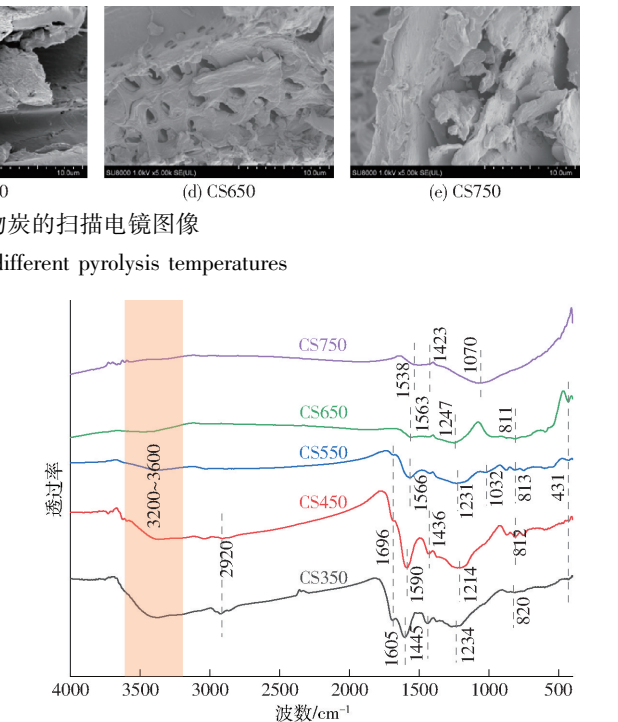


图 4 不同热解温度棉秆生物炭 FTIR 光谱
Fig. 4 FTIR spectra of cotton stalk biochar at different pyrolysis temperatures

812 cm⁻¹ 芳环 C—H 面外弯曲峰依然清晰,表明芳香稠环大量生成、芳香化程度显著提高^[31]。

热解温度升至 550℃ 时,2 920 cm⁻¹ 脂肪族峰几乎消失,O—H 和 C=O 峰变得非常微弱,表明大部分含氧官能团已分解,仅残留微量热稳定性强的含氧结构。芳环结构成为主导,1 566 cm⁻¹ 处的芳香环 C=C 骨架振动峰成为核心特征峰,1 231 cm⁻¹ 处的 C—O 伸缩振动峰,来自于少量热稳定性强的芳基醚结构^[31]。1 032 cm⁻¹ 处出现 Si—O—Si 的不对称伸缩振动峰^[32],431 cm⁻¹ 处的无机矿物的特征峰进一步凸显。813 cm⁻¹ 处的芳香环 C—H 面外弯曲振动峰依旧稳定存在,进一步表明芳香结构已成为生

物炭的核心结构。

650℃时,O—H 峰基本消失,含氧官能团仅残留极微弱信号,1 563 cm⁻¹处的 C=C 峰及 1 247 cm⁻¹处对应芳醚或酚 C—O 峰仍存在,811 cm⁻¹处芳香环振动峰稳定存在,表明芳香稠环持续缩合,炭化程度进一步加深。

750℃时,仅保留高度共轭芳香结构与无机矿物的核心特征峰,1 583 cm⁻¹和 1 423 cm⁻¹分别属于芳香骨架 C=C 振动和芳环 C—H 面内弯曲振动峰,1 070 cm⁻¹处为 Si—O—Si 与稳定 C—O 结构的叠加峰。生物炭最终形成高度芳香化、富含无机矿物的产物,完成深度炭化。

综上所述,热解温度升高显著促进棉秆生物炭芳香结构形成,同时降低表面极性和含氧官能团含量。CS650 在高度芳香化 (H/C = 0.252, O/C = 0.070) 与保留适量含氧官能团之间达到平衡,结合其最发达的微孔结构 (微孔容积 0.078 4 cm³/g,占比 96.1%),预示着最优的 PSNPs 吸附性能。

2.1.3.2 XPS 分析

采用 X 射线光电电子能谱 (XPS) 分析不同热解温度棉秆生物炭的表面元素组成及化学态。全谱定量结果显示 (表 3),生物炭表面主要由 C、O 元素组成,并含有少量 Si (来自棉秆天然矿物);随热解温度升高,表面 C 含量呈先增后略降趋势:从 CS350 的 80.70% 递增至 CS650 的 85.64%,CS750 略降至 85.30%;O 含量则从 18.65% 持续

降至 CS650 的 11.87%,CS750 略升至 13.17%。C/O 原子比从 4.33 增至 7.22 (CS650),表明表面疏水性显著增强,且 650℃ 为表面化学性质优化的关键温度点。

表 3 不同热解温度棉秆生物炭表面元素组成 (XPS 全谱)
Tab.3 Composition of surface elements of cotton stalk biochar at different pyrolysis temperatures
(XPS full spectrum)

样品	C 含量/%	O 含量/%	Si 含量/%	C/O 原子比
CS350	80.70	18.65	0.65	4.33
CS450	83.00	15.74	1.25	5.27
CS550	86.48	12.11	1.41	7.14
CS650	85.64	11.87	2.49	7.22
CS750	85.30	13.17	1.53	6.48

C 1s 分峰拟合显示 (图 5a),碳化学态以 C—C/C=C (284.80 eV) 为主,比例从 65.70% 递增至 75.99% (CS650),含氧碳降至 24.01%,其中 C—O 由 22.74% 降至 12.44% (最低值),所有样品均检测到 $\pi-\pi^*$ 卫星峰 (290.0 ~ 291.0 eV, 2.84% ~ 3.81%),证实芳香环结构存在。

O 1s 分峰拟合结果显示 (图 5b),氧以 O=C (531.2 ~ 531.5 eV)、O—C (532.5 ~ 533.0 eV) 和 —OH (533.7 ~ 534.0 eV) 3 种化学态存在;CS650 的 O=C (17.55%)、O—C (47.43%) 和 —OH (35.02%) 比例适中,结合 C 1s 的低 C—O 比例分析,O 1s 中较高的 O—C 和 —OH 可能主要来源于表面矿物组分 (Si—O—Si、Si—OH 等)。

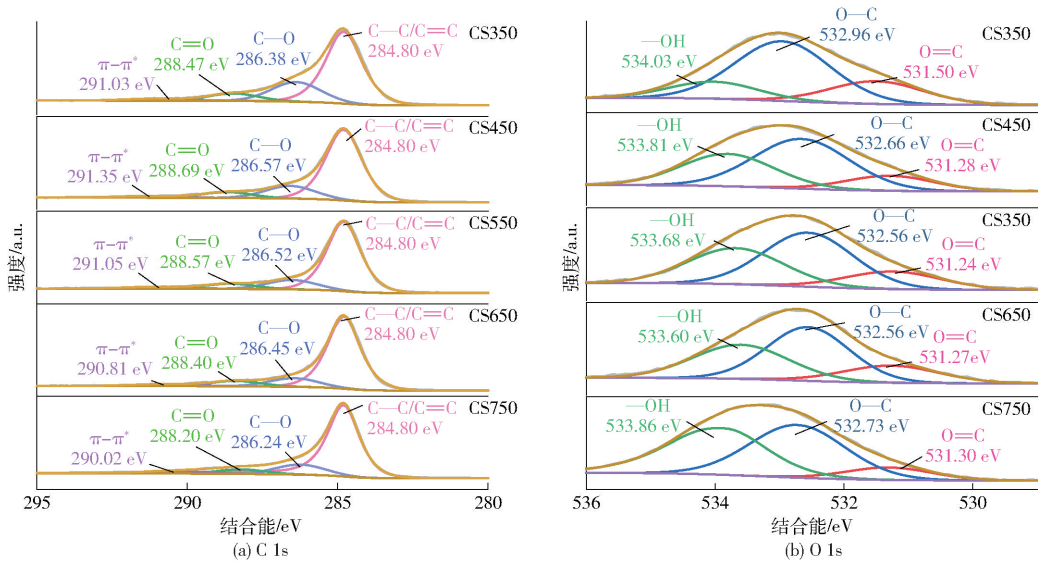


图 5 不同热解温度棉秆生物炭 XPS 光谱

Fig.5 XPS spectra of cotton stalk biochar at different pyrolysis temperatures

CS650 的表面化学特征 (芳香碳比例 75.99%, C—O 比例 12.44%) 与其最优吸附性能匹配,为 $\pi-\pi$ 相互作用和疏水分配提供了有利条件。

2.2 不同热解温度生物炭对 PSNPs 吸附性能筛选
为验证 2.1 节关于孔结构和表面化学性质协同影响吸附性能的推测,测试了 5 种热解温度生

物炭对 PSNPs 的吸附性能。如图 6a 所示,平衡吸附容量呈先增后减趋势:CS350 (1.86 mg/g) < CS450 (2.06 mg/g) < CS550 (4.96 mg/g) < CS650

(12.68 mg/g) > CS750 (7.50 mg/g)。CS650 表现出最优的 PSNPs 吸附性能,其吸附容量是 CS550 的 2.56 倍、CS750 的 1.69 倍。

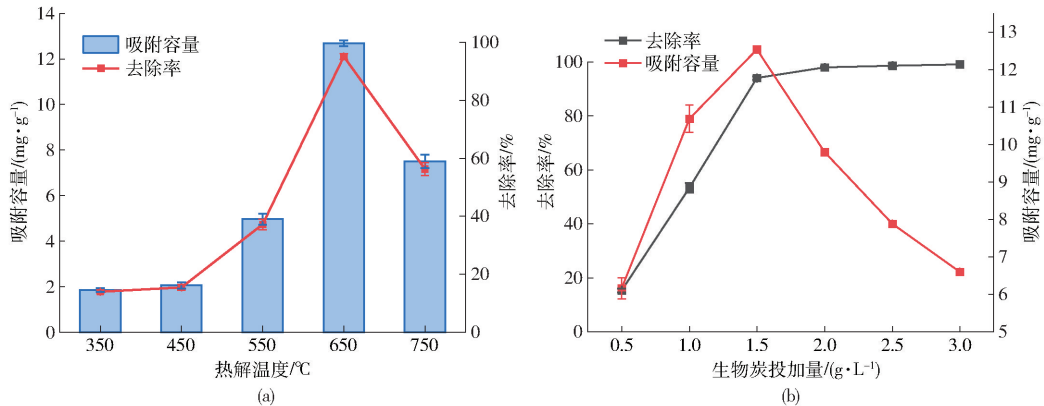


图 6 热解温度与生物炭投加量对 PSNPs 吸附性能的影响

Fig. 6 Effects of pyrolysis temperature and biochar dosage on PSNPs adsorption performance

结合 2.1 节表征结果,CS650 的高吸附性能归因于微孔结构发育与表面化学性质优化的协同优化:650℃时微孔容积达 0.078 4 cm³/g,微孔占比 96.1%,提供了丰富的表面吸附位点;芳香碳比例达 75.99%,C—O 比例降至 12.44%,有利于 $\pi-\pi$ 相互作用和疏水分配。CS750 的芳香化程度进一步提高(H/C 由 0.252 降至 0.197),FTIR 光谱亦证实共轭芳香结构更为发育,平衡吸附容量反而降至 7.50 mg/g。原因主要是吸附过程主要依赖外表面附着及孔口截获,CS750 比表面积和微孔容积较 CS650 分别降低 69.5% 和 69.8%,深度碳化虽可能提高单位面积芳香环密度,但可及接触界面与孔口截获位点大幅减少,PSNPs 与表面的有效接触面积随之降低,更高芳香化程度带来的亲和力优势难以充分体现。CS750 孔结构塌陷导致有效吸附位点锐减,成为制约吸附的主导因素。生物炭对 PSNPs 的吸附受孔结构可及性与表面化学亲和力共同制约,650℃恰好实现了二者的最优平衡,单纯提高芳香化程度并不能持续提升吸附性能。

2.3 最优生物炭对 PSNPs 的吸附行为与机制

2.3.1 生物炭投加量对吸附的影响

为探究生物炭投加量对去除 PSNPs 吸附性能的影响,在 PSNPs 初始浓度为 20 mg/L 的条件下,研究了生物炭投加量 0.5、1、1.5、2、2.5、3 g/L 对去除率和吸附容量的作用规律,结果如图 6b 所示。随生物炭投加量增加,PSNPs 去除率呈快速上升后趋于平稳的趋势,于 1.5 g/L 时达到 95% 以上;而吸附容量则呈先升后降趋势,在 1.5 g/L 时达到峰值,此后因吸附位点竞争加剧而逐渐降低。该结果表明,过量投加生物炭虽可保证高去除率,但会造成吸附容

量下降与材料浪费,综合考量选择 1.5 g/L 为适宜投加量。

2.3.2 吸附动力学

CS650 对 PSNPs 的吸附动力学曲线如图 7a 所示,拟合参数见表 4。吸附过程呈现明显的先快后慢特征:前 240 min 为快速吸附阶段,吸附容量迅速增加至 6.90 mg/g (占平衡量的 54.4%),主要归因于 PSNPs 在外表面活性位点的快速富集;随后吸附速率逐渐减缓,2 160 min 吸附容量为 12.36 mg/g,4 320 min 达到平衡(12.68 mg/g),表明颗粒内扩散及界面传质过程逐渐发挥作用。

动力学模型拟合结果表明,Elovich 模型拟合度最高($R^2 = 0.989\ 9$),表明 CS650 表面非均质性显著,吸附过程受表面化学非均质性和界面传质阻力共同控制。准一级模型($R^2 = 0.894\ 9$)和准二级模型($R^2 = 0.953\ 8$)拟合度相对较低。Elovich 参数 $\alpha = 0.22\text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{min})$, $\beta = 0.46\text{ g}/\text{mg}$,表明初始吸附速率较快,但随表面覆盖度增加,吸附阻力增大。CS650 优异的吸附动力学性能与其发达的微孔结构(微孔容积 0.078 4 cm³/g)和丰富的表面活性位点密切相关。

2.3.3 等温吸附特征

CS650 对 PSNPs 的等温吸附曲线如图 7b 所示,拟合参数见表 5。试验设置浓度梯度为 10、20、40、50、100、150、200 mg/L,平衡吸附容量随初始浓度增加快速上升,150 mg/L 后吸附量增长缓慢。

3 种等温模型拟合优度从高到低依次为:Sips 模型($R^2 = 0.990\ 6$)、Freundlich 模型($R^2 = 0.969\ 9$)、Langmuir 模型($R^2 = 0.913\ 7$)。Sips 模型拟合结果显示,理论最大吸附容量为 39.30 mg/g,异质性系数 $n_s = 0.460\ 8$,该值小于 1,表明吸附具有一定的非均

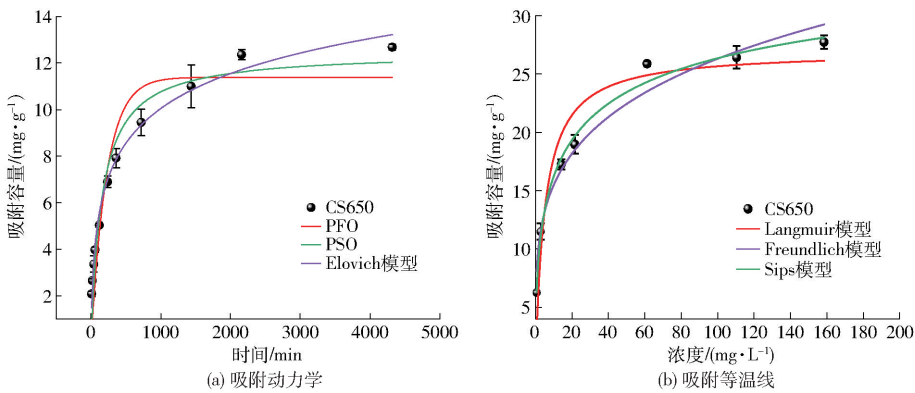


图 7 CS650 对 PSNPs 的吸附行为

Fig. 7 Adsorption behaviors of CS650 for PSNPs

表 4 棉秆生物炭对 PSNPs 的吸附动力学模型参数

Tab. 4 Kinetic model parameters for adsorption of PSNPs by cotton stalk biochar

吸附剂	准一级动力学模型			准二级动力学模型			Elovich 模型		
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2	$\alpha/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$\beta/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2
CS650	11.40	0.004 5	0.894 9	12.48	0.000 5	0.953 8	0.22	0.46	0.989 9

表 5 CS650 对 PSNPs 的吸附等温线模型参数

Tab. 5 Model parameters for adsorption isotherms of CS650 for PSNPs

吸附剂	Langmuir 模型			Freundlich 模型			Sips 模型			
	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$k_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	n	R^2	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_s/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	n_s	R^2
CS650	26.97	0.20	0.913 7	9.13	4.35	0.969 9	39.30	0.046 6	0.460 8	0.990 6

一性,不同吸附位点的亲和程度可能存在差异。Langmuir 模型拟合最大吸附容量为 26.97 mg/g,但其拟合优度低于 Sips 和 Freundlich 模型。Freundlich 模型拟合参数 $n = 4.35$ ($n > 1$),反映出吸附容量随平衡浓度增加而增幅逐渐减小的趋势。

2.3.4 pH 值对吸附的影响

溶液 pH 值通过调控吸附剂与吸附质的表面电荷状态影响吸附性能^[23]。如图 8a 所示,CS650 对 PSNPs 的吸附容量随 pH 值升高呈递减趋势,酸性

条件更有利于 PSNPs 去除。
Zeta 电位分析(图 8b)表明,CS650 与 PSNPs 在各 pH 值下均带负电,二者间存在静电排斥作用。pH 值为 3 ~ 5 时,CS650 负电电荷密度较低,与 PSNPs 间静电排斥较弱,且此时生物炭表面质子化程度较高、疏水性较强,有利于 PSNPs 接近和附着,随 pH 值继续升高,CS650 负电性显著增强,与 PSNPs 间静电排斥急剧增强,成为制约吸附的主要因素。

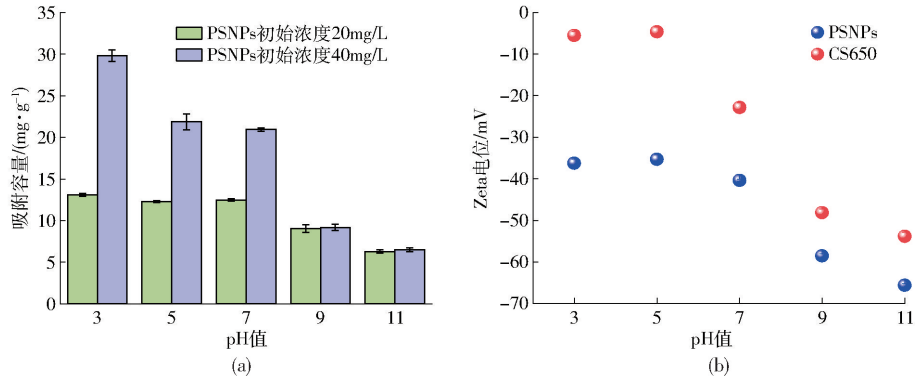


图 8 pH 值对 CS650 吸附 PSNPs 的影响及 Zeta 电位

Fig. 8 Effect of pH values on adsorption of PSNPs by CS650 and Zeta potential

值得注意的是,pH 值为 9 和 11 时,初始浓度 50 mg/L 时,吸附容量(9.17 mg/g 和 6.50 mg/g)较

20 mg/L (9.03 mg/g 和 6.29 mg/g) 仅分别增长 1.5% 和 3.3%,浓度提升对吸附容量的增益效应几

乎消失。该现象源于强碱性条件下静电排斥的急剧增强:此时生物炭表面绝大部分区域对 PSNPs 产生强烈静电排斥,仅极少量局部低电荷密度区域可供吸附,有效吸附位点数量成为绝对限制因子;当这些位点快速饱和后,继续增加 PSNPs 初始浓度无法突破静电排斥壁垒,故吸附容量不再随浓度升高而显著增加。同时,碱性条件下生物炭表面含氧官能团去质子化,亲水性增强,也不利于疏水性 PSNPs 的固定。

2.4 棉秆生物炭对 PSNPs 的吸附机制分析

为进一步阐明 CS650 对 PSNPs 的吸附机制,对吸附前后样品进行 BET、SEM 和 FTIR 表征,结果见图 9 ~ 11。

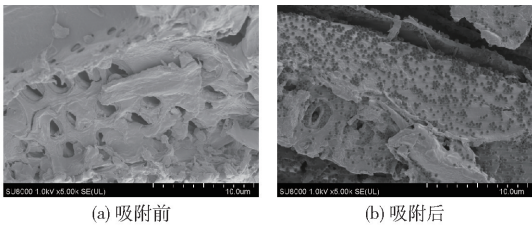


图 9 CS650 吸附 PSNPs 前后的 SEM 图像
Fig. 9 SEM images of CS650 before and after adsorption of PSNPs

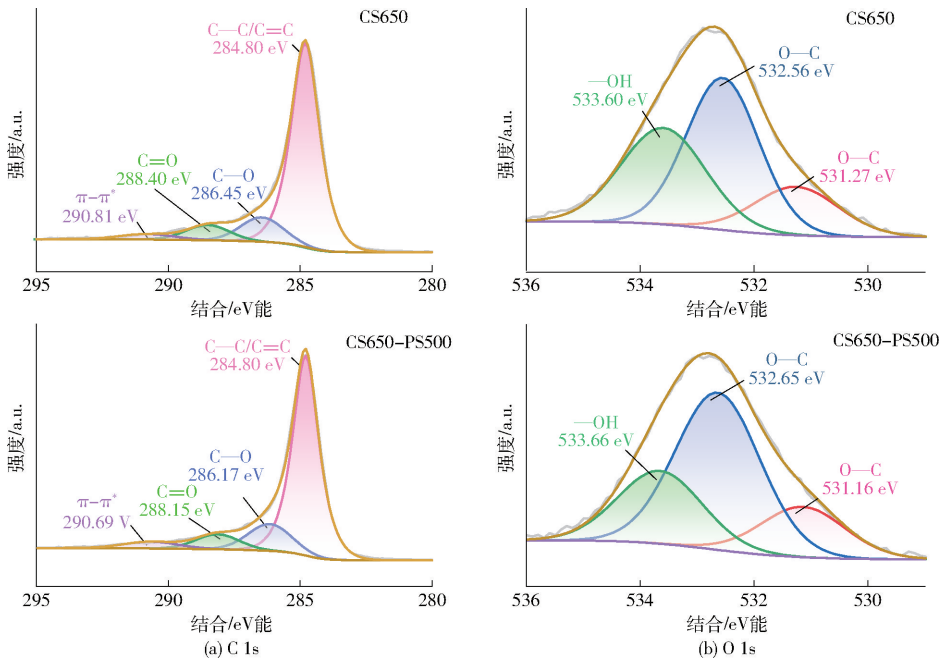


图 11 CS650 吸附微塑料前后的 XPS 光谱
Fig. 11 XPS spectra of CS650 before and after adsorbing microplastics

表 6 CS650 吸附微塑料后的孔结构参数				
Tab.6 Pore structure parameters of CS650 before and after PSNPs adsorption				
样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔容积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
CS650	202.03	0.078 4	0.081 6	1.62
CS650 - PS500	237.19	0.093 0	0.103 0	1.74

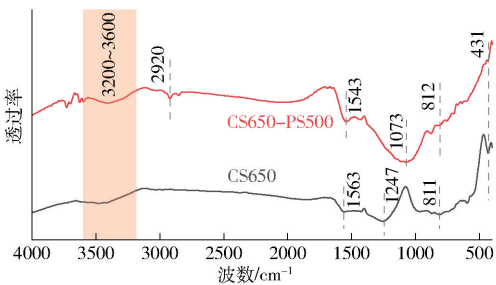


图 10 CS650 吸附 PSNPs 前后的 FTIR 光谱
Fig. 10 FTIR spectra of CS650 before and after adsorbing PSNPs

2.4.1 物理截留作用

由表 6 可知,CS650 吸附 PSNPs 后比表面积由 202.03 m^2/g 增大至 237.19 m^2/g 。考虑到 PSNPs 粒径(500 nm)远大于 CS650 平均孔径(1.62 nm),PSNPs 无法进入微孔内部,微孔容积未因孔道填充而降低,表明孔结构保持开放。总比表面积的变化可能源于 PSNPs 负载于生物炭外表面及孔口后引入的新的接触界面。上述结果共同证实 PSNPs 主要以表面附着和孔口截获方式被去除。由图 9 可知,吸附前 CS650 表面具有丰富的孔洞、裂隙和褶皱结构,吸附后表面出现明显颗粒状附着物,主要分

布于外表面、裂隙边缘及孔口附近,与 BET 分析结果一致。

2.4.2 化学相互作用

由 FTIR 光谱(图 10)可知,吸附后在 2 920 cm^{-1} 、1 430 ~ 1 497 cm^{-1} 、634 cm^{-1} 处出现 PSNPs 特征峰,证实 PSNPs 成功负载。1 563 cm^{-1} 处芳香 C=C 峰发生偏移,表明 $\pi - \pi$ 电子供体-受体相互作用参与

吸附过程。1 247 cm⁻¹ 处 C—O 峰和 1 070 cm⁻¹ 处 Si—O—Si 峰的变化,说明残留含氧官能团和矿物组分通过氢键辅助吸附。

XPS 分析进一步提供了化学作用的直接证据(图 11、表 7)。吸附后 C 1s 的 $\pi-\pi^*$ 卫星峰比例由 3.56% 增至 4.65% (增加 1.09 个百分点),同时检测到 PSNPs 苯环结构的特征信号贡献,表明 PSNPs 的苯环与 CS650 的芳香稠环发生了 $\pi-\pi$ 电子供体-受体相互作用;C—C/C=C 比例由 75.99% 降至 72.59% (降低 3.40 个百分点),可能源于 PSNPs 覆盖导致表面碳化学态变化。O 1s 中—OH 比例由 35.02% 降至 26.00% (降低 9.02 个百分点),表明表面羟基通过氢键参与吸附;全谱 C/O 比由 7.22 升至 8.66,反映疏水性 PSNPs 在生物炭表面的富集。

2.4.3 多机制协同

如图 12 所示,CS650 对 PSNPs 的去除涉及多种作用力的共同贡献。生物炭表面发达的微孔网络主要提供外表面及孔口附近的吸附位点,PSNPs

表 7 CS650 吸附 PSNPs 前后 XPS 峰拟合数据
Tab.7 XPS peak fitting data of CS650 before and after adsorbing PSNPs

谱峰	化学态	吸附前 结合能/ eV	吸附后 结合能/ eV	吸附前 相对含 量/%	吸附后 相对含 量/%
C 1s	C—C/C=C	284.80	284.80	75.99	72.59
	C—O	286.45	286.17	12.44	14.58
	C=O	288.40	288.15	8.01	8.18
	$\pi-\pi^*$	290.81	290.69	3.56	4.65
O 1s	O=C	531.27	531.16	17.55	17.91
	O—C	532.56	532.65	47.43	56.09
	—OH	533.60	533.66	35.02	26.00

(500 nm) 因尺寸限制无法进入微孔内部。芳香稠环结构(芳香碳 75.99%) 与 PSNPs 苯环发生 $\pi-\pi$ 电子供体-受体相互作用,是化学吸附的主要驱动力。残留含氧官能团(C—O 12.44%,—OH 35.02%) 和矿物组分(Si—O—Si) 通过氢键辅助固定 PSNPs,增强吸附稳定性。上述多种机制共同作用,使 CS650 表现出对 PSNPs 的高效去除能力。

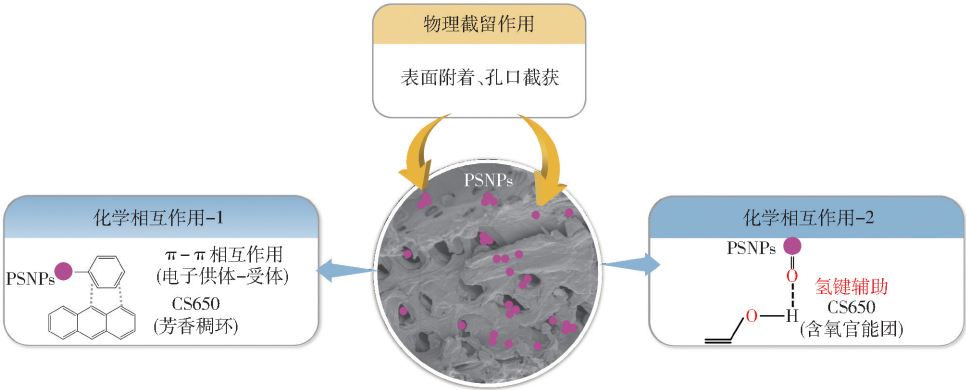


图 12 吸附机理示意图
Fig.12 Schematic of adsorption mechanism

3 结论

(1)热解温度显著调控棉秆生物炭的孔结构发育与表面化学性质。350 ~ 750℃ 范围内,孔结构呈先发育后衰减趋势,650℃ 时形成最发达的微孔网络(比表面积 202.03 m²/g,微孔占比 96.1%) 和最优表面化学性质(芳香碳 75.99%),对 PSNPs 平衡吸附容量达 12.68 mg/g,分别为 CS550 和 CS750 的 2.56 倍和 1.69 倍。750℃ 时孔结构塌陷导致吸附性能下降,CS750 芳香化程度进一步提高(H/C 为 0.197),但比表面积和微孔容积较 CS650 分别降低 69.5% 和 69.8%,可及吸附位点锐减,PSNPs 与表面

的有效接触减少,更高芳香密度未能体现为吸附优势,吸附性能取决于孔结构可及性与表面化学性质的协同作用。
(2)CS650 对 PSNPs 的吸附符合 Elovich 动力学 ($R^2=0.9899$) 和 Sips 等温线 ($R^2=0.9906$),理论最大吸附容量 39.3 mg/g;pH 值影响实验表明酸性条件更利于吸附,随 pH 值升高静电排斥增强与表面亲水性提高共同导致吸附容量下降。
(3)CS650 对 PSNPs 的去除以表面附着和孔口截获为主, $\pi-\pi$ 相互作用与氢键协同促进吸附,外表面及孔口截获位点的有效接触面积直接决定化学作用的发挥程度。

参 考 文 献

[1] Ng E L, Huerta Lwanga E, Eldridge S M, et al. An overview of microplastic and nanoplastic pollution in agroecosystems[J].

- Science of the Total Environment, 2018, 627: 1377–1388.
- [2] De Souza Machado A A, Kloas W, Zarfl C, et al. Microplastics as an emerging threat to terrestrial ecosystems[J]. Global Change Biology, 2018, 24(4): 1405–1416.
- [3] Gigault J, Halle A T, Baudrimont M, et al. Current opinion: what is a nanoplastic? [J]. Environmental Pollution, 2018, 235: 1030–1034.
- [4] Wagner S, Reemtsma T. Things we know and don't know about nanoplastic in the environment[J]. Nature Nanotechnology, 2019, 14(4): 301.
- [5] Shen M, Zhang Y, Zhu Y, et al. Recent advances in toxicological research of nanoplastics in the environment: a review[J]. Environmental Pollution, 2019, 252: 511–521.
- [6] 付强, 孟禹彤, 侯仁杰, 等. 低密度聚乙烯微塑料对土壤养分、水稻生长与生理特性的影响[J]. 农业机械学报, 2025, 56(6): 638–648.
- Fu Qiang, Meng Yutong, Hou Renjie, et al. Effects of low-density polyethylene microplastics on soil nutrients, rice growth and physiological characteristics[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2025, 56(6): 638–648. (in Chinese)
- [7] Thompson R C, Olsen Y, Mitchell R P, et al. Lost at sea: where is all the plastic? [J]. Science, 2004, 304(5672): 838.
- [8] Enfrin M, Dumée L F, Lee J. Nano/microplastics in water and wastewater treatment processes-origin, impact and potential solutions[J]. Water Research, 2019, 161: 621–638.
- [9] Sun J, Dai X, Wang Q, et al. Microplastics in wastewater treatment plants: detection, occurrence and removal[J]. Water Research, 2019, 152: 21–37.
- [10] Iyare P U, Ouki S K, Bond T. Microplastics removal in wastewater treatment plants: a critical review[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2020, 6(10): 2664–2675.
- [11] Tao Y, Feng W, He Z, et al. Utilization of cotton byproduct-derived biochar: a review on soil remediation and carbon sequestration[J]. Environmental Sciences Europe, 2024, 36(1): 79.
- [12] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review[J]. Chemosphere, 2014, 99: 19–33.
- [13] Tan X, Liu Y, Zeng G, et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions[J]. Chemosphere, 2015, 125: 71–85.
- [14] Inyang M, Dickenson E. The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: a review[J]. Chemosphere, 2015, 134: 232–240.
- [15] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar) [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(4): 1247–1253.
- [16] Chen B, Zhou D, Zhu L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(14): 5137–5143.
- [17] Suliman W, Harsh J B, Abu-Lail N I, et al. Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties[J]. Biomass and Bioenergy, 2016, 84: 37–48.
- [18] 任思豪, 郭春春, 何力, 等. 不同热解温度棉秆生物炭对土壤持水性性能的影响与模型适用性评价[J]. 农业机械学报, 2026, 57(11): 387–396.
- Ren Sihao, Guo Chunchun, He Li, et al. Effects of cotton stalk biochar prepared at different pyrolysis temperatures on soil water retention and evaluation of model applicability[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2026, 57(11): 387–396. (in Chinese)
- [19] 李承禹, 方佳颖, 王启航, 等. 膨化预处理提升软木生物炭的染料吸附性能及其作用机制[J]. 北京林业大学学报, 2025, 47(2): 163–174.
- Li Chengyu, Fang Jiaying, Wang Qihang, et al. Expansion pretreatment enhancing dye adsorption performance of cork biochar and its mechanism[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2025, 47(2): 163–174. (in Chinese)
- [20] 高亮, 李志合, 易维明, 等. 棉秆生物炭去除水中 Pb(II) 吸附机理的量化分析[J]. 农业工程学报, 2022, 38(3): 230–238.
- Gao Liang, Li Zhihe, Yi Weiming, et al. Quantifying the adsorption mechanisms of Pb(II) in aqueous solution by cotton stalk biochar[J]. Transactions of the CSAE, 2022, 38(3): 230–238. (in Chinese)
- [21] Hao P, Fu H, Ma S, et al. MgO-embedded S-doped porous biochar composites for efficient removal Cd(II) and Pb(II) in water; DFT studies and mechanistic insights[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 363: 132079.
- [22] Ganie Z A, Khandelwal N, Tiwari E, et al. Biochar-facilitated remediation of nanoplastic contaminated water: effect of pyrolysis temperature induced surface modifications[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 417: 126096.
- [23] Abdoul Magid A S I, Islam Md S, Chen Y, et al. Enhanced adsorption of polystyrene nanoplastics (PSNPs) onto oxidized corn cob biochar with high pyrolysis temperature[J]. Science of the Total Environment, 2021, 784: 147115.
- [24] Cao J, Cao S, Ji Y, et al. Insights into microplastics (MPs) removal using aquatic plant-derived biochar from taihu lake at varying carbonization temperatures[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024, 185: 1171–1180.

Technology, 2024, 250(3): 771-783.

[25] 齐宝坤, 刘雨雯, 姚玉雪, 等. 基于 HS-GC-IMS 和 HS-SPME-GC-MS 的蛋白酶对豆粕挥发性风味的影响分析[J]. 农业机械学报, 2024, 55(4): 352-367, 410.
Qi Baokun, Liu Yuwen, Yao Yuxue, et al. Analysis of effects of proteases on volatile flavor of soybean meal based on HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2024, 55(4): 352-367, 410. (in Chinese)

[26] Shi Jian, Xiao Naiyong, Zhang Qiang, et al. Evaluation of aroma characteristics of penaeus vannamei with different drying methods using HS-SPME-GC-MS, MMSE-GC-MS, and sensory evaluation[J]. Food Chemistry, 2024, 449: 138957.

[27] Zhao Guoqiang, Ya Yuan, Zhou Hong, et al. Determination of volatile compounds in different parts of grass carp using GC×GC-MS combined with chemometrics[J]. Food Bioscience, 2023, 56: 103403.

[28] Jung Y, Soomin O, Sangrok L, et al. Characterization of meat quality, storage stability, flavor-related compounds, and their relationship in korean woorimatdag No. 2 chicken breast meat during cold storage[J]. Poultry Science, 2025, 104(1): 104566.

[29] Wong T, Yen P. Reliable accuracy estimates from K-Fold cross validation[J]. IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering, 2020, 32(8): 1586-1594.

[30] Chen Tianqi, Carlos G. XGBoost: a scalable tree boosting system[C]//Proceedings of the 22nd Acm Sigkdd International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining, 2016: 785-794.

[31] Li Hongyue, Wang Yang, Zhang Jiaxin, et al. Prediction of the freshness of horse mackerel (*Trachurus japonicus*) using E-nose, E-tongue, and colorimeter based on biochemical indexes analyzed during frozen storage of whole fish[J]. Food Chemistry, 2022, 402: 134325.

[32] Ince V, Mohamed B, Jack A, et al. Machine learning-based prediction of clostridium growth in pork meat using explainable artificial intelligence[J]. Journal of Food Science and Technology, 2025, 63: 310-323.

[33] Li Huanhuan, Geng Wenhui, Haruna S A, et al. Identification of characteristic volatiles and metabolomic pathway during pork storage using HS-SPME-GC/MS coupled with multivariate analysis[J]. Food Chemistry, 2022, 373: 131431.

(上接第 378 页)

[25] Wani I, Sharma A, Kushvaha V, et al. Effect of pH, volatile content, and pyrolysis conditions on surface area and O/C and H/C ratios of biochar: towards understanding performance of biochar using simplified approach[J]. Journal of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste, 2020, 24(4): 4020048.

[26] 林珈羽, 张越, 刘沅, 等. 不同原料和炭化温度下制备的生物炭结构及性质[J]. 环境工程学报, 2016, 10(6): 3200-3206.
Lin Jiayu, Zhang Yue, Liu Yuan, et al. Structure and properties of biochar under different materials and carbonization temperatures[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(6): 3200-3206. (in Chinese)

[27] Tu P, Zhang G, Wei G, et al. Influence of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of biochars obtained from herbaceous and woody plants[J]. Bioresources and Bioprocessing, 2022, 9(1): 131-142.

[28] 杨选民, 王雅君, 邱凌, 等. 温度对生物质三组分热解制备生物炭理化特性的影响[J]. 农业机械学报, 2017, 48(4): 284-290.
Yang Xuanmin, Wang Yajun, Qiu Ling, et al. Effect of temperature on physicochemical properties of biochar prepared by pyrolysis of three components of biomass[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(4): 284-290. (in Chinese)

[29] Sun Xuguang. The investigation of chemical structure of coal macerals via transmitted-light FT-IR microspectroscopy[J]. Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2005, 62(1-3): 557-564.

[30] Shin S M, Park J K, Jung S M. Changes of aromatic CH and aliphatic CH in in-situ FT-IR spectra of bituminous coals in the thermoplastic range[J]. ISIJ International, 2015, 55(8): 1591-1598.

[31] Liu J, Zhang Q H, Ma F, et al. Three-step identification of infrared spectra of similar tree species to pterocarpus santalinus covered with beeswax[J]. Journal of Molecular Structure, 2020, 1218: 128484.

[32] Yin Y, Yin H, Wu Z, et al. Characterization of coals and coal ashes with high Si content using combined second-derivative infrared spectroscopy and raman spectroscopy[J]. Crystals, 2019, 9(10): 513-524.