

NH₄HSO₄强化丝瓜络热解协同联产呋喃与超级电容器用氮掺杂炭研究

王乐生 张铜元 杨森 齐霁 朱耀阳 王体朋
(华北电力大学新能源学院, 北京 102206)

摘要: 热解是生物质高值化利用的重要途径,但常规热解多以生物油为目标,生物炭仅被视作低值副产品,难以实现原料的全组分高值化利用。丝瓜络富含纤维素和半纤维素,孔隙发达且吸液性强,兼具呋喃类化合物前驱体与多孔炭前驱体的双重属性。据此,本文提出以酸式铵盐 NH₄HSO₄ 为双功能试剂,强化丝瓜络热解定向制备呋喃类化合物,并将生物炭级联转化为氮掺杂超级电容器炭材料。对比了 4 种负载盐的催化作用,并系统考察了 NH₄HSO₄ 负载量与热解温度的影响。结果表明, NH₄HSO₄ 的强酸性及其在 350℃ 下仍保有的焦硫酸铵 (NH₄)₂S₂O₇ 活性组分为丝瓜络热解提供丰富的酸性位点,促进糖类脱水,异构化生成呋喃类化合物。在 NH₄HSO₄/丝瓜络质量比 1:1、温度 350℃ 的条件下,呋喃类化合物 (FF + 5 - MF) 产率达 3.27%。所得生物炭经活化后,比表面积由 511.1 m²/g 大幅提升至 2 009.7 m²/g,氮含量由 0.88% 提高至 5.74%,并且在 1 A/g 下比电容提升约 90.9%,达 212.1 F/g,10 A/g 下电容保持率为 76.1%。

关键词: 丝瓜络; 呋喃类化合物; 氮掺杂活性炭; 超级电容器; 级联利用; 热解

中图分类号: TK6; TQ424.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2026)21-0132-07 OSID: 

NH₄HSO₄ Enhanced Pyrolysis of Luffa for Synergistic Coproduction of Furans and Nitrogen-doped Carbon for Supercapacitors

Wang Lesheng Zhang Jianyuan Yang Sen Qi Ji Zhu Yaoyang Wang Tipeng
(School of New Energy, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: Pyrolysis was considered as a key approach for high-value utilization of biomass; however, conventional pyrolysis was primarily targeted at bio-oil, while biochar was regarded merely as a low-value byproduct, which made full-component valorization of feedstocks difficult to achieve. Luffa sponge was found to be rich in cellulose and hemicellulose, possessed well-developed pores and strong liquid absorption capacity, and exhibited dual characteristics as both a precursor for furan compounds and a porous carbon material. Based on this, ammonium bisulfate (NH₄HSO₄) was proposed as a bifunctional reagent to enhance the selective production of furan compounds during luffa sponge pyrolysis, which was followed by the cascading transformation of the resulting biochar into nitrogen-doped supercapacitor carbon materials. The catalytic effects of four different salt loadings were compared, and the influences of NH₄HSO₄ loading ratio and pyrolysis temperature were systematically investigated. The results showed that abundant acidic sites were provided during luffa sponge pyrolysis by the strong acidity of NH₄HSO₄ and its retained active component—ammonium pyrosulfate ((NH₄)₂S₂O₇)—at 350℃, which promoted the dehydration and isomerization of sugars to generate furan compounds. Under conditions of an NH₄HSO₄/luffa sponge mass ratio of 1:1 and a pyrolysis temperature of 350℃, a furan compound (FF + 5 - MF) yield of 3.27% was achieved. After activation, the specific surface area of the obtained biochar was significantly increased from 511.1 m²/g to 2 009.7 m²/g, and the nitrogen content was raised from 0.88% to 5.74%. Furthermore, the specific capacitance was improved by approximately 90.9% to

212.1 F/g at 1 A/g, and a capacitance retention rate of 76.1% was obtained at 10 A/g.

Key words: luffa sponge; furan compounds; nitrogen-doped activated carbon; supercapacitor; cascade utilization; pyrolysis

0 引言

热解可将生物质转化为生物油、热解气和生物炭,是减轻化石能源依赖、减少碳排放的重要方式^[1-2]。生物油富含上百种含氧化合物,其中不乏高附加值组分^[3]。但生物油组分复杂、单一组分含量低、稳定性差,难以直接利用^[4]。通过定向调控热解反应、选择性富集单一高值化学品,已成为提升生物油利用价值的主流方向,典型目标产物包括左旋葡萄糖酮、5-羟甲基糠醛、4-乙基苯酚、糠醛及4-乙烯基苯酚等。

在生物质热解体系中,纤维素和半纤维素的解聚与脱水是糠醛(FF)、5-甲基糠醛(5-MF)、5-羟甲基糠醛(HMF)等呋喃类化合物的主要来源,这类物质是以五元含氧杂环为骨架的平台化合物,在医药、材料及精细化工领域有着广泛应用^[5]。酸性催化剂因能促进糖类的解聚、脱水与环收缩、降低呋喃生成能垒而被广泛采用^[6-7]。 ZnCl_2 和 H_2SO_4 等酸性体系可显著提高 FF 的选择性或产率^[8-9]。但多数工作主要关注液相产物,对同步生成的固相生物炭利用不足。

丝瓜络的木质素含量较低,由于本身具有纤维管束,具有明显的三维网状多孔结构,有利于呋喃类化合物的选择性生成,发达的孔隙结构与由此产生的强吸液性又使其易于均匀负载催化剂,并在碳化后保留丰富孔道,是制备多孔炭的良好前驱体。已有研究曾以丝瓜络炭经 KOH 活化制备超级电容器电极,比电容可达 228 F/g^[10],但仅将整个生物质作为炭源使用,未能同步回收其中的高值液相产物。常规生物炭比表面积小、活性位点少,电化学性能不佳^[11]。研究表明,活化造孔与杂原子(尤其是 N)掺杂可有效丰富炭材料孔隙结构、改善表面化学与润湿性,从而提升离子传输性能^[12-14]。因此,丝瓜络具备实现液相呋喃与固相储能炭协同高值化的原料基础。

综上,选择性热解制备高值化学品与生物炭改性制备储能材料,目前大多被视作彼此孤立的过程加以研究,尚缺少一剂多用、液固协同的一体化策略。 NH_4HSO_4 既可提供酸性位点以促进呋喃生成,又可作为氮源原位改性炭材料。基于此,本文比较 NH_4HSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NaHSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 对丝瓜络热解的影响,考察 NH_4HSO_4 负载量与热解温

度,确定呋喃制备条件;将固相生物炭活化为氮掺杂超级电容器炭材料,并结合孔结构、元素组成、XPS 和电化学测试分析 NH_4HSO_4 的双功能作用。

1 材料与方法

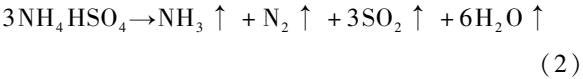
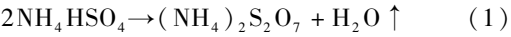
1.1 实验原料

丝瓜络购自北京郊区,经去离子水洗涤除去浮灰、干燥后粉碎,筛取粒径小于 60 目的颗粒备用。 NH_4HSO_4 (98%, 熔点 147℃, 分解温度 308℃)、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (99%, 熔点 280℃, 分解温度 280℃)、 NaHSO_4 (95%, 熔点 315℃)、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (99.5%, 熔点 58℃, 分解温度 58℃) 购自上海麦克林生化科技股份有限公司。糠醛(FF, 99%)、5-甲基糠醛(5-MF, 98%) 用作生物油中呋喃类产物定量分析的标准品,乙炔黑、泡沫镍及聚四氟乙烯(PTFE)用于炭材料电化学性能测试。

1.2 样品制备

测得丝瓜络饱和吸水量约为 3 mL/g,采用等体积浸渍法负载盐。盐种类实验中,将 NH_4HSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NaHSO_4 或 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 配成 25 mL 溶液,与 8.33 g 丝瓜络按质量比 1:1 混合,55℃ 真空干燥后分别记为 NHS/LS-1、NS/LS-1、NaHS/LS-1 和 NC/LS-1。负载量实验按相同方法制备 NH_4HSO_4 /丝瓜络质量比为 1:3、1:2、1:1、2:1、3:1 的样品,依次记为 NHS/LS-1/3、NHS/LS-1/2、NHS/LS-1、NHS/LS-2 和 NHS/LS-3。

NH_4SO_4 热分解反应公式为



1.3 热解实验

采用氮气保护的固定床管式炉进行间歇热解。反应器以 10℃/min 升至设定温度,将装有 3 g 样品的石英舟推入反应器并热解 15 min。盐种类实验均在 350℃ 进行;温度实验中,NHS/LS-1 分别在 250、300、350、400、450℃ 下热解。生物油采用 GC-MS 定性,FF 和 5-MF 以标准品外标法定量,产率按其质量占入炉丝瓜络质量的百分比计算。为保证数据可靠性,各实验至少重复 3 次。

1.4 活性炭的制备与表征

以丝瓜络和 NHS/LS-1 在 350℃ 下热解所得生物炭为前驱体制备活性炭。在氮气气氛下,将生物

炭置于原热解装置中,以 2℃/min 的速率从 350℃ 升至 800℃ 并恒温 2 h,降温后用 60℃ 去离子水洗涤至中性,经 105℃ 干燥后获得活性炭,分别命名为 LSAC 和 NHSLSAC。热解和活化全过程的产物流向为:丝瓜络→(热解)→生物油+不可凝气体+生物炭→(800℃ 活化)→活性炭。其中活化阶段的副产物主要为 NH₄HSO₄ 分解逸出的气体(NH₃、N₂、SO₂、H₂O)、氨自由基刻蚀造孔消耗的部分碳,以及水洗除去的可溶性硫酸盐等组分。

利用 N₂ 物理吸附仪(ASAP 2460, Micromeritics,美国麦克仪器公司)在 77 K 下测定样品的比表面积和孔径分布,测试前于 120℃ 脱气 180 min,其中比表面积和孔容/孔径依次采用 BET 和 BJH 方法计算。采用元素分析仪(vario MACRO cube,Elementar,艾力蒙塔仪器公司)分析元素组成,并利用 X 射线光电子能谱(Escalab 250Xi, Thermo Scientific,赛默飞世尔科技公司)表征 NHSLSAC 中 N 元素的赋存形态。采用气相色谱-质谱联用仪(7890A-5975C, Agilent,安捷伦科技有限公司)分析生物油有机组分。

1.5 超级电容器的制备与电化学测试

将活性炭、乙炔黑和 PTFE 按质量比 8:1:1 充分混合,压覆在 1 cm × 1 cm 泡沫镍上制备工作电极,每片工作电极上活性炭的负载质量约为 1 mg。测试采用三电极体系,以 6 mol/L KOH 水溶液为电解液,铂丝和饱和甘汞电极分别用作对电极和参比电极。循环伏安(CV)测试的扫描速率为 5 ~ 200 mV/s,恒流充放电(GCD)的电流密度为 1 ~ 10 A/g,电化学阻抗谱(EIS)检测在 0.01 ~ 100 kHz 频率区间、振幅 5 mV 的条件下进行。

2 结果与讨论

2.1 负载盐种类对呋喃类化合物产率的影响

4 种负载样品与原丝瓜络在 350℃ 下的呋喃类化合物产率见表 1。原 LS 热解产物中 FF 与 5-MF 的含量很少,FF 含量仅为 0.08%,负载后呋喃类产物均有提升,然而,产物的增幅与组成差别明显,且同负载盐的酸碱性紧密相关。两种强酸性盐 NH₄HSO₄ 和 NaHSO₄ 的强化效果明显优于弱酸性的 (NH₄)₂SO₄ 与弱碱性的 (NH₄)₂CO₃: 后者仅使 FF 产率略增至 0.17% 和 0.15%、几乎不促进 5-MF 生成,而强酸性盐则显著提高呋喃类总产率。这验证了酸性位点在呋喃生成中的关键作用。酸性位点促进糖苷键断裂及脱水成环,抑制缩聚焦化,从而将反应导向呋喃类产物^[15]。

NHS/LS-1 的呋喃类总产率最高,达 3.27%,

产物中同时含有 FF(2.69%) 和 5-MF(0.58%); 相比之下,NaHS/LS-1 的总产率仅约其一半,产物以 5-MF 为主(1.65%),且未检测到 FF。两者同为强酸,产率差异可归因于其高温热行为的不同,NH₄HSO₄ 在 350℃ 下虽部分分解,但仍可生成兼具较强 Lewis 与 Brønsted 酸性的焦硫酸铵 (NH₄)₂S₂O₇ (式(1)),持续提供活性酸位^[16],而 NaHSO₄ 体系产物向 5-MF 偏移的成因,尚需结合产物演化路径与阳离子效应进一步分析。综合来看,NH₄HSO₄ 兼具强酸性与适宜的高温稳定性,是 4 种盐中强化丝瓜络定向制备呋喃类化合物的最优选择。

表 1 不同负载盐样品热解所得呋喃类化合物产率
Tab.1 Yields of furan compounds from pyrolysis of different salt-loaded samples %

样品	FF	5-MF	总计
LS	0.08 ± 0.01	0	0
NHS/LS-1	2.69 ± 0.01	0.58 ± 0.01	3.27 ± 0.02
NaHS/LS-1	0	1.65 ± 0.01	1.65 ± 0.01
NC/LS-1	0.15 ± 0.01	0	0.15 ± 0.01
NS/LS-1	0.17 ± 0.01	0	0.17 ± 0.01

2.2 热解温度对呋喃类化合物产率的影响

NHS/LS-1 在不同温度下呋喃类化合物的产率见表 2。产率随温度升高呈先升后降的“火山口型”趋势,于 350℃ 时达到峰值 3.27%,温度过低或过高都不利于产率提升。这一现象是纤维素热稳定性与 NH₄HSO₄ 热行为协同作用的结果,温度偏低时,丝瓜络中主要组分纤维素和半纤维素的显著热解多发生在 300℃ 以上,原料解聚不充分,造成呋喃前驱体供应不足;温度偏高时,NH₄HSO₄ 则迅速分解为 NH₃、N₂、SO₂ 和 H₂O 并随载气逸出,公式见式(2),导致有效酸位大量损失,催化能力减弱。350℃ 恰好处于纤维素充分解聚与 NH₄HSO₄ 保持催化活性的温区交集处,因此呋喃产率达到最高。

表 2 不同热解温度下 NHS/LS-1 所得呋喃类化合物产率
Tab.2 Yields of furan compounds from NHS/LS-1 at different pyrolysis temperatures %

热解温度/℃	FF	5-MF	总计
250	1.20 ± 0.02	0	1.20 ± 0.02
300	1.25 ± 0.02	0.47 ± 0.02	1.72 ± 0.04
350	2.69 ± 0.01	0.58 ± 0.01	3.27 ± 0.02
400	1.97 ± 0.02	0.02 ± 0.01	1.99 ± 0.03
450	1.07 ± 0.01	0	1.07 ± 0.01

2.3 NH₄HSO₄ 负载量对呋喃类化合物产率的影响

不同 NH₄HSO₄ 与丝瓜络质量配比样品的呋喃产率见表 3。随负载量增大,呋喃类产率同样呈先升后降,在质量比为 1:1 时达到峰值 3.27%。负载

量偏低时,酸性位点密度不足,难以有效催化糖类脱水成环,负载量过高时,在真空与 55℃ 干燥制样阶段,过量的 NH₄HSO₄ 溶液因水分蒸发而发生电离,产生少量 H₂SO₄ 和 NH₃·H₂O,生成的 NH₃ 逸出,而不挥发的 H₂SO₄ 随水分蒸发逐渐浓缩,导致纤维素和半纤维素在热解前即发生局部碳化^[17],从而减少了呋喃前驱体的有效供给。由此可见,酸位密度与原料结构保全之间存在一个最优平衡,质量比 1:1 是能兼顾二者的适宜负载比。综合负载盐种类、热解温度与负载量的考察结果,确定以 NH₄HSO₄ 为负载盐、质量比 1:1 和温度 350℃ 时丝瓜络制备呋喃类化合物的最佳条件。

表 3 不同 NH₄HSO₄/丝瓜络比例样品所得呋喃类化合物产率

Tab.3 Yields of furan compounds from samples with different NH ₄ HSO ₄ /loofah ratios %			
样品 (NH ₄ HSO ₄ 与 LS 质量比)	FF	5-MF	总计
NHS/LS-3(3:1)	0.40 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.51 ± 0.02
NHS/LS-2(2:1)	1.49 ± 0.02	0.12 ± 0.01	1.61 ± 0.03
NHS/LS-1(1:1)	2.69 ± 0.01	0.58 ± 0.01	3.27 ± 0.02
NHS/LS-1/2(1:2)	1.42 ± 0.01	0.21 ± 0.01	1.63 ± 0.02
NHS/LS-1/3(1:3)	1.11 ± 0.02	0.19 ± 0.01	1.30 ± 0.03

2.4 活性炭的孔隙结构与表面化学特性

将最佳条件下所得生物炭在 800℃ 进行高温活化,分别制得丝瓜络生物炭活化产物 (LSAC) 和 NH₄HSO₄ 负载生物炭活化产物 (NHLSAC)。如图 1a 所示,二者的 N₂ 吸附等温线均呈 IV 型并带有滞后环,表明材料兼具微孔与介孔,微孔提供高比表面积和电荷储存位点,而介孔则为电解液离子构筑快速传输通道^[18]。结合图 1b 的孔径分布和表 4 数据可知,NH₄HSO₄ 的负载使比表面积由 511.1 m²/g 显著提高到 2 009.7 m²/g,总孔容从 0.247 cm³/g 增加至 1.156 cm³/g,平均孔径由 1.935 nm 增至 2.301 nm,孔径分布整体向介孔方向偏移。产生上述变化的主要原因是,NH₄HSO₄ 在热解与活化过程中分解释放出 NH₃、N₂、SO₂ 和 H₂O,气体的逸出致使炭骨架膨胀、破裂并扩孔,大幅提升了比表面积^[19]。同时,其高温分解生成的氨自由基可与碳发生反应,起到刻蚀造孔的活化效果^[20]。

如表 5 所示,NH₄HSO₄ 负载后活性炭的 N 含量从 0.88% 大幅提升至 5.74%,提升约 5.5 倍,从元素组成上证实了 NH₄HSO₄ 对原位氮掺杂的显著促进作用。其机理在于,氮源在高温下分解产生的氨基与生物质含氧官能团发生美拉德反应,从而将 N 锚定在炭骨架中^[21]。相比之下,S 含量仅由 0.17%

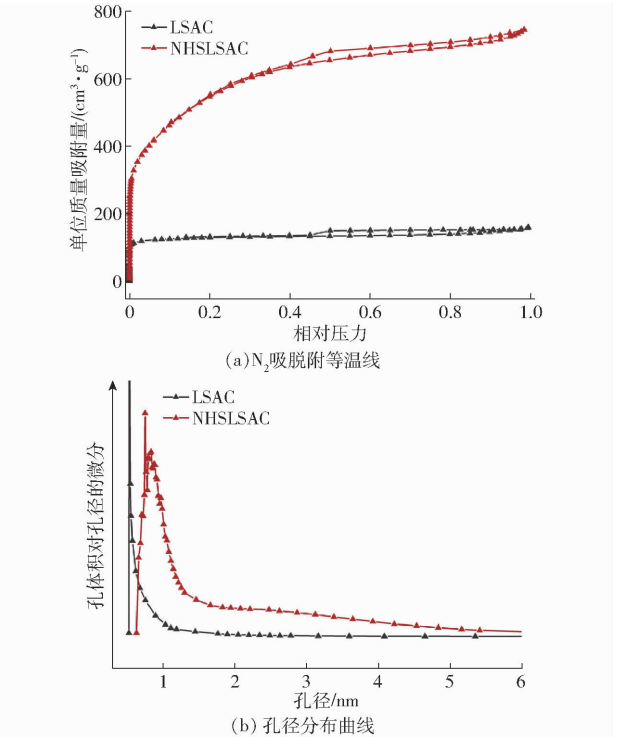


图 1 LSAC 和 NHLSAC 的 N₂ 吸脱附等温线与孔径分布曲线

Fig. 1 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of LSAC and NHLSAC

表 4 LSAC 和 NHLSAC 的孔隙特征

Tab.4 Pore characteristics of LSAC and NHLSAC

样品	总比	微孔比	微孔	总孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)
	表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	占比/ %		
LSAC	511.1	441.0	86.28	0.247	0.171
NHLSAC	2 009.7	1792.7	89.20	1.156	0.875

略微增加到 0.32%,未能实现有效的硫掺杂。这主要是由于向炭中引入 S 主要依靠磺化反应,而磺化反应速率慢、最佳温度较低且为放热过程,反应后还需冷却,这与本研究中生物炭在原装置内直接升温活化、不设低温磺化段及降温环节的工艺条件难以匹配。

表 5 LSAC 和 NHLSAC 的元素与灰分质量分数

Tab.5 Elemental analysis and ash content of LSAC and NHLSAC %

样品	C	H	O	N	S	灰分
LSAC	88.30	0.83	3.66	0.88	0.17	6.16
NHLSAC	79.90	1.27	4.64	5.74	0.32	8.13

注:O 含量由差减法获得。

图 2a 给出了 NHLSAC 的 XPS C1s 谱,通过分峰拟合分辨出 4 种碳物种:C—C/C=C(约 284.6 eV)、C—N(约 285.6 eV)、C—O(约 286.5 eV)和 O—C=O(约 288.8 eV)。占主导的 C—C/C=C 峰归

属于 sp^2 杂化的石墨化碳,为材料构筑了良好的导电网络,并与 N-Q 对导电性的提升作用相互协同,C-N 键的出现则表明氮已以共价键形式嵌入碳骨架,而非简单的物理混合,这从碳侧印证了 N1s 谱中吡啶氮、吡咯氮和石墨氮的成功掺杂,C-O 与 O-C=O 等含氧官能团有利于增强电极在电解液中的浸润性,并可贡献部分赝电容。由 N1s 谱(图 2b)可知,NHLSAC 中氮有 4 种赋存形态:吡啶氮(N-6,398.20 eV)、吡咯氮(N-5,399.60 eV)、石墨氮(N-Q,401.10 eV)和氧化氮(N-X,402.10 eV)^[22],相对含量依次为 25.2%、45.9%、20.2% 和 8.7%。N-5 和 N-6 具备电化学活性,能通过法拉第反应提供赝电容^[23];N-Q 虽不直接贡献电容,却能提高炭材料的导电性与浸润性,间接改善倍率特性和循环稳定性^[24]。可见,对储能有利的 3 种氮(N-5、N-6、N-Q)总占比超过 90%。C1s 与 N1s 谱共同表明,NHLSAC 兼具石墨化碳骨架和氮、氧杂原子的协同修饰,这为其优异的电化学性能奠定了结构基础。

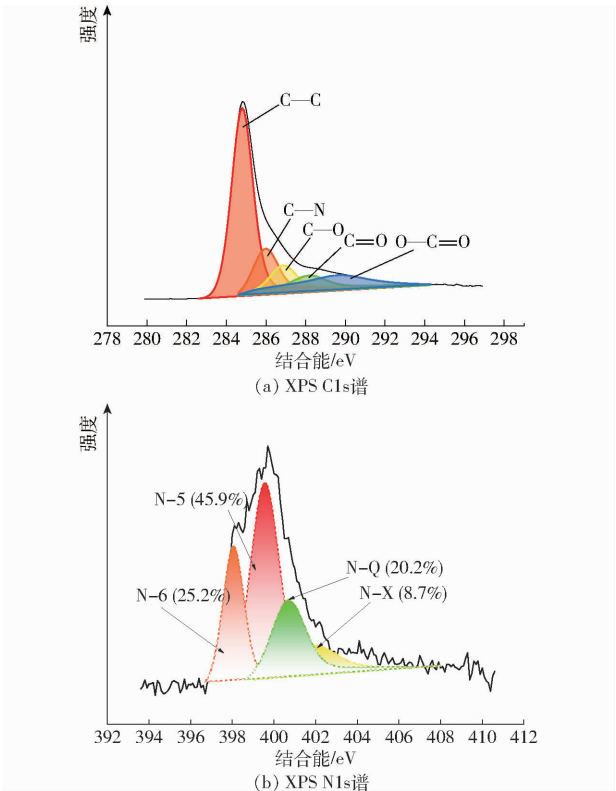


图 2 NHLSAC 的 XPS N1s 与 C1s 分谱
Fig. 2 XPS N1s and C1s core-level spectra of NHLSAC

2.5 活性炭的电化学性能

CV、GCD 和 EIS 测试结果显示,LSAC 与 NHLSAC 的 CV 曲线均近乎对称,充放电可逆性良好^[25]。LSAC 的 CV 更趋于矩形,而 NHLSAC 因氮含量较高、赝电容占比增大,曲线偏离矩形,如图 3b 所示,说明其电容由双电层电容与赝电容共同提供。

二者的 GCD 曲线均呈近似三角形,如图 3a 所示,表明电容以双电层为主、可逆性佳;NHLSAC 曲线的轻微弯曲同样归因于赝电容的贡献。

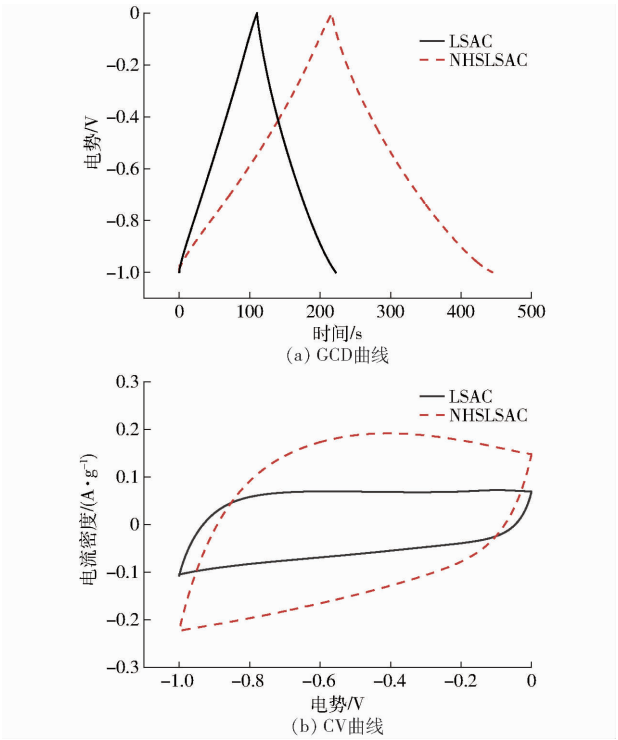


图 3 LSAC 与 NHLSAC 的 GCD 曲线(1 A/g)与 CV 曲线(100 mV/s)

Fig. 3 GCD curves (1 A/g) and CV curves (100 mV/s) of LSAC and NHLSAC

在不同扫描速率下,NHLSAC 的 CV 曲线始终维持类矩形形状,如图 4a 所示,不同电流密度下的 GCD 曲线均呈近似对称的三角形,如图 4b 所示,表明其在宽扫速与宽电流范围内均表现出良好的电容行为和充放电可逆性。在 1 A/g 电流密度下,NHLSAC 与 LSAC 比电容分别为 212.1、111.1 F/g,前者较后者提升约 90.9%。该高比电容可能是高氮含量在充放电过程中发生可逆氧化还原反应,贡献了额外的赝电容^[26]。NH₄HSO₄ 分解扩孔与氨自由基的活化作用使 NHLSAC 具有极高的比表面积和丰富的孔道,强化了离子迁移与电荷储存能力^[27]。在倍率性能方面(如图 4c 所示),当电流密度由 1 A/g 升至 10 A/g 时,NHLSAC 的比电容仍可达 161.5 F/g,保持率为 76.1%,这得益于高含量 N-Q 赋予的良好润湿性,使得大电流下电解液仍能快速浸润孔道内部。

如图 5 所示,EIS 谱可划分为 4 个区域进行解析,高频截距代表溶液内阻 R_s ,高频半圆直径代表电荷转移电阻 R_{ct} ,中频 45°斜线段对应界面附近离子扩散的 Warburg 阻抗 Z_w ,低频斜线则反映离子在电极内部的扩散。NHLSAC 的低频斜线斜率较大,

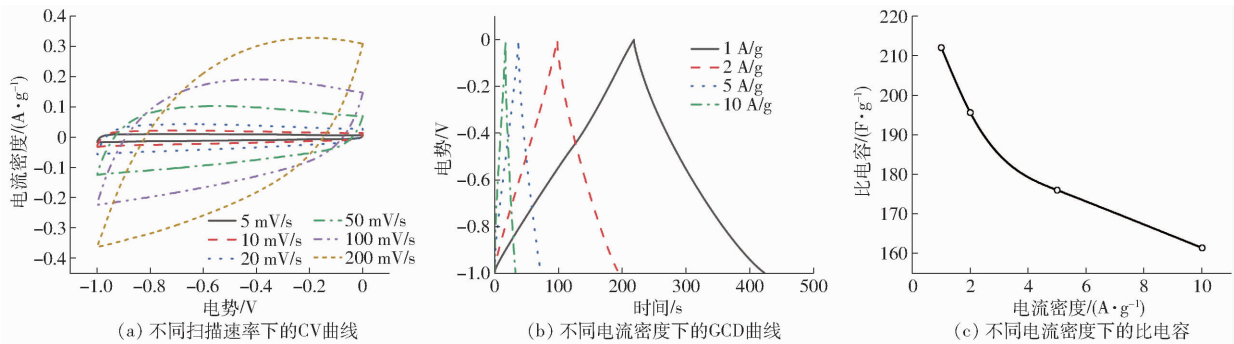


图 4 不同扫描速率下和不同电流密度下 NHLSAC 的 CV、GCD、比电容曲线

Fig. 4 CV curves of NHLSAC at different scan rates, and GCD and specific capacitance curves at different current densities

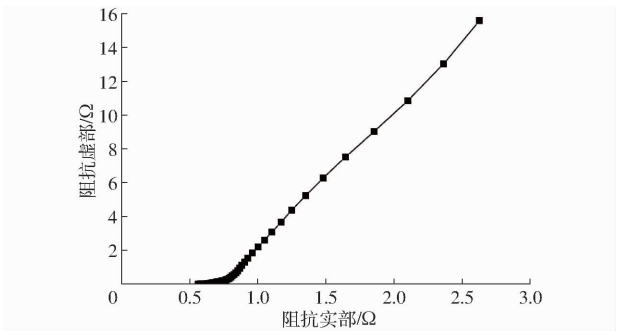


图 5 NHLSAC 的 EIS (Nyquist) 曲线

Fig. 5 EIS (Nyquist) curve of NHLSAC

表明扩散阻力小,具有典型的双电层储能特征,其 Z_w 仅为 $0.32\ \Omega$, R_{ct} 约为 $0.08\ \Omega$, R_s 约为 $0.57\ \Omega$,说明离子扩散路径短、电荷传递快、导电性良好。综合而言,NHLSAC 的比电容 ($212.1\ \text{F/g}$) 与文献中生物质基掺杂多孔炭的报道值大致相当。如 KOH 活化炭 $210\ \text{F/g}$ ^[28]、氮掺杂炭 $187\ \text{F/g}$ ^[14] 及丝瓜络基 KOH 活化炭 $228\ \text{F/g}$ ^[10]。上述数据均取自 $1\sim 2\ \text{A/g}$ 电流密度下的水系体系,测试条件稍有差异,仅作

近似参考,而它最为突出的特点是该炭材料为制备呋喃类化合物所得的固相副产物,仅通过一步活化即可制成,无需额外的碳源和掺杂剂,从而在同一原料上实现了液相产物与固相炭材料的协同高值化。

3 结束语

本研究以 NH_4HSO_4 等负载盐催化丝瓜络热解,可联产呋喃类化合物与超级电容器用炭材料。结果表明酸性是驱动呋喃生成的关键,强酸性 NH_4HSO_4 效果最优, $350\ ^\circ\text{C}$ 下它以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ 形式持续提供酸位,催化糖类脱水环化,并兼作氮源。呋喃产率随温度与负载量均呈火山型变化,最优条件下总产率最高达 3.27% 。 NH_4HSO_4 分解扩孔与氮自由基刻蚀增大了比表面积,达 $2\ 009.7\ \text{m}^2/\text{g}$,氮含量提高到 5.74% ,并以 N-5、N-6、N-Q 为主实现原位氮掺杂。所得炭在 $1\ \text{A/g}$ 下比电容为 $212.1\ \text{F/g}$,较未负载样提高 90.9% , $10\ \text{A/g}$ 保持率 76.1% ,实现了液固产物高值化利用。

参 考 文 献

[1] 陈东雨,黄顺朝,刘新月,等. 盐酸预处理对生物质热解特性和热力学特性的影响[J]. 农业机械学报, 2020, 51(8): 320-327.
Chen Dongyu, Huang Shunchao, Liu Xinyue, et al. Effect of hydrochloric acid pretreatment on pyrolysis characteristics and thermodynamic properties of biomass[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2020, 51(8): 320-327. (in Chinese)

[2] 刘鹏,张德俐,盛玉婉,等. 炭基双金属催化剂对松木催化热解生物油酚类组分的影响研究[J]. 农业机械学报, 2026, 57(9): 366-374.
Liu Peng, Zhang Deli, Sheng Yuwan, et al. Effect of carbon-based bimetallic catalysts on phenolic components in bio-oil from catalytic pyrolysis of pine[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2026, 57(9): 366-374. (in Chinese)

[3] 樊永胜,王佳伟,朱雷,等. 低温等离子放电与催化剂结合方式对生物油提质影响[J]. 农业机械学报, 2019, 50(4): 290-297.
Fan Yongsheng, Wang Jiawei, Zhu Lei, et al. Effect of combination of low-temperature plasma discharge and catalyst on bio-oil upgrading[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2019, 50(4): 290-297. (in Chinese)

[4] 李小华,胡超,张小雷,等. La 改性 MCM-41 在线催化提质生物油研究[J]. 农业机械学报, 2018, 49(7): 296-302.
Li Xiaohua, Hu Chao, Zhang Xiaolei, et al. Study on in-situ catalytic upgrading of bio-oil over La-modified MCM-41[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2018, 49(7): 296-302. (in Chinese)

[5] Wang Hengwei, Qiu Li, Ge Zefeng, et al. Research progress on catalytic pyrolysis of biomass for aldehyde and ketone production[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2026, 54(6): 67-74.

[6] Bai X, Li J, Jia C, et al. Preparation of furfural by catalytic pyrolysis of cellulose based on nano Na/Fe-solid acid[J]. Fuel, 2019, 258: 116089.

- [7] Xu Chen, Yang Haiping, Chen Yingquan, et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass to produce furfural using heterogeneous catalysts. [J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2017, 127: 292 – 298.
- [8] Lu Q, Dong C, Zhang X, et al. Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl₂ to produce furfural: analytical Py – GC/MS study [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 90(2): 204 – 212.
- [9] Fan Y, Zhang D, Zheng A, et al. Selective production of anhydrosugars and furfural from fast pyrolysis of corncobs using sulfuric acid as an inhibitor and catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358: 743 – 751.
- [10] 王力, 张传祥, 张亚飞, 等. 丝瓜络基活性炭电极材料的制备及其电化学性能表征 [J]. 化工新型材料, 2015, 43(8): 57 – 59.
Wang Li, Zhang Chuanxiang, Zhang Yafei, et al. Preparation of loofah sponge-based activated carbon electrode materials and characterization of their electrochemical performance [J]. New Chemical Materials, 2015, 43(8): 57 – 59. (in Chinese)
- [11] 杨旋, 于学文, 许圣豪, 等. 氮磷硫共掺杂生物质基多孔炭的制备及其电化学性能 [J]. 农业工程学报, 2023, 39(24): 224 – 234.
Yang Xuan, Yu Xuwen, Xu Shenghao, et al. Preparation of N, P, S co-doped biomass-based porous carbon and its electrochemical performance [J]. Transactions of the CSAE, 2023, 39(24): 224 – 234. (in Chinese)
- [12] Wang J, Li Y, Yan L, et al. Nitrogen-phosphorus co-doped porous carbon based on peanut shell for supercapacitor [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2018, 13(7): 6259 – 6271.
- [13] 练成, 刘洪来. 经典密度泛函理论在双电层超级电容器研究中的应用 [J]. 化工进展, 2019, 38(1): 244 – 259.
Lian Cheng, Liu Honglai. Application of classical density functional theory in the study of electric double-layer supercapacitors [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(1): 244 – 259. (in Chinese)
- [14] Chen W, Yang H, Chen Y, et al. Biomass pyrolysis for nitrogen-containing liquid chemicals and nitrogen-doped carbon materials [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 120: 186 – 193.
- [15] 付延春, 高腾飞, 张利平, 等. 糠醛的生物炼制技术研究进展 [J]. 生物质化学工程, 2021, 55(6): 59 – 66.
Fu Yanchun, Gao Tengfei, Zhang Liping, et al. Research progress on biorefinery technology of furfural [J]. Biomass Chemical Engineering, 2021, 55(6): 59 – 66. (in Chinese)
- [16] 黄林滨, 何陆灿, 陈国庆, 等. 钒钛催化剂表面硫酸氢铵的演化及对催化活性的影响 [J]. 动力工程学报, 2025, 45(4): 619 – 625.
Huang Linbin, He Lucan, Chen Guoqing, et al. Evolution of ammonium bisulfate on vanadiumtitanium catalyst surface and its effect on catalytic activity [J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2025, 45(4): 619 – 625. (in Chinese)
- [17] 于盼盼, 吴宗金, 吴浪, 等. 磷酸-硫酸协同制备木屑基碳材料及其电化学性能研究. [J]. 无机盐工业, 2025, 57(4): 79 – 88.
Yu Panpan, Wu Zongjin, Wu Lang, et al. Synergistic preparation of wood chip-based carbon materials with phosphoric acid and sulfuric acid and their electrochemical performance [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2025, 57(4): 79 – 88. (in Chinese)
- [18] Qiao Z, Chen M, Wang C, et al. Humic acids-based hierarchical porous carbons as high-rate performance electrodes for symmetric supercapacitors [J]. Bioresource Technology, 2014, 163: 386 – 389.
- [19] Li B, Yang W, Nie Y, et al. Effect of steam explosion on dietary fiber, polysaccharide, protein and physicochemical properties of okara [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 94: 48 – 56.
- [20] Liu J, Deng Y, Li X, et al. Promising nitrogen-rich porous carbons derived from one-step calcium chloride activation of biomass-based waste for high performance supercapacitors [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(1): 177 – 187.
- [21] Chen W, Chen Y, Yang H, et al. Investigation on biomass nitrogen-enriched pyrolysis: influence of temperature [J]. Bioresource Technology, 2018, 249: 247 – 253.
- [22] Zhu S, Huang X, Ma F, et al. Catalytic removal of aqueous contaminants on N-doped graphitic biochars: inherent roles of adsorption and nonradical mechanisms [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(15): 8649 – 8658.
- [23] 邓鸿坤. 基于生物质活性炭材料的超级电容器性能研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2020.
Deng Hongkun. Study on the performance of supercapacitors based on biomass-derived activated carbon materials [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2020. (in Chinese)
- [24] 王艳婷, 李鹏辉, 方曼钰, 等. 酸掺杂聚苯胺电极材料的制备及其电化学性能研究. [J]. 中国造纸, 2024(3): 26 – 32.
Wang Yanting, Li Penghui, Fang Manyu, et al. Preparation and electrochemical performance of acid-doped polyaniline electrode materials [J]. China Pulp & Paper, 2024(3): 26 – 32. (in Chinese)
- [25] 王芳平, 周凯玲, 马婧, 等. 葡萄柚皮多孔碳高性能对称性超级电容器电极材料的制备及性能 [J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(3): 495 – 502.
Wang Fangping, Zhou Kailing, Ma Jing, et al. Preparation and performance of high-performance symmetric supercapacitor electrode materials derived from grapefruit peel porous carbon [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2021, 49(3): 495 – 502. (in Chinese)
- [26] Xu J, Wang M, Wickramaratne N P, et al. High-performance sodium ion batteries based on a 3D anode from nitrogen-doped graphene foams [J]. Advanced Materials, 2015, 27(12): 2042 – 2048.
- [27] Peng H, Yao B, Wei X, et al. Pore and heteroatom engineered carbon foams for supercapacitors [J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(19): 1803665.
- [28] Farma R, Putri H, Apriyani I. KOH-assisted synthesis of oxygen-rich activated carbon derived from biomass sugar palm midrib as performance electrode cell supercapacitor [J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2023, 45(2): 4886 – 4897.