

榴莲壳水热焦特性及其电化学性能分析

郭淑青 董向元 张恒瑞

(南京工程学院能源与动力工程学院, 南京 211167)

摘要: 为研究榴莲壳水热焦作为电极材料的性能,以榴莲壳为原料,在 250℃、10 h 和液固比为 10 g/g 的条件下,通过一步水热炭化将其制备成水热焦,并分析了水热焦的元素组成、结构特性及其作为电极材料的电化学性能。结果表明,榴莲壳水热焦 C 质量分数高达 70.29%,O 质量分数低至 16.96%,表面含有丰富的含氧官能团,水热焦中的 C 主要呈无定形结构,部分接近天然石墨结构;水热焦表面粗糙、分布着尺寸不同的孔隙,多点 BET 比表面积为 38.74 m²/g,平均孔径 4.67 nm;在 6 mol/L KOH 作为电解质的三电极系统中,以水热焦作为工作电极的循环伏安曲线对称,且近似矩形,说明水热焦中含杂原子的官能团提供了部分赝电容,恒电流充放电曲线近似为三角形,1 A/g 时比电容为 344.83 F/g;交流阻抗曲线在低频区呈陡直的斜线,说明榴莲壳水热焦具有良好的电性能和循环稳定性,可用于超级电容器电极材料和低成本的储能材料。

关键词: 榴莲壳; 水热炭化; 水热焦; 超级电容器; 电极材料

中图分类号: S216

文献标识码: A

文章编号: 1000-1298(2021)04-0336-06

OSID:



Analysis on Characteristics and Electrochemical Properties of Durian Shell Hydrochar

GUO Shuqing DONG Xiangyuan ZHANG Hengrui

(School of Energy and Power Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

Abstract: Hydrochar from hydrothermal carbonization of biomass are regarded as one of the most promising electrode materials for supercapacitors owing to its low-cost, high carbon content and porosity. However, there were few studies on durian shell hydrochar via hydrothermal carbonization as a high-value porous carbon material. In order to explore the performance of durian shell hydrochar as electrode material, the hydrochar was prepared from durian shell via one-step hydrothermal carbonization process at 250℃, 10 h and liquid-solid ratio of 10 g/g. The elemental composition, structural characteristics and electrochemical properties of the hydrochar were analyzed. The results showed that the C content of the hydrochar was 70.29% and its O content was 16.96%. There were abundant oxygen-containing functional groups on the surface of durian shell hydrochar. The prepared hydrochar contained appreciable amount of amorphous carbon, and some were close to graphitization. Moreover, the hydrochar exhibited a BET specific surface area of 38.74 m²/g and an average pore size of 4.67 nm. In a three electrode system with 6 mol/L KOH as electrolyte, the cyclic voltammetry curve of the hydrochar prepared as working electrode presented a symmetrical rectangular shape. The partial pseudo capacitance was provided by the functional groups containing heteroatoms. The galvanostatic charge-discharge curve approximately presented triangle shape. Durian shell hydrochar exhibited a high specific capacitance of 344.83 F/g at 1 A/g and good rate performance. The electrochemical impedance curve showed a steep slope in the low frequency region, which showed good electrical properties and certain cycle stability. The achieved electrochemical performance demonstrated that durian shell hydrochar could be used as electrode materials for supercapacitors and low-cost energy storage materials.

Key words: durian shell; hydrothermal carbonization; hydrochar; supercapacitor; electrode materials

收稿日期: 2020-07-12 修回日期: 2020-08-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(51206194)和南京工程学院引进人才科研启动基金项目(YKJ201811、YKJ201812)

作者简介: 郭淑青(1975—),女,教授,博士,主要从事生物质水热资源化利用研究,E-mail: shuqing.guo@163.com

通信作者: 董向元(1974—),男,副教授,博士,主要从事能源有效利用研究,E-mail: dongxiangyuan@163.com

0 引言

随着移动电子设备和电动汽车的发展,对高效、可靠、低成本能量存储装置的需求愈加迫切。超级电容器是一种新型储能器件,由于其具有高功率密度和长循环寿命优点,在 20 世纪末就引起研究者的广泛关注。

目前,关于超级电容器的研究主要集中在提高电极材料的电化学性能和降低成本方面^[1-2]。多孔碳材料具有电导率高、比表面积大的特点^[3-5],其制备手段多样,可为超级电容器提供良好的电极材料和降低材料成本。

水热焦是生物质水热炭化处理的目标产物,具有高含碳量和多孔性,研究表明,其有潜力成为性能优良的电极材料^[6-7]。生物质水热炭化技术具有反应条件温和(不超过 300℃)、成本较低,水热焦应用领域较广等诸多优点,近年来成为研究热点^[4,8-12]。水热焦的特性取决于反应条件和原料特性,对于木质纤维类生物质,在 250℃、不低于 4 h 的停留时间条件下,多数组分水热炭化反应趋于稳定,且炭化程度较好^[13-15]。生物质原料来源广泛,其复杂的结构对水热焦特性具有更加独特的影响,目前,研究多数集中于农业废物^[9,16-18]、林业废物^[8,19-20]、禽畜粪便^[21]和污泥^[22]等方面,只有部分研究者对果壳类废物^[13,23-24]进行研究,并在果壳类水热焦作为污染物吸附材料方面进行了探索。榴莲壳约占榴莲重量的 70%,目前,对水热炭化处理后所得榴莲壳水热焦的研究相对较少,尤其作为电极材料电化学性能方面的研究鲜见报道。

本文以榴莲壳为原料,经一步水热炭化处理制备成水热焦,研究榴莲壳水热焦的特性及其作为电极材料应用时的电化学性能,以期将榴莲壳水热焦作为超级电容器电极材料提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料

实验原料榴莲壳取自南京市百果园水果超市,用自来水清洗去除表面灰分,置于通风处自然干燥,用研磨机研磨至粒径不超过 2 mm,榴莲壳中 C、H、N、S、O 质量分数分别为 41.22%、5.76%、1.14%、0.13%、46.65%。

1.2 实验和分析方法

水热焦制备实验在 316L 不锈钢高压反应釜中进行,反应釜工作条件和操作方法详见文献^[13]。为制备用于后续分析充足的水热焦,本研究将 20 g 榴莲壳与 200 g 水充分混合进行实验,结合前期和

文献研究结果^[13-15],选择反应温度为 250℃,停留时间为 10 h 和液固比为 10 g/g。

元素组成采用 Vario Micro 型元素分析仪进行分析;特征官能团采用 Nicolet iS50 型傅里叶红外(Fourier transform infrared spectrometry, FTIR)光谱仪进行分析,分析方法见文献^[15];微晶结构采用 PANalytical 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)进行分析,Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射,扫描范围为 $2^\circ \sim 90^\circ$,间隔为 0.02° ;石墨化程度采用拉曼(Raman)光谱进行分析,激发光源波长为 532 nm;表面元素组成采用 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)进行测试;微观形貌采用 S-4800 型扫描电镜(Scanning electron microscopy, SEM)进行分析; N_2 等温吸附-脱附采用 Quantachrome 型全自动比表面和孔隙度分析仪进行分析,120℃脱气 12 h, N_2 吸附和脱附等温曲线中 p 代表平衡时的压力, p_0 代表被吸附的 N_2 在 -196°C 时的压力,并依据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)提出的分类方法^[7]进行分析。

为分析水热焦的电化学特性,将水热焦制备成工作电极。首先将水热焦与乙炔黑和聚四氟乙烯按质量比 8:1:1 均匀混合,然后将混合物均匀涂敷在泡沫镍上,在 10 MPa 下压制成电极片,采用 CHI660E 电化学工作站进行测试。测试条件为: Hg/HgO 为参比电极,铂片为对电极,6 mol/L 的 KOH 溶液为电解质,电压范围为 0.2 ~ 0.4 V,电化学阻抗谱频率 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz(交流电压 5 mV),比电容计算公式参见文献^[6]。

2 实验结果与分析

2.1 水热焦特性

榴莲壳在 250℃水热炭化条件下,经历了脱氢和脱氧等一系列化学反应^[3],其元素组成分析结果显示:C 质量分数高达 70.29%,O 质量分数低至 16.96%,H、N、S 质量分数分别为 5.66%、2.19%、0.11%。

为详细分析榴莲壳水热焦表面官能团的特征,图 1 给出了榴莲壳及其水热焦的 FTIR 谱图。与榴莲壳原料相比,经水热炭化处理后,榴莲壳水热焦的红外吸收峰明显减少,在 $850 \sim 690\text{ cm}^{-1}$ 区域,缺少了脂肪族 C—H 的伸缩振动,这与水热焦 H 质量分数有所减小相吻合。在 1736 cm^{-1} 处,也缺少了小的羧基吸收峰。同时,由于原料中半纤维素等组分的分解,指纹区域吸收峰明显减少。而在 3420 cm^{-1} 处仍存在强的吸收峰,这与水热焦中羧酸类、酚类、醇类和水的 O—H 振动相关;另一处明显的吸收峰在

1 625 cm^{-1} 处,由水热焦中聚合物羧酸根的振动引起,说明水热焦中仍含有丰富的含氧官能团。

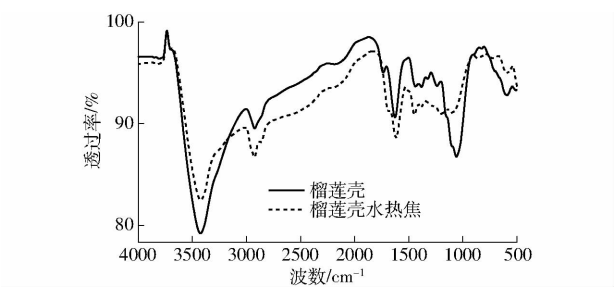


图 1 榴莲壳及其水热焦的 FTIR 谱图

Fig.1 FTIR spectra of durian shell and its hydrochar

榴莲壳原料中主要含有纤维素、半纤维素和木质素组分,其中部分纤维素呈晶体结构(图 2),可在衍射角 2θ 为 16.92° 、 21.81° 和 34.48° 处出现强的衍射峰。经水热炭化处理后,纤维素的晶体结构降解,上述 3 处的衍射峰变得不再尖锐甚至消失,而在衍射角 2θ 为 28.14° 和 41.06° 处出现了稍宽的衍射峰,其对应于石墨结构的 (002) 和 (100) 晶面,这意味着水热焦中无定形碳组分的存在,并部分接近天然石墨结构。

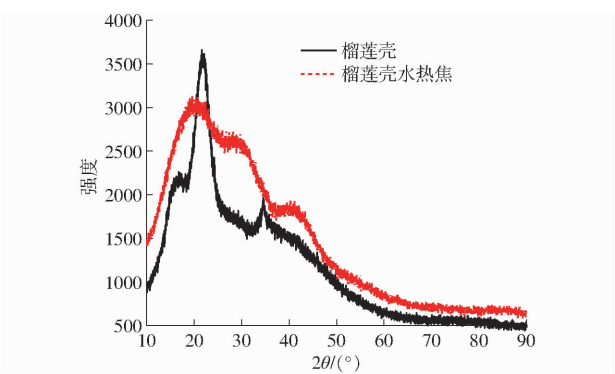


图 2 榴莲壳及其水热焦的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of durian shell and its hydrochar

榴莲壳水热焦的石墨化程度可从其拉曼光谱中获得阐释(图 3)。从图 3 可以看出,水热焦有明显的 D 带 ($1\,358\,\text{cm}^{-1}$) 和 G 带 ($1\,582\,\text{cm}^{-1}$),两峰 D 和 G 分别代表无定形碳结构和石墨结构,用 Lorentz 函数拟合后积分计算峰强度的比值 I_D/I_G 为 1.34,说明水热焦中碳以无序的无定形结构为主,虽有缺陷存在,但部分碳已石墨化。

榴莲壳水热焦的微观形貌如图 4 所示,可以看出,其仍残留着细胞壁的部分结构,但表面有大量的碎片且非常粗糙,在局部出现了类似海绵状的分支骨架,分布着不同尺寸和形状的孔,水热焦粗糙的表面和多孔结构为储存电荷和增加电子的传输能力提供了条件,同时,丰富的孔隙结构也有助于改善电解质离子的传输和渗透。

为详细分析榴莲壳水热焦的孔隙结构,图 5a 给

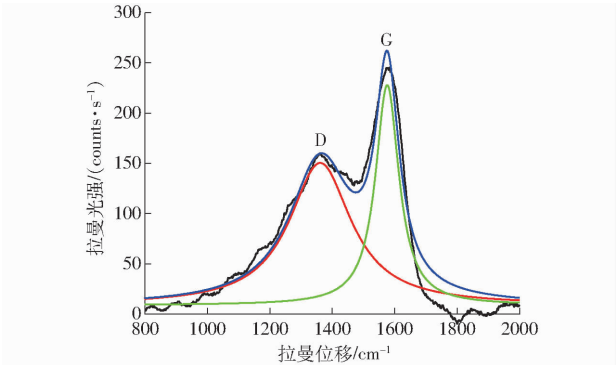


图 3 榴莲壳水热焦的拉曼光谱图

Fig.3 Raman spectra of durian shell hydrochar

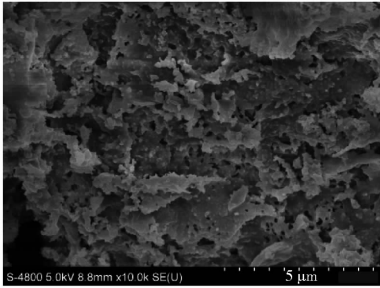
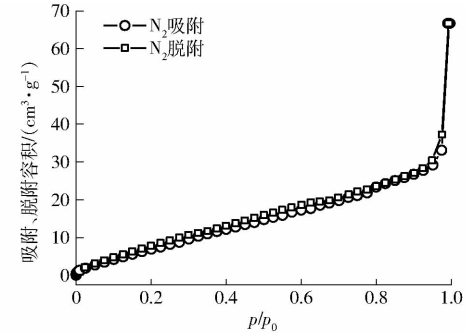


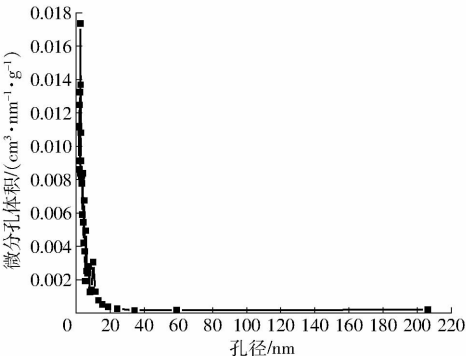
图 4 榴莲壳水热焦的 SEM 图像

Fig.4 SEM images of durian shell hydrochar

出了其 N_2 吸附和脱附等温曲线,并对孔隙尺寸进行了具体表征,如图 5b 所示。在相对压力 p/p_0 较低时,榴莲壳水热焦吸附等温线呈现 II 类型;而 p/p_0 较高时,榴莲壳水热焦吸附等温线接近 IV 类型,脱附稍有回滞,吸附以大孔或中孔和片状堆积孔为主,其用



(a) N_2 吸附和脱附等温曲线



(b) 孔径分布图

图 5 榴莲壳水热焦的 N_2 吸附和脱附等温线及孔径分布

Fig.5 N_2 adsorption and desorption isotherms and pore size distribution of durian shell hydrochar

Brunauer – Emmett – Teller (BET) 方法计算的多点比表面积为 $38.74\text{ m}^2/\text{g}$, BJH (Barrett – Joyner – Halenda) 方法获得累积吸附介孔容积为 $0.12\text{ cm}^3/\text{g}$, HK (Horvath – Kawazoe) 方法获得微孔容积为 $0.01\text{ cm}^3/\text{g}$, 平均孔径为 4.67 nm 。可见, 相较于微孔, 介孔容积高一个数量级, 介孔和大孔的存在为吸附质传输提供了更宽的通道, 有利于电荷的扩散和储存。

榴莲壳水热焦表面主要由 C、O 和 N 元素组成 (图 6), C 原子百分比为 82.98%, O 原子百分比为 14.92%, N 原子百分比为 2.09%。C 1s 和 O 1s 分

别在结合能 294.63 eV 和 538.63 eV 处出现强峰, 而 N 1s 在 406.98 eV 处出现弱峰。C 1s 和 O 1s 的扫描谱解析如图 6b 和图 6c 所示, C 1s 谱图在结合能 284.63、284.83、285.93 eV 处出现 3 个特征峰, 分别对应 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 官能团, 其中 $\text{C}=\text{O}$ 羰基最具电化学活性, 在碱性电解液中可提供主要的赝电容; O 1s 谱图在 531.33、532.33、533.23 eV 处存在 3 个明显的峰, 分别对应 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 和 $-\text{O}-$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 官能团, 这些官能团可增加水热焦的亲水性, 改善其润湿性和活性。

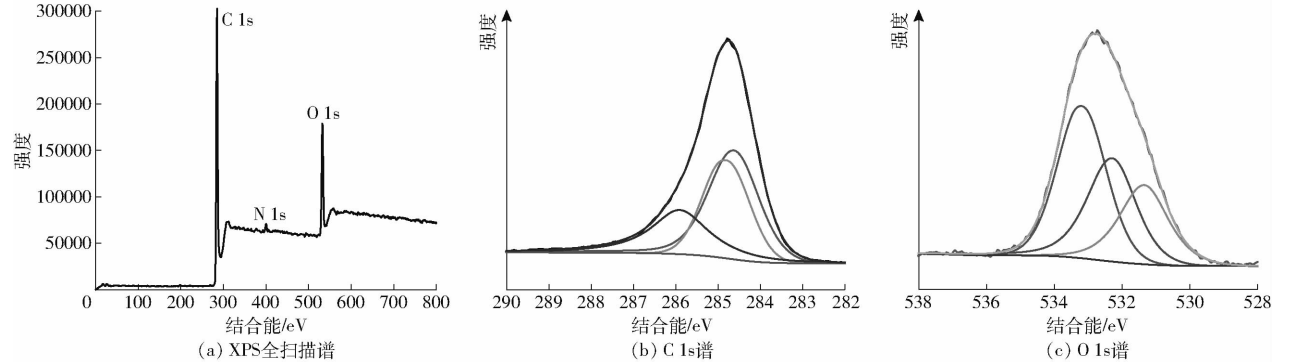


图 6 榴莲壳水热焦的 XPS 全扫描谱、高分辨率 C 1s 谱和 O 1s 谱

Fig. 6 XPS survey spectra and C 1s and O 1s XPS spectra of durian shell hydrochar

2.2 水热焦的电容性能

为具体分析榴莲壳水热焦作为超级电容器电极材料的潜力, 在 KOH (6 mol/L) 作为电解质的三电极系统中对其进行了电化学性能测试。在电压 0.2 ~ 0.4 V 范围内, 不同扫描速率下, 榴莲壳水热焦均表现出了对称的循环伏安曲线 (图 7), 并出现较宽的驼峰, 其主要由杂原子 O、N 的氧化还原峰所致, 说明水热焦中含杂原子的官能团提供了部分赝电容; 另一方面因为电解质在材料微孔中的离子扩散阻力导致电流响应的延迟。因电压窗口选择较宽, 驼峰较为明显, 但曲线整体形状近似矩形, 说明材料具有基于离子吸附和交换的双层电容特性。扫描速率从 2 mV/s 增至 50 mV/s, 驼峰与近似矩形的形状并存, 但驼峰更加明显, 可见, 作为电极材料, 其

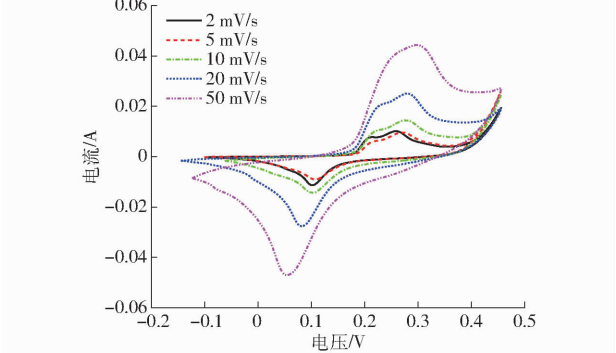


图 7 榴莲壳水热焦的循环伏安曲线

Fig. 7 Cyclic voltammetry curves of durian shell hydrochar

有良好的倍率性能和快速充放电特性, 可作为低成本的储能材料。

榴莲壳水热焦在电流密度 1 ~ 20 A/g 下恒电流充放电曲线呈现近似三角形的形状 (图 8)。且在 0.2 ~ 0.3 V 存在过渡区域, 从而使得三角形并不严格对称, 表明杂原子赝电容起主导作用, 这与循环伏安曲线 (图 7) 的驼峰相一致。依据电容密度对比电容进行了计算, 发现电流密度从 1 A/g 增至 20 A/g 时, 比电容从 344.83 F/g 下降至 148.48 F/g, 这是因为电流密度增加导致孔隙中电荷扩散阻力增加^[7], 电容保持率为 43.06%, 可见电流密度较大时, 赝电容使得氧化还原反应进行得较慢。同时对其在电流密度 10 A/g 下进行了循环稳定性的测试, 经过

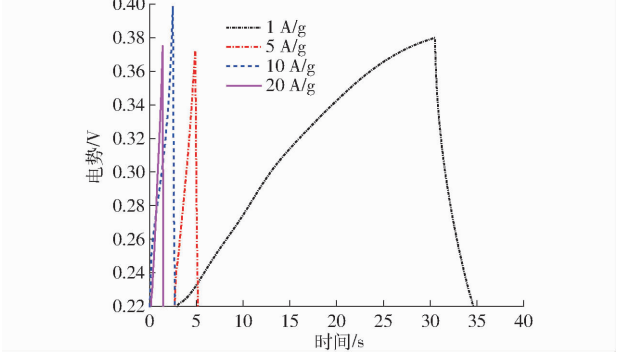


图 8 榴莲壳水热焦恒电流充放电曲线

Fig. 8 Galvanostatic charge-discharge curves of durian shell hydrochar

2 000 次的循环后,电容保持率为 77.82%,说明榴莲壳水热焦有一定的电化学稳定性,有作为超级电容器电极材料的潜力。

$10^{-2} \sim 10^5$ Hz 下,榴莲壳水热焦的交流阻抗测试结果如图 9a 所示(图中 Z' 表示阻抗实部, $-Z''$ 表示阻抗虚部),曲线在低频区呈现陡直的斜线,说明电极材料孔隙中以及电极材料与电解液界面间的离子扩散阻力相对较小,表明材料有良好的电性能。同时,图 9b 为图 9a 中 A 区放大谱图,从图 9b 可以看出,在高频区,尼奎斯特曲线在实轴上存在截距,其与电极材料和电解液的内阻及电极材料与集流体间的接触电阻共同组成等效串联电阻有关;而中高频区只出现了小的、不太明显的半圆环形状曲线,

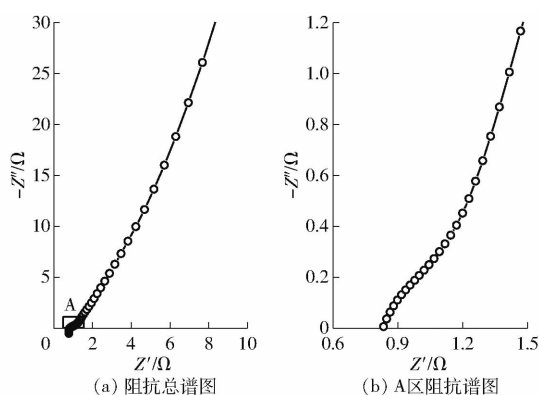


图 9 榴莲壳水热焦电化学阻抗谱

Fig. 9 Electrochemical impedance spectroscopy of durian shell hydrochar

其与电极/电解液界面间的电荷转移电阻有关,说明电荷转移电阻非常小^[2];中频区 45°斜线是多孔电极的典型特征^[1-2],被称为瓦尔堡阻抗,其与电极内部的离子扩散电阻有关。综合来看,榴莲壳水热焦电性能良好,是作为超级电容器电极材料的良好选择。

3 结论

(1)以榴莲壳为原料,在反应温度 250℃、停留时间 10 h 和液固比为 10 g/g 的条件下,通过一步水热炭化将其制备成水热焦,与原料相比,水热焦 C 质量分数明显升高、O 质量分数降低,水热焦 C、O 质量分数分别为 70.29% 和 16.96%。

(2)所制备的榴莲壳水热焦红外吸收峰明显减少,但仍含有丰富的含氧官能团;水热焦中的 C 主要呈无定形结构,部分接近天然石墨结构;水热焦表面粗糙,孔隙结构丰富,多点 BET 比表面积为 38.74 m²/g,平均孔径为 4.67 nm。

(3)在 6 mol/L KOH 作为电解质的三电极系统中进行电化学性能测试,结果表明,以水热焦作为电极材料的循环伏安曲线对称,且近似矩形,说明含杂原子 O、N 的官能团提供了部分赝电容;恒电流充放电曲线近似为三角形,1 A/g 时,比电容为 344.83 F/g;交流阻抗曲线在低频区呈陡直斜线,说明水热焦具有良好的电性能和一定的循环稳定性,是作为超级电容器电极材料的良好选择。

参 考 文 献

- [1] SEVILLA M, GU W, FALCO C, et al. Hydrothermal synthesis of microalgae-derived microporous carbons for electrochemical capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 267: 26 – 32.
- [2] DING L, ZOU B, LI Y, et al. The production of hydrochar-based hierarchical porous carbons for use as electrochemical supercapacitor electrode materials[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 2013, 423: 104 – 111.
- [3] TITIRICI M M, WHITE R J, FALCO C, et al. Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(5): 6796 – 6822.
- [4] KRUSE A, FUNKE A, TITIRICI M M. Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials[J]. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2013, 17(3): 515 – 521.
- [5] CHENG B H, ZENG R J, JIANG H. Recent developments of post-modification of biochar for electrochemical energy storage[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246: 224 – 233.
- [6] LIU B, ZHOU X, CHEN H, et al. Promising porous carbons derived from lotus seedpods with outstanding supercapacitance performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 208: 55 – 63.
- [7] QU S, WAN J, DAI C, et al. Promising as high-performance supercapacitor electrode materials porous carbons derived from biological lotus leaf[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 751: 107 – 116.
- [8] SHARMA H B, PANIGRAHI S, DUBEY B K. Hydrothermal carbonization of yard waste for solid bio-fuel production: study on combustion kinetic, energy properties, grindability and flowability of hydrochar[J]. *Waste Management*, 2019, 91: 108 – 119.
- [9] LANG Q Q, ZHANG B, LIU Z G, et al. Co-hydrothermal carbonization of corn stalk and swine manure: combustion behavior of hydrochar by thermogravimetric analysis[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 271(30): 75 – 83.
- [10] YAO Z L, MA X Q. Effects of hydrothermal treatment on the pyrolysis behavior of Chinese fan palm[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247(11): 504 – 512.
- [11] MALGHANI S, JÜSCHKE E, BAUMERT J, et al. Carbon sequestration potential of hydrothermal carbonization char (hydrochar) in two contrasting soils, results of a 1-year field study[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2015, 51(1): 123 – 134.
- [12] SHI Y J, ZHANG T, REN H Q, et al. Polyethylene imine modified hydrochar adsorption for chromium (VI) and nickel (II)

- removal from aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*,2018,247:370 – 379.
- [13] GUO S Q,DONG X Y,WU T T,et al. Influence of reaction conditions and feedstock on hydrochar properties [J]. *Energy Conversion and Management*,2016,123:95 – 103.
- [14] 董向元,郭淑青,朱彩霞,等. 木聚糖对生物质组分水热碳化特性的影响[J/OL]. *农业机械学报*,2017,48(11):338 – 343,349.
DONG Xiangyuan,GUO Shuqing,ZHU Caixia,et al. Hydrothermal carbonization (HTC) of xylose and its influence on HTC processing of biomass components[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*,2017,48(11):338 – 343,349. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20171141&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.11.041. (in Chinese)
- [15] 郭淑青,董向元,范晓伟,等. 玉米秸秆水热炭化产物特性演变分析[J/OL]. *农业机械学报*,2016,47(4):180 – 185.
GUO Shuqing,DONG Xiangyuan,FAN Xiaowei,et al. Characteristics of products from hydrothermal carbonization of corn stover [J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*,2016,47(4):180 – 185. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20160424&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.04.024. (in Chinese)
- [16] 马腾,郝彦辉,姚宗路,等. 秸秆水热生物炭燃烧特性评价[J/OL]. *农业机械学报*,2018,49(12):340 – 346.
MA Teng,HAO Yanhui,YAO Zonglu,et al. Evaluation on combustion characteristics of straw hydrothermal bio-char[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*,2018,49(12):340 – 346. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20181240&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2018.12.040. (in Chinese)
- [17] 郭淑青,董向元,刘开拓. 麦秆湿解反应水溶液循环对固形产物的影响[J/OL]. *农业机械学报*,2015,46(5):185 – 189.
GUO Shuqing,DONG Xiangyuan,LIU Kaituo. Effects of water recirculation on characteristics of solid products from hydrothermal treated wheat straw[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*,2015,46(5):185 – 189. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20150525&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.05.025. (in Chinese)
- [18] BENAVENTE V,CALABUIG E,FULLANA A. Upgrading of moist agro-industrial wastes by hydrothermal carbonization[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*,2015,113(12):89 – 98.
- [19] GUO S Q,DONG X Y,ZHU C X,et al. Pyrolysis behaviors and thermodynamics properties of hydrochar from bamboo (*Phyllostachys heterocycla* cv. *pubescens*) shoot shell[J]. *Bioresource Technology*,2017,233:92 – 98.
- [20] 高英,余波,陈汉平,等. 生物质水热转化工艺优化与液体产物特性研究[J/OL]. *农业机械学报*,2015,46(8):169 – 177,205.
GAO Ying,YU Bo,CHEN Hanping,et al. Optimization of hydrothermal treatment of biomass and characterization of liquid product[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*,2015,46(8):169 – 177,205. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20150823&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.08.023. (in Chinese)
- [21] 张进红,林启美,赵小蓉,等. 不同炭化温度和时间下牛粪生物炭理化特性分析与评价[J/OL]. *农业机械学报*,2018,49(11):298 – 305.
ZHANG Jinhong,LIN Qimei,ZHAO Xiaorong,et al. Physico-chemical characteristics and evaluation of cow manure hydrochar at different carbonization temperatures and durations[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*,2018,49(11):298 – 305. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20181135&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2018.11.035. (in Chinese)
- [22] WILK M,MAGDZIARZ A,JAYARAMAN K,et al. Hydrothermal carbonization characteristics of sewage sludge and lignocellulosic biomass. A comparative study[J]. *Biomass and Bioenergy*,2019,120(91):166 – 175.
- [23] FERNANDEZ M E,LEDESMA B,ROMÁN S,et al. Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants[J]. *Bioresource Technology*,2015,183:221 – 228.
- [24] FERNANDEZ M E,NUNELL G V,BONELLI P R,et al. Activated carbon developed from orange peels: batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes[J]. *Industrial Crops & Products*,2014,62:437 – 445.