

# 生物炭基复合材料的制备及其气敏性能研究进展

吴景旭 陈国庆\*

新疆工程学院新能源与材料重点实验室, 乌鲁木齐, 830000;

**摘要:** 生物质碳基材料高超的比表面积, 独特的孔隙结构以及丰富的活性官能团, 使其在传感器的制备和气体检测领域表现出巨大的应用潜力。本文分别对生物质碳基材料的制备方法和气敏性能的最新研究进展进行了综述和分析。根据目前的研究现状, 对生物质炭基传感器的研究进行了展望。

**关键词:** 生物质; 炭基; 气敏; 传感器

**DOI:** 10.69979/3041-0673.25.08.015

## 引言

随着工业化和城市化进程的不断加速, 工业废气排放、汽车尾气排放、植物秸秆和垃圾焚烧等产生大量有毒有害气体(如甲醛(CH<sub>2</sub>O)、苯(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)、二氧化硫(SO<sub>2</sub>)、一氧化碳(CO)、氨气(NH<sub>3</sub>)和硫化氢(H<sub>2</sub>S)等)<sup>[1]</sup>。这些气体的排放不仅会导致酸雨、雾霾等恶劣天气现象, 严重影响生态平衡和全球气候, 而且还会引起呼吸系统疾病、心血管疾病等健康问题<sup>[2]</sup>。气体传感器作为环境监测的核心设备, 能够实时、准确地检测空气中各类有害气体的浓度。

生物炭, 作为生物质(植物基、动物基和微生物基)在限氧或无氧条件下经高温热解产生的富含碳的固态产物, 其来源广泛。农林废弃物、动物粪便、动物毛发、真菌和藻类等均可作为制备原料, 这不仅为废弃物的资源化利用开辟了新途径, 还有助于减少环境污染, 契合可持续发展理念。此外, 生物炭因其具有超高的比表面积与丰富的孔隙结构, 为气体分子提供了充足的吸附位点。同时, 生物炭表面富含的多种官能团, 如羟基、羧基等赋予了其良好的化学活性, 能够与特定物质发生相互作用。近年来, 生物质炭材料用于目标气体检测已成为气体传感领域的研究热点之一, 大量的研究报道显示生物炭传感器具有出色的气体响应、快速的恢复-响应时间和较低检测下限。Qin等人利用废弃一次性竹筷子制备了仿生狗鼻子仿生传感器。通过优化碳化温度, 仿生传感器实现了对氨气(NH<sub>3</sub>)具有高灵敏度和选择性, 对500ppm NH<sub>3</sub>的响应率为71.82%室温, 并且具有0.12ppm的理论检测限。然而, 单纯的生物炭在性能上存在一定局限性(稳定性差、器件成型难度大), 难以充分满足复杂多样的实际应用需求。因此, 科研人

员通过巧妙地将生物炭与金属、金属氧化物、聚合物等其他材料复合, 能够实现优势互补, 显著提升材料的综合性能。生物炭基复合材料, 作为一类融合了生物炭独特优势与其他材料优良性能的新型材料, 正逐渐崭露头角, 吸引着众多科研工作者的目光。例如, 庄成等人采用溶剂热法制备了多孔Sm/SnO<sub>2</sub>多通道材料, 并构筑了异丙醇气体传感器。测试结果显示, 基于多孔2mol% Sm/SnO<sub>2</sub>多通道传感器在200℃下对50ppm异丙醇的最佳灵敏度为71, 与纯SnO<sub>2</sub>相比具有更好的气敏性能。

目前, 虽然已有不少关于生物炭基复合材料制备及其气敏性能的研究报道, 但仍存在诸多亟待解决的问题。例如, 在制备工艺方面, 如何实现制备过程的精准调控, 以获得性能稳定、重复性好的复合材料, 仍是一大挑战。在气敏性能优化上, 如何进一步提高材料对目标气体的灵敏度、选择性与响应速度, 以及增强材料在复杂环境中的稳定性, 也有待深入探究。本文总结了生物质炭基复合材料在气体传感领域的应用研究现状, 综述了生物炭复合材料的制备方法, 对生物炭基材料在不同气体中的应用进行概括总结, 并对其气敏性能进行详细评价和比较。最终根据研究现状分析了该领域存在的困难和挑战, 并提出未来的研究方向。

## 1 生物炭基复合材料的制备方法

根据生物质材料的自身结构, 选择不同的炭制备方法至关重要。在制备过程中材料的预处理、炭化温度、炭化时间和气体氛围等都对生物炭材料的形貌、比表面积和孔隙率产生重要的影响。作为敏感材料, 超高的比表面积与丰富的孔隙结构, 可以为气体分子提供了充足的吸附位点, 从而表现出出色的气体响应。因此, 在制备炭基敏感材料过程中需要使用不同的活化试剂、设

置不同的温度、调整炭化时间和表面修饰等手段提升生物质炭的敏感特性。研究结果显示,常用于生物质炭材料的制备方法主要包括:高温热解法、水热炭化法和微波热解等。

### 1.1 高温热解法

高温热解法是制备生物炭材料的主要方法之一,该方法通常是将生物质原材料放置在惰性气体( $N_2$ ,  $Ar$ )中直接进行高温热解炭化。炭化过程中生物质材料主要经历三种不同温度阶段的反应:第一阶段,当温度在 $100\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ 区间内生物材料挥发水分;第二阶段,当温度在 $400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ 时材料发生炭化,并生成 $CO_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$ 等气体;第三阶段,当温度在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上炭化材料进一步转变为炭骨架。高温热解炭化法制备炭材料分为直接炭化和物理(化学)活化。研究结果显示,与活化后的生物炭相比,直接炭化所制备的炭材料石墨化程度一般较低,当温度超高 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,所制备材料的微观形貌、孔隙结构以及石墨化程度才会产生较大的影响,并具有良好的气敏性能。例如:Yin等人在蟹腮衍生的纳米棒状碳作为双功能电化学传感器用于过氧化氢和葡萄糖的检测研究中,以蟹腮为前驱体,在 $N_2$ 气保护下对螃蟹腮进行炭化,炭化温度分别为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $900\text{ }^\circ\text{C}$ ,炭化时间为1h。表征测试结果表明,当炭化温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时材料具有最大的比表面积( $1144.8\text{ m}^2/\text{g}$ ),且当温度在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时材料的石墨化程度最高。为了进一步提升材料的气敏性能,研究人员通常采用物理或者化学活化法对材料进行改性,例如利用 $HCl$ 、 $HNO_3$ 、 $KMnO_4$ 、 $KOH$ 、 $ZnCl_2$ 及 $K_2CO_3$ 等物质活化,进一步改善材料的孔隙结构和比表面积。Li等分别比较了 $KMnO_4$ 、 $HNO_3$ 和 $NaOH$ 处理的竹炭基生物质的性质。结果表明, $HNO_3$ 比 $KMnO_4$ 更有效地在生物炭表面引入大量酸性官能团,而 $NaOH$ 处理具有相反的效果,导致生物炭碱性增加。Jin等人以杜鹃花生物质为炭源,通过高温煅烧和 $KOH$ 活化制备了分级多孔碳材料(KACM)。将KACM和硫堇(Thi)同时组装在玻碳电极(GCE)上,构建了多孔碳/硫堇比率型电化学生物传感器,用于检测抗坏血酸和尿酸。电化学评价表明,Thi / KACM / GCE具有良好的电化学性能,对AA和UA的氧化具有较强的催化活性。

### 1.2 水热炭化法

水热炭化法是通过将生物质材料放置在含有液体

的反应釜中,在高温高压封闭环境中对生物质材料(植物秸秆、农业废弃物和动物皮毛等)进行炭化的技术。水热炭化过程中生物质与溶剂之间发生物理或化学反应,化学反应主要有脱羧、脱水、水解、芳构化和聚合反应。目前,水热炭化法制备生物炭根据炭化温度的不同可以分为高温水热炭化、低温水热炭化和添加剂辅助水热炭化法。通过水热炭化法制备的生物炭材料具有丰富的官能团、良好的化学反应活性和出色的导电性,使得生物炭材料在吸附材料以及气体检测等领域表现出巨大的应用潜力,但研究结果显示水热炭化法制备的生物炭材料具有炭化程度低,孔隙率低以及炭颗粒较大等问题。例如,Wu等人利用水热炭化法将废弃的人发炭化成碳片,并首次将其作为气敏材料进行研究,结果显示碳片传感器在六种目标气体中没有表现出良好的选择性。但是在不同温度下制备的碳片对目标气体有不同的响应,对于优化的碳片,过氧化氢的理论检测限为 $0.83\text{ ppm}$ 。Cao等人采用炭化法将废棉炭化成中空碳纤维(CFs)和 $ZnO$  / CFs复合材料,并构筑了基于CFs和 $ZnO$  / CFs的气体传感器,测试结果显示传感器阵列在室温下对目标气体具有快速、区分性检测,CFs和 $ZnO$  / CFs对 $CH_2O$ 气体的检测极限分别为 $0.45\text{ ppb}$ 和 $0.17\text{ ppb}$ 。

### 1.3 微波热解

微波热解法是利用微波能量来实现物质热解的技术。与传统的热解法相比,微波热解法具有以下几种优势:(1)加热速度快:微波热解过程中直接作用于生物质材料内部,使材料整体加热,从而大大提高炭化效率;(2)选择性加热:不同材料对微波的吸收能力不同,因此微波热解可以实现对特定物质的选择性加热。例如,在含有多种成分的混合物中,某些成分可能对微波的吸收能力较强,从而进行选择性加热这有助于提高热解的产物的选择性。(3)清洁高效:微波热解过程中不需要加热介质,也不会产生大量的热辐射,因此具有较高的能源利用效率,同时也减少了对环境的热污染。此外,微波热解通常在相对较低的温度下就能实现较好的热解效果,降低了能源消耗。Bu等人以玉兰叶为前驱体,采用微波热解辅助法制备了 $NiSiO_3/CNX$ 生物质复合材料。在氨水腐蚀条件下制得氮掺杂纳米复合材料( $Ni@NSiC-900$ ),并构建基于葡萄糖检测的传感平台。

## 2 生物炭基复合材料气敏性能研究

## 2.1 氧化性气体气敏性能研究

生物质碳基复合材料因其超高的比表面积以及独特的孔隙结构,在有毒有害气体检测和传感器的制备领域受到研究人员的广泛关注。O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、Cl<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>作为自然环境中普遍存在的氧化性气体,因其部分属于有毒有害气体,对人类的健康和环境造成严重的影响。因此,随着人类对环境和健康的重视度越来越高,近年来关于氧化性气体的检测愈发受到人们的关注,研究人员对此类气体的进行了大量的研究报道。例如:Wang等人利用氯化铟溶液浸泡,在600℃处用废猫皮模板空气煅烧,成功制备了生物态In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>传感材料(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-600)。测试结果显示,在92℃时,In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-600传感器对10 ppm NO<sub>2</sub>的响应值高达193,具有快速响应和恢复时间(56和14 s)。Li等人以大麻纤维为生物模板,通过锌盐浸泡和空气煅烧制备了分级多孔ZnO微管。研究了不同煅烧温度对微结构和气敏性能的影响,结果显示煅烧温度在600℃条件下,ZnO-600材料对痕量NO表现出优异的气敏性能。在92℃的低温下,ZnO-600微管制备的传感器对NO的响应高(10 ppm, S = 78.54),响应-恢复快,选择性好,稳定性和抗湿性出色。

## 2.2 还原性气体气敏性能研究

生物质炭基气体传感器作为对环境友好的新型器件,除在氧化性气体检测研究中表现出色的传感性能外,同样在还原性气体CO、H<sub>2</sub>S、CH<sub>4</sub>和挥发性有机物(VOCs)等的检测中表现出优异的传感性能。其中,由于挥发性有机物(乙醛(CH<sub>3</sub>CHO)、丙酮(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)、甲醛(CH<sub>2</sub>O)、甲醇(CH<sub>3</sub>OH)、乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)、二甲苯(C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)和苯(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>))的大量排放,已对人类的健康和空气环境造成严重的影响,因此对挥发性有机物的气体检测和安全防护成为研究的热点。目前,关于挥发性有机物的气体检测已有大量的研究报道,并取得了一系列重要的研究成果。例如:Chung等人以蚕丝脱胶废丝胶蛋白溶液为前驱体,利用水热法制备了丝胶蛋白

包覆的ZnO纳米棒(ZNR)。测试结果显示,丝胶蛋白包覆的ZNR基气体传感器对H<sub>2</sub>气体灵敏度为17.8%,高于纯ZNR灵敏度(6.8%)。Xiao等人通过简单的煅烧和水热法,在ZIF-8衍生的ZnO多面体上引入菊花茶衍生的NPC,形成ZnO / NPC异质结构,作为一种新型的丙酮传感器。ZnO / NPC对100 ppm丙酮(25.47)的响应是ZnO的8倍,是NPC的14倍,DF计算结果表明丙酮分子与ZnO / NPC异质结之间的吸附能高于丙酮分子与纯NPC(或纯ZnO)之间的吸附能。

## 3 结论

生物质作为来源广泛、绿色可持续的炭基原料,因其超高的比表面积和独特的形貌结构在生物质炭基复合材料的制备和气体检测方面表现出巨大的应用潜力。目前,生物质炭基材料的制备方法主要有高温热解法、水热炭化法和微波热解法。制备结果显示,不同的制备方法均存有优劣,但炭化使材料的形貌和结构都产生了较大的改变,并在氧化性和还原性气体的检测中表现出良好的敏感性能。展望:虽然生物质炭基材料的研究已有大量的报道,但在气体检测领域的相关研究仍相对匮乏,测试气体类型单一,可利用新型的纳米薄膜技术,制备具有同时检测多种气体的阵列式多功能传感器件。

## 参考文献

- [1] 邱璐,陈享享,刘天豪,等. 生物质炭材料在气体传感检测中的应用进展[J]. 复合材料学报, 2025:1-21.
- [2] TANG X X, YU Z. Study of toxic gases concentration detecting method based on gas sensors and random forest [J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2020, 33(3): 340-343.

作者简介:吴景旭(2003-),男,汉族,甘肃兰州人,本科在读,研究方向:纳米功能材料。

通讯作者:陈国庆(1994-),男,汉族,甘肃定西人,硕士研究生,研究方向:新能源材料和纳米功能材料。