北京林业大学学报
JOURNAL OF BEIJING FORESTRY UNIVERSITY

细胞壁层级重构：锂基低共熔溶剂（Li-DES）构筑结构稳定的高吸湿杨木

罗张奕 马尔妮 王望

Cell-wall-level restructuring: engineering highly hygroscopic and structurally stable poplar wood via lithium-based deep eutectic solvent (Li-DES)

Luo Zhangyi, Ma Erni, Wang Wang

引用本文:
罗张奕, 马尔妮, 王望. 细胞壁层级重构：锂基低共熔溶剂（Li-DES）构筑结构稳定的高吸湿杨木[J]. 北京林业大学学报, 2026, 48(10):12-25. doi: 10.12171/j.1000-1522.20260001
Luo Zhangyi, Ma Erni, Wang Wang. Cell-wall-level restructuring: engineering highly hygroscopic and structurally stable poplar wood via lithium-based deep eutectic solvent (Li-DES)[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2026, 48(10):12-25. doi: 10.12171/j.1000-1522.20260001

在线阅读 View online: https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20260001

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

低共熔溶剂木质素的分离及结构性质研究进展
Research progress on the fractionation and structural properties of lignin based on deep eutectic solvents
北京林业大学学报, 2021, 43(4): 158-168. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20200410

低共熔溶剂预处理对表面矿化木材性能的影响
Effects of deep eutectic solvents pretreatment on performance of surface mineralized wood
北京林业大学学报, 2024, 46(7): 123-132. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20240067

低共熔溶剂提取马尾松松针抗氧化成分的研究
Antioxidant activities in extracts from *Pinus massoniana* needles by deep eutectic solvents
北京林业大学学报, 2021, 43(7): 149-158. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20200030

低共熔溶剂预处理麦草制备含木质素纳米纤维素和薄膜
Fabrication of lignin containing nanocellulose and films from wheat straw pretreated by deep eutectic solvent
北京林业大学学报, 2024, 46(11): 141-147. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20240260

深共晶溶剂（DES）预处理协同聚乙烯醇（PVA）浸渍处理增强增韧竹材
Deep eutectic solvent (DES) pretreatment combined with polyvinyl alcohol (PVA) impregnation to enhance and toughen bamboo
北京林业大学学报, 2025, 47(8): 162-172. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20250146

轻木细胞壁超微结构与力学性能关系研究
Relationship between cell wall ultrastructure and mechanical properties of balsa wood
北京林业大学学报, 2022, 44(2): 115-122. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20210410

DOI:10.12171/j.1000−1522.20260001

细胞壁层级重构:锂基低共熔溶剂(Li-DES)构筑结构稳定的高吸湿杨木

罗张奕　马尔妮　王　望
(木材科学与工程北京市重点实验室,北京林业大学材料科学与技术学院,北京 100083)

摘要:【目的】速生材的高孔隙率与亲水基团赋予其开发为大气水收集材料的潜力,但其天然吸湿性不足及湿胀引起的结构失稳,严重制约了集水效率与服役寿命。针对这一矛盾,本研究提出利用锂基低共熔溶剂(Li-DES)对杨木进行改性,同步实现木材细胞壁的高吸湿性能与结构稳定化。**【方法】**采用 LiCl 分别与乳酸、甘油和尿素复配,制备具有酸碱梯度的 Li-DES 浸渍体系。将杨木试样置于 Li-DES 中进行真空−加压处理,随后干燥至绝干。采用 DVS 测定试材在不同相对湿度下的平衡含水率(EMC)及(57 ± 3)% 相对湿度下的体积湿胀率,以此评价处理材的吸湿性与尺寸稳定性。利用 SEM-EDS 观察微观形貌并分析 LiCl 在细胞壁中的分布,结合氮气吸附测试表征孔隙结构演变;通过经典湿化学分析法测定纤维素、半纤维素及木质素的含量,并借助 ATR-FT-IR 解析官能团的变化,从而阐明物理化学结构对吸湿性能的调控机制。基于 XRD 和 XPS 分别表征处理材的结晶结构和配位结构,从分子层面揭示尺寸稳定机制。**【结果】**Li-DES 处理成功实现了 Li^+在细胞壁层面的均匀负载(增重率 60.26% ~ 74.84%)。在 57% 相对湿度下,处理材的 EMC 提升至未处理材的 4 倍左右,显示出优异的高吸湿性;同时湿胀率显著降低,其中 LiCl/LA 体系的抗胀率高达 80.99%,实现吸湿性与尺寸稳定性的协同提升。微观分析表明,细胞壁层面重构主要体现在 3 方面。(1)孔隙结构演变:处理材的孔体积明显增加。(2)结晶区变化:(200)晶面间距缩小(衍射角偏移 0.20° ~ 0.61°),相对结晶度由 54.12% 提升至 54.85% ~ 63.63%(相对增幅 1.35% ~ 17.57%)。(3)非晶区配位交联:XPS 证实木材含氧官能团与 Li^+形成了金属配位键,构建了分子尺度的交联网络。前者拓宽了水分的物理通路和储存空间,后两者共同增强了木材抵抗水分引发形变的能力。**【结论】**本研究证实,Li-DES 改性有效解决了天然木材吸湿性与尺寸稳定性难以兼顾的矛盾。化学组分负载为吸湿性提升提供了物质基础,同时主导了细胞壁的层级重构:多级孔隙结构的增加丰富了水分吸着的物理环境;并通过结晶区致密化与非晶区配位交联的双路径调控赋予材料结构稳定性。该工作突破了传统改性中性能此消彼长的局限,为木材的湿膨胀调控提供了基于酸碱/配位的新策略,也为速生材在大气水收集领域的应用奠定了科学基础。

关键词: 锂基低共熔溶剂;生物基吸湿材料;细胞壁重构;湿胀调控;尺寸稳定性;孔隙结构;大气水收集

中图分类号: S781　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1000−1522(2026)10−0012−14

引文格式: 罗张奕,马尔妮,王望. 细胞壁层级重构:锂基低共熔溶剂(Li-DES)构筑结构稳定的高吸湿杨木[J]. 北京林业大学学报,2026,48(10):12−25. Luo Zhangyi, Ma Erni, Wang Wang. Cell-wall-level restructuring: engineering highly hygroscopic and structurally stable poplar wood via lithium-based deep eutectic solvent (Li-DES)[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2026, 48(10): 12−25.

Cell-wall-level restructuring: engineering highly hygroscopic and structurally stable poplar wood via lithium-based deep eutectic solvent (Li-DES)

Luo Zhangyi　Ma Erni　Wang Wang
(Beijing Key Laboratory of Wood Science and Engineering, School of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

收稿日期: 2026−01−05　**修回日期:** 2026−06−13

基金项目: 北京市自然科学基金项目(6242021)。

第一作者: 罗张奕,博士生。主要研究方向:木材保护与改性。Email:luozhangyi@bjfu.edu.cn　地址:100083 北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院。

责任作者: 马尔妮,教授。主要研究方向:木材物理、木材保护与改性。Email:maerni@bjfu.edu.cn　地址:同上。王望,副教授。主要研究方向:木材保护与改性、生物质基新材料。Email:wwang@bjfu.edu.cn　地址:同上。

本刊网址: https://j.bjfu.edu.cn;https://journal.bjfu.edu.cn

Abstract: ［**Objective**］While the high porosity and abundant hydrophilic groups of fast-growing wood present promising potential for atmospheric water harvesting applications, its inherently inadequate hygroscopicity and swelling-induced dimensional instability severely limit both collection efficiency and service life. To resolve this dilemma, this study proposes a modification approach for poplar wood via a lithium-based deep eutectic solvent (Li-DES). This strategy aims to simultaneously achieve the high hygroscopic performance and structural stabilization of the wood cell wall. ［**Method**］LiCl was systematically formulated with lactic acid, glycerol, and urea to prepare Li-DES impregnation systems exhibiting an acid-base gradient. Poplar wood specimens were subjected to a vacuum-pressure impregnation treatment in these solvents and subsequently dried to an oven-dry state. To evaluate the hygroscopicity and dimensional stability of the treated wood, DVS was employed to determine the equilibrium moisture content (EMC) at various relative humidities, and volumetric swelling was measured at a relative humidity of (57 ± 3)%. Furthermore, SEM-EDS was utilized to observe the micromorphology and map the distribution of LiCl within the cell walls, complemented by nitrogen adsorption test to characterize the evolution of the pore structure. Classical wet chemical analyses quantified the cellulose, hemicellulose, and lignin contents, while ATR-FT-IR was applied to decipher functional group alterations, thereby elucidating how physicochemical structures govern hygroscopic performance. Finally, XRD and XPS were conducted to characterize the crystalline and coordination structures, respectively, unveiling the dimensional stabilization mechanism at the molecular level. ［**Result**］The Li-DES treatment successfully achieved uniform loading of Li^+ throughout the cell walls, with weight percent gains ranging from 60.26% to 74.84%. At a relative humidity of 57%, the EMC of the treated wood surged to approximately four times that of the pristine wood, demonstrating exceptional hygroscopicity. Concurrently, the swelling rate was markedly reduced; notably, the LiCl/LA system exhibited an anti-swelling efficiency (ASE) of 80.99%, thereby realizing a synergistic enhancement in both moisture absorption and dimensional stability. Microscopic analyses reveal that the cell-wall-level restructuring predominantly manifests in three dimensions. (1) Pore structure evolution: the pore volume of the treated wood was significantly expanded. (2) Changes in crystalline regions: the d-spacing of the (200) crystal planes narrowed, with the diffraction peak shifting toward higher angles by 0.20° ~ 0.61°, while the relative crystallinity increased from 54.12% to 54.85% ~ 63.63%, corresponding to a relative increase of 1.35% ~ 17.57%. (3) Coordination cross-linking in amorphous regions: XPS corroborated the formation of metal coordination bonds between the oxygen-containing functional groups of the wood and Li^+, establishing a molecular-scale cross-linked network. The former broadens the physical pathways and storage space for moisture, while the latter two synergistically fortify the wood's resistance against moisture-induced deformation. ［**Conclusion**］This study demonstrates that the Li-DES modification effectively resolves the longstanding dilemma of balancing hygroscopicity and dimensional stability in natural wood. The loading of chemical components provides the material basis for enhanced moisture absorption while concurrently driving the hierarchical restructuring of the cell wall. Specifically, the expansion of the multi-scale pore structure enriches the physical environment for moisture sorption, whereas the dual-pathway regulation—comprising densification within crystalline regions and coordination cross-linking in amorphous domains—endows the material with robust structural stability. By overcoming the performance trade-offs prevalent in traditional modifications, this work offers a novel acid-base/coordination-based strategy for regulating moisture-induced swelling in wood, thereby laying a solid scientific foundation for the utilization of fast-growing wood in atmospheric water harvesting applications.

Key words: lithium-based deep eutectic solvents; bio-based hygroscopic materials; cell wall restructuring; swelling control; dimensional stability; pore structure; atmospheric water harvesting

我国人均木材资源占有量较低，供需矛盾日益加剧，合理发展并高值化利用速生材势在必行。受短生长周期影响，速生材通常表现为密度低、孔隙率高[1]，同时主要成分含有羟基和羧基等，使其具备开

发为大气水收集等吸附材料的天然优势[2]。然而，速生材对水分的容纳与吸附能力受制于复杂的孔隙结构与有限的吸湿基团；且吸着水进出细胞壁会导致宏观尺寸变化，从而影响木制品的服役性能[3]。因此，协同提升吸湿性和尺寸稳定性，是推动速生材在大气水收集领域应用的关键一环。

低共熔溶剂（deep eutectic solvents，DES）作为一种绿色、低毒的新型溶剂，在生物质处理中已有广泛应用。DES 由氢键供体（hydrogen bond donor，HBD）和氢键受体（hydrogen bond acceptor，HBA）按一定摩尔比混合而成[4]，其亲水性组分的存在为提升木材的吸湿性提供了物质基础。此外，邢雪峰等[5]和 Liu 等[6]的研究指出，DES 对半纤维素和木质素的溶解作用可提高木材的孔隙率，从而减小水分等物质的传质阻力。Ran 等[7]利用氯化胆碱（ChCl）/乳酸（LA）基于上述策略提升木材吸湿性的同时，复合热处理使 DES 与无定形物质形成交联网络结构，协同增强了处理材的尺寸稳定性。即便如此，ChCl/LA 处理材的水分容纳量与现有大气水收集材料相比仍存在一定差距。

DES 处理生物质材料的效果与其组分的种类和比例密切相关，当体系引入金属盐物质时（一般为金属盐氯化物），可将其归类为金属盐基低共熔溶剂（metal salts based-deep eutectic solvents，MDES）[8]。针对木材吸湿性能的调控，金属盐氯化物提供了多样化的选择，其中氯化锂（LiCl）和氯化锌（$ZnCl_2$）具有较强的吸湿性[9]。与 $ZnCl_2$ 体系在常温条件下即可破坏纤维素结晶区、进而导致木材物理力学性能下降相比，LiCl 体系对木材结构的作用通常更为温和[10]。此外，金属阳离子的引入提高了其与木材含氧官能团发生配位相互作用的可能性。Meng 等[11]在碱处理基础上，利用氯化铝（$AlCl_3$）与木质素之间的配位作用，构建了具有高度尺寸稳定性的木材/聚丙烯酰胺水凝胶；与此同时，纤维素非结晶区中反应活性较高的羟基[12]和半纤维素中的羧基[13]也为金属阳离子参与配位作用提供了潜在位点。

综上，LiCl 基 MDES（Li-DES）体系有望成为实现木材吸湿性和尺寸稳定性协同提升的改性策略，但 Li-DES 组分差异引发的处理材结构−性能的演变机制尚未厘清。故本研究选取具有酸碱性梯度的乳酸、甘油（Gly）和尿素（Ur）作为 HBDs，系统解析 Li-DES 理化性质、处理材物理−化学结构和处理材吸湿−湿胀行为之间的构效关系。研究旨在丰富“强吸湿−低湿胀”木材的功能内涵，以期为大气水收集木材的开发和应用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材 料

试材为阔叶树种杨树（*Populus* spp.），购自河北省，实验选用无明显缺陷、密度均匀的正纹理试件，平均气干密度为 0.492 g/cm^3，为保证处理的均匀性及处理材的吸湿速率，试件尺寸选用 20 mm（弦向）× 20 mm（径向）× 5 mm（轴向）。合成 Li-DES 的原料包括 LiCl，纯度 98%；DL-乳酸，纯度 85% ~ 90%；甘油，纯度 99%；尿素，纯度 99%。用于营造恒定湿度条件的盐为 NaBr，纯度 99%。以上试剂均购自上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 Li-DES

LiCl 作为 HBA，乳酸、甘油和尿素分别作为 HBD 配制 Li-DES，为尽可能提高 LiCl 的比例以增加处理材的吸湿速率，通过预实验优化 HBA 与 HBD 的摩尔比为 1∶2，将两者混合于烧杯中，置于 80 ℃ 的恒温磁力搅拌器上以 400 r/min 的转速搅拌，直至形成均一透明的液体。将 Li-DES 放置在 60 ℃ 的真空干燥箱中 24 h，并置于干燥环境保存以免吸湿。Li-DES 按组分依次标记为 LiCl/LA、LiCl/Gly 和 LiCl/Ur。

1.2.2 Li-DES 杨木处理材

处理材制备参考 Ran 等[7]的方法，并以进一步增加 Li-DES 负载量为目标调整工艺参数。向 Li-DES 加入质量分数 40% 去离子水进行稀释，处理前先将试件在 80 ℃ 的条件下干燥至质量恒定，随后将其放置在烧杯中送入浸渍罐，进行真空−加压浸渍处理。真空度为−0.01 MPa，真空时间 45 min；加压压力为 0.5 MPa，加压时间 90 min。浸渍结束后，将试件取出并吸干表面多余液体，在 80 ℃ 下干燥至质量恒定。处理材依据浸渍的 Li-DES 分别记为 LiCl/LA-W、LiCl/Gly-W 和 LiCl/Ur-W，并按照式（1）和（2）计算处理后的增重率（M_{PG}）和增容率（B_C）。

$$M_{PG} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \tag{1}$$

$$B_C = \frac{v_1 - v_0}{v_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中：m_0 为未处理材的绝干质量，g；m_1 为处理材的绝干质量，g；v_0 为未处理材的绝干体积，mm^3；v_1 为处理材的绝干体积，mm^3。

1.3 性能表征

1.3.1 组分间相互作用

为阐明 Li-DES 合成前体间的相互作用，对上述 Li-DES 及 HBDs 分别进行衰减全反射−傅里叶红

外光谱（ATR-FT-IR）测试。光谱仪扫描波数范围为 400～4 000 cm^{-1}，分辨率为 4 cm^{-1}，信噪比为 50 000∶1，扫描 32 次。

1.3.2　表观酸碱度

采用 pH 计对含水状态下的 Li-DES 及 HBDs 的表观酸碱度进行量化表征。Li-DES 加入 40% 质量分数的水，以表征实际处理木材时溶液的酸碱特征；HBDs 则配制为 0.1 mol/L 的水溶液，用于比较其在相同物质的量浓度下的酸碱度。

1.3.3　微观形貌及元素分布

利用滑走式切片机将试件制成轴向约 45 μm 的切片，并在鼓风干燥箱中烘干至质量恒定。将样品放入扫描电镜（scanning electron microscopy，SEM）样品室进行抽真空和表面镀金处理，并设置 3 kV 的加速电压，以获取清晰的木材表面微观形貌图像。随后采用能量色散 X 射线谱仪（energy dispersive X-ray spectrometer，EDS）进行能谱分析，选择 C、O 和 Cl 进行面扫描，获得元素的分布情况。

1.3.4　吸湿性与尺寸稳定性

采用水蒸气动态吸附仪（dynamic vapor sorption，DVS）检测样品的吸湿性。实验温度为 25 ℃，相对湿度的变化范围为 0%～95%，每次测试称取的样品质量约为 45 mg。仪器配备高精准度微天平，精确度为 0.1 μg，实验过程中每隔 5 s 采集一次样品质量，至其在 10 min 内的变化小于 0.002% 时，即认为样品在该相对湿度下达到吸湿平衡，实验自动进入下一阶段。试样在吸湿–解吸过程中相对湿度的变化如表 1 所示。

通过一定湿度条件下样品的吸湿膨胀率评价其尺寸稳定性。选用 NaBr 配制饱和盐溶液置于（25 ± 0.1）℃ 恒温箱的干燥皿内营造（57 ± 3）% 的相对湿度[14]，依据 GB/T 1927.8—2021《无疵小试样木材物理力学性质试验方法 第 8 部分：湿胀性测定》要求，将样品置于干燥皿进行调湿，每 24 h 测量一次质量变化，当连续两次测试质量差小于 0.02% 时，认为试样已经达到吸湿平衡状态。根据式（3）和式（4）分别计算样品吸湿至平衡态的含水率（MC）和体积湿胀率（R_V）。

表 1　试样吸湿–解吸过程相对湿度的变化与步长

Tab. 1　Relative humidity variation and step size during adsorption and desorption

试验阶段	相对湿度/%
吸湿过程	0、5、10、15、20、25、30、……、70、75、80、85、90、95
解吸过程	95、90、85、80、75、70、……、30、25、20、15、10、5、0

$$MC = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \tag{3}$$

$$R_V = \frac{v_2 - v_1}{v_1} \times 100\% \tag{4}$$

式中：m_2 为样品吸湿至平衡态的质量，g；v_2 为样品吸湿至平衡态的体积，mm^3。

1.3.5　孔隙结构

采用氮气吸附法测量 Li-DES 处理前后杨木的比表面积和孔径分布。将样品制成 40～60 目的粉末，取 0.5 g 左右放入样品仓，在 80 ℃ 的真空条件下进行 8 h 的脱气处理，以去除物理形式吸附在木材孔隙内的气体及其他杂质。脱气后的样品使其自然冷却至室温，称取样品管与试样的质量，并计算试样净质量。

根据相对压力最大时液氮的体积变化，得到样品的总孔体积 V_{total}（mm^3/g）。样品的比表面积可通过其表面密排吸附的气体分子的数量和最大横截面积来表示。

$$S_g = \frac{V_0 N_A A_m}{V_m m_s} \times 10^{-18} \tag{5}$$

式中：S_g 为被测样品比表面积，m^2/g；V_0 为标准状态下气体分子单层饱和吸附量，mL；N_A 为阿伏伽德罗常数，取 6.022×10^{23} mol^{-1}；A_m 为气体分子等效最大横截面积，m^2；V_m 为气体体积，取 22 400 mL；m_s 为被测样品的质量，g。

依据 Kelvin 毛细管凝聚理论，对 Kelvin 方程进行转化可得到计算介孔孔隙半径的 Barrett-Joyner-Halenda（BJH）方程[15]（6）。

$$R_k = -\frac{0.414}{\lg(p/p_0)} \tag{6}$$

式中：R_k 为毛细管半径，nm；p/p_0 为气体的相对压力。

基于吸附作用的分子间力，采用 Horváth 和 Kawazoe 提出的 HK 方法[16]对微孔孔径分布进行分析。

1.3.6　主要化学成分相对含量

依据湿化学分析法对样品主要化学成分的相对含量进行测定。

使用定性滤纸包裹 40～60 目干燥木粉，随后置于苯–乙醇（体积比 2∶1）溶液中进行至少 6 h（每小时循环不少于 6 次）的索氏抽提，以脱除样品中的抽提物和 Li-DES。

（1）综纤维素含量

取 0.5 g 苯–乙醇预处理并干燥后的样品，加入 16 mL 醋酸–醋酸钠缓冲溶液（0.2 mol/L，pH = 5.6）。将混合物置于 70 ℃ 恒温水浴中，每 30 min 加入 1 mL 的亚氯酸钠溶液（质量分数 27%），持续 4 h，以溶解样品中的木质素。随后将样品用 G3 砂芯漏斗

过滤，并用去离子水洗至滤液呈中性，干燥后依据式(7)计算综纤维素含量。

$$H_1 = \frac{m_5 - m_4}{m_3} \times 100\% \quad (7)$$

式中：H_1 为综纤维素含量，%；m_3 为用于综纤维素测定的去除抽提物样品的绝干质量，g；m_4 为砂芯漏斗质量，g；m_5 为综纤维素与砂芯漏斗整体的绝干质量。

(2)α-纤维素含量

取 0.2 g 绝干综纤维素并向其中加入 3 mL 的 NaOH 溶液(质量分数 17.5%)进行预反应，5 min 后再加入 6 mL 的 NaOH 溶液，反应 45 min 后加入 9 mL 去离子水并静置 1 h，使半纤维素彻底水解。随后用 G3 砂芯漏斗过滤样品，并用去离子水洗至滤液呈中性，干燥后依据式(8)计算 α-纤维素含量。

$$H_2 = \frac{m_7 - m_4}{m_6} \times 100\% \quad (8)$$

式中：H_2 为 α-纤维素含量，%；m_6 为取用的综纤维素质量，g；m_7 为 α-纤维素与砂芯漏斗整体的绝干质量。

(3)半纤维素含量

半纤维素含量(H_3，%)为综纤维素与 α-纤维素含量的差值，依据式(9)进行计算。

$$H_3 = H_1 - H_2 \quad (9)$$

(4)Klason 木质素含量

取 0.2 g 苯–乙醇预处理并干燥后的样品，加入 2 mL 的 72% 浓硫酸在 30 ℃ 恒温水浴中保温 1 h。随后加入 50 mL 去离子水，并在 120 ℃ 高压灭菌锅中保温 1 h，使综纤维素(碳水化合物)充分水解溶出，木质素作为不溶残渣保留。最后用 G3 砂芯漏斗过滤样品，并用去离子水洗至滤液呈中性。样品干燥后，依据式(10)计算 Klason 木质素含量。

$$H_4 = \frac{m_9 - m_4}{m_8} \times 100\% \quad (10)$$

式中：H_4 为 Klason 木质素含量，%；m_8 为用于 Klason 木质素测定的去除抽提物样品的绝干质量，g；m_9 为 Klason 木质素与砂芯漏斗整体的绝干质量。

1.3.7 化学官能团

试样处理前后的化学官能团变化通过 ATR-FT-IR 进行表征。将待测样品粉碎后，取 40 ~ 60 目的木粉干燥备用，测试方法同 1.3.1。

1.3.8 结晶结构

利用 X 射线衍射技术(XRD)对 LiCl 和 Li-DES 处理前后杨木的结晶结构进行表征。样品形态为 40 ~ 60 目的粉末，测试前进行绝干处理。采用常规的连续扫描方式，铜靶辐射 $\lambda = 0.154$ nm，辐射管电压为 40 kV，辐射管电流为 40 mA，扫描角度 2θ 为 5° ~ 40°，扫描速度为 3°/min。

采用 Segal 方法计算结晶度。

$$D_{cr} = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100\% \quad (11)$$

式中：D_{cr} 为相对结晶度，%；I_{200} 为(200)晶面衍射峰(2θ 在 22.4 °附近)的强度；I_{am} 为(110)晶面衍射峰(2θ 在 18.5 °附近)的强度。

1.3.9 配位结构

样品中锂离子(Li^+)与木材间的相互作用由 X 射线光电子能谱仪(XPS)测试获得。参数信息：单色 Al Kα 源(1 486.6 eV)，15 kV 的加速电压，以污染碳峰(284.8 eV)为标准进行荷电位移校正。

2 结果与分析

2.1 Li-DES 的物理化学性质

2.1.1 组分间相互作用

图 1 中 3 400 cm^{-1} 位置的宽峰为羟基的红外特征峰，相较于 LA(3 373 cm^{-1})和 Gly(3 274 cm^{-1})的出峰位置，LiCl/LA 和 LiCl/Gly 的羟基峰分别移动至 3 284 和 3 260 cm^{-1}；Ur 的构成基团中不含羟基，3 444 和 3 342 cm^{-1} 附近的特征峰为氨基的不对称伸缩振动[17]，在 LiCl/Ur 中，氨基特征峰分别移动至 3 439 和 3 328 cm^{-1}。羟基和氨基的红移证明 LiCl 和 LA、Gly、Ur 间均存在明显的氢键作用，新氢键的形成导致化学键力常数降低以及吸收频率向低波数

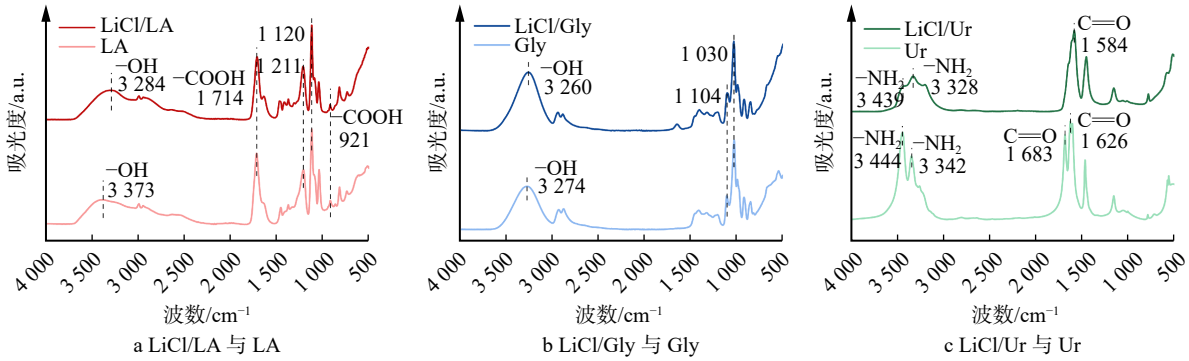


图 1 低共熔溶剂及其单一组分的 FT-IR 光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of deep eutectic solvents and their individual precursors

移动[18]。由此可知，各组 Li-DES 均成功制备，氢键作用为 Li-DES 合成的重要驱动力。

此外，Li^+与 HBDs 的含氧官能团（羰基、羧基等）还有形成金属配位键的可能[19]，可有效增强 Li-DES 的物理化学稳定性[8]。1 714 和 921 cm^{-1} 为 LA 中羧基的伸缩振动峰，950 ~ 1 250 cm^{-1} 的谱带为 C—C 和 C—O 的伸缩振动（图 1a）；图 1b 中 1 000 ~ 1 300 cm^{-1} 谱带的尖峰由 Gly 中 C—O—C 官能团的伸缩振动产生。上述含氧官能团在 Li-DES 合成前后均未发生明显偏移，表明 LiCl/LA 和 LiCl/Gly 体系中几乎不存在配位键。在 LiCl/Ur 体系中，1 683 和 1 626 cm^{-1} 的峰由 Ur 的羰基伸缩振动引起，合成 Li-DES 后的峰位整体红移至 1 584 cm^{-1}（图 1c），表明 Li^+与羰基间存在较强的配位相互作用。

2.1.2　表观酸碱度

本研究选用的 HBDs 具有显著的酸碱性差异：0.1 mol/L 的 LA、Gly 和 Ur 水溶液分别呈酸性、弱酸性和碱性（表 2）；含水 40%（质量分数）的 Li-DES，其酸碱特性与 HBDs 呈现类似的趋势，但数值均低于对应的 HBD 水溶液。HBDs 水溶液的浓度较低，因此其表观 pH 值偏高。而 Li-DES 的浓度较高，同时路易斯酸性的 LiCl 在高浓度水溶液中可导致水分子的去质子化，使溶液呈现非典型酸性[20]。对于 LiCl/Ur 体系，Li+与 Ur 的强配位作用（图 1c），还可能改变 Ur 的质子接受能力[21]，进而影响体系的酸碱平衡。总体而言，Li-DES 体系呈现出清晰的酸碱梯度特征，该梯度源于 HBDs 本征酸碱属性及其与 Li^+之间不同强度的配位相互作用。上述差异进一步影响了 Li-DES 对木材组分的选择性降解行为，并改变了 Li^+在木材细胞壁中的配位环境（详见 2.3.2 与 2.3.5）。

2.2　Li-DES 处理材的物理特性

2.2.1　增重率、增容率以及微观结构

经 Li-DES 处理后，处理材的增重率为 60.26% ~ 74.84%，增容率均大于 10%（表 3），证明 Li-DES 成功负载至木材内部。不同 Li-DES 处理材之间的增重、增容率略有区别，这可能与 Li-DES 进入木材细胞壁的数量以及对细胞壁物理化学结构调控的差异有关。

表 2　HBDs（0.1 mol/L）和 Li-DES（含质量分数 40% 的水）的表观 pH 值

Tab. 2　Apparent pH of HBDs (0.1 mol/L) and Li-DES (40 wt% water content)

试样	表观pH值	标准误差
LA	2.28	0.01
Gly	5.97	0.03
Ur	9.33	0.01
LiCl/LA	1.63	0.02
LiCl/Gly	2.33	0.02
LiCl/Ur	6.16	0.02

表 3　Li-DES 处理材的增重率和增容率

Tab. 3　The weight gain rate and bulking capacity of Li-DES treated wood

试样	增重率/%	增容率/%
LiCl/LA-W	60.26^{B}（3.03）	17.13^{A}（0.16）
LiCl/Gly-W	74.84^{A}（4.38）	11.67^{C}（0.30）
LiCl/Ur-W	73.37^{AB}（3.60）	14.60^{B}（0.30）

注：右上角字母为对应数据的显著性差异分析结果，不共享字母则代表数据间有显著性差异；括号内数值为5个重复样的标准偏差。

SEM 联用 EDS 可进一步考察 Li-DES 对木材微观结构的影响及其在细胞壁的分布情况。与未处理材相比，处理材细胞仍保持完整且连续的蜂窝网状结构，LiCl/Gly-W 和 LiCl/Ur-W 的部分复合胞间层出现轻度分离（图 2a、b）。基于 Li-DES 对细胞壁的润胀作用，处理材细胞壁被明显加厚（图 2b、c），且表现为 LiCl/LA-W > LiCl/Ur-W > LiCl/Gly-W，这与增容率的趋势相一致。此外，处理材横截面表面粗糙度的提高（图 2c）可能与无定形物质的降解有关，从而在木材表面及内部形成孔隙结构（详见 2.3.2 与 2.3.1）。

图 3 中 Cl 元素的分布反映了 LiCl 在处理材中的分布情况。未处理材表面仅含 C 和 O 元素（Cl 元素未达到检出限）；经 Li-DES 处理后，LiCl/LA-W、LiCl/Gly-W 和 LiCl/Ur-W 除 C、O 元素外，Cl 元素的原子含量分别为 3.65%、2.96% 和 4.01%，且 Cl 元素主要分布位置为细胞壁，进一步表明 LiCl 被成功引入木材细胞壁。

2.2.2　吸湿性和尺寸稳定性

由图 4a 可知，随相对湿度的增加，未处理材的 EMC 变化幅度较小；对于 Li-DES 处理材，EMC 自相对湿度 20% 即与未处理材拉开差距，且随相对湿度的增加而持续增大。在 95% 的最高相对湿度时，未处理材的 EMC 为 26.62%，LiCl/LA-W、LiCl/Gly-W 和 LiCl/Ur-W 的 EMC 依次为 172.00%、192.96% 和 216.39%，相对增幅达 546.13%、624.87% 和 712.89%，说明 Li-DES 处理明显增加了木材对水分的捕获与容纳能力。此外，未处理材整体相对湿度范围内等温吸附曲线的斜率均较小，而 Li-DES 处理材的斜率呈持续增大态势，且在相对湿度 > 80% 时出现急剧攀升（相对湿度 80% ~ 95% 的 EMC 增加超 100%），推测 Li-DES 处理可能促进了木材孔隙中

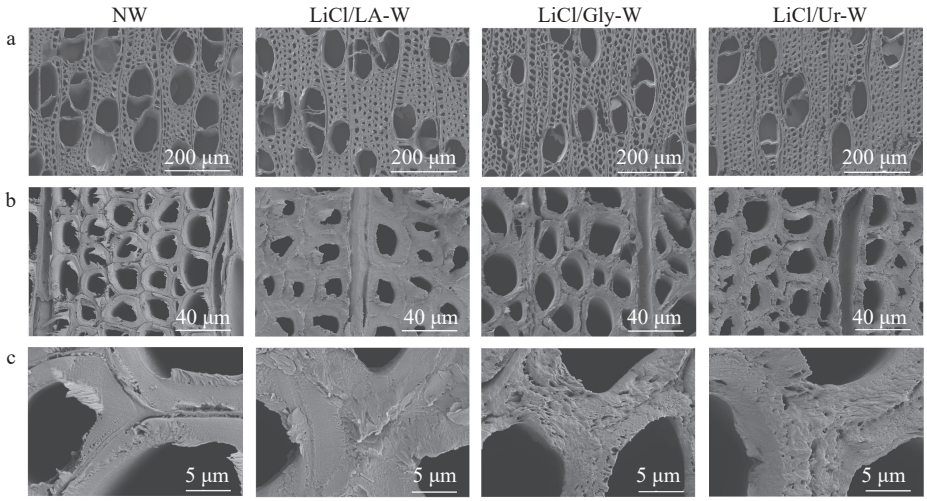


图 2 未处理材和 Li-DES 处理材的横截面 SEM 图

Fig. 2 SEM images of cross section for untreated and Li-DES treated wood

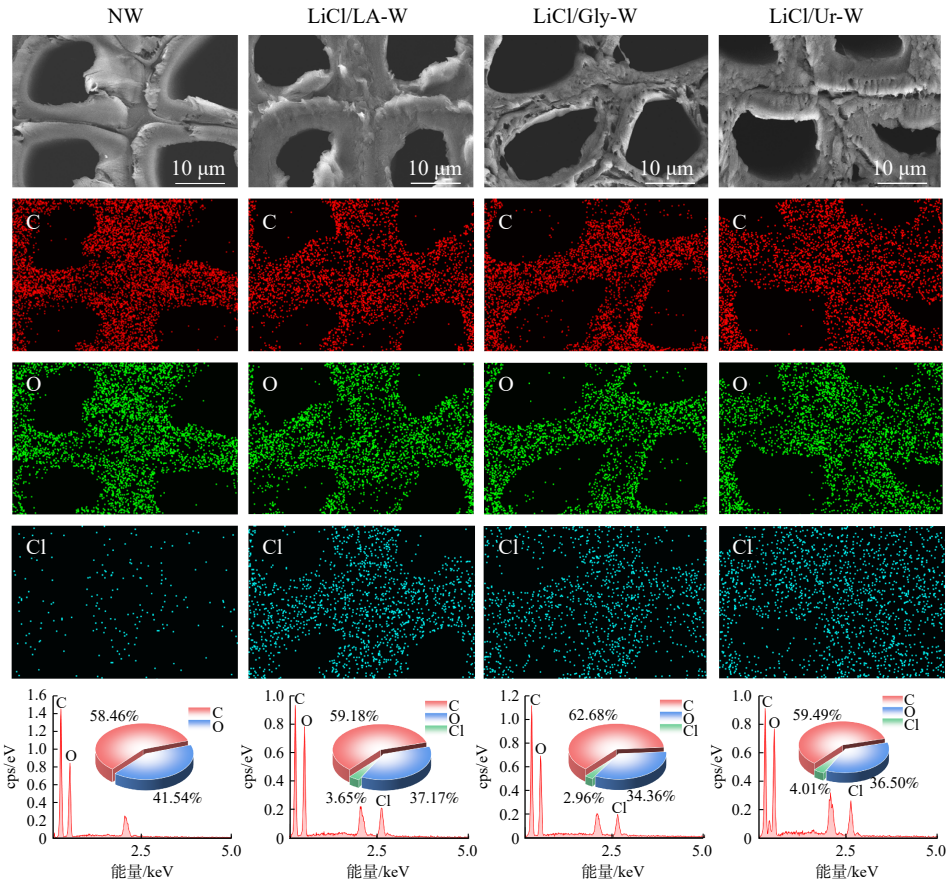


图 3 未处理材和 Li-DES 处理材的横截面 EDS 图

Fig. 3 EDS images of cross section for untreated and Li-DES treated wood

水分传输路径的连通(详见 2.3.1)。

在(57±3)% 相对湿度下进一步探究未处理材和 Li-DES 处理材的 EMC 和体积湿胀率(图 4b)。3 组 Li-DES 处理材的 EMC 无显著差别,但均显著高于未处理材,约为未处理材的 4 倍;体积湿胀率均小于未处理材,由小到大为 LiCl/LA-W < LiCl/Ur-W < LiCl/Gly-W,其中 LiCl/Gly-W 与未处理材无显著差异。抗胀率更直观地展现了处理材的尺寸稳定化效果(表 4),其中 LiCl/LA-W 最为突出,抗胀率达 80.99%。

2.3 Li-DES 处理材的物理化学结构

2.3.1 孔隙结构

未处理材和各组 Li-DES 处理材的氮气吸附−脱附曲线符合Ⅳ型吸附等温线的特征(图 5a),吸附回滞环属于 H3 型,表明样品中同时具有微孔与介孔结构,且孔隙呈狭缝状[22]。在相对压力 < 0.8 时,Li-

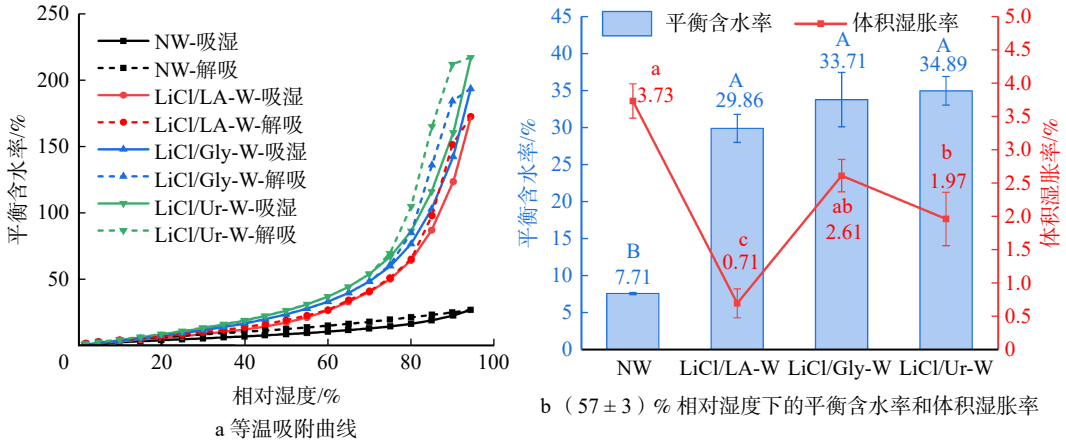


图 4　未处理材和 Li-DES 处理材的吸湿性和尺寸稳定性测试

Fig. 4　Testing of hygroscopicity and dimensional stability in untreated and Li-DES treated wood

DES 处理材的吸附−脱附曲线几乎重合；而在最高相对压力处，LiCl/LA-W、LiCl/Gly-W 和 LiCl/Ur-W 的氮气吸附量分别为 2.071、2.346 和 2.554 cm^3/g，均高于未处理材的 2.065 cm^3/g，说明 Li-DES 处理丰富了木材的孔隙结构，具体影响需参考孔径分布变化进一步分析。在相对压力 0.9 附近，LiCl/Gly-W 的氮气吸脱附量略低于未处理材，可能与 LiCl/Gly 堵塞部分细胞壁孔隙有关。

对于微孔（HK 法），LiCl/Ur-W 在 0.8 ~ 1.2 nm 的尖峰较未处理材略微左移且峰值增大（图 5b），这是 LiCl/Ur 在该范围创造了更多的微孔导致[23]；其余 Li-DES 处理组在微孔范围内的微分孔体积曲线整体低于未处理材。在介孔尺度上，LiCl/LA-W、LiCl/Gly-W 和 LiCl/Ur-W 分别在 15 ~ 35、2 ~ 7 和 3 ~ 15 nm 出现单位孔体积明显增加的现象（图 5c），结合微孔孔体积减小，Li-DES 可能将原本属于微孔范围的孔隙扩大至介孔范围，也可能由于 Li-DES 处理产生了更多介孔范围内的孔隙。累计孔体积的数据（图 5d）直观地说明了孔隙结构的增加，而 LiCl/Gly-W 在 25 nm 以上的累计孔体积小于未处理材，这与介孔孔径分布图中几乎检测不到 25 nm 以上孔隙的结果相吻合（图 5c）。

整体而言，Li-DES 处理材的比表面积较未处理材略有下降，总孔体积却呈增大趋势（表 5），这揭示了 Li-DES 对杨木孔隙的作用机理：即 Li-DES 在细胞壁内造孔、扩孔的同时，可能将原本相邻的微小孔隙连通成更大的孔隙[24]。此外，Li-DES 处理材的平均孔径均有所增大，孔隙数量的增加及孔径的扩展共同降低了水分在木材中的传输阻力，并为水分储存提供了更多空间，从而为吸湿性的提升（图 4a）奠定了物理结构基础。

2.3.2　主要化学成分相对含量

对于半纤维素和木质素整体，其含量表现为

表 4　Li-DES 处理材的抗胀率

Tab. 4　Anti-swelling rate of Li-DES treated wood

试样	抗胀率/%	标准误差/%
LiCl/LA-W	80.99^{A}	5.77
LiCl/Gly-W	29.95^{B}	6.49
LiCl/Ur-W	47.25^{B}	10.69

注：抗胀率数值右上角字母为显著性差异分析结果，不共享字母则代表数据间有显著性差异（$p < 0.05$）。

LiCl/Ur-W < LiCl/LA-W < LiCl/Gly-W（图 6），故 LiCl/Ur 具有最强的无定形物质降解效果，这主要归因于 LiCl/Ur 体系中引入的额外配位作用，该作用改变了局部化学环境，增强了体系对无定形物质的溶解能力[25]。具体而言，LiCl/Ur-W 的木质素含量在处理材中最少，表明 LiCl/Ur 对木质素的降解作用更突出；LiCl/LA-W 的半纤维素含量下降最明显，这是由于半纤维素的低聚合度且侧链基团对酸敏感，更多的半纤维素在酸性最强的 LiCl/LA 体系作用下发生水解。半纤维素及木质素等化学成分的降解是孔隙结构增加的主要因素，且 Li-DES 处理材无定形物质降解程度与其平均孔径的大小趋势相一致（表 5）。

2.3.3　化学官能团

图 7 中进一步明确了 Li-DES 处理过程中发生的化学变化，1 234 和 1 735 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应半纤维素 C—O 和非共轭乙酰基的伸缩振动峰，1 508 cm^{-1} 处的吸收峰源自木质素 C═C 骨架的伸缩振动，LiCl/Ur-W 在上述 3 处的峰强均明显降低，LiCl/LA-W 和 LiCl/Gly-W 的峰强变化类似（LiCl/LA-W 在 1 735 cm^{-1} 处吸收峰增大由 LA 中羰基叠加导致），下降幅度均小于 LiCl/Ur-W。此外，1 029 和 1 159 cm^{-1} 代表纤维素吸收峰的强度并未减小（LiCl/Gly-W 在 1 029 cm^{-1} 的峰强增大为 Gly 中 C—O 叠加导致）。以上数据说明 Li-DES 处理对纤维素结构保留较为完整，但对半纤维素和木质素具

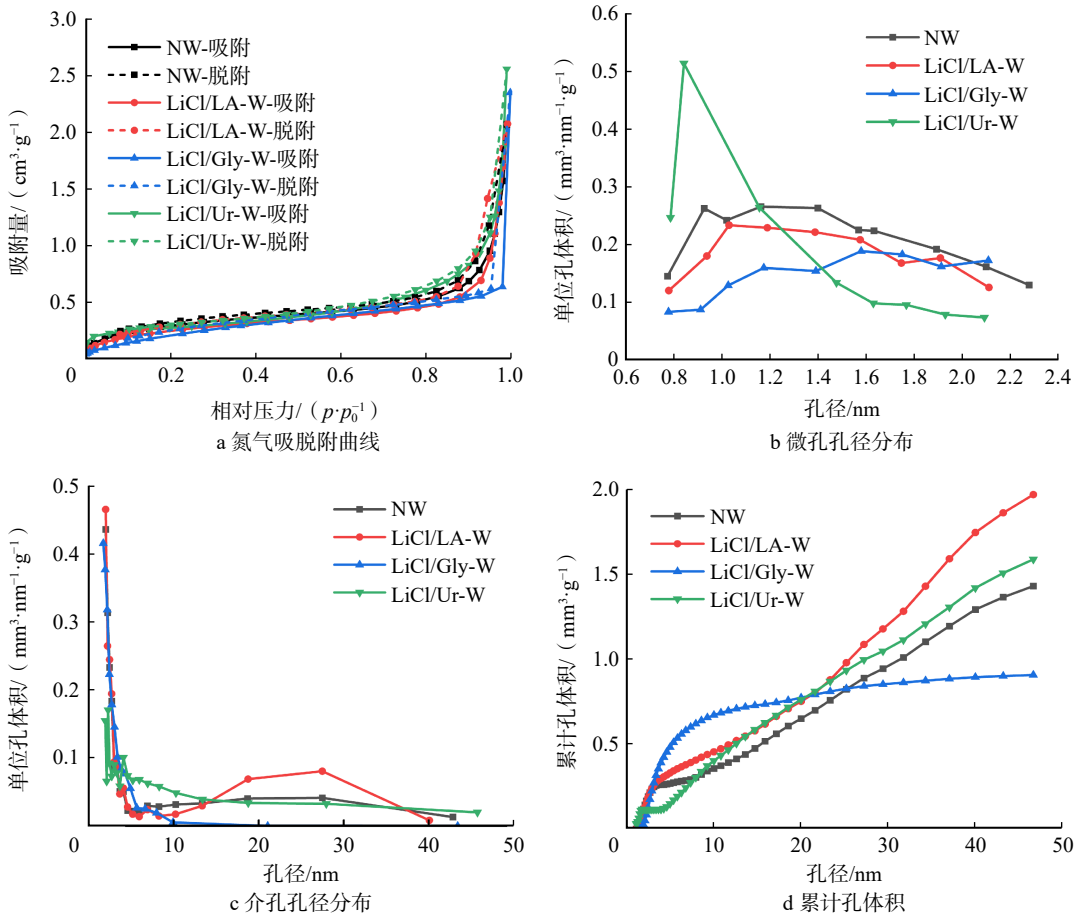


图 5 未处理材和 Li-DES 处理材的氮气吸附测试

Fig. 5 Nitrogen adsorption tests on untreated and Li-DES treated wood

表 5 未处理材和 Li-DES 处理材的细胞壁孔隙参数

Tab. 5 Mesoporous parameters of cell walls of untreated and Li-DES treated wood

试样	S_{BET}/(m²·g⁻¹)	V_{total}/(mm³·g⁻¹)	D_a/nm	D_d/nm
NW	1.186	2.884	11.345	1.981
LiCl/LA-W	0.962	3.268	12.125	1.986
LiCl/Gly-W	0.942	3.676	12.484	1.700
LiCl/Ur-W	0.984	3.940	16.736	2.270

注：S_{BET}为BET法测得的孔隙比表面积；V_{total}、D_a和D_d为BJH法测得的总孔体积、平均孔径和最可几孔径，最可几孔径为介孔孔径分布图中峰值对应的孔径大小。

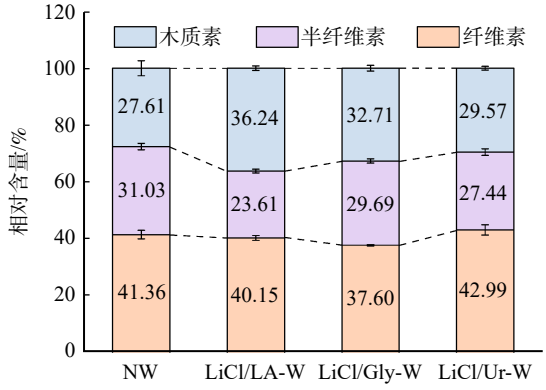


图 6 未处理材和 Li-DES 处理材主要化学成分的相对含量

Fig. 6 Chemical composition content of untreated and Li-DES treated wood

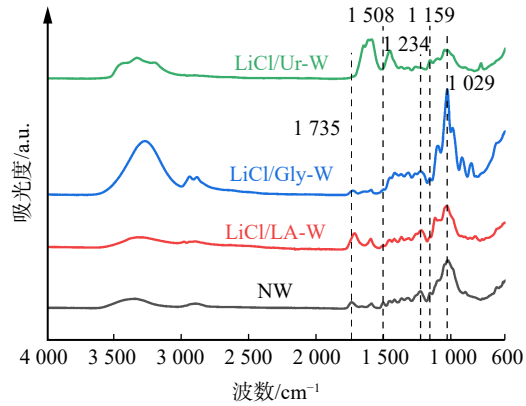


图 7 未处理材和 Li-DES 处理材的 FT-IR 谱图

Fig. 7 FT-IR spectra of untreated and Li-DES treated wood

有降解作用。同时，谱图中并未出现新的特征峰，表明 Li-DES 处理过程中不涉及新物质的合成。

值得注意的是，LiCl/LA-W 和 LiCl/Gly-W 在 1 735 cm^{-1} 处的吸收峰发生红移，可能是 Li^+与半纤维素中羰基的氧形成了配位键，使羰基的振动频率降低[19]。这表明未完全去除的半纤维素可能与 Li^+形成了配位网络，从而有效抵抗了水分引发的形变（图 4b），具体效力仍需进一步结合 XPS 的定量分析进行讨论。

2.3.4　结晶结构

纯 LiCl 常温下通常以结晶态存在，但图 8 中 LiCl 的衍射峰在各组 Li-DES 处理材谱图（图 9a）中均未出现，表明 LiCl 与 HBDs 或木材组分发生相互作用后并未以晶体形式析出。

Li-DES 处理前后木材（110）、（200）和（004）晶面的衍射峰位置均保持在 $2\theta \approx 16°$、22°和 34.5°（图 9a），表现为典型的纤维素 Ⅰ 结构。LiCl/LA-W 在 $2\theta \approx 10°$附近出现一个新的微弱尖峰，这可能是部分纤维素 Ⅰ 溶解再生形成了纤维素 Ⅱ，并在再生过程中 LiCl/LA 在其中填充使（1-10）晶面间距增大，从而较原本的出峰位置（$2\theta \approx 12°$）向左偏移[26]。整体而言，Li-DES 处理并未明显破坏纤维素的晶体结构。此外，（200）晶面的晶面间距常作为结晶区紧密程度的量化指标，图 9a 中各组 Li-DES 处理材（200）晶面的衍射峰较未处理材均变宽且向更大的衍射角度偏移，LiCl/LA-W、LiCl/Gly-W 和 LiCl/Ur-W 的偏移角度分别为 0.61°、0.20°和 0.35°，这说明晶面间距减小。该现象可能归因于 Li-DES 进入无定形物质，并引起其膨胀，从而释放对纤维素结晶结构的拉力[27]；与此同时，更致密的结晶结构增强了其对周围无定形物质的结构约束，宏观上表现为尺寸稳定性的提高[28]。

（200）晶面同时影响木材的结晶度。较未处理材 54.12% 的结晶度，LiCl/LA-W、LiCl/Gly-W 和 LiCl/Ur-W 分别上升至 54.85%、56.94% 和 63.63%（图 9b），相对增幅依次为 1.35%、5.21% 和 17.57%。相对结晶度的增加可归因于两点：其一，半纤维素和木质素等无定形物质的降解（图 6），相对提高了纤维素结晶区的占比；其二，Li-DES 对木材氢键网络的调控可能诱导纤维素非结晶区分子链更有序且紧凑的排列，使其更接近于结晶区的特性。

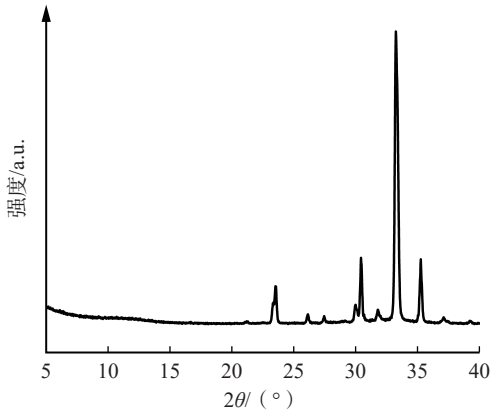
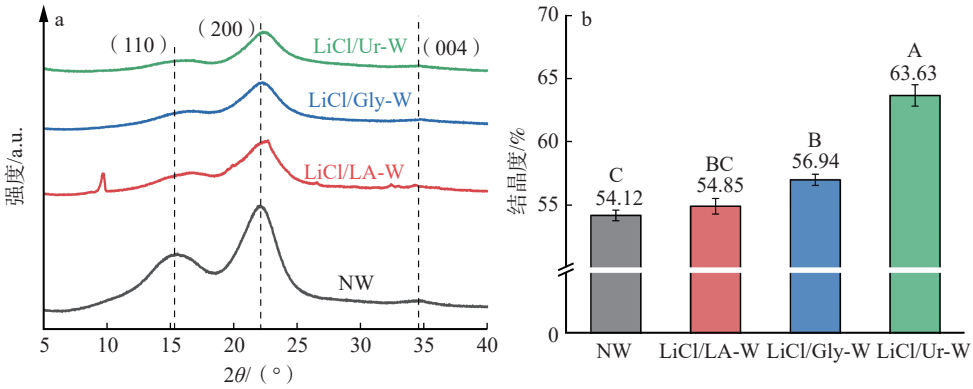


图 8　LiCl 的 XRD 谱图

Fig. 8　XRD pattern of LiCl

2.3.5　配位结构

ATR-FT-IR 结果（图 7）初步表明 Li^+与木材的含氧官能团形成了配位键，XPS 对各元素内层电子结合能的追踪可进一步提供定量证据（图 10）。由图中 C1s 精细谱可知，未处理材和 Li-DES 处理材在 284.8、286.5、288.0 和 289.2 eV 附近出现 4 个特征峰，分别对应木材中的 C—C/C—H、C—O、C═O 和 COOH 基团；O1s 精细谱在 531.5 和 532.9 eV 附近出现 2 个特征峰，分别对应木材中的 C═O 和 C—O 基团；Li-DES 处理材在 Li1s 谱图中均检测出有效的 Li 元素峰。经 Li-DES 处理后，C、O 和 Li 特征峰的峰位和对应基团比例均发生变化，表明其化学环境发生改变，结合上述基团峰位的偏移讨论金属配位键的形成情况。



图中数值上方标注的字母为显著性分析的结果，不共享字母的组别具有显著性差异（$p < 0.05$）。

图 9　未处理材和 Li-DES 处理材的 XRD 谱图（a）以及结晶度（b）

Fig. 9　XRD patterns (a) and crystallinity (b) of untreated and Li-DES treated wood

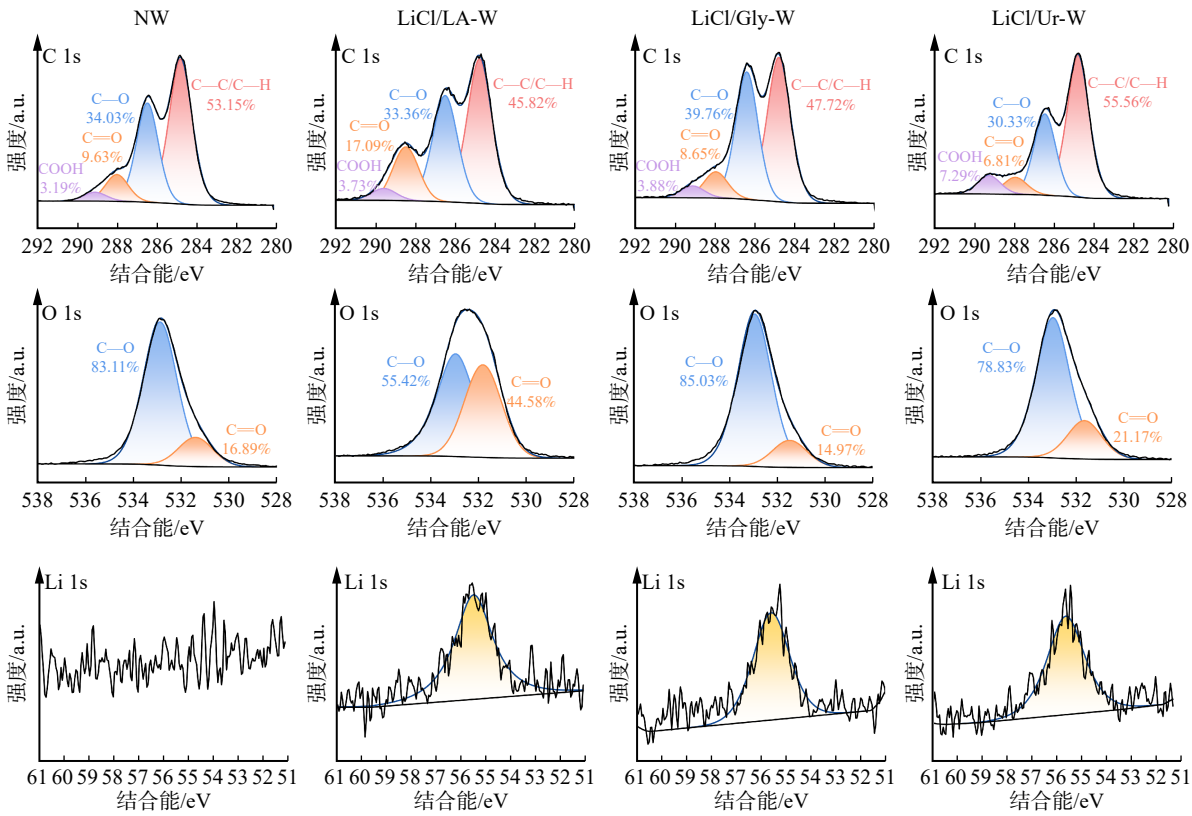


图 10 未处理材和 Li-DES 处理材的 XPS 谱图

Fig. 10 XPS spectra of untreated and Li-DES treated wood

为确保结合能变化完全来自于木材与 Li^+间的相互作用，首先需排除 HBD 与 Li^+配位的干扰：LA、Gly 与 LiCl 几乎不存在配位作用（图 1a、b），因而 C═O 和 C—O 的结合能变化均可关注；LiCl/Ur 自身结构中仅含有 C═O，因此 C—O 结合能的改变由木材配位环境变化引起。表 6 中 O1s 精细谱显示，LiCl/LA-W 和 LiCl/Gly-W 较未处理材的 C═O 结合能分别增加 0.42 和 0.05 eV，C—O 结合能分别增加 0.08 和 0.03 eV，表明 Li^+与木材的含氧官能团成功配位，且 LiCl/LA-W 中的配位作用显著强于 LiCl/Gly-W。对于 LiCl/Ur-W，C—O 结合能增大 0.07 eV，微弱的结合能增幅说明所形成的配位结构较弱。配位网络的形成能有效增加处理材的尺寸稳定性，这可用于解释（57 ± 3）% 相对湿度下，Li-DES 处理材的 EMC 近似，但 LiCl/LA-W 湿胀率最小且存在显著差异的结果（图 4b）。

Li-DES 处理材中 O1s 官能团结合能的升高源于氧原子孤对电子向 Li^+外层空轨道的配位跃迁[29]；相应地，Li^+外层电子密度的提高使 Li1s 结合能降低，其减小幅度同样反映配位键强度。如表 7 所示，较标样的 56.30 eV[30]，Li-DES 处理材 Li1s 的结合能均减小，LiCl/LA-W、LiCl/Gly-W 和 LiCl/Ur-W 的相对降幅依次为 1.47%、1.28% 和 1.21%。其中，LiCl/Ur-W 金属峰结合能的减小部分源于 Li^+与 Ur 的配位，因此由 Li^+与木材组分形成配位所引起的结合能相对降幅应小于 1.21%。以上数据同样表明 LiCl/LA-W 的配位结构数量最为可观，该现象可通过软硬酸碱理论[31]解释，路易斯酸性的 Li^+具备硬酸属性，其更倾向于与硬碱结合。因而在各组 Li-DES 中，Ur 更易在体系内先消耗 Li^+，导致进入木材可参与配位的

表 6 未处理材和 Li-DES 处理材 XPS 的 C1s 和 O1s 分峰拟合结果

Tab. 6 Fitting results of C1s and O1s peaks in XPS of untreated and Li-DES treated wood eV

试样	C1s				O1s	
	C—C/C—H	C—O	C═O	COOH	C═O	C—O
NW	284.80	286.47	288.01	289.10	531.40	532.88
LiCl/LA-W	284.80	286.52	288.48	289.58	531.82	532.96
LiCl/Gly-W	284.80	286.41	287.97	289.13	531.45	532.91
LiCl/Ur-W	284.80	286.46	287.94	289.25	531.64	532.95

表 7　未处理材和 Li-DES 处理材 XPS 的 Li1s 分峰拟合结果

Tab. 7　Fitting results of Li1s peaks in XPS of untreated and Li-DES treated wood

试样	峰位置/eV	峰归属
NW	—	—
LiCl/LA-W	55.47	Li1s Li^+
LiCl/Gly-W	55.58	Li1s Li^+
LiCl/Ur-W	55.62	Li1s Li^+

游离 Li^+减少；而 LA 体系内束缚较弱，使更多 Li^+可与木材官能团作用，最终在 LiCl/LA-W 中形成最丰富的配位网络。

2.4　Li-DES 处理材吸湿性与尺寸稳定性协同提升机制

综上可知，Li-DES 处理对木材吸湿性的提升主要归因于两方面：化学结构方面，通过引入强吸湿性的 Li-DES，额外增加了木材中的吸湿位点，增强了对水分子的吸附和固着能力；物理结构方面，无定形物质的降解改变了细胞壁的孔隙结构，部分微孔相互连通为更大的孔隙，增强水分在木材中的容纳与传输，基于强大的水分捕获、水分储存与水分通路效应，显著提升其吸湿性(图 11a、b)。Li-DES 处理材尺寸稳定性的增强同样来源于两部分的贡献：对于非结晶区，Li-DES 在填充润胀的同时，Li^+可能与未降解半纤维素中的羰基形成金属配位键，配位交联网络的构建能有效抵抗水分引发的形变(图 11c)；对于结晶区，(200)晶面更致密的结晶结构对周围非结晶区具有更强的结构约束作用，从而限制其吸湿膨胀行为(图 11d)。

3　结　　论

为实现木材吸湿性与尺寸稳定性的协同提升，本研究采用具有酸碱梯度的 Li-DES 对木材进行浸渍处理，并基于处理材物理−化学结构的表征，阐明其性能提升机制及其与 Li-DES 酸碱特性之间的内在关联。具体结论如下。

(1)各组 Li-DES 组分间存在明显氢键相互作用，Li-DES 被成功制备。

(2)在处理材的结构与性能方面，由于 Li-DES 对半纤维素和木质素的作用改变了细胞壁结构，实现了吸湿性与尺寸稳定性协同提升。其中，吸湿性的增强源自于强吸湿性 Li-DES 的负载及介孔范围内孔体积和平均孔径的增加，为水分提供了吸着位点、通路效应和容纳空间；尺寸稳定性的提升得益于(200)晶面间距的减小和细胞壁配位键的形成，LiCl/LA 处理材更紧密的结晶结构和更丰富的配位网络使其尺寸稳定化效果最好，吸湿抗胀率达 80.99%((57±3)% 相对湿度下)。

(3)HBDs 酸碱特性对处理材结构与性能的影响主要体现在两方面。在无定形物质降解方面，pH 值最高的 LiCl/Ur 体系对木质素的降解最为明显，而酸性最强的 LiCl/LA 体系对半纤维素的水解最剧烈。

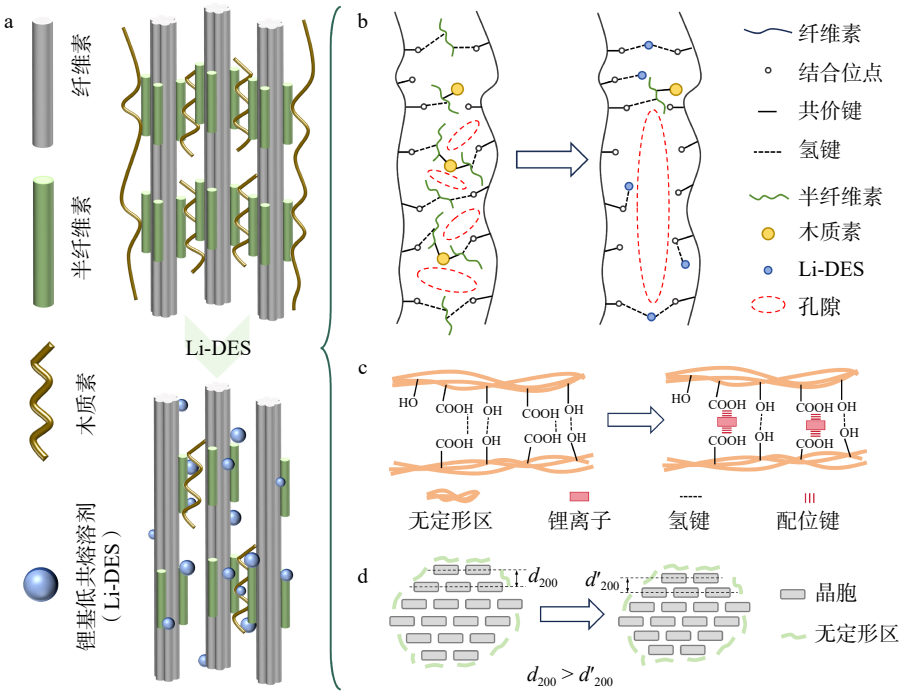


图 11　Li-DES 处理材吸湿性和尺寸稳定性协同提升的机制示意图

Fig. 11　Schematic diagram of the mechanism for the synergistic improvement of hygroscopicity and dimensional stability of Li-DES treated wood

在配位网络形成方面，由于 HBDs 中酸性最强的 LA 不易与路易斯酸性的 Li^+结合，故存在更多的游离 Li^+与木材形成配位键，因而 LiCl/LA 处理材的尺寸稳定性最优。

综上所述，本研究基于 Li-DES 处理杨木，从“负载吸湿性物质调控化学结构”和“降解无定形组分调控物理结构”两方面共同实现了吸湿性的提升，并通过“结晶区的紧密化”和“非结晶区的配位网络构建”协同增强木材尺寸稳定性。研究结果为结构稳定的大气水收集材料制备提供了新方法和新思路。

需要指出的是，本研究仅选取了 3 种具有代表性的 HBD 体系，酸碱特性为离散变量，且未对 Li-DES 组成进行连续调控，因此相关结论主要体现为定性的认识，仍有必要在更宽酸碱区间和更丰富的体系中进一步开展规律性探索；此外，本研究获得的改性材虽然吸湿性显著提升，但考虑到 LiCl 的应用成本，还需明确 Li-DES 的溶剂回收效率和处理材生命周期评估等问题。后续研究也将通过引入成本更低的金属盐（如 $CaCl_2$）对 LiCl 进行部分或完全替代，以实现性能与成本之间的平衡。

参 考 文 献

[1] 郎倩. 复合改性剂对速生杨木和椿木改性效应及机理研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2016.
Lang Q. Research on properties and mechanism of fast-growing poplar and ailanthus treated by multi-functional modifier[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2016.

[2] Xu J, Li J, Penttilä P, et al. Wood-water interaction: fundamental understanding, advanced characterization and functional frontiers[J]. Progress in Materials Science, 2026: 101746.

[3] 马尔妮, 赵广杰. 木材物理学专论 [M]. 北京: 中国林业出版社, 2012.
Ma E N, Zhao G J. Special topics on wood physics[M]. Beijing: China Forestry Publishing House, 2012.

[4] Chang X, Mujawar Mubarak N, Ali Mazari S, et al. A review on the properties and applications of chitosan, cellulose and deep eutectic solvent in green chemistry [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021, 104: 362−380.

[5] 邢雪峰, 李善明, 周永东, 等. 响应面法优化低共熔溶剂增加木材渗透性的工艺研究 [J]. 木材科学与技术, 2022, 36(6): 54−60,102.
Xing X F, Li S M, Zhou Y D, et al. Increasing wood permeability by deep eutectic solvent based on response surface methodology [J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2022, 36(6): 54−60,102.

[6] Liu X, Li M C, Lu Y, et al. Cellulose nanofiber-coated delignified wood as an efficient filter for microplastic removal [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2024, 34(1): 162−171.

[7] Ran Y, Li J, Zhang S, et al. Super-stable modified wood for enhanced autonomous indoor humidity regulation [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 488: 150814.

[8] Khalid A, Tahir S, Khalid A R, et al. Breaking new grounds: metal salts based-deep eutectic solvents and their applications: a comprehensive review [J]. Green Chemistry, 2024, 26(5): 2421−2453.

[9] Davies P A, Knowles P R. Seawater bitterns as a source of liquid desiccant for use in solar-cooled greenhouses [J]. Desalination, 2006, 196(1−3): 266−279.

[10] 童志函. 室温溶解木材纤维素的低共熔溶剂构效设计及再生材料研究 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2024.
Tong Z H. Design of deep eutectic solvents for dissolving wood cellulose at room temperature and construction of regenerated materials[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2024.

[11] Meng X, Zhou J, Jin X, et al. High-strength, high-swelling-resistant, high-sensitivity hydrogel sensor prepared with wood that retains lignin [J]. Biomacromolecules, 2024, 25(3): 1696−1708.

[12] Zhang K, Zong L, Tan Y, et al. Improve the flame retardancy of cellulose fibers by grafting zinc ion [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136: 121−127.

[13] Sibikina O V, Iozep A A, Moskvin A V. Polysaccharide complexes with metal cations: structure and application (a review) [J]. Pharmaceutical Chemistry Journal, 2009, 43(6): 341−345.

[14] Macromolecule Academy. Physical properties of macromolecules[M]. Tokyo: Kyoritsu Press, 1958.

[15] Barrett E P, Joyner L G, Halenda P P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms [J]. Journal of the American Chemical Society, 1951, 73(1): 373−380.

[16] Horváth G, Kawazoe K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1983, 16(6): 470−475.

[17] Wang H, Jia Y, Wang X, et al. Physical–chemical properties of nickel analogs ionic liquid based on choline chloride [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 115(2): 1779−1785.

[18] Cao J, Wang C, Shi L, et al. Water based-deep eutectic solvent for ultrasound-assisted liquid–liquid microextraction of parabens in edible oil [J]. Food Chemistry, 2022, 383: 132586.

[19] Xu L, Yin J, He J, et al. Completely inorganic deep eutectic solvents for efficient and recyclable liquid–liquid interface catalysis [J]. Advanced Materials, 2024, 36(29): 2313853.

[20] Han K S, Yu Z, Wang H, et al. Origin of unusual acidity and Li^+ diffusivity in a series of water-in-salt electrolytes [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2020, 124(25): 5284−5291.

[21] Gilson R, Durrant M C. Estimation of the pKa values of water ligands in transition metal complexes using density functional theory with polarized continuum model solvent corrections [J]. Dalton Transactions, 2009(46): 10223−10230.

[22] 王凯清, 周子懿, 马尔妮. 基于糠醇改性的木材细胞壁孔隙变化

对水分的影响 [J]. 北京林业大学学报, 2023, 45(9): 127−136.
Wang K Q, Zhou Z Y, Ma E N. Effects of cell wall pore changes on water of wood modified by furfuryl alcohol [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2023, 45(9): 127−136.

[23] 王瑜瑶, 马尔妮. 不同预处理方法对木材细胞壁孔隙结构影响 [J]. 北京林业大学学报, 2023, 45(11): 140−151.
Wang Y Y, Ma E N. Effects of different pretreatment methods on the pore structure of wood cell wall [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2023, 45(11): 140−151.

[24] Deng Z, Liu W, Ruan G, et al. Hygroscopic behavior, dimensional stability, and chemical structure of bamboo after thermal treatments under dry and wet conditions [J]. Holzforschung, 2025, 79(12): 733−747.

[25] Chen H, Sun C, Hu Y, et al. Reaction characteristics of metal-salt coordinated deep eutectic solvents during lignocellulosic pretreatment [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(2): 109531.

[26] El Oudiani A, Chaabouni Y, Msahli S, et al. Crystal transition from cellulose I to cellulose II in NaOH treated *Agave americana* L. fibre [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(3): 1221−1229.

[27] 李韵珂, 栗振鑫, 张语桐, 等. 水分引发的木材细胞壁无定形物质对纤维素结晶结构的影响 [J]. 北京林业大学学报, 2022, 44(12): 121−131.
Li Y K, Li Z X, Zhang Y T, et al. Water-induced effects of matrix in wood cell wall on cellulose crystalline structure [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2022, 44(12): 121−131.

[28] Ren Z, Guo R, Zhou X, et al. Effect of amorphous cellulose on the deformation behavior of cellulose composites: Molecular dynamics simulation [J]. RSC Advances, 2021, 11(33): 19967−19977.

[29] Pombeiro A J L, Guedes da Silva M F C, Lemos M A N D A. Electron-transfer induced isomerizations of coordination compounds [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2001, 219: 53−80.

[30] Dominic J, David T, Vanaja A, et al. Supercapacitor performance study of lithium chloride doped polyaniline [J]. Applied Surface Science, 2018, 460: 40−47.

[31] Pearson R G. Hard and soft acids and bases [J]. Journal of the American Chemical Society, 1963, 85(22): 3533−3539.

（责任编辑　吴　娟
责任编委　曹金珍）