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

酶解木质基分级多孔碳的制备及其电化学性能

赵涵 王明杰 何林韩 陈瑶 高建民

Preparation and its electrochemical properties of enzymatically hydrolyzed wood-based hierarchical porous carbon

Zhao Han, Wang Mingjie, He Linhan, Chen Yao, Gao Jianmin

引用本文:
赵涵, 王明杰, 何林韩, 陈瑶, 高建民. 酶解木质基分级多孔碳的制备及其电化学性能[J]. 北京林业大学学报, 2024, 46(10):136-143. doi: 10.12171/j.1000-1522.20240026
Zhao Han, Wang Mingjie, He Linhan, Chen Yao, Gao Jianmin. Preparation and its electrochemical properties of enzymatically hydrolyzed wood-based hierarchical porous carbon[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(10):136-143. doi: 10.12171/j.1000-1522.20240026

在线阅读 View online: https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20240026

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

木质素高盐模板碳气凝胶制备及其电化学应用

Preparation of lignin-based carbon aerogel under hypersaline template and its electrochemical applications

北京林业大学学报, 2020, 42(6): 142-148. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20200096

水分对木材细胞壁孔隙结构影响研究进展

Research progress on the effect of water on pore structure of wood cell wall

北京林业大学学报, 2024, 46(2): 1-8. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20230243

不同炭化活化过程杉木液化物碳纤维微晶结构演变及孔结构形成路径

Microcrystalline structure evolution and pore structure formation of liquefied Chinese fir carbon fibers during different carbonization-activation processes

北京林业大学学报, 2022, 44(4): 138-146. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20220043

热解自活化法制备竹箨活性炭及其砷吸附性能

Preparation of activated carbon from bamboo shoot shell by pyrolysis self-activation method and its arsenic adsorption performance

北京林业大学学报, 2023, 45(10): 149-158. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20230162

三聚氰胺尿素葡萄糖（MUG）生物质树脂/硅酸钠复合改性杨木的性能与机理研究

Properties and mechanism of poplar wood modified by melamine-urea-glucose (MUG) biomass resin and sodium silicate compound

北京林业大学学报, 2022, 44(5): 124-131. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20210535

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

Water-induced effects of matrix in wood cell wall on cellulose crystalline structure

北京林业大学学报, 2022, 44(12): 121-131. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20220150

DOI:10.12171/j.1000−1522.20240026

酶解木质基分级多孔碳的制备及其电化学性能

赵 涵[1,2] 王明杰[1,2] 何林韩[1,2] 陈 瑶[1,2] 高建民[1,2]
（1. 北京林业大学木质材料科学与应用教育部重点实验室，北京 100083；2. 木材科学与工程北京市重点实验室，北京 100083）

摘要:【目的】利用酶解技术调控木质碳分级多孔结构，以制备具有优异电化学性能的碳材料，进而拓展多孔生物质碳材料的应用范围。**【方法】**采用亚氯酸钠和纤维素酶酶解椴木，经高温碳化制备分级多孔碳材料。通过表征分级多孔碳的微观形貌、比表面积、孔隙结构、石墨化程度、表面元素和官能团，揭示纤维素酶用量和酶解时间对其微观结构及电化学性能的影响。**【结果】**酶解后椴木内部呈现出丰富的微孔/介孔结构，形成了分级多孔结构。多孔碳的比表面积随纤维素酶用量和酶解时间的增加而增大，无序度提高。当纤维素酶用量 200 mg、酶解时间 48 h 时，比表面积达到 978.925 m^2/g，平均孔径达到 2.285 nm；在 0.1 A/g 的电流密度下，质量比电容为 300.8 F/g，等效串联电阻为 0.47 Ω。**【结论】**本研究制备的酶解木质基分级多孔碳具有出色的电化学性能、分级孔隙结构，因此具有广泛的应用前景。

关键词：多孔碳；生物质；孔隙结构；电化学；木质碳；纤维素酶

中图分类号：TQ351；TS721 **文献标志码：**A **文章编号：**1000−1522(2024)10−0136−08

引文格式：赵涵，王明杰，何林韩，等. 酶解木质基分级多孔碳的制备及其电化学性能［J］. 北京林业大学学报，2024，46(10)：136−143. Zhao Han, Wang Mingjie, He Linhan, et al. Preparation and its electrochemical properties of enzymatically hydrolyzed wood-based hierarchical porous carbon［J］. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(10): 136−143.

Preparation and its electrochemical properties of enzymatically hydrolyzed wood-based hierarchical porous carbon

Zhao Han[1,2] Wang Mingjie[1,2] He Linhan[1,2] Chen Yao[1,2] Gao Jianmin[1,2]
(1. Key Laboratory of Wood Material Science and Application of Ministry of Education, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;
2. Key Laboratory of Wood Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: ［**Objective**］ To extend the application of porous biomass carbon materials, the study used enzymatic hydrolysis technology to regulate the hierarchical porous structure of wood carbon, and prepared carbon materials with excellent electrochemical properties. ［**Method**］ Basswood was subjected to enzymatic hydrolysis using sodium chlorite and cellulase, followed by the preparation of hierarchical porous carbon materials through high-temperature carbonization. By characterizing the micromorphology, specific surface area, pore structure, degree of graphitization, surface elements and functional groups of the hierarchical porous carbon, the effects of cellulase dosage and enzymatic hydrolysis time on microstructure and electrochemical performance were elucidated. ［**Result**］ After enzymatic hydrolysis, the interior of basswood exhibited rich microporous/mesoporous structures, forming a hierarchical porous structure. The porosity and specific surface area of the porous carbon significantly increased with higher cellulase amounts and longer enzymatic hydrolysis times, accompanied by an increase in disorder. Notably, at a cellulase dosage of 200 mg and an enzymatic hydrolysis duration of 48 h, the specific surface area reached 978.925 m^2/g, with an average pore diameter of 2.285 nm. At a current density of 0.1 A/g, the mass-specific capacitance was found to be 300.8 F/g, and the equivalent series resistance was 0.47 Ω. ［**Conclusion**］ The

收稿日期: 2024−01−28 **修回日期:** 2024−07−22

基金项目: 广西壮族自治区林业科技推广示范项目（2024GXLK23）。

第一作者: 赵涵。主要研究方向：生物质基功能材料。Email: zhaohan1027@163.com 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: 陈瑶，博士，副教授。主要研究方向：碳材料及功能性改良。Email: ychen@bjfu.edu.cn 地址：同上。

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

enzymatically hydrolyzed wood-based hierarchical porous carbon materials produced in this study exhibit excellent electrochemical properties, and their hierarchical pore structure and high-rate performance suggest considerable potential for various applications.

Key words: porous carbon; biomass; pore structure; electrochemistry; wood carbon; cellulase

超级电容器因其高功率密度、充放电快速、宽温度适应范围和超长循环使用寿命等优点备受瞩目，但其能量密度较低[1]。电极材料在超级电容器中起着储存电荷和提供电导性的关键作用[2]。近年来，生物质材料由于其丰富性、环保性和可再生性在电化学能量储存领域引起了广泛关注，被认为是制备电极材料的优异前驱体[3]。生物质碳材料作为超级电容器电极材料，其优势在于丰富的多孔结构和高比表面积，有利于电解质的渗透和电荷的储存。此外，其天然的氧含量和官能团有助于提高电容器电极–电解质界面的相容性，从而提高电容器的充放电性能[4]。Lu 等[5]以莲蓬作为原材料，制备了一种新型独特的石墨烯多孔碳材料，在 10 000 次充放电循环后，比电容仅降低了 2%，具有良好的循环稳定性和电化学性能。Yang 等[6]以柚子皮为原材料，在氩气环境条件下用氢氧化钾活化法制备的生物质碳材料的比电容为 550 F/g，比表面积为 1 265 m^2/g，材料表现出优异的电化学性能。

天然木材是一种木质纤维素基复合材料，主要由纤维素、半纤维素和木质素组成[7]，具有固定的三维定向排列框架结构[8]。木材具有天然的多孔结构，不仅含碳量高，还具有良好的生物相容性和优异的化学反应活性，其层次结构中还存在着大小不同的孔和通道，这些通道为电解质的接触提供了丰富的位点[9]。碳化木材不仅保留了原有的结构，还具有优异的导电性和较强的结构稳定性，因此作为超级电容器的电极材料有着独特的优势[10−11]。但木材直接碳化比表面积较小，适当的预处理可有效提高木质碳材料的比表面积，创造分级多孔结构，有利于电解质的存储和传输。目前，通常利用氢氧化钾、碳酸钾、氢氧化钠、磷酸等化学试剂进行活化以优化木质碳材料的比表面积。然而这些化学试剂在使用后会产生大量的废液和固体废弃物，若处理不当会对环境造成污染。纤维素酶是一种高性能生物催化剂，对反应产物具有专一性。含纤维素的生物质材料被纤维素酶酶解可以有效水解其部分纤维素成分，从而在孔壁表面形成丰富的微孔，增大其比表面积[12]。纤维素酶酶解具有绿色、温和、高效的特点。木材有着丰富的纤维素，由许多低弯曲度的通道组成[13]。当木材纤维素被纤维素酶酶解时，在低弯曲度通道之间会形成包含丰富的大孔、中孔、微孔的分级互连多孔结构，这种结构有利于用于制备具有高比表面积和高能量密度的电极材料[14]。此前，Yang 等[15]研究表明，木材脱木素的预处理步骤可以提高木质多孔碳的吸附能力；进一步地，Ma 等[16]以脱木素木质多孔碳制备的支撑材料实现了高储能效率。因此，结合脱木素预处理和纤维素酶酶解的木材，能够有效地降解木材的纤维素和木质素，从而提高基质的比表面积，并进一步提高其电化学性能和循环稳定性。

然而，大多数研究并未指出调节纤维素酶解用量和酶解时间是否能调控碳化木的孔隙结构。考虑到椴木具有均匀的细胞结构，这有助于在碳化和活化过程中形成均匀的孔隙结构，从而提高材料的比表面积和电化学活性。因此，本研究以椴木为原料进行脱木素预处理，再利用纤维素酶酶解后碳化制备木质基分级多孔碳，并对木质基分级多孔碳的微观形貌、比表面积、孔隙结构、石墨化程度、表面特性和电化学性能等进行表征分析。为了将木质基分级多孔碳应用于超级电容器的电极材料，为生物质碳材料在储能器件上的应用提供一种可行性思路，本研究重点分析纤维素酶的用量和酶解时间对木质基分级多孔碳的孔隙结构和电化学性能的影响。

1　材料与方法

1.1　材　料

椴木（含水率 13% ~ 14%），采自湖北省武汉市；纤维素酶（10 000 U/g）和氢氧化钾（KOH），购自上海迈瑞尔；冰醋酸（CH_3COOH），乙醇（C_2H_6O）和乙酸钠（CH_3COONa），购自北京百灵威；亚氯酸钠（$NaClO_2$），购自上海麦克林；盐酸（HCL），购自国药集团化学试剂有限公司；乙炔黑和聚四氟乙烯（PTFE），购自安徽安耐吉；去离子水为实验室自制。

1.2　研究方法

1.2.1　酶解木质基分级多孔碳的制备

椴木试件（直径 3.5 cm、厚度 0.5 cm 的圆木块），置于 450 mL H_2O、50 g $NaClO_2$ 和 1 mL CH_3COOH 的混合溶液中，于 80 ℃ 水浴锅内煮 3 h 后用去离子水冲洗，再用无水乙醇浸泡，直到试件变白为止，冰冻 12 h 后进行冷冻干燥 48 h。将脱木素的椴木试件浸入 40 mL 乙酸–乙酸钠缓冲溶液中，加入纤维素酶，用量分别为 100、200 mg，在 50 ℃ 下分别浸泡，时间分别设置为 24、48 和 72 h。酶解处理后用去离

子水洗涤至 pH = 7，然后 60 ℃ 真空干燥 12 h。

将酶解后的试件放入到充满氮气的管式炉中进行碳化，以 5 ℃/min 的升温速率升至 900 ℃ 保温 3 h，然后降至室温，洗净干燥后得到酶解木质基分级多孔碳。将没有经过纤维素酶酶解处理的样品命名为 CW_0，其他实验样品名称的具体配方如表 1 所示。

表 1　不同酶解木质基分级多孔碳的制备配方

Tab. 1　Preparation formulas of different enzymatically hydrolyzed wood-based hierarchical porous carbons

样品 Sample	纤维素酶质量 Cellulase mass/mg	酶解时间 Enzymatic hydrolysis time/h
CW_1	100	24
CW_2	100	48
CW_3	100	72
CW_4	200	24
CW_5	200	48
CW_6	200	72

1.2.2　结构表征

采用 SU8010 型场发射扫描电子显微镜（日本 HITACHI）分析酶解木质基分级多孔碳的表面微观形貌。

采用麦克 ASAP2460 型 N_2 吸脱附仪（美国麦克仪器公司）分析酶解木质基分级多孔碳的比表面积和孔隙结构，根据得到的氮气吸附–脱附曲线，计算实验样品的比表面积和孔径分布。

采用 X 射线衍射仪（X-Ray diffraction，XRD，Bruker D8 ADVANCE）分析石墨化程度，2θ 为 10° ~ 80°，扫描速度为 2(°)/min。

采用 Thermo Kalpha 型 X 射线光电子能谱仪（X-ray photoelectron spectroscopy，XPS，美国赛默飞世尔）测试酶解木质基分级多孔碳表面的原子组成和官能团的种类及含量。

利用 Nexus 670 型傅里叶变换红外光谱（Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR）分析酶解木质基分级多孔碳组分的化学结构，光谱扫描范围为 500 ~ 4 000 cm^{-1}。

采用激光共聚焦拉曼显微镜（Lab RAM Odyssey）分析酶解木质基分级多孔碳的石墨化程度，激发波长为 532 nm，扫描区间为 500 ~ 2 000 cm^{-1}。

1.2.3　电化学性能测试

电化学性能测试采用三电极系统（CHI660E 电化学工作站），用 6 mol/L KOH 溶液作为电解质溶液，在 10 mV/s、电压范围−1 ~ 0 V 下对酶解木质基分级多孔碳进行电化学测试。在 0.1 A/g 的电流密度下测试的恒电流充放电曲线。将实验样品、乙炔黑和黏结剂 PTFE 按质量比 8∶1∶1 放入在适量无水乙醇中充分混合，形成浆液。然后将浆液均匀地压在泡沫镍（10 mm × 10 mm × 1 mm）的表面上，接着将泡沫镍放入烘箱中在 100 ℃ 下干燥 8 h，完成干燥后利用液压机对泡沫镍加压到 10 MPa，然后得到工作电极（活性材料的负载质量约为 1 ~ 3 mg）。铂片电极（10 mm × 10 mm × 1 mm）和 Hg/HgO 电极分别为对电极和参比电极。三电极系统下的比电容（C，F/g）按式（1）计算。

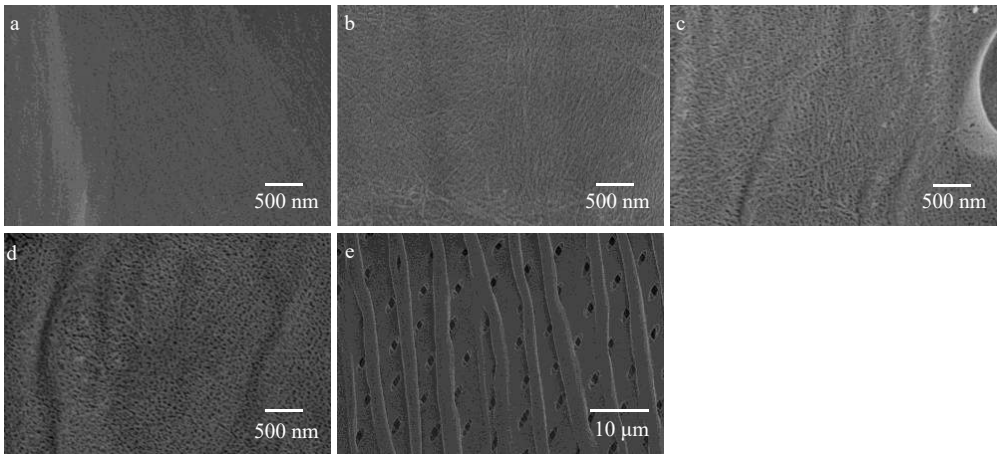
$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \tag{1}$$

式中：I 为放电电流，A；Δt 为放电时间，s；m 为电极上负载的碳材料的质量，mg；ΔV 为放电电压，V。

2　结果与讨论

2.1　微观形貌特征

碳化后试样的微观形貌（图 1）显示：随着纤维素



a. CW_0 纵截面 CW_0 longitudinal section；b. CW_1 纵截面 CW_1 longitudinal section；c. CW_3 纵截面 CW_3 longitudinal section；d. CW_5 纵截面 CW_5 longitudinal section；e. CW_5 纵截面的纹孔图 Pits of CW_5 longitudinal section

图 1　不同酶解条件下木质基分级多孔碳的 SEM 图

Fig. 1　SEM images of different enzymatically hydrolyzed wood-based hierarchical porous carbons

酶用量和酶解时间的增加，木材表面和内部孔数量增多。CW_0 材料表面致密，无明显孔隙结构(图 1a)。当纤维素酶用量为 100 mg，酶解时间为 24 h(CW_1)，材料表面逐渐由光滑致密的状态演变为粗糙状态，并呈现出微小的孔状结构(图 1b)。当纤维素酶用量为 100 mg，酶解时间为 72 h(CW_3)，表面的孔隙结构进一步增加(图 1c)，当纤维素酶用量为 200 mg，酶解时间为 48 h(CW_5)，表面呈现出更加丰富的孔隙结构，孔数量增加(图 1d)。这是因为随着酶解时间和纤维素酶量的增加，酶解作用使材料产生了分级多孔结构，这种孔隙结构的增加以及通道壁中的纹孔结构(图 1e, f)，不仅有利于增强材料与电解质之间的有效接触和电解质在相邻通道之间的转移，还能够提高电荷传输速率。丰富的孔隙结构可提供更多的活性位点，有利于促进电极材料与离子之间的充分反应。

2.2　比表面积和孔隙结构

CW_1、CW_2、CW_3、CW_4 及 CW_5 在中压区($0.4 < P/P_0 < 1.0$)均呈现出明显的吸附回滞环(图 2a)，这是由于在吸附和脱附的过程中，材料表面存在一系列的孔隙结构，为气体分子的吸附和储存提供了丰富复杂的通道，证实了这 5 组试样均为介孔结构。在低压区($P/P_0 < 0.1$)区域，吸附曲线呈现陡峭趋势，表明这 5 组样品存在着丰富的微孔结构。当 $P/P_0 > 0.9$ 时，吸附能力略有增加，这表明材料中可能存在大孔孔隙。因此，这 5 组试样的 N_2 吸附–脱附等温线是明显的Ⅳ型等温线，证实了试样以微孔和介孔为主。高的微孔含量赋予该材料多个吸附点和较大的离子接触表面积，有利于电荷的储存。同时，有研究表明[17]介孔结构有助于缩短离子传输路径，使样品在高电流密度和高扫描速度下仍能保持较高的比电容，为材料的高倍率性能提供了有利的条件。而对照组 CW_0 的 N_2 吸附–脱附等温线为Ⅲ型等温线，这表明吸附材料和吸附气体之间的相互作用相对薄弱，没有明显的孔隙结构。

CW_1、CW_2、CW_3、CW_4 和 CW_5 5 组样品中绝大部分孔径分布在 2 ~ 10 nm，同时存在少量 < 2 nm 的孔径(图 2b)，这表明 5 组样品均以微孔和介孔为主，其中 CW_5 的孔隙结构最丰富，相比之下，对照组 CW_0 的孔隙结构不发达。这表明纤维素酶酶解促使木材在碳化时形成分级多孔结构。均匀的微孔/介孔结构的材料为表面的氧化还原反应提供了更为丰富的电活性位点，同时为电解质离子提供了纳米级通道，从而显著提高材料的电化学性能。随着纤维素酶用量的增加和酶解时间的延长，碳化后试样的比表面积、孔容逐渐增加(表 2)。其中 CW_5 具有较高的比表面积和孔容，这表明比表面积与木材酶解

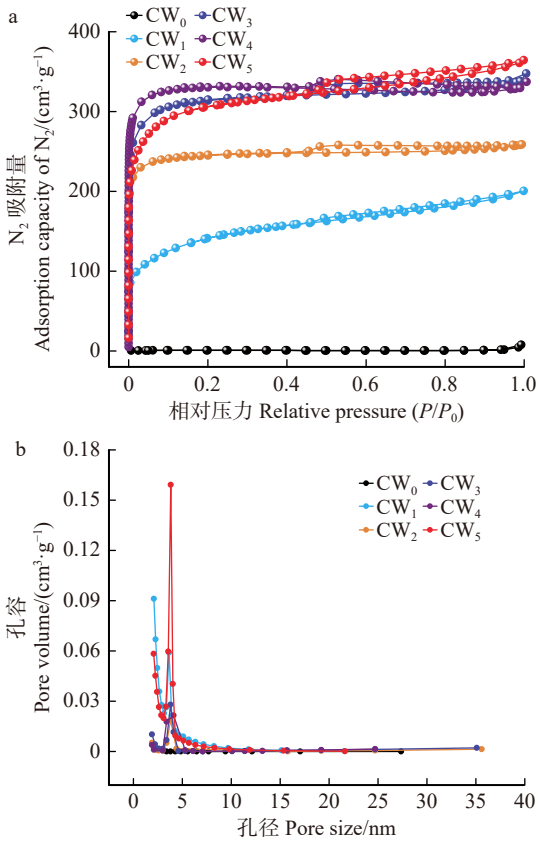


图 2　不同酶解条件下木质基分级多孔碳的 N_2 吸附–脱附等温线(a)和孔径分布图(b)

Fig. 2　N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of different enzymatically hydrolyzed wood-based hierarchical porous carbons

表 2　不同酶解条件下木质基分级多孔碳的比表面积和孔隙结构参数

Tab. 2　Specific surface area and pore structure parameters of enzymatically hydrolyzed wood-based hierarchical porous carbons under different enzymatic hydrolysis conditions

样品 Sample	比表面积 Specific surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)			孔容 Pore volume /($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径 Average pore size/nm
	总计 Total	微孔 Micropore	介孔 Mesopore		
CW_0	2.798	2.031	0.767	0.012	17.056
CW_1	470.607	315.737	154.870	0.308	2.617
CW_2	722.526	634.877	87.649	0.400	2.090
CW_3	949.812	772.237	177.570	0.522	2.028
CW_4	966.289	884.234	82.054	0.510	2.112
CW_5	978.925	843.817	135.108	0.559	2.285

程度成正相关。

2.3 结构特征

生物质碳材料较低的石墨化程度有利于电解液的渗透和离子的快速传输，增加电化学反应的活性位点。XRD 谱图(图 3a)显示所有碳材料均出现了两个明显的衍射特征峰。在 $2\theta = 23.7°$处的峰对应于非晶态特征的(002)晶面，随着纤维素酶酶解时间和纤维素酶用量的增加，试样(002)峰的半峰全宽逐渐变弱，同时也趋向于在小角度上移动，这表明随着纤维素酶解的进行，缺陷程度增加[18]。在 $2\theta = 44.3°$处的峰对应于石墨化碳的(001)晶面[19]。所有试材在低角度区域均呈现出显著的衍射峰，说明样品存在丰富的微孔结构[20]。所有样品在 1 345 和 1 590 cm^{-1} 附近有两个峰(图 3b)，分别对应无定型碳的 D 峰和石墨化碳的 G 峰，D 峰反映材料中存在无序结构，G 峰代表石墨结构的存在，两峰的强度之比(I_D/I_G)可以反映碳材料的石墨化程度，较低的 I_D/I_G 值通常指示着更高程度的石墨化[21]。CW_0、CW_1、CW_2、CW_3、CW_4 和 CW_5 的 I_D/I_G 值分别为 0.85、1.07、1.08、1.08、1.09 和 1.11，这表明随着纤维素酶解量和酶解时间的增加，I_D/I_G 值逐渐增加，其中 CW_5 的 I_D/I_G 值最高，表明其石墨化程度最低，缺陷程度最高。这种结构特征对于实现高能量储存具有积极的作用，具体而言：低石墨化程度使材料更具活性，而高缺陷程度为电荷传输提供了更多通道，同时，活性位点的增多进一步促进了电化学反应的进行，为高能储存提供了更有利的条件[22]。

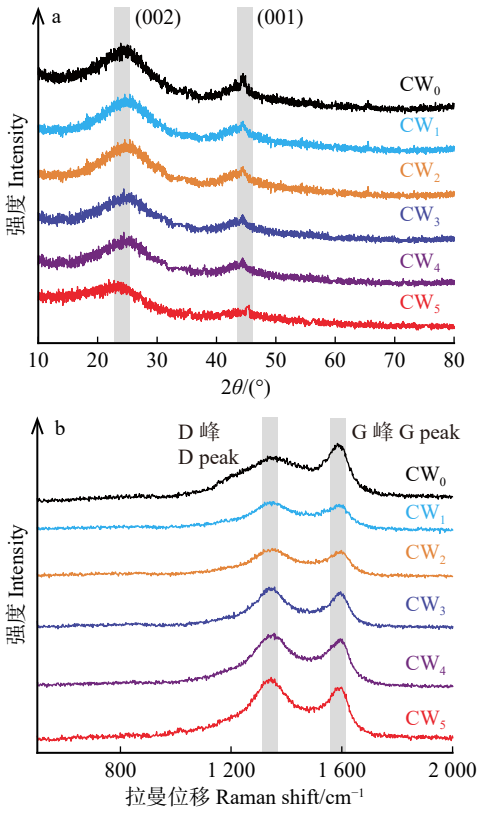


图 3 不同酶解条件下木质基分级多孔碳的 XRD 谱图(a)和拉曼谱图(b)

Fig. 3 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of different enzymatically hydrolyzed wood-based hierarchical porous carbons

2.4 表面化学性质

在结合能约 284.1 和 531.1 eV 处存在明显的 C1s 峰和 O1s 峰(图 4a)，证明试材主要由碳元素和氧元素组成。随着纤维素酶解量和酶解时间的增加，试样的 O 含量占比逐渐增加(表 3)。这是因为酶解过程会部分降解纤维素，生成含有羟基、羧基等含氧官能团的小分子物质。这些小分子物质在随后的碳化过程中，会附着或嵌入碳材料的表面，从而增加含氧官能团的数量。将 CW_5 的 O1s 峰分峰拟合(图 4b)分为 3 个峰，分别为 C═O(530.55 eV)、C—O(531.93 eV)和 O═C—OH(534.94 eV)。电极材料中含氧官能团的存在改善了其与电解质的润湿性，促进了赝电容反应的进行，有效提升了实验材料 CW_5 的电容性能。同时，这些含氧官能团还为电极材料提供了丰富的活性位点，进一步提高了其电化学性能。

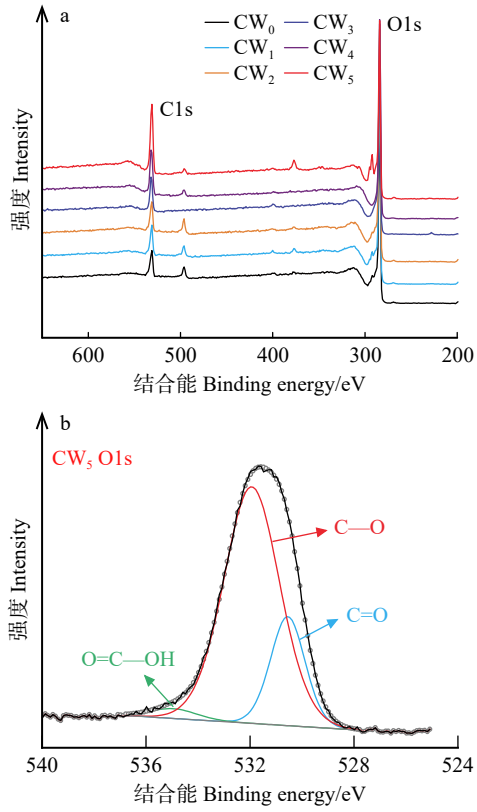


图 4 不同酶解条件下木质基分级多孔碳的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS patterns of different enzymatically hydrolyzed wood-based hierarchical porous carbons

2.5 电化学性能

图 5a 显示所有循环伏安曲线呈现出类似矩形

表 3　XPS 分析碳样品的元素组成

Tab. 3　XPS analysis of elemental composition of carbon samples

样品 Sample	元素相对含量 Relative content of element/%		
	C	O	O/C
CW_0	90.78	6.96	7.66
CW_1	90.97	7.27	7.99
CW_2	89.57	8.51	9.50
CW_3	86.57	11.09	12.81
CW_4	86.62	11.96	13.80
CW_5	82.64	15.83	19.15

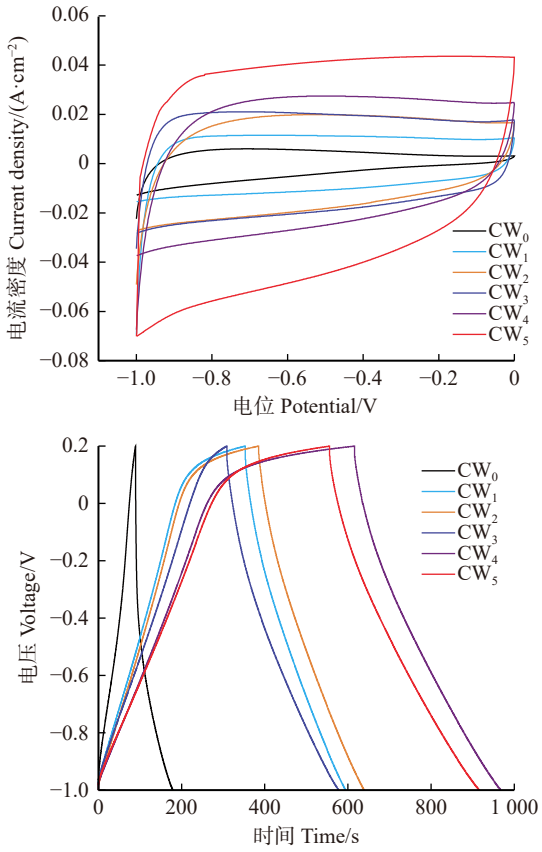


图 5　不同酶解条件下木质基分级多孔碳的循环伏安曲线(a)和恒电流充放电曲线(b)

Fig. 5　CV curves (a) and GCD profiles (b) of different enzymatically hydrolyzed wood-based hierarchical porous carbons

的形状，这表明实验材料均表现出良好的电容特性，其原因在于材料内部孔隙结构中较小的扩散阻力和离子的迅速扩散。图 5a 所有试样均未出现明显的氧化还原峰，说明样品主要通过双电层电容提供比电容，是活性炭电极的双电层电容器的典型行为[23]。本研究中，CW_5 的循环伏安曲线所围成的面积较大(图 5a)，表明 CW_5 具有较好的电容性能，较高的比电容值和较强的电化学性能。由图 5b 可计算出质量比电容，CW_0、CW_1、CW_2、CW_3、CW_4 和 CW_5 的质量比电容分别为 75.0、202.5、213.3、225.0、295.0 和 300.8 F/g。CW_5 具有更高的质量比电容，这一结果与循环伏安曲线保持一致。

在电化学阻抗谱图中，高频和低频区域的变化提供了有关电极–电解质界面特性和电极材料氧化还原反应的重要信息。高频区电阻主要受到电荷传递的影响，这直接关系到电极界面的反应速率。低频区的线性斜率则反映了电极材料在氧化还原过程中的响应速度，为评估电极性能和储能能力提供了线索[24]。随着纤维素酶酶解时间和纤维素酶用量的增加，低频区曲线频率逐渐升高(图 6)，表明所制备的木质基分级多孔碳具有较好的离子快速扩散能力和电容特性；CW_5 在低频区的斜率最高，说明其具有更好的氧化还原能力和电化学性能。通过计算，获得了试样的等效串联电阻(R_s，即高频区域曲线与实轴的交点，该交点的实部数值即为等效串联电阻的近似值)。CW_0、CW_1、CW_2、CW_3、CW_4 和 CW_5 的 R_s 值分别为 1.62、1.04、0.87、0.76、0.66 和 0.47 Ω。因此，CW_5 具有较小的 R_s，表明其具有较好的导电性，这不仅有助于电解质离子的有效扩散，还促进了电荷在电极材料之间的迅速转移[25]。

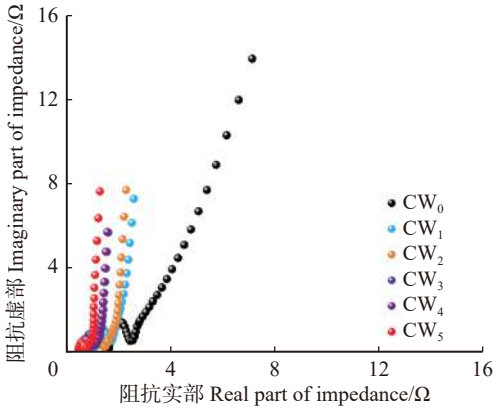


图 6　不同酶解条件下木质基分级多孔碳的电化学阻抗谱图

Fig. 6　Electrochemical impedance spectroscopy of different enzymatically hydrolyzed wood-based hierarchical porous carbons

2.6　不同种类生物质炭的电化学性能对比

将本研究中具有较好电化学性能的分级多孔碳试样 CW_5 与已报道的其他生物质碳材料的比表面积和比电容进行对比，结果如表 4 所示。CW_5 的电化学性能优于其他碳材料(表 4)，其原因主要有 3 个方面：CW_5 具备微介孔结构，显著增加了比表面积，提高了反应活性位点的可用性；分层多孔结构通过减小扩散距离，增强了电解液离子与电极之间的相互作用；低电阻直接导致更高的电导率，从而提高了 CW_5 在电化学反应中的效率。通过降低电阻，材料能够更迅速、更有效地传递电子，有助于实现更快的充放电速率，提高电池或超级电容器的功率密度。本研究中 CW_5 表现出较好的电化学性能和低成

表 4 生物质炭的电化学性能对比研究

Tab. 4 Comparative study on the electrochemical properties of biomass carbon

原料 Raw material	活化反应条件 Activation reaction condition	比表面积 Specific surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	电流密度 Current density/($A \cdot g^{-1}$)	比电容 Specific capacitance/($F \cdot g^{-1}$)	参考文献 Reference
柚子皮 Pomelo peel	$(NH_4)_2HPO_4$, 900 ℃	808.000	0.50	240.0	[26]
蟹壳 Crab shell	$CaCO_3$, 900 ℃	634.000	0.20	220.0	[27]
虾壳 Shrimp shell	CO_2, 700 ℃	431.600	1.00	144.2	[28]
鱼鳞 Fish scale	KOH, 800 ℃	594.000	0.07	282.0	[29]
中药残渣 Chinese medicine residue	柠檬酸钾, 600 ℃ Potassium citrate, 600 ℃	402.000	0.50	221.0	[30]
椴木 Basswood	纤维素酶, $NaClO_2$, 900 ℃ Cellulase, $NaClO_2$, 900 ℃	978.925	0.10	300.8	本研究 This study

本特性，这为其在超级电容器领域的应用提供了广泛的前景。

3 结 论

本研究利用酶解技术调控木质碳分级多孔结构，以制备具有优异电化学性能的碳材料。同时，揭示纤维素酶用量和酶解时间对木质基分级多孔碳微观结构及电化学性能的影响。研究主要结论如下。

（1）采用亚氯酸钠和纤维素酶联合处理木材，有效去除了木材中的纤维素和木质素成分。处理后的试样内部呈现出丰富的微孔/介孔结构，形成了分级多孔结构。分级多孔结构引起材料比表面积的增大。

（2）随着纤维素酶用量和酶解时间的增加，材料的比表面积增大，无序度提高。这一趋势为材料提供了更多的活性位点，为其电化学性能的提升创造了有利条件。

（3）当纤维素酶用量为 200 mg，酶解时间为 48 h 时，比表面积达到 978.925 m^2/g，平均孔径为 2.285 nm；在 0.1 A/g 的电流密度下，质量比电容为 300.8 F/g，等效串联电阻为 0.47 Ω。

综上所述，本研究成功制备了一种具有较好电化学性能和低成本的碳材料。该碳材料不仅具有较好的孔隙结构，而且在电化学性能方面表现优异。此研究拓展了多孔生物质碳材料的应用范围，为设计用于高效电化学能量转换和存储设备的材料提供了一个可行的途径；不仅对提升电能转换效率具有一定的意义，同时也推动了多孔材料在能源领域的应用研究，为构建清洁、高效的能源系统做出了有意义的尝试。

参 考 文 献

[1] Zhang J, Zhao X S. On the configuration of supercapacitors for maximizing electrochemical performance[J]. ChemSusChem, 2012, 5(5): 818−841.

[2] Qiu D, Guan J, Li M, et al. Kinetics enhanced nitrogen-doped hierarchical porous hollow carbon spheres boosting advanced potassium-ion hybrid capacitors[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(32): 1903496.

[3] 高奇, 项洪中, 倪良萌, 等. 超级电容器用生物质基活性炭电极材料研究进展 [J]. 化工新型材料, 2022, 50(3): 12−17.
Gao Q, Xiang H Z, Ni L M, et al. Research progress on biomass-activated carbon electrode material for supercapacitor[J]. New Chemical Materials, 2022, 50(3): 12−17.

[4] Ji L, Lin Z, Alcoutlabi M, et al. Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(8): 2682−2699.

[5] Lu S Y, Jin M, Zhang Y, et al. Chemically exfoliating biomass into a graphene-like porous active carbon with rational pore structure, good conductivity, and large surface area for high-performance supercapacitors[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(11): 1702545.

[6] Yang S, Wang S, Liu X, et al. Biomass derived interconnected hierarchical micro-meso-macro-porous carbon with ultrahigh capacitance for supercapacitors[J]. Carbon, 2019, 147: 540−549.

[7] Wang F, Cheong J Y, He Q, et al. Phosphorus-doped thick carbon electrode for high-energy density and long-life supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 414: 128767.

[8] Zhu Z, Fu S, Lavoine N, et al. Structural reconstruction strategies for the design of cellulose nanomaterials and aligned wood cellulose-based functional materials: a review[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 247: 116722.

[9] 孙振杰, 李彩风. 纤维素及其复合材料在超级电容器上的应用 [J]. 中国造纸, 2020, 39(5): 70−75.
Sun Z J, Li C F. Application of cellulose and its composites in supercapacitors[J]. China Pulp & Paper, 2020, 39(5): 70−75.

[10] Yang Z, Deng Y, Li J. Preparation of porous carbonized woods impregnated with lauric acid as shape-stable composite phase change materials[J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 150: 967−976.

[11] Sheng X, Li Y, Yang T, et al. Hierarchical micro-reactor as electrodes for water splitting by metal rod tipped carbon nanocapsule self-assembly in carbonized wood[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 264: 118536.

[12] Xia Z, Li J, Zhang J, et al. Processing and valorization of

cellulose, lignin and lignocellulose using ionic liquids[J]. Journal of Bioresources and Bioproducts, 2020, 5(2): 79−95.

[13] Chen C, Kuang Y, Zhu S, et al. Structure–property–function relationships of natural and engineered wood[J]. Nature Reviews Materials, 2020, 5(9): 642−666.

[14] Peng X, Zhang L, Chen Z, et al. Hierarchically porous carbon plates derived from wood as bifunctional ORR/OER electrodes[J]. Advanced Materials, 2019, 31(16): 1900341.

[15] Yang H, Wang Y, Yu Q, et al. Composite phase change materials with good reversible thermochromic ability in delignified wood substrate for thermal energy storage[J]. Applied Energy, 2018, 212: 455−464.

[16] Ma L, Wang Q, Li L. Delignified wood/capric acid-palmitic acid mixture stable-form phase change material for thermal storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 194: 215−221.

[17] Wang J, Zhang X, Li Z, et al. Recent progress of biomass-derived carbon materials for supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2020, 451: 227794.

[18] Qing Y, Jiang Y, Lin H, et al. Boosting the supercapacitor performance of activated carbon by constructing overall conductive networks using graphene quantum dots[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(11): 6021−6027.

[19] Wang T, Hu S, Wu D, et al. Boosting the capacity of biomass-based supercapacitors using carbon materials of wood derivatives and redox molecules from plants[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(19): 11839−11852.

[20] Xu J, Tan Z, Zeng W, et al. A hierarchical carbon derived from sponge-templated activation of graphene oxide for high-performance supercapacitor electrodes[J]. Advanced Materials, 2016, 28(26): 5222−5228.

[21] Luo Z, Lin N, Sun M, et al. Synthesis of 3D-interconnected hierarchical porous carbon from heavy fraction of bio-oil using crayfish shell as the biological template for high-performance supercapacitors[J]. Carbon, 2021, 173: 910−917.

[22] Li Y, Pan Y, Cong Y, et al. Decoration of defective graphene with MoS_2 enabling enhanced anchoring and catalytic conversion of polysulfides for lithium-sulfur batteries: a first-principles study[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2022, 24(47): 29214−29222.

[23] Dannoun E M A, Aziz S B, Brza M A, et al. The study of plasticized solid polymer blend electrolytes based on natural polymers and their application for energy storage EDLC devices[J]. Polymers, 2020, 12(11): 2531.

[24] Xie A, Zhang J, Tao X, et al. Nickel-based MOF derived Ni@NiO/N–C nanowires with core-shell structure for oxygen evolution reaction[J]. Electrochimica Acta, 2019, 324: 134814.

[25] Tang D, Luo Y, Lei W, et al. Hierarchical porous carbon materials derived from waste lentinus edodes by a hybrid hydrothermal and molten salt process for supercapacitor applications[J]. Applied Surface Science, 2018, 462: 862−871.

[26] Wang Z, Tan Y, Yang Y, et al. Pomelo peels-derived porous activated carbon microsheets dual-doped with nitrogen and phosphorus for high performance electrochemical capacitors[J]. Journal of Power Sources, 2018, 378: 499−510.

[27] Gao Y, Zhang Y, Li A, et al. Facile synthesis of high-surface area mesoporous biochar for energy storage via in-situ template strategy[J]. Materials Letters, 2018, 230: 183−186.

[28] Ding Y, Huang S, Sun Y, et al. Preparation of nitrogen and sulfur Co-doped and interconnected hierarchical porous biochar by pyrolysis of mantis shrimp in CO_2 atmosphere for symmetric supercapacitors[J]. ChemElectroChem, 2021, 8(19): 3745−3754.

[29] Liu M, Niu J, Zhang Z, et al. Porous carbons with tailored heteroatom doping and well-defined porosity as high-performance electrodes for robust Na-ion capacitors[J]. Journal of Power Sources, 2019, 414: 68−75.

[30] Zhou Q, Li H, Jia B, et al. One-pot synthesis of porous carbon from Chinese medicine residues driven by potassium citrate and application in supercapacitors[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2023, 170: 105894.

（责任编辑　吴　娟
责任编委　许　凤）