

熔盐水合物处理对生物质基多孔碳材料电化学性能的影响



作者简介：刘秀知女士，在读硕士研究生；主要研究方向：生物质资源利用与制浆技术。

刘秀知¹ 王晓迪¹ 任晓丽¹ 蒋通宝¹ 吴开丽¹
罗开盛¹ 刘 菁¹ 侯庆喜^{1,2,*}

(1. 天津科技大学天津市制浆造纸重点实验室, 天津, 300457;
2. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东广州, 510640)

摘要：本研究以速生杨木边材木片为原料进行自水解预处理，将无机熔盐水合物和自水解预处理后的杨木片（APW）加入盐酸溶液中浸渍，经冷冻干燥、碳化、酸洗、水洗及干燥后得到木质生物质基多孔碳材料。探究了APW的不同无机熔盐水合物活化处理对多孔碳材料物理结构性能的影响，测试了将其作为超级电容器电极材料的电化学性能。结果表明，在盐酸溶液中，无机熔盐水合物 $ZnCl_2$ 和 $ZnCO_3$ 活化处理均有利于提高木质生物质基多孔碳材料的电化学性能，且前者比后者的作用效果更强， $ZnCl_2$ 活化处理制备的木质生物质基多孔碳材料无序结构更多；当用作超级电容器中的电极材料时，活化剂总质量一定，以 $ZnCl_2$ 和 $ZnCO_3$ 组合制备的多孔碳材料的电化学性能更具有优势，在0.2 A/g电流密度下，所制备的电极材料质量比容量可达到143.20 F/g；在2.0 A/g电流密度下，其循环5000次的电容保持率为99.90%；另外，在10 mV/s的扫描速率下，其循环伏安曲线保持了良好闭合的近似矩形形状。

关键词：杨木边材木片；无机熔盐水合物；活化；多孔碳材料；电化学性能

中图分类号：TS721；TQ351 文献标识码：A DOI：10.11980/j.issn.0254-508X.2020.12.004

Effect of Molten Salt Hydrate Treatment on the Electrochemical Performance of Woody Biomass-based Porous Carbon Materials

LIU Xiuzhi¹ WANG Xiaodi¹ REN Xiaoli¹ JIANG Tongbao¹ WU Kaili¹ LUO Kaisheng¹ LIU Wei¹ HOU Qingxi^{1,2,*}

(1. Tianjin Key Lab of Pulp and Paper, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin, 300457;

2. State Key Lab of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong Province, 510640)

(*E-mail: qingxihou@tust.edu.cn)

Abstract: Fast-growing poplar sapwood chips were used as raw materials for autohydrolysis pretreatment, and both inorganic molten-salt hydrates and the autohydrolyzed poplar sapwood (APW) chips were added into the hydrochloric acid solution for immersion. The resultant APW chips were then freeze-dried, carbonized, washed respectively with dilute-acid solution and deionized water, and dried successively, and a woody biomass-based porous carbon material was finally obtained. The effect of APW chips activated with different inorganic molten-salt hydrates on the physical structure and properties of the porous carbon materials was explored, and the electrochemical performance was also tested as the porous carbon material was used as a supercapacitor electrode. The results showed that the activation treatment with inorganic molten-salt hydrate $ZnCl_2$ and $ZnCO_3$ in hydrochloric acid solution was beneficial to improving the electrochemical performance of woody biomass-based porous carbon materials, while the former was more effective than the latter. And the woody biomass-based porous carbon materials prepared by $ZnCl_2$ had more disordered structure. When used as a electrode material in a supercapacitor, the porous carbon material prepared with the combined activation of $ZnCl_2$ and $ZnCO_3$ was more advantageous in the electrochemical performance under a certain total-amount of the activator. At a current density of 0.2 A/g, its specific capacity reached 143.20 F/g. After 5000 cycles of charge-discharge process at the current density of 2.0 A/g, the retention of specific capacitance was as high as 99.90%, indicating that the material had fine cycle stability. In addition, at a scanning rate of 10 mV/s, its cyclic voltammetry curve maintained a well-closed and approximately rectangular shape.

Key words: poplar sapwood chips; inorganic molten salt hydrate; activation; porous carbon material; electrochemical performance

收稿日期：2020-08-06（修改稿）

基金项目：制浆造纸工程国家重点实验室开放基金项目（201823）。

*通信作者：侯庆喜，博士，教授；主要研究方向：生物质资源利用与清洁制浆技术。

目前,世界人口和社会经济不断增长,能源的需求量日益增加,能源危机和环境问题成为本世纪的两大严峻挑战。为了更好地满足未来社会清洁、经济、高效发展的需求,新的节能材料的制备与绿色能源的研究已经逐步成为世界关注的焦点。全力发展绿色可再生新能源和新型储能技术的二者结合应用成为一个至关重要的研究方向^[1-3]。超级电容器作为一种储能装置,具有充电时间短、功率密度高、使用寿命长、温度特性好等优点,而电极材料作为超级电容器的重要组成部分,其内部结构、组成和性质直接决定了超级电容器的种类和整体性能^[4-5]。在目前常见的电极材料中,生物质基多孔碳材料因其比表面积高、导电性良好、化学稳定性较好以及价格低廉、来源丰富等特点被广泛用作超级电容器的电极材料^[6]。这一类具有可持续发展以及环境友好等特征的新型能源材料被认为是“绿色能源”的典型代表。在医学药物载体领域、交通运输领域、能源领域、工业领域、电子产品领域等方面均具有非常重要和广阔的应用前景。

作为一种可再生的天然生物质资源——木材,主要由木素、纤维素和半纤维素等组成,因其具有天然的分级多孔通道和丰富的交联网络结构,在电化学储能领域有着更广泛的应用^[6]。Song等人^[7]利用椴木研制了一种多级多孔、超厚“透气”的高性能锂-空气电池正极,Ru作为活性物质添加到椴木衍生的多孔碳中。采用厚度约700 μm的该材料组装的锂-空气电池在0.1 mA/cm²的电流密度下显示出8.58 mA·h/cm²高的面积比容量。此外,通过使用更厚的材料,可使锂-空气电池获得更高的比容量。Peng等人^[8]利用酶水解的方法处理木片,使木片中产生大量的纳米孔,在随后的热解过程中将氮掺杂到碳骨架上,所得到的氮掺杂碳材料在氧化还原反应中表现出优异的催化活性。将该材料用作锌-空气电池中的正极时,具有极高的循环稳定性、比容量和比能量。Tang等人^[9]以椴木为前驱体,通过嵌入杂原子并进行氨活化,同时优化木材碳。制备的材料作为自支撑超级电容器电极不仅具有显著的比容量和较高的电化学性能,还具有优异的氧化还原性能,在碱性介质中的半波电势为0.86 V(相对于可逆氢电极),并具有优异的甲醇穿越耐受性和长期稳定性,可作为耐用锌-空气电池的空气阴极催化剂。因此,木质生物质基多孔碳材料不仅具有环保清洁、电化学性能良好、利用效率高等特点,还开辟了利用丰富的生物质进行结构合理的碳材料便捷设计的新途径,具有能量存储和转化利用的重要价值。

由于木材组成复杂,木素、半纤维素和纤维素相互缠绕,使得通过浸渍、活化、碳化得到的木质生物质基多孔碳材料孔径较小且结构致密,不利于离子的传输和储存,阻碍了其在电化学储能领域的应用^[10]。所以,想要得到疏松多孔的碳骨架需先对木材进行预处理,在不破坏木材基本结构的基础上溶出部分化学组分以增加木材内部的孔隙率。根据文献报道^[11-13],在以杨木为原料制备高得率浆之前对杨木进行自水解预处理(AP)会使木片中大量的半纤维素溶出,木片内部孔隙增多、体积孔隙率增大,因此利用自水解作为预处理手段对木片进行预造孔,通过溶出部分半纤维素来破坏三大组分之间的紧密连接,利于活化剂的进入,从而可以得到更加理想的木质生物质基多孔碳材料。

然而,为了充分利用木材内部的特征结构,最好选择一种能够快速溶解纤维素但对木素没有影响的活化剂。根据文献报道^[14-16],无机熔盐水合物作为一种类离子液体状体系,具有价格低廉、易于获得、无毒无害,对纤维素、半纤维素等多糖具有良好的溶解能力,但对木素的溶解能力有限^[17-18]。为了快速有效地分离木质纤维原料以分别获取纤维素、半纤维素和木素,Bi等人^[19]在常压下以ZnCl₂水合物的酸性熔盐为溶剂分解不同的木质纤维原料,木素的最大得率为20%,竹子中的葡萄糖得率为40.56%,麦草中的木糖得率为16.82%。许多研究表明^[18,20-21],以溴化锂熔盐水合物为溶剂也能有效快速地分离木质纤维原料。如此看来,使用无机熔盐水合物处理(IMSHP)的木材纤维原料,或许可以提高木材纤维原料的孔隙率,从而获得疏松多孔的木质生物质基多孔碳材料。研究人员通常探究某一种无机熔盐水合物活化剂对材料性能的影响,而采用ZnCO₃和ZnCl₂无机熔盐水合物两者组合的方法可能对材料电化学性能具有更加显著的影响。

本研究采用具有生长周期短、纤维平均长度均匀、导管系统发达、体积孔隙率高且密度小等特点^[22]的速生杨木为原料,利用尺寸适当的杨木边材木片,采用AP结合几种不同无机熔盐水合物浸渍处理的方法,探究以不同无机熔盐水合物活化剂单独活化和组合活化对自水解后杨木片制备生物质基多孔碳材料(以下简称多孔碳材料)电化学性能的影响。

1 实验

1.1 实验原料

杨木为速生杨107(黑杨属),取自河北省。将

杨木剥皮后，茎杆部分在室温下风干至水分约10%。然后根据文献[11]的方法，将其切成尺寸为1000 mm×30 mm×30 mm（轴向×径向×切向，下同）的板条。将心材和边材板条分开后，进一步将边材切成30 mm×30 mm×3 mm的木片。将切好的木片装入自封袋中避光储存备用。

1.2 实验试剂

实验所用主要试剂如表1所示，均为分析纯。

表1 实验试剂

实验药品	生产厂家
氢氧化钠(NaOH)	天津江天化工技术有限公司
盐酸(HCl)	天津市化学试剂一厂
氯化锌(ZnCl ₂)	天津市北方天医化学试剂厂
碳酸锌(ZnCO ₃)	天津市江天化工技术有限公司

1.3 实验仪器

实验所用仪器如表2所示。

表2 实验仪器

仪器名称	型号	生产厂家
电子天平	PL2002	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司
快速水分测定仪	HE53	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司
开启式真空管式电炉	SK-G123K	天津中环电炉股份有限公司
比表面积和孔径分析仪	Autosorn-iQ	美国康塔仪器公司
冷冻干燥机	CHRIST	北京五洲东方科技有限公司
循环水式多用真空泵	SHB-III	郑州长城科工贸有限公司
电化学工作站	CHI660E	上海辰华仪器有限公司
X射线衍射仪	XRD-6100	日本岛津公司
拉曼光谱仪	BTC 162E-532H	B&W TEK光电科技(上海)有限公司
场发射高分辨扫描电子显微镜	Apreo	赛默飞科技(美国)有限公司

1.4 实验方法

1.4.1 自水解预处理

在配备有离心泵用于反应液体循环的6 L蒸煮器(美国M/K Systems Inc.)中进行自水解预处理。按照固液比为1:10 (kg/L)，将约50 g干燥的杨木片和预热至90℃的去离子水装入蒸煮器中充分混合。盖上双

缸蒸煮锅的盖子，保持自水解预处理的体系密封，开始进行自水解预处理。详细的处理步骤如文献[23]中所述：将混合物在40 min内加热至目标温度，并在该温度下保持一定的时间。自水解完成后，将混合物冷却至约80℃，用120目尼龙筛过滤后得到自水解后的杨木片，用去离子水对自水解预处理后的杨木片进行充分洗涤，直到滤液无色且pH值为中性。为彻底消除杨木片内部应力，自然风干后再用去离子水浸泡24 h，重复操作3次。风干后的杨木片样品(APW)存放在大约4℃的冷藏室内备用。对比样为未自水解预处理的杨木片(W)。

1.4.2 无机熔盐水合物处理

取一定块数的木片(风干质量约3.0 g)称量质量后放入烧杯，按照1:50的固液比加入1.5 mol/L的盐酸溶液，浸泡1 h后加入无机熔盐水合物ZnCl₂或ZnCO₃或ZnCl₂与ZnCO₃的混合物(质量比1:1)，封口后在常温下超声波处理12 h，取出木片后冷冻干燥8 h，再将这些经过不同无机熔盐水合物单独或组合处理后的木片放入充满氩气的管式炉中，以5℃/min的升温速率升至1000℃后保温6 h，降至室温后经酸洗、水洗及干燥后得到多孔碳材料。按照不同处理方式对所得的多孔碳材料命名，如表3所示。

表3 多孔碳材料制备的实验条件

碳材料名称	AP		IMSHP
	温度/℃	时间/min	
APW-C	170	90	
APW-ZnCl ₂ -HCl-C	170	90	HCl溶液+ZnCl ₂
APW-ZnCO ₃ -HCl-C	170	90	HCl溶液+ZnCO ₃
APW-ZnCO ₃ -ZnCl ₂ -HCl-C	170	90	HCl溶液+ZnCO ₃ +ZnCl ₂
W-C			
W-ZnCl ₂ -HCl-C			HCl溶液+ZnCl ₂
W-ZnCO ₃ -HCl-C			HCl溶液+ZnCO ₃
W-ZnCO ₃ -ZnCl ₂ -HCl-C			HCl溶液+ZnCO ₃ +ZnCl ₂

1.4.3 多孔碳材料的结构表征

(1) 表面微观形貌分析

使用场发射高分辨扫描电子显微镜(FE-SEM)观察样品的表面微观形貌。

(2) 晶型结构分析

多孔碳材料的晶型结构通过X射线衍射仪和拉曼光谱仪测定。X射线衍射仪采用Cu Kα, λ=0.15405 nm

的照射源，扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 70^\circ$ ，扫描速度 $10^\circ/\text{min}$ 。拉曼光谱的激发光源为 514 nm 。

(3) 孔径结构分布分析

利用比表面积和孔径分析仪对多孔碳材料进行 N_2 吸附-脱附测试。根据得到的吸附-脱附曲线，分别利用BET方法计算比表面积，DFT方法计算孔径分布，t-plot方法计算微孔孔容和介孔孔容及总孔容。

1.4.4 多孔碳材料的电化学性能测试

多孔碳材料的电化学性能测试在CHI 660E 电化学工作站上进行。本研究涉及的电化学性能测试均采用三电极体系，采用饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极，铂丝电极作为对电极，制得的多孔碳材料为工作电极，电解液为 6.0 mol/L KOH 溶液。多孔碳材料的循环伏安测试和计时电位测试的电压窗口均为 $0\sim 1\text{ V}$ ，电化学阻抗谱(EIS)测试的频率范围为 $10^{-3}\sim 10^4\text{ Hz}$ 。比电容 $C\text{ (F/g)}$ 通过式(1)计算得到。

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (1)$$

式中， I 为放电电流，A； Δt 为放电时间，s； m 为多孔碳材料的质量，g； ΔV 为放电电压差值，V。

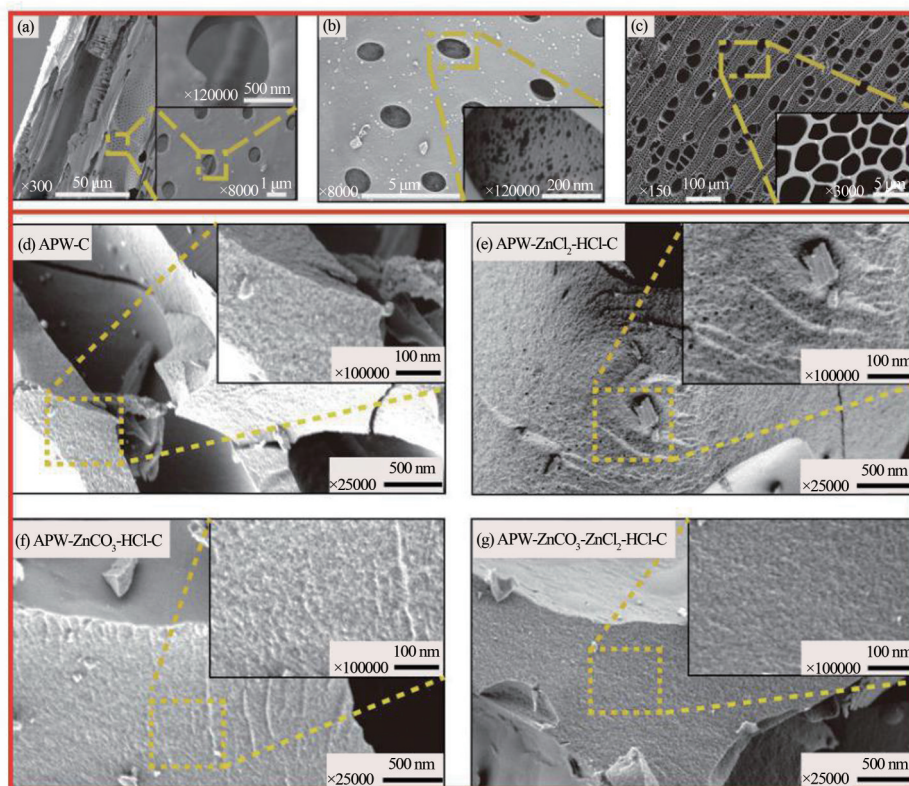
2 结果与讨论

2.1 多孔碳材料的形貌特征

图1为APW在不同IMSHP后制备的多孔碳材料的FE-SEM图。通过图1(a)和图1(c)可知，APW-C横、纵截面均光滑平整。APW- $\text{ZnCl}_2\text{-HCl-C}$ 、APW- $\text{ZnCO}_3\text{-HCl-C}$ 与APW- $\text{ZnCO}_3\text{-ZnCl}_2\text{-HCl-C}$ (图1(b))类似，都在纹孔处形成了密集小孔，这说明了无机熔盐水合物在纹孔处“造孔”成功。将图1(d)~图1(g)与图1(c)对比，可以发现这4个样品在其相互连接的细胞壁横截面均有明显的不同程度的孔隙形成；另外，APW- $\text{ZnCl}_2\text{-HCl-C}$ 上的孔隙明显疏松且大小各异；APW- $\text{ZnCO}_3\text{-HCl-C}$ 上的孔隙则呈现鳞片状，分布致密；而APW- $\text{ZnCO}_3\text{-ZnCl}_2\text{-HCl-C}$ 孔隙兼具前两者的优势，经 ZnCl_2 和 ZnCO_3 组合活化处理后的多孔碳材料不仅疏松多孔，且分布较为均匀，孔径差异较小。这表明 ZnCl_2 和 ZnCO_3 组合活化剂对多孔碳材料的人为“造孔”效果相对最好，这为电解质及电子持续稳定的传输与交换提供了材料结构方面的可能性。

2.2 多孔碳材料的结构表征

图2是W、APW经不同IMSHP后制备的多孔碳



注 (a)为APW-C纵截面上纹孔的放大图；(b)为APW- $\text{ZnCO}_3\text{-ZnCl}_2\text{-HCl-C}$ 纵截面上纹孔的放大图；(c)为APW-C横截面上孔道的放大图；(d)、(e)、(f)、(g)分别是APW-C、APW- $\text{ZnCl}_2\text{-HCl-C}$ 、APW- $\text{ZnCO}_3\text{-HCl-C}$ 和APW- $\text{ZnCO}_3\text{-ZnCl}_2\text{-HCl-C}$ 样品在其横截面类似(c)所示位置上孔道壁的放大图。

图1 APW制备的多孔碳材料的FE-SEM图

材料的拉曼光谱图。图中 I_D/I_G 值表示多孔碳材料的石墨化缺陷密集程度，比值越大，缺陷程度越大。从图 2 可以看出，所有自水解预处理后经无机熔盐水合物处理过 (AP-IMSHP) 样品的 I_D/I_G 值都大于 1，且比未自水解预处理经无机熔盐水合物处理过 (NAP-IMSHP) 样品的 I_D/I_G 值有所增加，说明 AP-IMSHP 的样品均表现出较低的石墨化度，并且碳晶格缺陷现象更加严重。根据相关研究分析^[24]可知，这种缺陷程度越大，表明电子越容易传导，相关电极的循环效率也就越好。通过对比图 2 中的样品可以发现，APW-ZnCl₂-HCl-C、APW-ZnCO₃-HCl-C 和 APW-ZnCO₃-ZnCl₂-HCl-C 相比 APW-C， I_D/I_G 值均有增加，说明在碳化前对 APW 进行 IMSHP 可以增加多孔碳材料的无序化度。另外，不同 AP-IMSHP 处理制备的多孔碳材料无序化度的影响程度不同，根据 I_D/I_G 值大小可知，ZnCl₂ 和 ZnCO₃ 组合影响最大，ZnCl₂ 次之，ZnCO₃ 最小。

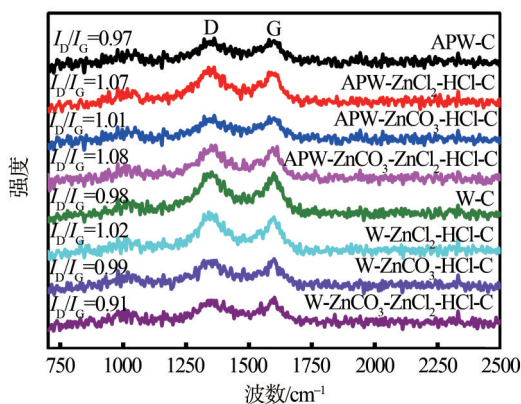


图 2 多孔碳材料拉曼光谱图

图 3 为多孔碳材料 XRD 图谱。从图 3 可以看出，所有样品均在代表石墨 (100) 面的 $2\theta=43^\circ$ 左右和代表石墨 (002) 面的 $2\theta=23^\circ$ 附近出现衍射峰，证明样品的结构中均出现了石墨晶体。APW-ZnCO₃-ZnCl₂-HCl-C 在 $2\theta=23^\circ$ 和 $2\theta=43^\circ$ 附近的峰强度较 W-ZnCO₃-ZnCl₂-HCl-C 有明显的增大，说明 AP 可能有利于无机熔盐水合物的进入，使得反应更加充分均匀；此外，APW-ZnCO₃-ZnCl₂-HCl-C 在以上相同衍射角附近的峰强度均比 APW-ZnCl₂-HCl-C、APW-ZnCO₃-HCl-C 更大，说明利用 ZnCl₂ 和 ZnCO₃ 组合作为活化剂比单独使用 ZnCl₂ 或 ZnCO₃ 时更容易进入 APW 中，与其中组分反应使孔隙增大。

由于不同的官能团在碳化过程中，脱除的时间和方式不一样，木质生物质原料中官能团的变化对木质生物质基碳材料的多孔性具有重要影响^[25-27]。杨木片

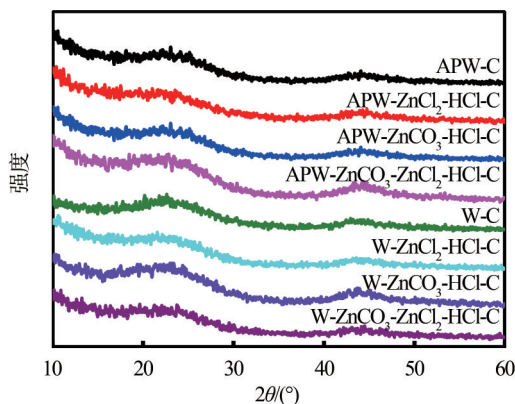


图 3 多孔碳材料 XRD 图谱

中的木素在自水解过程中会有大量的 β -O-4 芳基醚键断裂，形成酚羟基和脂肪族羟基，整个体系呈酸性，从而易于吸附极性强的物质，例如卤族化合物等。此外，根据相关文献^[28]报道，当使用质子型离子液体作为溶剂时，其具有的酸性性质能够催化碳源的脱水缩合反应；大量游离的 Cl⁻ 由于电荷反应，与 Zn²⁺ 结合会稳定持续地促进活化剂与杨木片中的纤维素进行反应，从而促进了无机熔盐水合物活化的正向反应；同时使用含有过渡金属元素 Zn²⁺ 的离子液体作为反应溶剂时，其中的过渡元素能够催化碳材料前驱体的石墨化。由于本研究的整个体系是无机熔盐水合物溶解在稀盐酸溶液中形成的酸性类离子液体，其作用除尽量少的溶解木素结构外，还能够对多孔碳材料的孔隙结构进行适当的调控。

图 4 为多孔碳材料的 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布图。表 4 为多孔碳材料的孔隙结构特性。从图 4 可以看出，8 个多孔碳材料样品均属于 I 类吸附等温线，具有微孔材料的吸附等温线特征，且这 8 个样品的吸附-脱附线中均有迟滞环的出现，这说明所有样品均属于同时具有介孔和微孔结构的材料。通过图 4 中内嵌的孔径分布图可知，W-C 以及 NAP-IMSHP 制备的多孔碳材料比表面积较 AP-IMSHP 制备的多孔碳材料大大降低，总孔容积显著减小。微孔含量最多的是 APW-ZnCl₂-HCl-C，介孔含量最多的是 APW-ZnCO₃-HCl-C，而 APW-C 的微孔和介孔含量均为最少。但是，目前越来越多的研究表明^[29-31]，理想的孔结构体系应同时具有适当的微-介孔比例和高比表面积优势，以利于提高多孔碳材料的质量比电容。

从表 4 可以看出，AP-IMSHP 制备的多孔碳材料与 NAP-IMSHP 制备的多孔碳材料的比表面积均远高于相应的 APW-C (369.4 m²/g) 和 W-C (177.3 m²/g) 的比表面积。由此可见，IMSHP 可以有效提高多孔

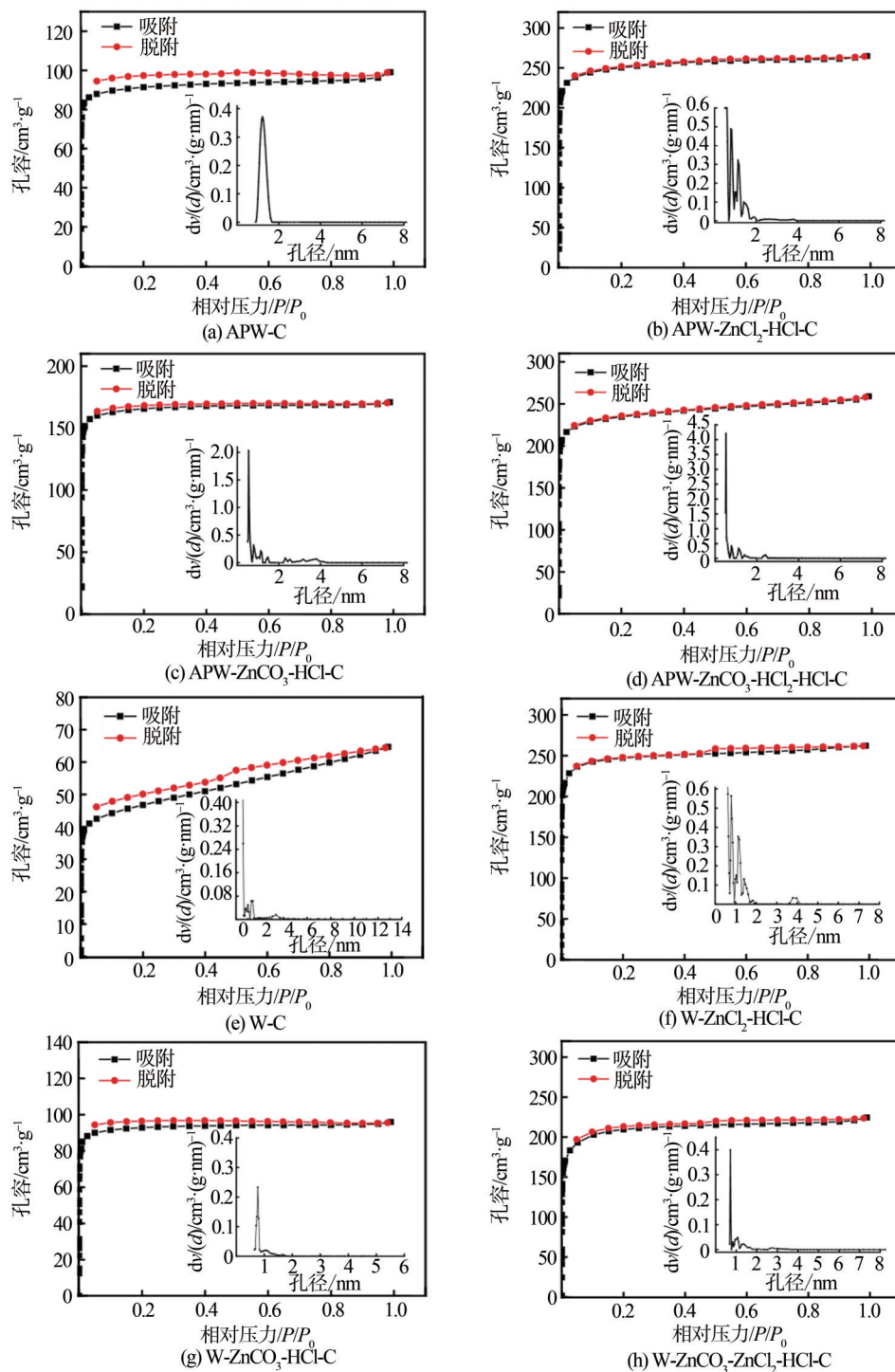


图4 多孔碳材料的N₂吸附-脱附曲线和孔径分布图

碳材料的比表面积。在AP-IMSHP制备的4个样品中, APW-ZnCl₂-HCl-C的比表面积最高, APW-ZnCO₃-HCl-C的介孔占比最高, 但APW-ZnCO₃-HCl-C的比表面积、微孔孔容和总孔容均小于APW-ZnCl₂-HCl-C。这可能是在IMSHP过程中, 部分ZnCO₃会与盐酸反应, 使得作用于杨木片的ZnCO₃量有所减少, 即ZnCO₃作

为活化剂活化杨木片时的量降低, 导致APW-ZnCO₃-HCl-C的电化学性能相对较弱, 孔隙结构特性相对较差。而APW-ZnCl₂-ZnCO₃-HCl-C不仅比表面积高达928.6 m²/g, 同时在与APW-ZnCl₂-HCl-C总孔容几乎一致条件下, 介孔占比高出近1倍, 达到了21.20%, 同时具有较高的比表面积和介孔比例。这说明无机熔

表4 多孔碳材料的孔隙结构特性

样品名称	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	总孔容 /cm ³ ·g ⁻¹	微孔孔容 /cm ³ ·g ⁻¹	介孔孔容 /cm ³ ·g ⁻¹	介孔占比/%
APW-C	369.4	0.153	0.135	0.018	11.77
APW-ZnCl ₂ -HCl-C	991.2	0.410	0.363	0.047	11.46
APW-ZnCO ₃ -HCl-C	671.5	0.264	0.198	0.066	25.00
APW-ZnCO ₃ -ZnCl ₂ -HCl-C	928.6	0.401	0.316	0.085	21.20
W-C	177.3	0.010	0.063	0.037	37.00
W-ZnCl ₂ -HCl-C	986.0	0.406	0.366	0.040	9.85
W-ZnCO ₃ -HCl-C	379.2	0.148	0.141	0.007	4.73
W-ZnCO ₃ -ZnCl ₂ -HCl-C	810.1	0.347	0.305	0.042	12.10

盐水合物 ZnCl₂ 和 ZnCO₃ 组合对多孔碳材料孔结构性能的影响要强于仅单一使用 ZnCl₂ 或 ZnCO₃。

2.3 多孔碳材料的电化学性能分析

图5为多孔碳材料循环伏安曲线。从图5可以看出，在10 mV/s的扫描速率下，样品的循环伏安曲线均保持较好的矩形形状。说明无论是否经过IMSHP，多孔碳材料均发生了可逆和连续的氧化还原反应^[32]；W-C、W-ZnCl₂-HCl-C、W-ZnCO₃-HCl-C和W-ZnCl₂-ZnCO₃-HCl-C的循环伏安曲线环面积较AP-IMSHP制备的多孔碳材料大幅降低，说明AP可以促进无机熔盐水合物的作用效果。

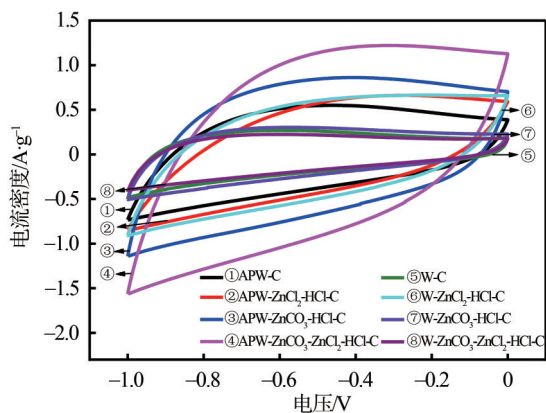


图5 多孔碳材料循环伏安曲线

为了进一步研究AP-IMSHP样品的电化学性能，以NAP-IMSHP样品作为参照，在一定电流密度下对样品进行了计时电位测试(GCD)、电化学交流阻抗谱测试(EIS)和多孔碳循环稳定性测试，测试结果如图6~图8所示。在0.2 A/g的电流密度下，根据

式(1)和图6可知，APW-C、APW-ZnCl₂-HCl-C、APW-ZnCO₃-HCl-C和APW-ZnCl₂-ZnCO₃-HCl-C的比容量依次为69.16、97.08、99.74、143.20 F/g，NAP-IMSHP制备样品的比容量远远小于AP-IMSHP制备样品的比容量。与APW-C相比，APW-ZnCl₂-HCl-C、APW-ZnCO₃-HCl-C和APW-ZnCl₂-ZnCO₃-HCl-C的积分面积依次增大，其中APW-ZnCl₂-ZnCO₃-HCl-C的积分面积最大，即其比容量最大(图6)。

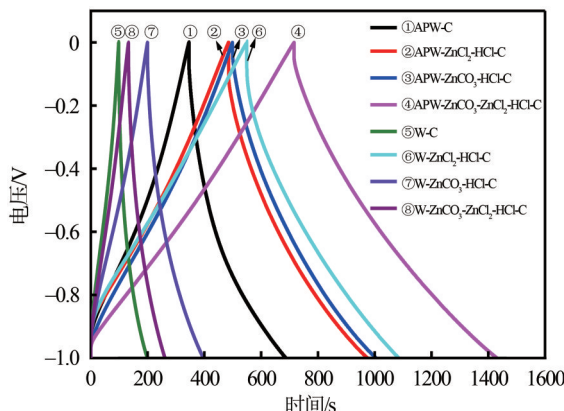


图6 多孔碳材料GCD曲线

通过图7可以看出，NAP-IMSHP制备样品在高频区的电荷转移电阻均大于AP-IMSHP制备样品的电荷转移电阻；除此之外，APW-ZnCO₃-HCl-C、APW-C、APW-ZnCl₂-HCl-C和APW-ZnCl₂-ZnCO₃-HCl-C在高频区半弧形的面积依次递减。原因是由于电化学中的电子交换过程通常发生在电极的表面，即电极中的电子与溶液中的离子之间会发生电子交换，相当于电极表面发生了氧化还原反应^[33-35]，且氧化还原反应越强，电子交换阻力越小，也意味着越有利于氧化还原反应在多孔碳材料表面发生。上述样品中，由ZnCO₃制备的多孔碳材料用作电极时电子交换阻力最小，ZnCl₂和ZnCO₃组合活化剂制备的材料电子交换阻力最大(图7)。对比APW-ZnCl₂-HCl-C和APW-ZnCO₃-HCl-C可知(图6~图7)，两样品在比容量几乎相同的条件下，后者的电子交换阻力远远大于前者。综合来看，ZnCl₂要比ZnCO₃能更好地提高多孔碳材料的电化学性能(图6~图7)。APW-ZnCl₂-ZnCO₃-HCl-C的比容量最高，远高于APW-C，并且电阻阻抗最小(图5~图7)。推测这可能是对木片进行AP使得木片内部孔隙疏松并增加，盐酸处理时木片中的碳水化合物发生了酸水解，导致木片孔结构更加均匀。另一个原因可能是APW-ZnCl₂-ZnCO₃-HCl-C中不仅含有较高的介孔占比和最小的电子交换阻力，同时还具有较大的比

表面积,使其在相对较大电流密度(0.2 A/g)下也能与电解液进行充分的电子交换和转移,从而具有相对最优的电化学性能。

从图8可知,由ZnCl₂和ZnCO₃组合制备的多孔碳材料在扩大10倍测试电流密度,即2.0 A/g条件下,循环5000次的电容保持率仍为99.90%,表明APW-ZnCl₂-ZnCO₃-HCl-C具有良好的循环稳定性。

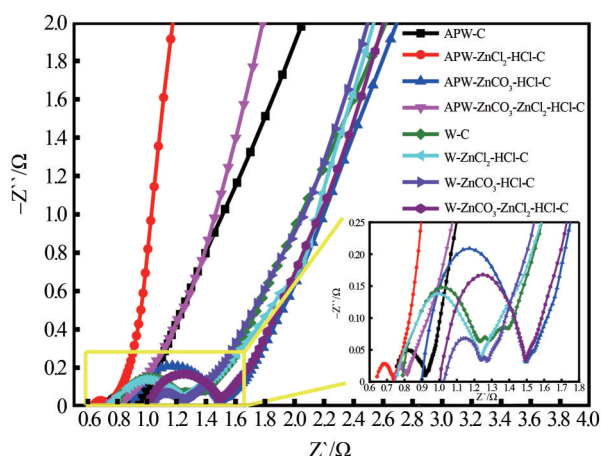


图7 多孔碳材料的EIS曲线

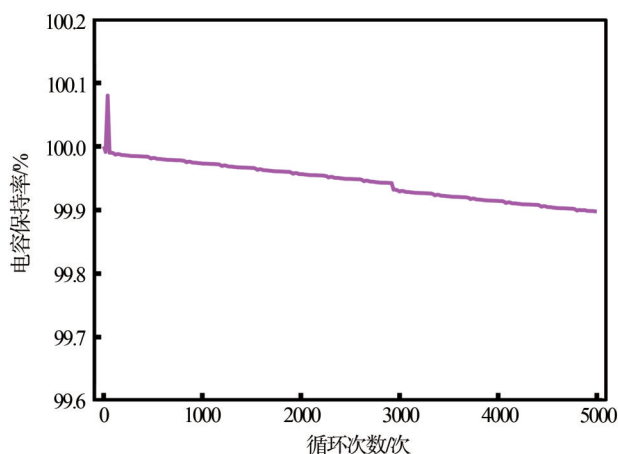


图8 APW-ZnCl₂-ZnCO₃-HCl-C的循环稳定性性能曲线

3 结论

本研究采用常规速生杨木边材木片为原料,在自水解预处理后经不同无机熔盐水合物活化处理,成功制备了具有自支撑结构的可用于超级电容器电极的多孔碳材料。该材料具有低电阻、较高的比容量和较好的循环稳定性能。探讨了ZnCl₂和ZnCO₃两种不同无机熔盐水合物以及这两种活化剂组合处理对改善自水解后木质生物质基多孔碳材料电化学性能的影响。

3.1 ZnCl₂和ZnCO₃组合处理对自水解后制备的木质生物质基多孔碳材料的电化学性能改善最为显著。在

0.2 A/g的电流密度下,比容量高达143.20 F/g,比表面积达到928.6 m²/g。在2.0 A/g的电流密度下,循环5000次的电容保持率为99.90%,具有良好的循环稳定性。

3.2 ZnCl₂和ZnCO₃活化处理均有利于提高自水解后制备的木质生物质基多孔碳材料的比表面积,但前者比后者的作用效果更强,比表面积可达到991.2 m²/g。

3.3 无机熔盐水合物处理会改变碳的晶体结构,其中ZnCl₂对自水解后制备的木质生物质基多孔碳材料无序度的影响大于ZnCO₃。

参考文献

- [1] Kathia Pinzón . Dynamics between energy consumption and economic growth in Ecuador: A granger causality analysis [J]. Economic Analysis and Policy, 2018, 57: 88.
- [2] Wu Chun. Preparation and electrochemical properties of new porous carbon materials for supercapacitors [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2014.
吴春. 超级电容器用新型多孔碳材料的制备及其电化学性能研究[D]. 湘潭:湘潭大学, 2014.
- [3] Dong Lu-ying. China Renewable Energy Outlook 2018 and Results of Renewable Energy Market Report 2018[J]. China Energy, 2018, 40(12):44.
董路影. 《中国可再生能源展望2018》及《可再生能源市场报告2018》成果联合发布[J]. 中国能源, 2018, 40(12):44.
- [4] Gong You-ning, Li De-long, Luo Cheng-zhi, et al. Highly porous graphitic biomass carbon as advanced electrode materials for supercapacitors[J]. Green Chemistry, 2017, 19: 4132.
- [5] HUYAN Yongjiang, GAO Fan. Effects of Graphene Doping on the Electrochemical Properties of Lignin-Based Carbon Nanofibers [J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2020, 35(1):33.
呼延永江, 高帆. 石墨烯掺杂对木质素基碳纳米纤维电化学性能影响的研究[J]. 中国造纸学报, 2020, 35(1):33.
- [6] Chen Chao-ji, Hu Liang-bing. Nanocellulose toward Advanced Energy Storage Devices: Structure and Electrochemistry [J]. Accounts of Chemical Research, 2018, 51(12): 3154.
- [7] Song Hui-yu, Xu Shao-mao, Li Yi-ju, et al. Hierarchically porous, ultrathick, "breathable" wood-derived cathode for lithium-oxygen batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 8(4): 1701203.
- [8] Peng Xin-wen, Zhang Lei, Chen Zhong-xin, et al. Hierarchically porous carbon plates derived from wood as bifunctional orr/oe electrodes[J]. Advanced Materials, 2019, 31(16): 1900341.
- [9] Tang Zi-jie, Pei Zeng-xia, Wang Zi-feng, et al. Highly anisotropic, multichannel wood carbon with optimized heteroatom doping for supercapacitor and oxygen reduction reaction [J]. Carbon, 2018, 130: 532.
- [10] Chen Ze-hong, Zhuo Hao, Hu Yi-jie, et al. Self-biotemplate preparation of hierarchical porous carbon with rational mesopore ratio and high oxygen content for an ultrahigh energy-density supercapacitor [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,

- 2018,6(5):7138.
- [11] Zhang Hong-lei, Hou Qing-xi, Liu Wei, et al. Improved diffusivity of naoh solution in autohydrolyzed poplar sapwood chips for chemi-mechanical pulp production [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 259: 61.
- [12] Jiang Xiao-ya, Hou Qing-xi, Liu Wei, et al. Improved permeability of autohydrolyzed poplar sapwood against sodium hydroxide for emp production[J]. *Holzforschung*, 2018, 72(5):347.
- [13] Jiang Xiao-ya, Hou Qing-xi, Liu Wei, et al. Hemicelluloses removal in autohydrolysis pretreatment enhances the subsequent alkali impregnation effectiveness of poplar sapwood [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 222: 361.
- [14] JIANG Xiaoya, CHEN Xuefeng, HOU Qingxi, et al. Changes of Chemical Composition and Structural Characteristics of Poplar Sapwood Chips After Autohydrolysis and Their Effects on the Subsequent Alkali Impregnation [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2018, 33(1):15.
江晓雅, 陈雪峰, 侯庆喜, 等. 自水解后杨木边材木片化学组分和结构特性的变化及其对木片碱液浸渍的影响[J]. *中国造纸学报*, 2018, 33(1):15.
- [15] Moodley P, Kana E B G. Microwave-assisted inorganic salt pretreatment of sugarcane leaf waste: Effect on physicochemical structure and enzymatic saccharification [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 235:35.
- [16] Lopez-Linares J C, Romero I, Moya M, et al. Pretreatment of olive tree biomass with FeCl₃ prior enzymatic hydrolysis [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 128:180.
- [17] Kang K E, Park D H, Jeong G T. Effects of inorganic salts on pretreatment of miscanthus straw [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 132:160.
- [18] Li Ning, Li Yan-ding, Yoo Chang-geun, et al. An uncondensed lignin depolymerized in the solid state and isolated from lignocellulosic biomass: A mechanistic study [J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(18): 4224.
- [19] Bi Zhi-hao, Lai Bin, Zhao Yi, et al. Fast disassembly of lignocellulosic biomass to lignin and sugars by molten salt hydrate at low temperature for overall biorefinery [J]. *ACS Omega*, 2018, 3(3):2984.
- [20] Yoo Chong-geun, Zhang Shu-ting, Pan Xue-jun. Effective conversion of biomass into bromomethylfurfural, furfural, and depolymerized lignin in lithium bromide molten salt hydrate of a biphasic system [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(1): 300.
- [21] Yang Xiao-hui, Li Ning, Lin Xu-liang, et al. Selective cleavage of the aryl ether bonds in lignin for depolymerization by acidic lithium bromide molten salt hydrate under mild conditions [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(44): 8379.
- [22] Dominguez E, Romani A, Domingues L, et al. Evaluation of strategies for second generation bioethanol production from fast growing biomass paulownia within a biorefinery scheme [J]. *Applied Energy*, 2017, 187: 777.
- [23] Zhu W, Houtman C J, Zhu J Y, et al. Quantitative predictions of bioconversion of aspen by dilute acid and spore pretreatments using a unified combined hydrolysis factor (CHF) [J]. *Process Biochemistry*, 2012, 47(5): 785.
- [24] Zhang X H. Structural regulation and electrochemical properties of biomass-based carbon materials [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019.
张晓华. 生物质基炭材料的结构调控及其电化学性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- [25] Stefanidis S D, Kalogiannis K G, Iliopoulou E F, et al. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 105: 143.
- [26] Liu Qian, Wang Shu-rong, Zheng Yun, et al. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 82(1): 170.
- [27] Suhas, Carrott P J M, Carrott M M L R. Lignin from natural adsorbent to activated carbon: a review [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(12): 2301.
- [28] Luo Wen-hao, Cao Wen-xiu, Bruijninx C A, et al. Zeolite-supported metal catalysts for selective hydrodeoxygenation of biomass-derived platform molecules [J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(14): 374.
- [29] Huang Guang-xu, Geng Qian-hao, Xing Bao-lin, et al. Manganous nitrate-assisted potassium hydroxide activation of humic acid to prepare oxygen-rich hierarchical porous carbon as high-performance supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2020 (449): 227506.
- [30] Li Ai-jun, Chuan Xiu-yun, Yang Yang, et al. Influence of activated condition on the structure of diatomite-templated carbons and their electrochemical properties as supercapacitors [J]. *Electrochemistry*, 2017, 85(11): 708.
- [31] Enock T K, King'ondeu C K, Pogrebnoi A, et al. Biogas-slurry derived mesoporous carbon for supercapacitor applications [J]. *Materials Today Energy*, 2017(5): 126.
- [32] Chang Bin-bin, Guo Yan-zhen, Li Yan-chun, et al. Graphitized hierarchical porous carbon nanospheres: Simultaneous activation/graphitization and superior supercapacitance performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(18): 9565.
- [33] Zhao Shi-hui, Li You-ming, Wan Xiao-fang, et al. Degradation of lignin sulfonate and synchronous electricity generation by microbial fuel cells [J]. *China Pulp & Paper Industry*, 2011, 32(6): 26.
赵世辉, 李友明, 万小芳, 等. 微生物燃料电池降解木素磺酸盐并同步产电 [J]. *中华纸业*, 2011, 32(6): 26.
- [34] Wang Chun-ming. Application of electrochemistry principles and methods in graduate education [J]. *Higher Science Education*, 2002 (2): 113.
王春明. 《电化学原理和方法》用于研究生教学的体会 [J]. *高等理科教育*, 2002(2): 113.
- [35] Chen Xuli, Rajib Paul, Dai Liming. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage [J]. *National Science Review*, 2017(3): 17. [CPP]

(责任编辑:黄 举)