

引用本文: 何涛, 李英茹, 王大铮, 王春红. 木质素基多孔碳吸附剂的制备及应用研究进展 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(2): 87-102.

Citation: HE Tao, LI Ying-ru, WANG Da-zheng, WANG Chun-hong. Research Progress in the Preparation and Application of Lignin-based Porous Carbon Adsorbents [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(2): 87-102.

• XXXX •

文章编号: 1001-5493(2025)02-0087-16

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2025020087

## 木质素基多孔碳吸附剂的制备及应用研究进展\*

何涛, 李英茹, 王大铮, 王春红\*\*

(南开大学化学学院高分子化学研究所, 功能高分子材料教育部重点实验室, 天津 300071)

**摘要:** 多孔碳吸附剂凭借其大比表面积、丰富的孔隙结构、可调控性强和环境友好等特点在废水处理、气体吸附和储存等环境修复领域具有广阔的应用前景。木质素是自然界储量丰富的天然高分子聚合物, 具有含碳量高、成本低廉且可再生的优点, 是优质的多孔碳材料生物质前驱体。木质素基多孔碳材料前驱体和制备方法的选择、形貌设计等, 都是影响最终碳材料结构和性能的重要因素。文章主要综述了木质素基多孔碳吸附剂的制备方法及其在水处理与净化、气体吸附和存储等领域的应用研究现状, 总结了当前木质素基多孔碳吸附剂面临的问题与挑战, 并对其未来研究方向做了进一步展望。

**关键词:** 木质素, 活性炭, 多孔碳吸附剂, 吸附与分离

**中图分类号:** TQ424.1 **文献标志码:** A

### 1 前言

在当今社会, 环境污染问题愈演愈烈, 其中水体污染与空气污染尤为突出, 这2类污染的源头主要是工业大量排放的废水废气中的有毒有害物质, 如重金属、有机物等。因此, 水体和空气净化对解决环境污染问题具有重要意义。吸附技术作为一种高效、环保、节能的污染治理手段备受瞩目<sup>[1,2]</sup>。多孔碳材料是一种以碳为主体, 稳定性高、比表面积大、孔隙结构高度发达的高性能材料, 在吸附分离<sup>[3,4]</sup>、催化<sup>[5]</sup>、能源储存与转化<sup>[6,7]</sup>等领域展现出广泛的应用潜力。在吸附分离领域, 多孔碳材料因其丰富的原料来源、低廉的成本、优异的吸附性能以及可大规模生产等独特优势在众多吸附材料中脱颖而出。传统多孔碳材料的前驱体来源十分广泛, 包括煤炭、沥青、聚合物等, 但随着化石能源利用带来的环境污染和资源短缺问题日益

严重, 开发低成本、可再生、环境友好的生物质基多孔碳材料成为研究热点<sup>[8]</sup>。

木质素广泛存在于植物体中, 是自然界储量十分丰富的天然高分子聚合物, 碳含量>60%, 可作为一种优质的碳前驱体材料<sup>[9]</sup>。然而, 目前大多数工业中的木质素作为制浆造纸和生物炼制行业的副产品被大量生产, 但多作为废料或燃料处理, 没有得到有效利用, 造成了环境的二次污染和自然资源的严重浪费<sup>[10,11]</sup>。从可持续发展的角度来看, 木质素作为一种低成本、可再生、来源广泛、高碳含量的天然生物质资源, 可成为替代化石能源的优质碳材料前驱体, 这对于消除对传统化石燃料的过度依赖以及实现木质素的高值化应用具有十分重要的意义。

本文首先从前驱体类型、制备方法、形貌控制等角度综述了木质素基多孔碳吸附剂的制备及其在吸附分离领域的应用(图1), 其次对当

\* 收稿日期: 2024-07-18

作者简介: 何涛(2001—), 硕士研究生.

\*\*通信作者: 王春红, E-mail: wch2004@nankai.edu.cn.

前木质素基多孔碳吸附剂面临的挑战和困难进行了探讨,最后对其未来研究方向进行了进一步的展望。

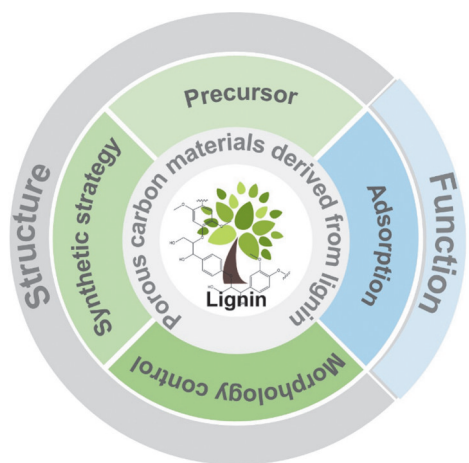


图1 木质素基多孔碳吸附剂的制备和应用。

Figure 1 Preparation and application of lignin-based porous carbon adsorbents.

## 2 木质素基多孔碳吸附剂的制备

木质素基多孔碳吸附剂的吸附性能受其自身比表面积、孔径分布、孔隙结构、表面化学性质和宏观形貌等多种因素的影响,且需考虑

结构与性能之间的构效关系。因此需根据实际应用需求的不同选择合适的碳前驱体及合成方法,对多孔碳材料的结构、形貌和性能进行调控。

### 2.1 木质素基多孔碳前驱体

碳前驱体的类型在很大程度上决定了碳材料的骨架结构和理化性质,进而影响其孔隙结构和应用。因此在制备和应用多孔碳材料时,根据需求合理选择和设计木质素前驱体至关重要。从原料角度来看,木质素可单独作为多孔碳材料的前驱体,且存在多种类型选择。木质素作为一种天然高分子聚合物,分子量分布范围广,从几千到几百万不等。如图2(a)~(b)所示,木质素以紫丁香基(S)、愈创木基(G)、对羟基苯基(H)3种苯丙烷结构为基本单元,通过醚键和碳-碳键随机交联聚合而成,具有复杂无规的三维网状结构和大量芳香基团和含氧官能团<sup>[12-14]</sup>。木质素的官能团、分子结构、分子量和基本组成都会对最终碳材料的结构和性能产生很大影响,而这些结构特性与木质素复杂的来源和提取分离的方法等息息相关。不同植物来源(如软木、硬木和草本植物)的木质素在单体组成和连接方式上存在显著差异(图2(c))。即使是同

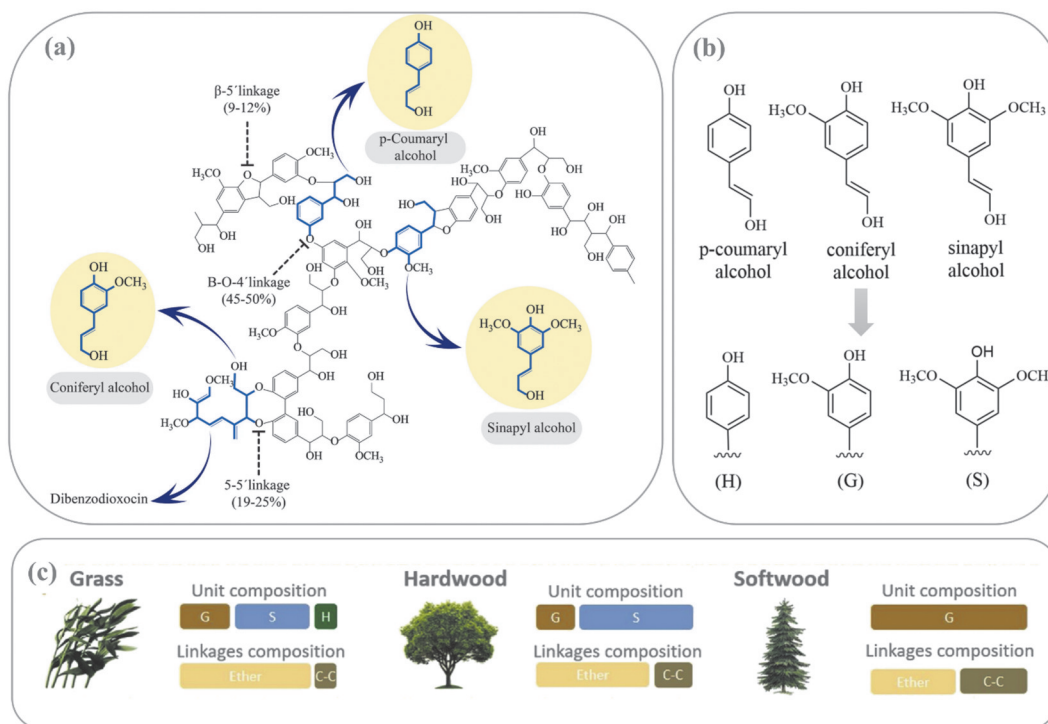


图2 (a)木质素结构示意图<sup>[12]</sup>;(b)木质素的基本结构单元;(c)不同植物来源木质素的结构组成<sup>[15]</sup>。

Figure 2 (a)Schematic diagram of lignin structure<sup>[12]</sup>; (b) Basic structural units of lignin; (c) Structural composition of lignin from different plant sources<sup>[15]</sup>.

一种植物,采用不同的技术分离和提取木质素时,木质素也会表现出不同的结构组成和化学特性<sup>[15]</sup>。目前,根据提取工艺和条件的不同,常见的几种木质素有硫酸盐木质素、木质素磺酸盐、有机溶剂木质素和碱木质素<sup>[16]</sup>。这些木质素在纯度、分子量、官能团种类和各成分含量以及溶解性方面存在显著差异(表1),因此需在不同的制备条件和应用环境下做出适当的选择。其他类型的木质素,如用离子液体、低共熔溶剂等处理的木质素,纯度和收率较高,也受到了越来越多的关注<sup>[25]</sup>。Zhang等<sup>[26]</sup>利用碱木质

素(AL)或木质素磺酸盐(LS)作为前驱体制备了木质素衍生的多孔碳材料,并分别考察了不同活化剂(KHCO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和KOH)的活化效果。结果显示,KHCO<sub>3</sub>对微观结构致密的AL具有最佳的活化效果,而对于微观结构疏松的LS,KOH的活化效果更佳,且不同种类的木质素衍生的多孔碳材料的比表面积和吸附性能也存在差异。这说明不同类型的木质素前驱体适用的制备条件不同,所得碳材料的结构和性能也存在显著差异,突出了在制备木质素基多孔碳材料过程中前驱体选择的重要性。

表1 4种常见木质素的结构和性质比较<sup>[17-24]</sup>。

Table1 Comparison of the structure and properties of four types of lignin<sup>[17-24]</sup>。

木质素类型	木质素提取的主要试剂	灰分含量 (%)	硫含量 (%)	分子量 $M_w$ (g/mol)	多分散指数	玻璃化转变温度 $T_g$ (°C)
硫酸盐木质素	NaOH, Na <sub>2</sub> S	0.5~3.0	1.0~3.0	25000	2.5~3.5	124~174
木质素磺酸盐	亚硫酸盐 (Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , NaHSO <sub>3</sub> )	0.7~2.3	3.5~8.0	150000	4.2~7.0	~130
碱木质素	NaOH, 蒽醌	4.0~8.0	0	15000	2.5~3.5	150~165
有机溶剂木质素	有机溶剂 (乙醇、乙酸、甲酸等)	1.7	0	5000	1.5	90~110

除了来源、提取工艺和预处理方式各异的木质素外,还可采用改性木质素或木质素与其他材料的共混/共聚物作为制备多孔碳材料的前驱体。木质素与其他物质共聚或共混作为碳前驱体可通过提高稳定性、增强可加工性、调控孔隙结构、引入杂原子掺杂等途径有效改善多孔碳材料的结构和性能。木质素的热分解温度较低,在高温热处理过程中易坍塌,采用木质素基聚合物材料为碳前驱体有助于提高热稳定性,维持规整的形貌特征。从反应角度来看,木质素具有多种功能基团,能参与多种聚合反应<sup>[27]</sup>,从而制备结构多样的聚合物材料。例如,木质素结构中含有大量酚羟基官能团,可作为原料合成酚醛树脂。酚醛树脂热稳定性好,热解后含碳量高,碳化后仍能保持几何形貌,使碳材料的结构更加多样化、可控化,是合成碳材料的理想前驱体。此外,木质素在作为多孔碳纤维的制备原料方面存在成纤性差的缺点,这往往可通过与高分子基质(PAN、PVA、PEO、纤维素等)共混或与高分子共聚等方式提高其可纺性<sup>[28]</sup>。杂原子掺杂(N、O、S等)往往能改变多孔碳材料的电子云分布,产生更多活性位点,增强其吸附性能<sup>[29]</sup>。杂原子掺杂主要包括原位

掺杂和后处理掺杂2种方式。后处理掺杂通常只是通过浸渍或氧化等方法实现多孔碳材料的表面功能化,但通过共聚或共混的方式,能将杂原子均匀地引入多孔碳前驱体材料中,实现杂原子的原位掺杂,使其均匀地分散到整个多孔碳材料体系中<sup>[30]</sup>。

## 2.2 制备方法

孔结构会直接影响多孔碳吸附剂的吸附性能。通过合理设计和调控孔结构,可增加多孔碳材料的比表面积和孔容量,提高其对目标物质的吸附能力和速率。不同大小和类型的孔结构对不同分子有不同的选择性吸附效果。多孔碳吸附剂的孔隙结构可分为3类,即微孔(孔径<2 nm)、介孔(2 nm<孔径<50 nm)和大孔(孔径>50 nm)<sup>[31]</sup>。通过调节孔径大小和孔壁化学性质,可实现对特定目标分子的高效选择性吸附。不同的制备方法可调控木质素基多孔碳吸附剂的孔隙结构和宏观形貌等,进而影响其吸附性能。

### 2.2.1 直接碳化法

木质素基多孔碳材料的直接碳化方法可分为热裂解法、微波碳化法、水热碳化法等。热裂解法通过在惰性气体条件下利用高温热能使碳前驱体中的有机组分受热分解,生成含多孔

结构的碳材料,是一种直接有效制备木质素基多孔碳材料的方法。微波碳化法是一种利用微波能量对碳源材料进行加热和碳化的技术,相较于传统的加热方式,微波能量能快速而均匀地加热碳源材料,且转化效率高,提高了碳化效率,避免了受热不均的问题,减少了能源消耗,兼具环境友好的特点<sup>[32,33]</sup>。水热碳化法通常是指在封闭系统中,碳前驱体以水为溶剂在一定压力和温度下转化为碳材料的过程。相较于热裂解等其他方法,水热碳化法条件较为温和,具有能耗低、环境友好的优势<sup>[34]</sup>。Brazil等<sup>[35]</sup>以磷酸为活化剂,用硫酸盐木质素(KL)制备木质素基活性炭材料,对比了常规热裂解和微波碳化2种碳化工艺,通过对2种方法在不同碳化条件下筛选出来的活性炭C4和M4进一步表征发现,虽然C4样品的比表面积略高于M4,但M4样品对亚甲基蓝的吸附容量(126.3 mg/g)明显高于C4(80.0 mg/g),同时微波碳化法大大降低了时间和经济成本,是更快、更高效的过程。

虽然直接碳化的方法可通过控制碳化温度、时间等反应条件对碳材料产品的形态、孔径分布和比表面积进行一定程度的调控,但比表面积往往较低,在进一步提升产品结构性能方面存在局限性<sup>[36]</sup>。

### 2.2.2 模板法

模板法是一种使用特定形态的模板有效控制碳材料的形貌和孔隙结构,制备有序多孔碳材料的方法。根据模板类型及其与客体之间相互作用的不同,模板法可分为硬模板法和软模板法<sup>[37,38]</sup>。

硬模板法通常使用结构高度有序、孔体积不易收缩、热稳定性好且易脱除的刚性模板,如二氧化硅、沸石、金属氧化物等,反向复刻其拓扑结构,其特点是制备出来的碳材料具有规整、有序的孔隙结构<sup>[39,40]</sup>。Saini等<sup>[41]</sup>以沸石ZSM-5为无机模板,制备了木质素衍生的模板化碳材料PZ。模板法大大改善了木质素生物炭的结构、孔隙率和表面特性,从而增强了吸附效果,PZ对甲基橙的最大理论吸附容量为514.0 mg/g,在实际废水样品中对甲基橙的去除率为40%。

软模板法主要利用具有软性结构的模板剂通过相互作用自组装形成复合有序的微观结构,经碳化处理后形成多孔碳材料。常用的软模板

剂通常是有机分子超分子或两亲性高分子,如CTAB、F127和P123等<sup>[42,43]</sup>。软模板法多用于制备介孔碳,且碳材料的孔隙调控灵活,但通常比表面积较低,可与其他制备方法结合获得孔隙结构多样、具有综合优势的分级多孔碳材料。Zhao等<sup>[44]</sup>报道了一种水热处理和软模板法结合的方法,以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为致孔剂和牺牲模板,制备了比表面积为633 m<sup>2</sup>/g和孔径为4.6 nm的木质素基介孔碳材料(Carbon-LSs+CTAB);同样的方法还制备了不添加模板剂的木质素基碳材料(Carbon-LSs)。结果表明,Carbon-LSs+CTAB的比表面积是Carbon-LSs的9倍,且具有良好的U(VI)吸附能力。蒸发诱导自组装(EISA)是软模板法中常见的合成路线之一。Jedrzejczyk等<sup>[45]</sup>利用炔丙基修饰的木质素,在表面活性剂存在的条件下,采用EISA策略,通过Claisen重排进行交联,再经碳化后获得用于吸附腐殖酸(HA)的介孔材料MC(图3)。通过选择不同的模板剂(Pluronic F127和P123、Kraton G1652和Solsperse M387)和碳化温度,可调控所获得木质素基介孔碳材料的结构和性能。其中使用Pluronic P123并在1000 °C下碳化后的材料具有较高的比表面积和孔体积,表现出优异的HA吸附能力(175 mg/g)。

### 2.2.3 活化法

活化法是碳化产物在高温条件和活化剂的作用下进行造孔从而调控多孔碳材料比表面积和孔隙结构的重要方法,根据活化剂种类和活化方式的不同一般可分为物理活化法和化学活化法<sup>[46]</sup>。在物理活化过程中,碳化和活化是2个连续的步骤,木质素前驱体在一定的温度下碳化,再使用气体活化剂(如二氧化碳、水蒸气等)在更高的温度下活化,从而使材料内部与表面形成一系列大小不同、形状各异的孔结构<sup>[47]</sup>。化学活化过程中,碳化和活化过程可以同时发生,通过将碳前驱体与活化剂(如氯化锌、磷酸、氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾等化学试剂)混合后进行复杂的热裂解以制备多孔碳材料。化学活化需要较高的温度和具有腐蚀性的化学物质,这对相关设备提出了更高的要求,且为去除活化过程中残留的化学试剂和杂质需要额外的清洗步骤,但其往往能更好地控制碳材料的孔径分布,获得更大的比表面积,因此成为

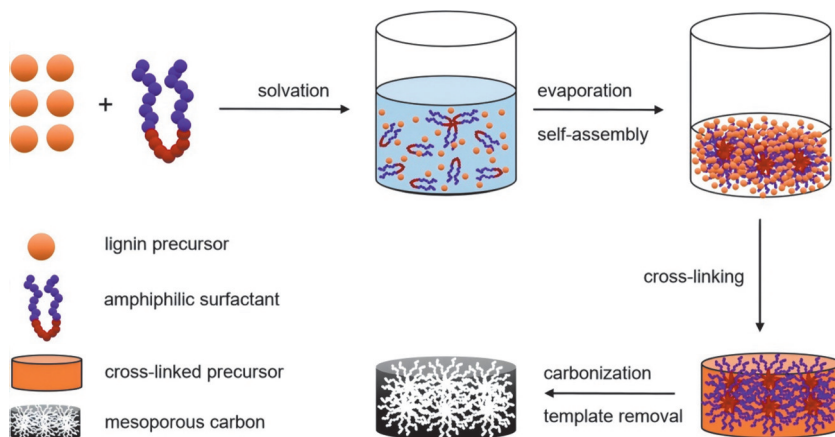


图3 软模板EISA法合成MC<sup>[45]</sup>.

Figure 3 MC synthesis via the soft-templating EISA method<sup>[45]</sup>.

工业生产的常用方法。在应用化学活化法制备多孔碳材料的过程中,活化剂的选择对所制备材料的性能具有重要影响。不同制备方法和活

化条件下的木质素基多孔碳材料及其结构参数如表2所示。作为最早应用于工业生产的活化剂,ZnCl<sub>2</sub>已被证明具有开发微孔和介孔碳材料

表2 不同制备方法和活化条件下的木质素基多孔碳材料的结构参数.

Table 2 Structural parameters of lignin-based porous carbon materials prepared under different preparation methods and activation conditions.

原料	制备方法	制备条件	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	孔容 (cm <sup>3</sup> /g)	参考文献
黑液木质素	物理活化	碳化: 450 °C, 60 min 活化: 水蒸气, 725 °C, 40 min	310.15	0.249	[48]
草源磺化木质素	化学活化	ZnCl <sub>2</sub> , 700 °C, 2 h KCl, 700 °C, 2 h Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O, 700 °C, 2 h	622.5 527.1 271.7	0.5728 0.5657 0.2874	[49]
木质素磺酸盐	化学活化	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> , 450 °C, 1.5 h	2179	1.13	[50]
硫酸盐木质素	化学活化,微波加热	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> , 640 W, 5 min	1055	0.76	[51]
木质素	化学活化,微波加热	FeCl <sub>3</sub> ; 800 W, 30 min	1177	0.66	[52]
玉米秸秆木质素			1679	0.369	
木质素磺酸盐	化学活化	KOH, 800 °C, 3 h	844	0.294	[53]
甘蔗渣木质素			856	0.364	
黑液木质素	化学活化	KOH, 800 °C, 2 h	1336.5	0.5702	[57]
碱木质素	水热诱导组装,化学活化	KOH, 800 °C, 2 h	749.16	0.227	[71]
碱木质素	模板法,化学活化	MgO, 500 °C, 1 h KOH : NaOH=1 : 2, 900 °C, 1 h	2281.98	1.14	[58]
碱木质素	化学活化	RbCl, 600 °C, 2 h	433.32	0.2191	[75]
碱木质素	水热碳化,化学活化	碳化: 200 °C, 10 h 活化:H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> , 500 °C, 2 h; KOH, 800 °C, 2 h	729 1537	0.38 0.66	[78]
木质素磺酸钠	模板法,化学活化	模板剂: GO 碳化: 500 °C, 2 h 活化: KOH, 850 °C, 2 h	3223	2.275	[79]
黑液碱木质素	化学活化	碳化: 500 °C, 1 h 活化: KOH, 800 °C, 40 min	2923	1.51	[81]

的潜力<sup>[54]</sup>。Lagtah等<sup>[49]</sup>以草源磺化木质素为前驱体,考察了 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{KCl}$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  3种不同化学活化剂的活化效果,在盐质量分数为10%、碳化温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、碳化时间为2 h的相同活化条件下, $\text{ZnCl}_2$ 表现出了最佳的活化效果,所得的碳材料拥有较大的比表面积( $622.5\text{ m}^2/\text{g}$ )和总孔体积( $0.5728\text{ cm}^3/\text{g}$ ),对 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  3种重金属离子的去除率分别为97.5%、99.2%和98.1%。但考虑到 $\text{Zn}^{2+}$ 的环境危害性,很多国家已禁止将其用于工业生产。磷酸活化法是另一种常见的化学活化方法,相对而言,磷酸显示出一些优点,如较低的活化温度、较高的碳产率、较大的比表面积以及环境友好性等<sup>[55,56]</sup>。 $\text{KOH}$ 是较为常用的活化剂,其活化后的碳材料通常具有较大的比表面积和优异的吸附性能。Zhao等<sup>[57]</sup>分别利用化学活化法和模板法,以制浆废液(黑液木质素)为原料合成了一系列多孔碳材料,分别利用 $\text{ZnCl}_2$ 和 $\text{KOH}$ 作为活化剂,以碱性碳酸镁(BMC)和氧化镁( $\text{MgO}$ )作为模板剂,研究发现化学活化法制备的碳材料的比表面积和孔容明显大于模板法,说明化学活化法对多孔碳材料孔隙结构的发展有很大贡献。其中,利用 $\text{KOH}$ 活化的多孔碳材料具有最大的比表面积( $1336.5\text{ m}^2/\text{g}$ )和孔体积( $0.5702\text{ cm}^3/\text{g}$ )以及更优异的 $\text{CO}_2$ 吸附能力。此外,活化法常与其他制备方法结合,以制备具有丰富孔隙结构的碳吸附材料,从而实现多种方法的优势互补。Ma等<sup>[58]</sup>以模板法和化学活化法相结合制备了纳米片互连而成的三维花状团簇结构的木质素基多孔碳材料(LFC)。形貌优势和丰富的孔结构使得该材料对碘具有出色的吸附能力。此外,以 $\text{KOH}$ 为活化剂制备的碳材料(LFC-K)和以 $\text{KOH}/\text{NaOH}$ 混合物为活化剂制备的碳材料(LFC-KN)具有不同的孔隙结构。LFC-K具有丰富的微孔,对碘蒸气的吸附效果更好( $4060\text{ mg/g}$ );相比之下,具有微孔、介孔结构的LFC-KN对水中碘分子的吸附效果更佳( $1295\text{ mg/g}$ )。这说明可通过使用不同的活化剂对吸附剂的孔隙结构分布加以控制,以适应不同的环境、条件和吸附对象。

### 2.3 形貌控制

在一些特定的吸附分离领域,不仅要调控材料的微观结构以提高吸附性能,而且对宏观

形貌和力学强度也有具体要求。木质素基多孔碳材料根据外观形貌可分为粉状多孔碳、粒状多孔碳、纤维状多孔碳和膜状多孔碳等<sup>[59]</sup>。传统木质素基碳吸附剂大多以粉末的形式制备,存在许多弊端,如吸附后难以分离、流动性差等,制约了其在工业领域的应用。因此,采用特殊方法制备形貌规整、尺寸均匀的木质素基多孔碳吸附剂可避免机械造粒或后加工过程中的复杂工序以及原料浪费问题,在实际应用中具有重要意义。

#### 2.3.1 木质素基多孔碳球

多孔碳球作为一种形态独特、设计精巧的碳材料,具有比表面积大、流动阻力低、尺寸可控等形貌优势,在吸附分离领域展现出了巨大的潜力和广阔的应用前景<sup>[60]</sup>。常见的木质素基多孔碳球的制备方法主要有水热碳化法、喷雾干燥-碳化法、交联聚合-碳化法(如悬浮聚合、乳液聚合等)等。其中,预先组装聚合物球形前体,然后进行碳化制备球形木质素碳材料的方法更具优势,可直接通过对聚合物球的调整控制碳球的形貌、尺寸和结构,更有利于大规模生产。Mao等<sup>[61]</sup>采用水热碳化法,以酶解木质素作为碳球制备的前体,研究了不同碳化温度、碳化时间和反应浓度等条件对碳球的影响。在碳化温度为 $270\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为7 h、质量浓度为 $0.06\text{ g/mL}$ 的条件下,可形成独立且均匀的球形结构( $3\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ )。在 $\text{KOH}$ 活化和微波加热条件下制备的活性炭球比表面积为 $1278\text{ m}^2/\text{g}$ ,具有良好的孔结构和吸附性能。Liu等<sup>[62]</sup>以木质素磺酸钠和三聚氰胺分别作为碳源和氮源,通过喷雾干燥-碳化法合成了具有丰富表面活性位点的木质素基氮掺杂分级多孔碳球,可作为挥发性有机化合物的有效吸附剂,且其拥有良好的可再生性能。当氮源与碳源质量比为0.5时,所制备的碳材料(NHPCS-0.5)具有较大的比表面积( $2961\text{ m}^2/\text{g}$ )和总孔体积( $1.57\text{ cm}^3/\text{g}$ ),对二氯甲烷表现出优异的吸附性能( $156\text{ mg/g}$ )。Lü等<sup>[63]</sup>通过合成聚苯胺/木质素(PANI-LS)复合材料前体并直接热解制备了含氮中空碳纳米球,并利用其对木瓜蛋白酶进行了有效吸附( $1161\text{ mg/g}$ )。Liu等<sup>[64]</sup>通过聚合、固化和碳化制备了木质素基多孔碳球(LPCS),之后对LPCS进行氧化,增加了其表面羧基、羟基等电负性官能团,对 $\text{Pb}^{2+}$ 表现出明显

的吸附能力, 氧化木质素基多孔碳球 (O-LPCS) 的合成及其对溶液中  $Pb^{2+}$  的吸附如图 4 所示。O-

LPCS 明确的球形结构和较好的机械强度使其在废水处理的实际应用中具有优势。

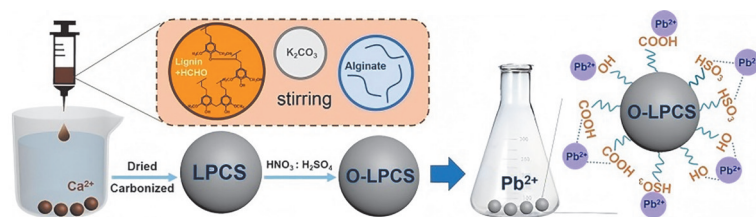


图 4 O-LPCS 的合成及其对溶液中  $Pb^{2+}$  的吸附示意图<sup>[64]</sup>.

Figure 4 Schematic diagram of the synthesis of O-LPCS and its adsorption of  $Pb^{2+}$  in solution<sup>[64]</sup>.

然而, 目前关于木质素基多孔碳球的相关研究较少, 还处于起步阶段, 仍然存在尺寸较小、制备困难和球形结构难以保持等问题, 且百微米级别的木质素基多孔碳球目前鲜有报道。制备球形良好、尺寸均一、无开裂、力学强度高且适合工业生产和应用的木质素基多孔碳球吸附剂仍是一个巨大的挑战。

### 2.3.2 木质素基多孔碳纤维

多孔碳纤维作为吸附剂具有强度高、比表面积大、吸附速度快、吸附量大等优势<sup>[65,66]</sup>, 同时兼具纤维的各种特性, 可制成纱、线、布、毡等, 给工程应用和工艺设备的简化带来了方便。木质素衍生的多孔碳纤维具有出色的化学稳定性和耐腐蚀性, 是环保且低成本的可再生产品。

木质素基多孔碳纤维的制备通常包括纺丝、

热稳定、碳化和石墨化等步骤。纺丝过程是将无定形木质素前驱体转化为纤维状, 常见的方法包括熔融纺丝、溶液纺丝和静电纺丝等, 纺丝方法的选择很大程度上取决于木质素前驱体的性质, 不同纺丝方法制备的碳纤维的直径、形貌和力学性能不同<sup>[67,68]</sup>。纤维前体的热稳定(预氧化)在较低的温度下进行, 旨在保持纤维的几何形状, 防止在后续高温处理过程中发生形变和融合等。随后, 经历惰性气氛下更高温度的碳化处理, 通过控制碳化温度调节碳纤维的结构和性能。石墨化、活化处理等能改善碳纤维的力学性能或增加其比表面积, 获得最终的木质素基多孔碳纤维材料。Song 等<sup>[69]</sup>采用静电纺丝法, 经后续的热稳定、碳化和活化步骤制备了一系列木质素衍生活性碳纤维 (ACFs), 制备工艺如图 5(a) 所示。他

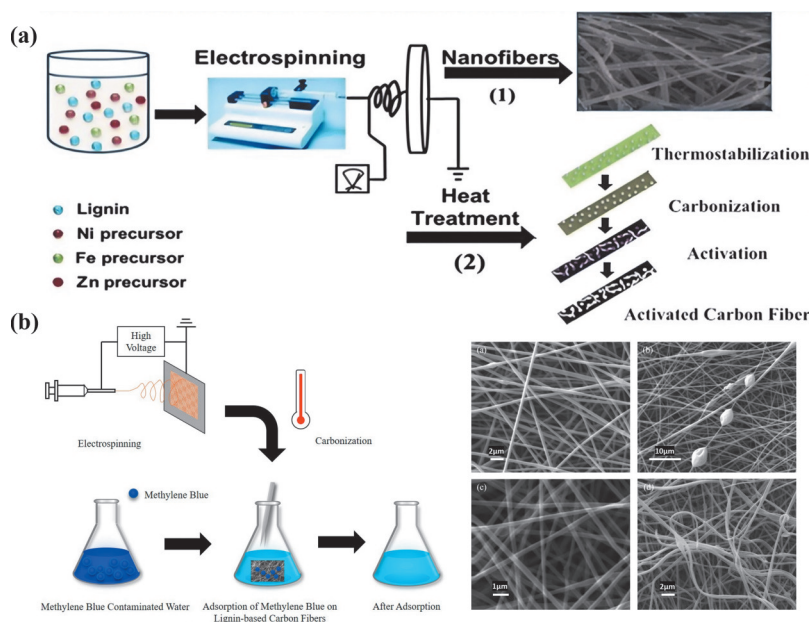


图 5 (a) 木质素基活性炭纤维的制备工艺<sup>[69]</sup>; (b) 木质素基碳纤维的制备、形貌和吸附实验示意图<sup>[70]</sup>.

Figure 5 (a) Preparation process of lignin-based activated carbon fibers<sup>[69]</sup>; (b) Preparation, morphology, and adsorption experiment schematic diagram of lignin-based carbon fibers<sup>[70]</sup>.

们研究了不同活化方式和碳化温度对活性炭纤维结构和性能的影响,最终确定了800 °C是最合适的碳化温度,制备的碳纤维具有较大的比表面积和孔体积。采用KOH一步活化法制备的活性炭纤维具有较大的比表面积(1147.16 m<sup>2</sup>/g)和较强的甲苯吸附能力(463 mg/g)。此外,木质素可纺性差,木质素中的杂质会对纺丝产生不利影响,可能导致纤维缺陷甚至完全无法纺丝,因此在前体制备的过程中,往往需对木质素进行纯化、改性、与其他材料共混等预处理,以改善木质素的纺丝性能。但常用的纯化手段如酸洗、溶剂提取等,往往增加了成本支出和环境负担。为解决这一问题,Chen等<sup>[70]</sup>的研究引入了一种新的方法,在不破坏木质素结构的情况下利用荧光假单胞菌来去除木质素中的杂质。这种方法大大提高了木质素的可纺性,在不添加任何辅助聚合物的情况下,以硫酸盐木质素作为碳源,通过静电纺丝和后续热处理的方法制备了平均纤维直径为(278.95±49.89) nm的碳纤维,其对亚甲蓝(MB)具有优异的吸附性能,成为废水处理中活性炭的潜在低成本可持续替代品,木质素基碳纤维的制备、形貌和MB吸附实验如所示图5(b)所示。

### 3 应用

#### 3.1 在金属离子吸附分离中的应用

随着矿产资源的开发和采矿、冶金等现代工业的快速发展,工业废水中大量的重金属离子被排放到自然环境中。重金属离子通常具有

高毒性、致突变性和致癌性,会随食物链循环且难以降解,对生态系统和人类健康构成严重威胁。许多研究人员正专注于开发具有绿色环保、低成本和高效能的吸附剂用于重金属污染的治理。在这些研究中,木质素基多孔碳吸附剂凭借自身独特的优势脱颖而出。Liang等<sup>[71]</sup>以工业碱木质素为原料,通过水热诱导组装和碱活化策略制备了一种多级多孔碳(L-HPC),其对Cr(VI)具有高吸附选择性,L-HPC的合成工艺及吸附机理如图6(a)所示。吸附实验表明,L-HPC对Cr(VI)具有优异的吸附性能,吸附容量高达887.8 mg/g。吸附动力学表明,L-HPC对Cr(VI)的吸附主要为化学吸附,这与L-HPC上的N、O、S功能基团密切相关,物理吸附(氢键作用和静电吸引)也对其吸附过程做出了一定的贡献。12次循环吸附-解吸实验表明,L-HPC具有良好的再生吸附性能。这项研究制备了一种新型的高效、可再生、可重复使用、成本低且适合大规模生产的Cr(VI)吸附材料,为解决废水中铬污染问题提供了一种新方法。Zhao等<sup>[72]</sup>利用黑液和纯化木质素制备活性炭并应用于水溶液中Cr(VI)的高效去除,其中制备于活化温度为900 °C下的纯化木质素衍生碳(CPL<sub>900</sub>)的比表面积和总孔体积分别为1715.16 m<sup>2</sup>/g和1.12 cm<sup>3</sup>/g,对Cr(VI)的最大吸附量为645.73 mg/g。Jia等<sup>[73]</sup>利用工业木质素,经过碱溶酸析、高温碳化和一步水热制备了一种用于废水处理的纳米复合材料Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLC-MoS<sub>2</sub>,能高效吸附Pb(II),达到了废水净化的效果,其制备流程和

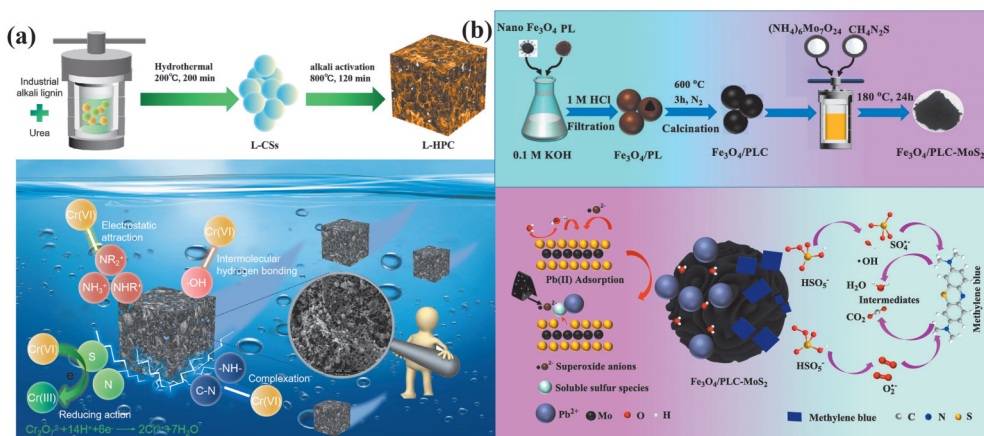


图6 (a) L-HPC的合成工艺及吸附机理示意图<sup>[71]</sup>; (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLC-MoS<sub>2</sub>制备流程和吸附机理示意图<sup>[73]</sup>。

Figure 6 (a) Schematic diagram of synthesis process and adsorption mechanism of L-HPC<sup>[71]</sup>; (b) Schematic diagram of preparation process and adsorption mechanism of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLC-MoS<sub>2</sub><sup>[73]</sup>.

吸附机理如图6(b)所示。在吸附过程中,氧化条件下,一部分 $\text{MoS}_2$ 转化为可溶性硫化物,并与 $\text{Pb(II)}$ 反应形成不溶性化合物 $\beta\text{-Pb}_3\text{O}_2\text{SO}_4$ ,有助于增强材料的吸附能力。

### 3.2 在染料吸附分离中的应用

染料污染主要来源于纺织、印染、涂料等行业的废水排放,不仅会造成水体污染,削弱水中植物的光合作用、消耗氧气,还会随食物链循环,对人体健康产生不利影响。已知一些染料会引发器官功能障碍、畸变、癌变等疾病。研究木质素基多孔碳吸附剂去除染料具有低成本高效益、操作简便且高效的优点。Zhu等<sup>[74]</sup>以黑液木质素和Fenton反应污泥为原料,以KOH为活化剂,采用一步热解工艺制备了磁性活性炭(MACs)用于亚甲基蓝(MB)染料的可回收吸附,最大吸附量可达307.2 mg/g。热力学研究表明,吸附过程本质上是吸热和自发的,对MB的吸附机理主要基于孔隙填充、 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用、静电吸引以及铁基颗粒与MB染料之间的协同作用。Zhang等<sup>[75]</sup>以碱木质素为原料、 $\text{RbCl}$ 作为活化剂在600 °C下成功制备了孔结构良好的活性炭材料(AC600),其具有较大的比表面积(433.32  $\text{m}^2/\text{g}$ )、孔体积(0.2191  $\text{cm}^3/\text{g}$ )和平均孔径(2.0222 nm)。该活性炭材料对MB溶液表现出快速高效的吸附特性(172.0 mg/g),同时在40 °C下对结晶紫的饱和吸附量达到279 mg/g,去除率为93%。许多研究采用富含木质素的农林废弃物或制浆造纸工业产生的黑液为原料直接或经一定的预处理后制备多孔碳材料,简化了工业生产中的提取工艺,节约了成本。Wei等<sup>[76]</sup>以干燥的制浆黑液为原料,以二乙烯三胺为氮源,不添加额外的活化剂,通过内源碱的自活化过程制备了氮掺杂活性炭,探究了不同氮掺杂比例和活化温度对甲基橙吸附容量的影响。结果表明,木质素基氮掺杂活性炭具有较大的比表面积(1125  $\text{m}^2/\text{g}$ )和良好的甲基橙吸附能力,最大吸附容量达373.95 mg/g。

### 3.3 在抗生素吸附分离中的应用

抗生素是一类用于治疗细菌感染的药物,近年来,抗生素的过度使用和排放已成为严重的环境和健康问题。这种药物在水体中的富集不仅会对水生生物造成直接毒害,还会改变水中微生物群落结构,进而促进抗生素耐药基因

的产生和传播。木质素衍生多孔碳储量丰富、成本低廉、环境友好,可通过调节孔隙结构和表面性质增强其吸附性能,是一种很有应用前景的抗生素吸附材料。Dai等<sup>[77]</sup>以木质素磺酸钠(SLS)为碳源,以KOH为模板剂和活化剂制备了一种用于去除抗生素磺胺二甲嘧啶(SMZ)的高效分级多孔碳吸附剂(LHPC),图7(a)是其合成示意图。实验探究了原料质量比对多孔结构的影响,当SLS和KOH的质量比为1:3时,获得的分级多孔碳(LHPC-3)表现出最大的比表面积(2235  $\text{m}^2/\text{g}$ )和孔体积(1.512  $\text{cm}^3/\text{g}$ ),288 K下最大饱和单层吸附容量为854.7 mg/g。Zhou等<sup>[78]</sup>以工业碱木质素为原料,通过水热和磷酸活化法制备了具有丰富介孔结构的木质素基碳材料(LPC),对水霉素(OTC)表现出优异的选择性吸附能力,最大吸附量高达598 mg/g。如图7(b)所示,其吸附机理包括孔隙填充、OTC分子与LPC吸附剂间的氢键、静电吸引、阳离子- $\pi$ 和 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用。同时,该吸附剂拥有良好的可重复使用性,经历7次循环再生吸附后对OTC的去除率仍高达91%。Ge等<sup>[79]</sup>以氧化石墨烯(GO)作为模板剂,通过碱活化的方法用SLS制备了一种新型的分级多孔碳,对抗生素环丙沙星(CIP)展现出高效的吸附能力。当GO、SLS质量比为1:100时,制备的碳材料(GLHPC-1)具有最大的比表面积(3223  $\text{m}^2/\text{g}$ ),318 K下的吸附量为980.4 mg/g,且其具有良好的再生能力。CIP在GLHPC-1上的吸附涉及物理和化学过程,不仅受CIP和GLHPC-1的物理化学性质和传质过程的影响,还与多种相互作用(氢键、静电吸引、 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用和疏水效应)有关,如图7(c)所示。

一些由生物质衍生的多孔碳材料往往对低分子量抗生素具有良好的吸附性能,但由于吸附过程中传质阻力较大,在吸附高分子量抗生素方面表现不佳。Wang等<sup>[80]</sup>使用木质素磺酸盐(LS)作为生物质碳源制备了具有大比表面积(2944  $\text{m}^2/\text{g}$ )和木质素衍生的分级多孔碳(LPC- $\text{CaCO}_3$ )。碳源LS与活化剂 $\text{CaCO}_3$ 的均匀混合和同时热裂解的过程对于增强活化效果、形成相互连接的孔隙至关重要,可有效降低传质阻力。实验结果表明,LPC- $\text{CaCO}_3$ 对低分子量抗生素(磺胺二甲嘧啶)和高分子量抗生素(泰乐菌素)

均表现出高吸附能力, 分别为 935 mg/g 和 734 mg/g。尤其是对高分子量抗生素的吸附能力, 甚至优于大多数其他报道的生物衍生炭、

商业活性炭和石油衍生炭等, 解决了大多数生物衍生炭的多孔碳材料对高分子量抗生素吸附量不高的问题。

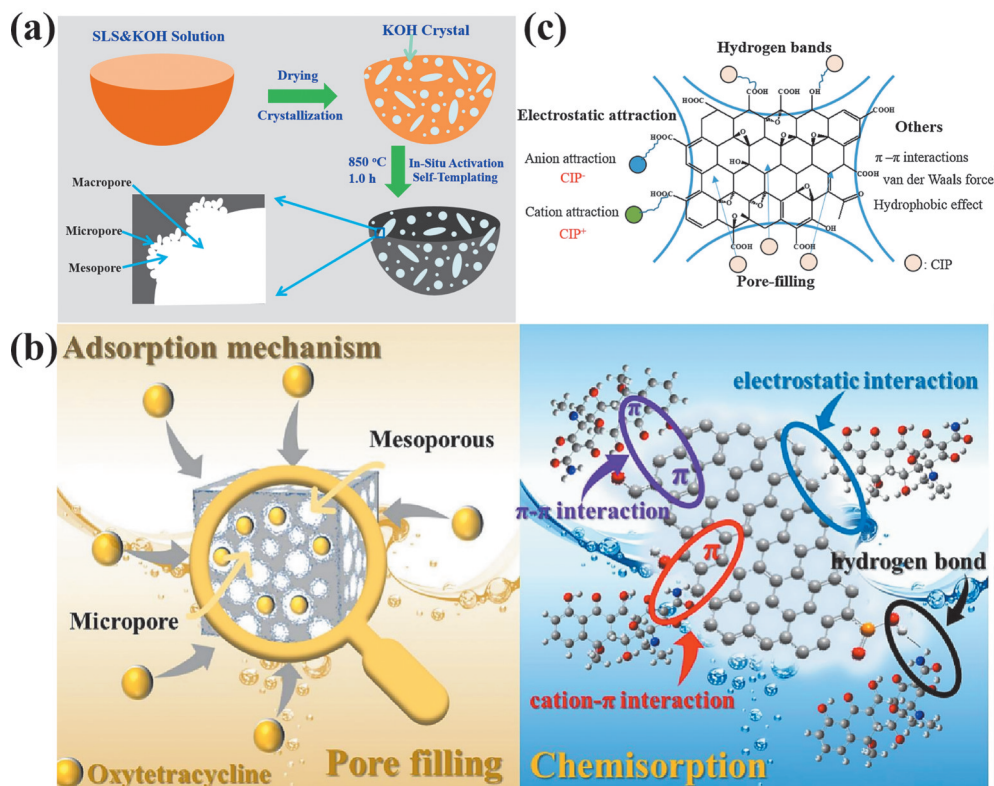


图7 (a) LHPC合成示意图<sup>[77]</sup>; (b) LPC吸附机理示意图<sup>[78]</sup>; (c) GLHPC-1吸附CIP的机理示意图<sup>[79]</sup>。

Figure 7 (a) Schematic diagram of LHPC synthesis<sup>[77]</sup>; (b) Schematic diagram of LPC adsorption mechanism<sup>[78]</sup>; (c) Schematic diagram of GLHPC-1 adsorption mechanism of CIP<sup>[79]</sup>.

### 3.4 在气体吸附和存储中的应用

如今, 空气污染已成为全球的关注焦点。挥发性有机化合物 (VOCs) 和二氧化碳等有毒有害气体的排放, 不仅对生态环境和空气质量造成了严重影响, 还直接危及了人类的身体健康。木质素基多孔碳吸附剂作为一种新兴的气体吸附材料, 具有资源丰富、可再生、表面活性高等优势, 可高效捕获和去除有害气体, 同时在氢气等清洁能源的储存方面表现出巨大潜力, 为解决空气污染和新能源储存问题提供了更多的可能性。Liu等<sup>[81]</sup>以工业碱木质素为前驱体, 通过调整碳化温度、活化温度和KOH/木质素质量比合成了一系列多孔碳材料 (PAC-S-X-Y), 比表面积最高达 2923 m<sup>2</sup>/g, 并且具有丰富的分级多孔结构以及表面杂原子含量。吸附实验表明, 所得的多孔碳材料对二氯甲烷 (171 mg/g) 和甲苯 (518 mg/g) 均具有出色的吸附能力。此外,

这项研究发现, 二氯甲烷的吸附与 0.5~1.0 nm 的超微孔密切相关, 而甲苯主要受孔径 < 2 nm 的微孔控制, 介孔起到传质通道的作用, 赋予了 PAC 快速去除挥发性有机物的能力。Chen等<sup>[82]</sup>利用木质素作为碳源、硫脲作为氮源和硫源、KOH作为活化剂, 制备了 N/S 共掺杂多孔碳材料 (NSPC), 制备流程如图 8(a) 所示。结果表明, 当碳化温度为 700 °C、硫脲与碳化木质素质量比为 1 : 4 时, 制备的碳材料具有较大的微孔体积 (0.50 cm<sup>3</sup>/g)、较高的氮含量 (6.08 at.%) 和硫含量 (0.33 at.%), 有效增强了多孔碳材料的吸附性能, 在 298 K 和 1 bar 的条件下表现出对 CO<sub>2</sub> 的高选择性吸附和优异的吸附能力 (3.49 mmol/g)。Liu等<sup>[83]</sup>以酶解木质素为原材料, 以三聚氰胺为氮源, 以 KOH 为活化剂, 通过水热处理、机械压制和低温活化的合成策略制备了一系列氧、氮掺杂的木质素基多孔碳材料,

制备流程如图8(b)所示。利用这种方法制备的木质素基多孔碳材料不仅可以降低活化过程中的能源消耗,还可以改善多孔碳材料的微孔结构,具有良好的结构可控性。在机械压力为20 MPa、停留时间为20 min、活化温度为600 °C的条件下制备的木质素基多孔碳材料具有最高的CO<sub>2</sub>吸收量(5.00 mmol/g, 273 K/1.0 bar)。Rowlandson等<sup>[84]</sup>使用相同的制浆工艺从4种不同的生物质来

源中提取木质素,通过物理活化的方法制备具有较大比表面积(>1000 m<sup>2</sup>/g)、吸附性能良好的吸氢材料,在1 bar和-196 °C的条件下吸氢值可达到1.8 wt%。研究表明,活化前的低温碳化可限制木质素炭的孔隙率发展,在一定程度上消除木质素原材料的异质性对其衍生的碳储氢材料吸附性能和吸氢能力的影响,为解决木质素在大规模多孔碳材料生产中来源不一致的问题提供了新的思路。

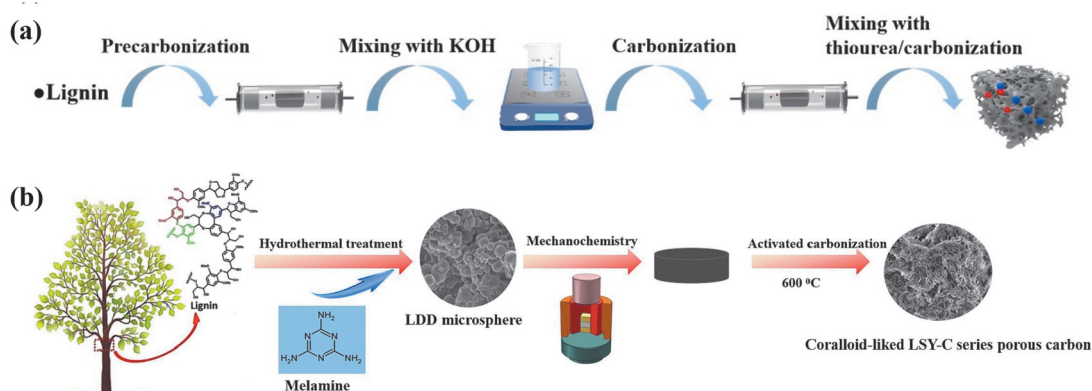


图8 (a) NSPC的合成示意图<sup>[82]</sup>; (b) LNPC合成示意图<sup>[83]</sup>。

Figure 8 (a) Schematic diagram of NSPC synthesis<sup>[82]</sup>; (b) Schematic diagram of LNPC synthesis<sup>[83]</sup>。

## 4 总结与展望

木质素是制备多孔碳吸附剂的低成本、可持续、绿色高效的优质生物质前驱体。本文综述了木质素基多孔碳吸附剂的制备过程,探讨了木质素基多孔碳吸附剂在金属离子、染料、抗生素和气体吸附存储等不同领域的应用潜力,展示了其在环境修复、资源利用等方面的重要作用。根据目前的研究现状,木质素基多孔碳吸附剂制备方法和性能提升方面还面临如下挑战:

(1) 木质素高度无规则的结构、多样的分子量分布、多功能基团赋予的丰富化学反应性、不同植物来源和提取方法导致的化学组成和结构差异,以及其在高温处理过程中复杂的降解行为,都体现了制备木质素基多孔碳吸附剂的复杂性。这些特点使木质素在研究和应用中既充满挑战,又具有巨大的潜力。

(2) 相比于粉末状木质素基碳材料,具有球形、纤维状等明确几何形貌的碳吸附材料在实际应用中更具优势,但目前的制备方法和相关研究还十分有限,很难满足实际应用中对材料形貌和强度的具体要求。以球形木质素基碳材料为例,

目前的问题集中于单纯以木质素为前驱体的碳化过程结构强度较低,热稳定性较差,因此很难保持良好的球形形貌。以木质素基球形聚合物(如木质素基酚醛树脂)为前驱体,可提高材料的热稳定性,增强球形形貌和尺寸的可控性,这为球形木质素基碳材料的制备提供了新思路。但目前的研究大多集中于碳化条件的控制,对于木质素基聚合物结构对碳材料的影响缺乏系统和深入的研究,且百微米级别大尺寸、强度和性能良好的碳球的研究较少,相关制备方法亟待补充。

(3) 当前的研究主要集中在材料的制备方法、吸附性能的优化以及应用领域的拓展等方面。尽管目前已有研究证明了木质素基多孔碳吸附剂在吸附分离领域具有潜力,但其仍处于实验室水平,将其推广至工业化应用仍面临一系列挑战。未来研究方向和重点可放在进一步开展大规模生产的研究、解决生产工艺中的技术难题、降低生产成本、实现工业化生产等方面。展望未来,随着研究的不断深入,相信木质素基多孔碳吸附剂将在环境保护和资源利用领域发挥更加重要的作用,为构建绿色、可持续发展的社会贡献力量。

## 参考文献

- 1 Sun L, Yuan D, Liu R, et al. Coadsorption of gaseous xylene, ethyl acetate and water onto porous biomass carbon foam pellets derived from liquefied vallisneria natans waste [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **2020**, 95(5): 1348-1360.
- 2 Chang Z, Dai J, Xie A, et al. From lignin to three-dimensional interconnected hierarchically porous carbon with high surface area for fast and superhigh-efficiency adsorption of sulfamethazine [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2017**, 56(33): 9367-9375.
- 3 Choi S W, Yoon H J, Lee H J, et al. CF<sub>4</sub> adsorption on porous carbon derived from silicon carbide [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2020**, 306: 110373.
- 4 Park K M, Nam H G, Lee K B, et al. Adsorption behaviors of sugars and sulfuric acid on activated porous carbon [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2016**, 34: 21-26.
- 5 Zhang L, Zhou W, Cao Y, et al. N-, P-co-doped hierarchically porous carbon fiber derived from bamboo pulp as efficient carbocatalyst for reduction of 4-nitrophenol [J]. *Carbon Letters*, **2024**: 1-12.
- 6 Chu Q, Wang K, Chen Z, et al. Boosting Zn storage performance by regulating N/O functionalities of the durian peels derived sandwich-like porous carbon [J]. *Applied Surface Science*, **2024**: 160492.
- 7 Zhang Y, Cai Y, Li T, et al. Synthesis and electrochemical performance of biomass-derived porous carbon materials for supercapacitors [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **2024**, 35(2): 116.
- 8 Zhou S, Zhou L, Zhang Y, et al. Upgrading earth-abundant biomass into three-dimensional carbon materials for energy and environmental applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2019**, 7(9): 4217-4229.
- 9 Chatterjee S, Saito T. Lignin-derived advanced carbon materials [J]. *ChemSusChem*, **2015**, 8(23): 3941-3958.
- 10 Li Y, Wang F, Miao Y, et al. A lignin-biochar with high oxygen-containing groups for adsorbing lead ion prepared by simultaneous oxidization and carbonization [J]. *Bioresource Technology*, **2020**, 307: 123165.
- 11 Kai D, Tan M J, Chee P L, et al. Towards lignin-based functional materials in a sustainable world [J]. *Green Chemistry*, **2016**, 18(5): 1175-1200.
- 12 Rath S, Pradhan D, Du H, et al. Transforming lignin into value-added products: Perspectives on lignin chemistry, lignin-based biocomposites, and pathways for augmenting ligninolytic enzyme production [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, **2024**, 7(1): 27.
- 13 Sun R C. Lignin source and structural characterization [J]. *ChemSusChem*, **2020**, 13(17): 4385-4393.
- 14 Frihart C R. Wood adhesion and adhesives [J]. *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, **2005**: 255-313.
- 15 Pang T, Wang G, Sun H, et al. Lignin fractionation: Effective strategy to reduce molecule weight dependent heterogeneity for upgraded lignin valorization [J]. *Industrial Crops and Products*, **2021**, 165: 113442.
- 16 Yao M, Bi X, Wang Z, et al. Recent advances in lignin-based carbon materials and their applications: A review [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2022**, 223: 980-1014.
- 17 Vishtal A, Kraslawski A. Challenges in industrial applications of technical lignins [J]. *BioResources*, **2011**, 6(3): 3547-3568.
- 18 Kai D, Tan M J, Chee P L, et al. Towards lignin-based functional materials in a sustainable world [J]. *Green Chemistry*, **2016**, 18(5): 1175-1200.
- 19 Aro T, Fatehi P. Production and application of liginosulfonates and sulfonated lignin [J]. *ChemSusChem*, **2017**, 10(9): 1861-1877.
- 20 Galkin M V, Samec J S M. Lignin valorization through catalytic lignocellulose fractionation: A fundamental platform for the future biorefinery [J]. *ChemSusChem*, **2016**, 9(13): 1544-1558.
- 21 Glasser W G, Davé V, Frazier C E. Molecular weight distribution of (semi-) commercial lignin derivatives [J]. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **1993**, 13(4): 545-559.
- 22 Thakur V K, Thakur M K, Raghavan P, et al. Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: A review [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2014**, 2(5): 1072-1092.
- 23 Mansouri E N E, Mail Y Q, Huang F. Characterization of alkaline lignins for use in phenol-formaldehyde and epoxy resins [J]. *BioResources*, **2011**, 6(3): 2647-2662.
- 24 Wang C, Kelley S S, Venditti R A. Lignin-based thermoplastic materials [J]. *ChemSusChem*, **2016**, 9(8): 770-783.

- 25 Xia Q, Liu Y, Meng J, et al. Multiple hydrogen bond coordination in three-constituent deep eutectic solvents enhances lignin fractionation from biomass [J]. *Green Chemistry*, **2018**, 20(12): 2711-2721.
- 26 Zhang B, Yang D, Qiu X, et al. Influences of aggregation behavior of lignin on the microstructure and adsorptive properties of lignin-derived porous carbons by potassium compound activation [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2020**, 82: 220-227.
- 27 Taher M A, Wang X, Faridul H K M, et al. Lignin modification for enhanced performance of polymer composites [J]. *ACS Applied Bio Materials*, **2023**, 6(12): 5169-5192.
- 28 Sun S C, Xu Y, Wen J L, et al. Recent advances in lignin-based carbon fibers (LCFs): Precursors, fabrications, properties, and applications [J]. *Green Chemistry*, **2022**, 24(15): 5709-5738.
- 29 Wu J, Xu F, Li S, et al. Porous polymers as multifunctional material platforms toward task-specific applications [J]. *Advanced Materials*, **2019**, 31(4): 1802922.
- 30 王同洲, 王鸿. 多孔碳材料的研究进展 [J]. *中国科学: 化学*, **2019**, 49(5): 729-740.
- 31 Vu A, Qian Y, Stein A. Porous electrode materials for lithium-ion batteries – how to prepare them and what makes them special [J]. *Advanced Energy Materials*, **2012**, 2(9): 1056-1085.
- 32 Zhou D, Li D, Li A, et al. Activated carbons prepared via reflux-microwave-assisted activation approach with high adsorption capability for methylene blue [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2021**, 9(1): 104671.
- 33 Sathish S, Nirmala R, Kim H Y, et al. Deriving activated carbon using microwave combustion technique and its energy storage applications: a topical review [J]. *Carbon Letters*, **2022**, 32(5): 1151-1171.
- 34 Chen W, Hu C, Yang Y, et al. Rapid synthesis of carbon dots by hydrothermal treatment of lignin [J]. *Materials*, **2016**, 9(3): 184.
- 35 Brazil T R, Goncalves M, Junior M S O, et al. A statistical approach to optimize the activated carbon production from Kraft lignin based on conventional and microwave processes [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2020**, 308: 110485.
- 36 Rodríguez C C, Stollovsky M, Hehr T, et al. Influence of the carbonization process on activated carbon properties from lignin and lignin-rich biomasses [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2017**, 5(9): 8222-8233.
- 37 Wang L, Hu X. Recent advances in porous carbon materials for electrochemical energy storage [J]. *Chemistry - An Asian Journal*, **2018**, 13(12): 1518-1529.
- 38 Malgras V, Tang J, Wang J, et al. Fabrication of nanoporous carbon materials with hard- and soft-templating approaches: A review [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2019**, 19(7): 3673-3685.
- 39 Inagaki M, Toyoda M, Soneda Y, et al. Templated mesoporous carbons: Synthesis and applications [J]. *Carbon*, **2016**, 107: 448-473.
- 40 Shen Y, Zhang N. Facile synthesis of porous carbons from silica-rich rice husk char for volatile organic compounds (VOCs) sorption [J]. *Bioresource Technology*, **2019**, 282: 294-300.
- 41 Saini K, Sahoo A, Biswas B, et al. Preparation and characterization of lignin-derived hard templated carbon (s): Statistical optimization and methyl orange adsorption isotherm studies [J]. *Bioresource Technology*, **2021**, 342: 125924.
- 42 Huang Y, Cai H, Yu T, et al. Formation of mesoporous carbon with a face-centered-cubic  $Fd\bar{3}m$  structure and bimodal architectural pores from the reverse amphiphilic triblock copolymer PPO-PEO-PPO [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, 119(7): 1107-1111.
- 43 Gao J, Wang Z Q, Wang Z F, et al. Biomass-based controllable morphology of carbon microspheres with multi-layer hollow structure for superior performance in supercapacitors [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2024**, 658: 90-99.
- 44 Zhao W, Lin X, Cai H, et al. Preparation of mesoporous carbon from sodium lignosulfonate by hydrothermal and template method and its adsorption of uranium(VI) [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2017**, 56(44): 12745-12754.
- 45 Jedrzejczyk M A, Engelhardt J, Djokic M R, et al. Development of lignin-based mesoporous carbons for the adsorption of humic acid [J]. *ACS Omega*, **2021**, 6(23): 15222-15235.
- 46 Wang H, Liu Z, Hui L F, et al. Biomass-derived porous carbon materials for supercapacitor electrodes: A review [J]. *Paper and Biomaterials*, **2020**, 5(2): 60-75.

- 47 Ma M, Ying H, Cao F, et al. Adsorption of congo red on mesoporous activated carbon prepared by CO<sub>2</sub> physical activation [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **2020**, 28(4): 1069-1076.
- 48 Fu K, Yue Q, Gao B, et al. Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2013**, 228: 1074-1082.
- 49 Lagtah N M A, Muhtaseb A H, Ahmad M N M, et al. Chemical and physical characteristics of optimal synthesised activated carbons from grass-derived sulfonated lignin versus commercial activated carbons [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2016**, 225: 504-514.
- 50 Yang Z, Gleisner R, Mann DH., et al. Lignin based activated carbon using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation [J]. *Polymers*, **2020**, 12(12): 2829.
- 51 Brazil T R, Gonçalves M, Junior M S O, et al. Sustainable process to produce activated carbon from kraft lignin impregnated with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> using microwave pyrolysis [J]. *Biomass and Bioenergy*, **2022**, 156: 106333.
- 52 Gómez-Avilés A, Peñas-Garzón M, Belver C, et al. Equilibrium, kinetics and breakthrough curves of acetaminophen adsorption onto activated carbons from microwave-assisted FeCl<sub>3</sub>-activation of lignin [J]. *Separation and Purification Technology*, **2021**, 278: 119654.
- 53 Li M, Mu J, Liu Y, et al. Removal of phenol by lignin-based activated carbon as an efficient adsorbent for adsorption of phenolic wastewater [J]. *Research on Chemical Intermediates*, **2023**, 49(5): 2209-2232.
- 54 Lin F, Liu X, Ma M, et al. Real-time monitoring the carbonization and activation process of activated carbon prepared from Chinese parasol via zinc chloride activation [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2021**, 155: 105089.
- 55 Myglovets M, Poddubnaya O I, Sevastyanova O, et al. Preparation of carbon adsorbents from lignosulfonate by phosphoric acid activation for the adsorption of metal ions [J]. *Carbon*, **2014**, 80: 771-783.
- 56 Liu X, He C, Yu X, et al. Net-like porous activated carbon materials from shrimp shell by solution-processed carbonization and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation for methylene blue adsorption[J]. *Powder Technology*, **2018**, 326: 181-189.
- 57 Zhao J, Zhang W, Shen D, et al. Preparation of porous carbon materials from black liquor lignin and its utilization as CO<sub>2</sub> adsorbents [J]. *Journal of the Energy Institute*, **2023**, 107: 101179.
- 58 Ma Z, Han Y, Qi J, et al. High iodine adsorption by lignin-based hierarchically porous flower-like carbon nanosheets [J]. *Industrial Crops and Products*, **2021**, 169: 113649.
- 59 Li W, Wang G, Zhang W, et al. Lignin-derived 0-3 dimensional carbon materials: Synthesis, configurations and applications [J]. *Industrial Crops and Products*, **2023**, 204: 117342.
- 60 Lan J, Wang B, Bo C, et al. Progress on fabrication and application of activated carbon sphere in recent decade [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2023**, 120: 47-72.
- 61 Mao H, Chen X, Huang R, et al. Fast preparation of carbon spheres from enzymatic hydrolysis lignin: Effects of hydrothermal carbonization conditions [J]. *Scientific Reports*, **2018**, 8(1): 9501.
- 62 Liu S, Wu S, Li M, et al. Lignin-derived nitrogen doped hierarchical porous carbon spheres for highly efficient dichloromethane adsorption [J]. *Industrial Crops and Products*, **2024**, 209: 118053.
- 63 Lü Q F, He Z W, Zhang J Y, et al. Preparation and properties of nitrogen-containing hollow carbon nanospheres by pyrolysis of polyaniline-lignosulfonate composites [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2011**, 92(1): 152-157.
- 64 Liu Y, Wang Y, Qi W, et al. Facile fabrication of oxidized lignin-based porous carbon spheres for efficient removal of Pb<sup>2+</sup> [J]. *Chemistry Select*, **2019**, 4(18): 5251-5257.
- 65 Beck R J, Zhao Y, Fong H, et al. Electrospun lignin carbon nanofiber membranes with large pores for highly efficient adsorptive water treatment applications [J]. *Journal of Water Process Engineering*, **2017**, 16: 240-248.
- 66 Nakahigashi Y, Kanoh H, Ohba T, et al. CO<sub>2</sub> adsorption properties of activated carbon fibres under ambient conditions [J]. *Adsorption Science & Technology*, **2012**, 30(7): 621-626.
- 67 Fang W, Yang S, Wang X L, et al. Manufacture and application of lignin-based carbon fibers (LCFs) and lignin-based carbon nanofibers (LCNFs) [J]. *Green Chemistry*, **2017**, 19(8): 1794-1827.
- 68 Wang S, Bai J, Innocent M T, et al. Lignin-based carbon fibers: Formation, modification and potential applications [J]. *Green Energy & Environment*, **2022**, 7(4): 578-605.
- 69 Song M, Yu L, Song B, et al. Alkali promoted the adsorption of toluene by adjusting the surface properties of

- lignin-derived carbon fibers [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, **2019**, 26: 22284-22294.
- 70 Chen J, Ghosh T, Ayranci C, et al. Bio-cleaned lignin-based carbon fiber and its application in adsorptive water treatment [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, **2022**, 139(18): 52054.
- 71 Liang H, Ding W, Zhang H, et al. A novel lignin-based hierarchical porous carbon for efficient and selective removal of Cr (VI) from wastewater [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2022**, 204: 310-320.
- 72 Zhao Y, Lu C, Yu F, et al. Investigation of black liquor-derived carbon for removal of Cr(VI): Comparison with lignin-derived carbon [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2022**, 642: 128730.
- 73 Jia J P, Wang G L, Xiao L P, et al. Bifunctional nanocomposites formed from magnetic lignin-derived carbon and molybdenum disulfide for efficient pollutant removal [J]. *Separation and Purification Technology*, **2024**: 128010.
- 74 Zhu R, Xia J, Zhang H, et al. Synthesis of magnetic activated carbons from black liquor lignin and Fenton sludge in a one-step pyrolysis for methylene blue adsorption [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2021**, 9(6): 106538.
- 75 Zhang C, Li H, Du B. Preparation and characterization of lignin-based activated carbon by rubidium chloride chemical method [J]. *Chemistry Select*, **2024**, 9(20): e202401258.
- 76 Wei K, Lv T, Wang T, et al. High adsorption of methyl orange by nitrogen-doped activated carbon derived from kraft lignin via self-activation [J]. *Surfaces and Interfaces*, **2023**, 42: 103484.
- 77 Dai J, Xie A, Zhang R, et al. Scalable preparation of hierarchical porous carbon from lignin for highly efficient adsorptive removal of sulfamethazine antibiotic [J]. *Journal of Molecular Liquids*, **2018**, 256: 203-212.
- 78 Zhou H, Jiao G, Li X, et al. High capacity adsorption of oxytetracycline by lignin-based carbon with mesoporous structure: Adsorption behavior and mechanism [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2023**, 234: 123689.
- 79 Ge W, Zhou Z, Zhang P, et al. Graphene oxide template-confined fabrication of hierarchical porous carbons derived from lignin for ultrahigh-efficiency and fast removal of ciprofloxacin [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2018**, 66: 456-467.
- 80 Wang J, Fan D, Zhang L, et al. Lignin-derived hierarchical porous carbon with high surface area and interconnected pores for efficient antibiotics adsorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 454: 139789.
- 81 Liu S, Wei W, Wu S, et al. Efficient dichloromethane and toluene removal via lignin derived oxygen and nitrogen-containing activated carbons with well-developed micro-mesopore structure [J]. *Diamond and Related Materials*, **2022**, 124: 108922.
- 82 Chen J X, Bao A, Siqin D. N/S dually doped nanoporous carbon for CO<sub>2</sub> adsorption [J]. *ACS Applied Nano Materials*, **2024**, 7(10): 12184-12193.
- 83 Liu D, Shao L, Zhan P, et al. Insights into mechanochemical assisted preparation of lignin-based N-doped porous carbon with tunable porosity and ultrahigh surface oxygen content for efficient CO<sub>2</sub> capture [J]. *Separation and Purification Technology*, **2024**, 347: 127657.
- 84 Rowlandson J L, Edler K J, Tian M, et al. Toward process-resilient lignin-derived activated carbons for hydrogen storage applications [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2020**, 8(5): 2186-2195.

## Review

## Research Progress in the Preparation and Application of Lignin-based Porous Carbon Adsorbents

HE Tao, LI Ying-ru, WANG Da-zheng, WANG Chun-hong\*

(Key Laboratory of Function Polymer Materials, Ministry of Education, Institute of Polymer Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract** Porous carbon adsorbents have broad application prospects in environmental remediation fields such as wastewater treatment, gas adsorption, and storage due to their high specific surface area, rich pore structure, strong controllability, and environmental friendliness. Lignin is a natural polymer with abundant reserves in

nature, which has the advantages of high carbon content, low cost, and renewability. It is a high-quality porous carbon material biomass precursor. The selection of precursors and preparation methods, as well as the design of morphology, are important factors that affect the final structure and properties of lignin-based porous carbon materials. This article mainly reviews the preparation methods of lignin based porous carbon adsorbents and the current research status of their applications in water treatment and purification, gas adsorption and storage. It summarizes the problems and challenges faced by lignin based porous carbon adsorbents and provides further prospects for future research directions.

**Keywords** Lignin, Activated carbon, Porous carbon adsorbent, Adsorption and separation

---

\* **Corresponding author:** WANG Chun-hong, E-mail: wch2004@nankai.edu.cn.