

木质素衍生多孔碳材料的研究进展

包苏丹, 龚玲珍, 乌仁, 李金昊, 代钢, 阿古拉*

内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 内蒙古自治区绿色催化重点实验室, 内蒙古 呼和浩特

收稿日期: 2022年1月19日; 录用日期: 2022年2月14日; 发布日期: 2022年2月21日

摘要

木质素作为自然界中含量丰富的芳香族生物高聚物, 由于其功能基团的复杂性和丰富性, 及木质素衍生材料的制备方法的创新和多维度的应用引起了人们的广泛关注。本文概述了木质素衍生多孔碳材料在不同领域的应用并对其发展前景进行了展望。

关键词

木质素, 碳材料, 二氧化碳

Advances in the Study of Lignin-Derived Porous Carbon Materials

Sudan Bao, Lingzhen Gong, Ren Wu, Jinhao Li, Gang Dai, Agula Bao*

Inner Mongolia Key Laboratory of Green Catalysis, College of Chemistry and Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot Inner Mongolia

Received: Jan. 19th, 2022; accepted: Feb. 14th, 2022; published: Feb. 21st, 2022

Abstract

Lignin, as a high-polymer of aromatics rich in nature, has attracted wide attention because of the complexity and richness of its functional group, and the innovation and multi-dimensional application of the preparation method of lignin-derived materials. This paper summarizes the application of lignin-derived porous carbon materials in different fields and looks forward to their development prospects.

*通讯作者。

Keywords

Lignin, Carbon, Carbon Dioxide

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着社会的发展, 可再生材料由于其可以减少化石资源的使用从而达到减少温室气体排放的目的, 同时在超级电容器、染料吸附等方面的应用前景, 成为研究热点。碳捕获和储存途径有可能将未来世界能源排放量减少 20% [1], 因此需要寻找廉价且高效捕获储存温室气体的可再生材料。至今为止, 已经开发了各种碳源, 如乙醇、乙炔和吡啶[2], 然而这些碳源大多与化石燃料有关[3], 这些燃料具有易燃性、爆炸性和低可控性等劣势。因此, 转向生物可再生碳源至关重要。生物质能源在自然界中的储存量大、开发成本低并且对环境污染程度小[4]。作为新能源的生物质材料主要组成有多糖、木质素、蛋白质等[5], 因其含有多种功能基团, 可采用物理或化学方法将其改性来制备可再生材料[6]。

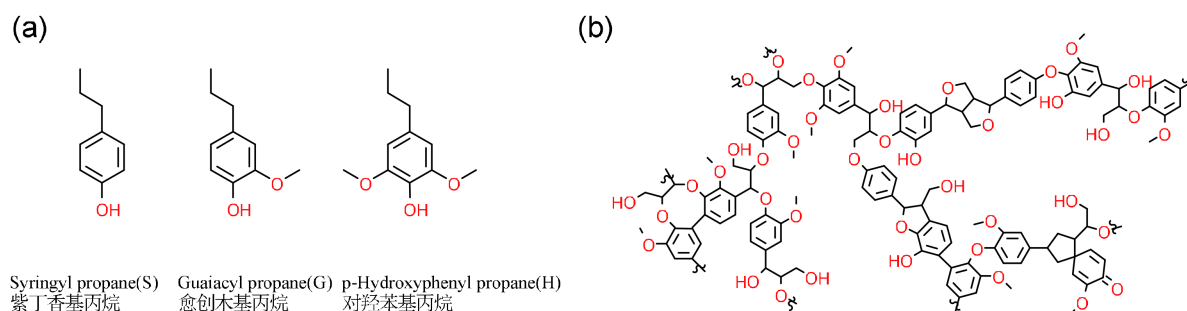


Figure 1. (a) Basic structural unit of lignin; (b) Structural formula of lignin

图 1. (a) 木质素基本结构单元; (b) 木质素结构式

木质素分子结构单元紫丁香基丙烷、愈创木基丙烷以及对羟基苯基丙烷之间主要通过醚键和碳碳键相连, 并含有丰富的官能团(图 1), 如甲氧基、羟基、羧基、羰基和共轭双键等[7], 利用这些官能团的高活性经过化学改性[8]可以实现其在吸附金属离子、有机污染物等领域中的应用[9]。此外, 通过木质素制备的多孔碳电极材料具有较好的化学稳定性[10]、优异的导电性以及高比表面积而应用于碳基超级电容器[11]。木质素是仅次于纤维素的丰富的可再生生物质, 每年生产数百万吨, 而大部分木质素被燃烧为制浆和造纸工业提供能源, 而含有木质素材料的物质主要是工业和农业副产品, 如硫酸盐黑液中的木质素、天然木质素和许多其他物质。木质素具有成本低, 易于调控结构等优势, 作为多孔碳材料前体的潜力很大。本文概述了木质素衍生多孔碳材料的制备方法以及应用并对其发展前景进行了展望。

2. 木质素衍生碳材料在染料吸附领域的应用

染料大部分来源于纺织、制革、造纸行业、化妆品、污水处理厂等部门。这些染料中的大部分都对生态环境造成了严重的问题, 从而引起过敏甚至癌症[12]。吸附剂吸附有机污染物的作用机理包括物理吸附、静电吸附、离子交换、氢键作用以及 π - π 键作用。天然和改性形式的木质素已被用作去除物流中

染料、金属离子和有毒化合物的吸收剂。Zhang [13]等人采用蒸汽爆破法从稻草制备出有机溶剂木质素以去除亚甲基蓝(Methylene Blue, MB)。通过 FT-IR、光学显微镜和 SEM 表征观察到, 所得有机溶剂木质素具有典型的禾本科木质素官能团和蜂窝状结构而有利于吸附实验。对 MB 在有机溶剂木质素上的吸附进行了研究, 最大吸附量为 20.38 mg/g, 但在很大程度上取决于溶液的 PH 值。动力学数据与拟二级动力学模型相近, 等温线与 Langmuir 方程较符合, 表明对 MB 的吸附是单层吸附。

同时人们尝试用不同的改性方法来提高木质素材料对有机化合物的吸附能力[14], 其中将木质素转化为多孔碳是最常用的改性方法之一[15]。Yang [16]等人以杨木中的低硫酸酸性水溶性木质素为原材料, 采用酸液分离法, 以 H_3PO_4 为活化剂在 450℃ 的中温条件下制备了比表面积超过 2000 m^2/g 的活性炭。其中具有最大比表面积的活性炭对于刚果红和亚甲基蓝的最大吸附量分别为 65 mg/g 和 535 mg/g。并且碳材料对亚甲基蓝的吸附仅符合伪二级动力学模型, 表明吸附速率取决于可用的吸附位以及在表面达到平衡的时间。Chen [17]等人以天然木质素为原材料, 以 KOH 为活化剂, 采用无模板法合成了表面积高达 2925 m^2/g 的分级多孔管状碳。材料对亚甲基蓝以及甲基橙的吸附容量分别为 838 mg/g 和 264 mg/g, 并且有 200 F/g 的高电化学电容。

Fierro [18]等人以微波预处理的硫酸盐木质素为原料, 以胶体二氧化硅为硬模板剂制备了比表面积为 1880 m^2/g , 总孔体积为 2.22 cm^3/g 的微孔 - 介孔碳, 其中微孔体积为 0.45 cm^3/g 。硬模板法的原理是反向复制模板剂孔道, 因此可以选择不同硬模板剂合成各种纹理结构的碳材料。首先将硫酸盐木质素浸渍到胶体二氧化硅孔道内, 经过高温碳化处理, 最后用酸或碱刻蚀掉模板剂, 得到碳材料。经过溶解碳前体中的二氧化硅硬模板剂产生均匀的球形中孔, 再经过 CO_2 活化产生微孔。所研究的介孔碳对溶菌酶的吸附也展现了较好的表现, 表明裁剪碳的中孔对于吸附染料和蛋白质等大分子非常重要。

3. 木质素衍生碳材料在 CO_2 吸附领域的应用

近年来 CO_2 气体排放量的急剧增加导致了許多严峻的问题, 例如全球变暖、海平面上升等。因此, 减少 CO_2 排放量来缓解当前的环境问题是十分迫切的。人们通过 CO_2 捕集与封存(CCS)技术来减轻对环境造成的影响[19]。几十年来, 碳质多孔材料因其大的比表面积、高的孔隙率、低的密度和足够的导电性而引起了人们极大的研究兴趣。碳质材料表面的大量活性中心和开放的三维(3D)多孔结构使分子能够有效吸附和扩散, 因此对于 CO_2 气体的捕获以及储存方法的研究引起了人们的广泛关注。在发电厂中使用的一种工业规模方法是烷醇胺对 CO_2 的化学吸附[20]。然而, 这一过程成本高昂, 并且由于其对 CO_2 的强结合亲和力, 通常危险的烷醇胺溶剂的再生具有挑战性。因此, 需要寻找具有成本效益和高选择性的材料来吸附 CO_2 等气体。木质素的高度芳香结构意味着该原料非常适合开发气体吸附剂。Qin [21]等人以木质素为前躯体采用直接碳化法合成了具有分级孔结构的石墨碳纳米笼。通过表征得知产物具有较高的石墨化结晶度和石墨骨架的分级孔隙结构。 CO_2 吸附容量为 28.7 mg/g, 这是由于产物的中空纳米笼结构和分级孔隙率导致的。还需要进一步的研究证明其工业化应用的成本。BaLahmar [22]等人 在 740 MPa 压力下将 KOH 活化剂和生物质碳氢化合物的混合物压缩成颗粒, 再进行进一步的热解处理。与常规活性炭相比, 该生物衍生碳具有更大的表面积和孔体积。当 KOH 与碳的比值为 2:1、温度为 25℃ 以及压强为 1 bar 时所制备的活性炭的 CO_2 吸附容量为 5.8 mmol/g。Saha [23]等人采用脱碱木质素为原料, 以 KOH 为活化剂, 在 N_2 以及 NH_3 气氛下烧结制备出了具有分级孔隙结构的氮掺杂碳。材料的比表面积为 1631~2922 m^2/g 、氮含量为 5.6%~7.1%。用理想吸附溶液理论(IAST)计算了 CO_2/N_2 选择性吸附, 研究表明氮含量最高的多孔碳表现出最好的选择性。在 298 K、273 K 和 1 bar 条件下, CO_2 的吸附容量分别为 5.48 mmol/g 和 8.64 mmol/g。对 CO_2 连续十次吸附 - 解吸后产物仍旧能保持其工作能力。

Zhao [24]等人, 采用软模板法合成了表面积为 1152 m^2/g 、 CO_2 吸附量为 77 mg/g、机械强度为 58

N/mm^3 的低成本、高活性的多尺度碳超微粒。他们以木质素纳米微球和纤维素纳米纤维为软模板，将其溶解在特定溶剂中形成胶束并与碳前体分子相互作用生成涂层。与硬模板法比较，软模板剂胶束会在碳化过程中分解，因此简化了实验步骤。然而软模板剂成本高，不利于工业化生产。

Hao [25]等人将木质素与甲酸一起水热处理，再加入 KOH 活化得到磁性活性炭。这种以水为溶剂在密封的压力容器中将碳源转变为富碳产物的水热碳化操作简便，但将水热产物直接碳化处理会导致多孔碳的比表面积小，所以通常需要活化处理，以达到优化孔道结构的作用[26]。所制备的活性炭具有高比表面积 $2875 \text{ m}^2/\text{g}$ 、高孔体积和高达 $6.0 \text{ mmol}/\text{g}$ 的 CO_2 吸附容量。材料中含有大量嵌入的铁纳米颗粒，显示出软磁性，饱和磁化强度值为 $1\sim 10 \text{ emu}/\text{g}$ 。材料磁性可用于促进 PAC 与液体的分离，并有可能通过电磁场减少解吸时间，从而缩短 CO_2 变温过程的循环时间。Park [27]等人以木质素为原料，采用水热碳化法，以 KOH 活化和尿素改性制备了氮掺杂纳米多孔碳，并对其进行了 CO_2 吸附。经过 KOH 的成功活化，获得的碳材料比表面积高达 $3064 \text{ m}^2/\text{g}$ 。掺杂的氮在材料表面上以吡啶氮、吡啶酮氮、吡啶氮氧化物形式存在，氮官能团的生成有利于 CO_2 吸附，其最大吸附容量超过 $13 \text{ mmol}/\text{g}$ ，并且在 10 次吸附/解吸循环中表现出高稳定性。上述碳材料具有较高的 CO_2 捕集能力，并且容易再生和再利用而不会明显丧失 CO_2 吸附能力。

现有研究证明，经过化学改性之后材料的结构参数、 CO_2 吸附容量以及选择性都明显增加。其中，杂原子掺杂的化学改性方式对选择性的影响不可忽略。一方面，多孔碳材料引入缺陷，改变电子云分布，形成新的活性位点，使原本惰性的碳材料具有催化性能。另一方面，改变碳材料的润湿性和极性，使其电化学性能进一步提高。而为了杂原子的成功掺杂，通常选择电子结构与碳相近且形成的官能团与 CO_2 分子相互作用的元素，例如氮、硼、硫、磷、氧等进行掺杂。官能团的类型、含量以及分布位置都将影响 CO_2/N_2 选择性。而这一步骤的难点在于如何掺入杂原子以及选择含有以上杂原子的化学品。

4. 木质素衍生碳材料在电化学领域的应用

木质素作为自然界丰富的多功能可再生材料已在超级电容器、燃料电池、电极材料等领域广泛应用 [28]。木质素基碳材料的高价值利用对绿色可持续发展也具有重要的意义。Demir [29]等人以制浆造纸工业的副产品的木质素为原料通过水热碳化和化学活化制备了用于 CO_2 捕获和超级电容器的杂原子掺杂多孔碳。所有制备的碳都具有微孔和介孔结构，比表面积高达 $2957 \text{ m}^2/\text{g}$ 。所得碳材料在 1 bar 压强、273 K 和 298 K 条件下， CO_2 的吸附量分别为 $8.2 \text{ mmol}/\text{g}$ 和 $4.8 \text{ mmol}/\text{g}$ 。制备的材料在 $10 \text{ mV}/\text{s}$ 的扫描速率下电容为 $372 \text{ F}/\text{g}$ ，并具有优异的电容保持率，展现了较好的超级电容器方面的应用。Geng [30]等人以硫酸盐木质素为原材料，采用冰模板法和碳化合成了具有分层各向异性多孔结构的碳气凝胶。通过改变碳气凝胶前体中木质素与纤维素纳米纤维的重量比，可以同时调整碳气凝胶的宏观和微观结构。碳气凝胶在 273 k 和 100 KPa 条件下吸附 CO_2 的最大吸附量为 $5.23 \text{ mmol}/\text{g}$ ，并且在电流密度为 $0.2 \text{ A}/\text{g}$ 时双电层比电容为 $124 \text{ F}/\text{g}$ ，在 CO_2 捕获和电容储能方面均表现出优异的性能。Yang [31]等人结合冷冻干燥和活化法制备了比表面积高达 $2490 \text{ m}^2/\text{g}$ 的分级多孔碳。并且具有 $145 \text{ F}/\text{g}$ 的高比电容和 87% 保留率的优异循环稳定性。这一合成路径体现了木质素的高利用价值，并为高性能锂离子电池和其他储能系统的设计提供了思路。Saha [32]等人以预交联木质素凝胶为成孔剂，首先采用物理活化法在 875°C 温度下以 CO_2 为活化气体将木质素转化成生物碳，进一步以 KOH 为活化剂采用化学活化法同时完成了活化与碳化，得到了比表面积为 $1148 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔体积为 $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的介孔碳。原始碳的重量比电容为 $77.1 \text{ F}/\text{g}$ ，分别用 CO_2 和 KOH 活化后比电容增加至 $102.3 \text{ F}/\text{g}$ 和 $91.7 \text{ F}/\text{g}$ 。表明生物质衍生介孔碳材料在特定电化学应用中显示出巨大潜力。

上述研究中常见的活化剂为 KOH，通常认为钾盐是通过以下共同作用达到活化的目的：1) 通过氧

化还原反应,对碳进行化学活化;2)导致碳气化的物理活化;3)生成的金属钾嵌入碳基体,导致晶格膨胀。但以 KOH 活化碳前体,需要大量的去离子水洗涤或者使用强酸中和以去除 KOH,不仅如此,材料的产率也会大幅度降低。因此使用 K_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、KAc 等更为温和的活化剂探索碳材料性能显得尤为重要。

5. 展望

目前,木质素生物质的开发利用展现了良好的成果。但需要深入了解木质素的结构及其反应机理,为现有的制备方案提供新的见解,并调整新型木质素吸附剂的开发。关于提高吸附剂的选择性,或许可以从调整孔径大小、调控官能团以及改变碳材料极性等方面进行探索。此外,在实际应用中应尽量减少水蒸气的影响,以免影响吸附剂选择性。尽管合成方法逐渐新颖,仍存在反应所需能量高、操作繁琐、选择性机理未被论证等问题。进一步利用吸附后废物,通过转化为催化剂、电极或超级电容器提升价值。

致 谢

在此论文完成之际,谨向导师阿古拉副教授、关心和帮助过我的师哥师姐、家人、朋友表达由衷的谢意!

基金项目

国家自然科学基金(41967047); 内蒙古自治区自然科学基金(2016MS0212); 内蒙古自治区水环境安全协同创新培育中心(XTCX003); 科技计划项目(2020PT0003)。

参考文献

- [1] Sun, Y., Yao, M.S., Zhang, J.P., *et al.* (2011) Indirect CO_2 Mineral Sequestration by Steelmaking Slag with NH_4Cl as Leaching Solution. *Chemical Engineering Journal*, **173**, 437-445. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.002>
- [2] Ma, Y.W., Zheng, H., Huo, K.F., *et al.* (2005) A Practical Route to the Production of Carbon Nanocages. *Carbon*, **43**, 1667-1672. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.004>
- [3] Covert, T., Greenstone, M. and Knittel, C.R. (2016) Will We Ever Stop Using Fossil Fuels? *Journal of Economic Perspectives*, **30**, 117-138. <https://doi.org/10.1257/jep.30.1.117>
- [4] 李彦军. 生物质燃料成型技术发展现状研究[J]. 现代商贸工业, 2021, 42(28): 162-163.
- [5] 孔丝纺, 姚兴成, 张江勇, 等. 生物质炭的特性及其应用的研究进展[J]. 生态环境学报, 2015, 24(4): 716-723.
- [6] 何玉凤, 钱文珍, 王建凤, 等. 废弃生物质材料的高附加值再利用途径综述[J]. 农业工程学报, 2016, 32(15): 1-8.
- [7] 靳汇奇, 贾文超, 盛雪茹, 等. 木质素羟基化改性及其在聚氨酯合成中的应用[J]. 中国造纸, 2021, 40(10): 108-119.
- [8] Benzigar, M.R., Talapaneni, S.N., Joseph, S., *et al.* (2018) Recent Advances in Functionalized Micro and Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Applications. *Chemical Society Reviews*, **47**, 2680-2721. <https://doi.org/10.1039/C7CS00787F>
- [9] 苏秀茹, 傅英娟, 李宗全, 等. 木质素的分离提取与高值化应用研究进展[J]. 大连工业大学学报, 2021, 40(2): 107-115.
- [10] Wang, Y. and Xia, Y. (2013) Recent Progress in Supercapacitors: from Materials Design to System Construction. *Advanced Materials*, **25**, 5336-5342. <https://doi.org/10.1002/adma.201301932>
- [11] 袁康帅, 郭大亮, 张子明, 等. 碱木质素基多孔碳材料的制备及其在超级电容器中的应用[J]. 中国造纸, 2019, 38(6): 47-53.
- [12] Kriaa, A., Hamdi, N. and Srasra, E. (2011) Adsorption Studies of Methylene Blue Dye on Tunisian Activated Lignin. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **85**, 279-287. <https://doi.org/10.1134/S0036024411020191>
- [13] Zhang, S.L., Wang, Z.K., Zhang, Y.L., *et al.* (2016) Adsorption of Methylene Blue on Organosolv Lignin from Rice Straw. *Procedia Environmental Sciences*, **31**, 3-11. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.001>
- [14] Dell'Amico, D.B., Calderazzo, F., Labella, L., *et al.* (2003) Converting Carbon Dioxide into Carbamate Derivatives.

- Chemical Review*, **103**, 3857-3898. <https://doi.org/10.1021/cr940266m>
- [15] 金灿, 刘云龙, 霍淑平, 等. 木质素基多孔炭材料及其在水体净化中的应用研究进展[J]. 林产化学与工业, 2021, 41(4): 111-123.
- [16] Yang, Z.Z., Gleisner, R., Doreen, H.M., *et al.* (2020) Lignin Based Activated Carbon Using H₃PO₄ Activation. *Polymers*, **12**, 2829. <https://doi.org/10.3390/polym12122829>
- [17] Chen, L., Ji, T., Brisbin, L., *et al.* (2015) Hierarchical Porous and High Surface Area Tubular Carbon as Dye Adsorbent and Capacitor Electrode. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 12230-12237. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02697>
- [18] Fierro, C.M., Gorka, J., Zazo, J.A., *et al.* (2013) Colloidal Templating Synthesis and Adsorption Characteristics of Microporous-Mesoporous Carbons from Kraft Lignin. *Carbon*, **62**, 233-239. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.012>
- [19] 董书豪. 我国碳捕获、利用与封存(CCUS)技术的发展现状与展望[J]. 广东化工, 2021, 48(17): 69-70.
- [20] Leung, D.Y.C., Caramanna, G. and Maroto-Valer, M.M. (2014) An Overview of Current Status of Carbon Dioxide Capture and Storage Technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **39**, 426-443. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093>
- [21] Qin, H., Kang, S., Huang, Y., *et al.* (2015) Lignin Based Synthesis of Carbon Nanocages Assembled from Graphitic Layers with Hierarchical Pore Structure. *Materials Letters*, **159**, 463-465. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.06.002>
- [22] BaLahmar, N., Mitchell, A.C. and Mokaya, R. (2016) Generalized Mechanochemical Synthesis of Biomass-Derived Sustainable Carbons for High Performance CO₂ Storage. *Advanced Energy Materials*, **5**, Article ID: 1500867. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500867>
- [23] Saha, D., Bramer, S.V., Orkoulas, G., *et al.* (2017) CO₂ Capture in Lignin-Derived and Nitrogen-Doped Hierarchical Porous Carbons. *Carbon*, **121**, 257-266. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.05.088>
- [24] Zhao, B., Borghei, M., Zou, T., *et al.* (2021) Lignin-Based Porous Supraparticles for Carbon Capture. *ACS Nano*, **15**, 6774-6786. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c10307>
- [25] Hao, W., Bjornerback, F., Trushkina, Y., *et al.* (2017) Correction to “High-Performance Magnetic Activated Carbon from Solid Waste from Lignin Conversion Processes. 1. Their Use as Adsorbents for CO₂”. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, 7448-7448. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02031>
- [26] 曾茂株, 余煜琪, 胡玉彬, 等. 木质素多孔炭的制备及应用研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(8): 4573-4586.
- [27] Park, S., Min, S.C. and Park, H.S. (2019) Nitrogen-Doped Nanoporous Carbons Derived from Lignin for High CO₂ Capacity. *Carbon Letters*, **29**, 289-296. <https://doi.org/10.1007/s42823-019-00025-z>
- [28] 谢亚桥, 赵佳欣, 李杰兰, 等. 氯化钠模板诱导木质素基多孔炭的制备及其超级电容器性能[J]. 应用化学, 2019, 36(4): 482-488.
- [29] Demir, M., Tessema, T.D., Farghaly, A.A., *et al.* (2018) Lignin-Derived Heteroatom-Doped Porous Carbons for Supercapacitor and CO₂ Capture Applications. *International Journal of Energy Research*, **42**, 2680-2700. <https://doi.org/10.1002/er.4058>
- [30] Geng, S.Y., Wei, J.Y., Jonasson, S., *et al.* (2020) Multifunctional Carbon Aerogels with Hierarchical Anisotropic Structure Derived from Lignin and Cellulose Nanofibers for CO₂ Capture and Energy Storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 7432-7441. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b19955>
- [31] Yang, Z.W., Guo, H.G., Yan, G.C., *et al.* (2020) High-Value Utilization of Lignin to Prepare Functional Carbons toward Advanced Lithium-Ion Capacitors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **8**, 11522-11531. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01949>
- [32] Saha, D., Li, Y., Bi, Z., *et al.* (2014) Studies on Supercapacitor Electrode Material from Activated Lignin-Derived Mesoporous Carbon. *Langmuir*, **30**, 900-910. <https://doi.org/10.1021/la404112m>