

## 木质素碳气凝胶的制备与应用

张 锐<sup>1</sup>, 潘 虹<sup>1,2</sup>, 徐丽慧<sup>1,2</sup>, 付学强<sup>1</sup>, 窦梅冉<sup>1</sup>, 王 盟<sup>1</sup>, 张应秀<sup>1</sup>, 李 倩<sup>1</sup>, 张伟俊<sup>3,4</sup>, 乐 军<sup>3</sup>

(1.上海工程技术大学纺织服装学院, 上海 201620; 2. 国家先进印染技术创新中心, 山东 泰安 271000;

3.浙江合力革业有限公司, 浙江 丽水 325024; 4.丽水合力新材料有限公司, 浙江 丽水 325024)

**摘 要:** 碳气凝胶是一种具有大比表面积和高孔隙率的优良载体材料, 木质素具有环境友好、成本低廉、获取方法容易等优点, 其独特的化学结构和芳香性质为制备木质素基碳气凝胶提供了路径, 逐渐成为制备碳气凝胶的主流材料之一。本文主要介绍了木质素基碳气凝胶的制备过程, 包括凝胶、干燥、碳化 3 个步骤: 凝胶过程决定了交联的充分程度, 是后续形成网络交联结构以及丰富孔洞的基础; 干燥过程决定了孔道结构的机械性能, 对后续碳化出的产物形貌有显著影响; 碳化过程则决定了最终产物的形态、结构、孔径等等。描述了木质素基碳气凝胶在电子和能源存储、催化剂和催化载体、气体存储和分离以及水处理方面应用等, 对木质素改性其在电池电极、传感器等未来发展提出展望。

**关键词:** 碳气凝胶; 木质素; 凝胶; 干燥; 碳化

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)04-1011-06

网络出版时间: 2025-03-19



气凝胶是一种独特的富含纳米结构孔道的多孔材料<sup>[1]</sup>, 气体作为分散介质填充在气凝胶中。气凝胶因其具有高比表面积<sup>[2]</sup>、高孔隙率<sup>[3]</sup>、低密度<sup>[4]</sup>等优点, 使其在储能<sup>[5]</sup>、废水处理<sup>[6]</sup>、生物医学<sup>[7]</sup>等领域成为炙手可热的材料。根据组成<sup>[8]</sup>, 气凝胶大致可以分为: 无机气凝胶、有机气凝胶、复合气凝胶和碳气凝胶等。碳气凝胶<sup>[9]</sup>因为具有丰富的微孔和介孔结构, 以及较大的比表面积的特性而受到研究者的青睐。

制备高性能碳气凝胶关键技术在于如何控制其中孔径大小和介孔比例, 同时在获得高比表面积条件下保持良好的网络结构和机械性能。另外, 碳气凝胶制造成本昂贵、过程繁琐以及前驱体存在毒性等问题也制约着其应用和发展。

为应对上述挑战, 利用绿色可再生资源作为碳气凝胶的前驱体材料成为一个有前景的研究方向。木质素是自然界中最丰富的芳香族聚合物<sup>[10]</sup>, 也是地球上第二丰富的天然高分子物质。木质素是一种具有高度复杂结构的无定形生物大分子<sup>[11]</sup>, 其由 3

个苯基丙烷单元通过芳基醚键( $\beta$ -O-4)和 C—C 键交联等交联组成。木质素<sup>[12]</sup>表面存在大量醇羟基、羧基、甲氧基等活性基团, 可以发生不同的化学反应, 例如酚化、氧化、烷基化等, 这为碳气凝胶的功能化提供了可能, 因此是一种优异的生物基碳气凝胶前驱体材料<sup>[13]</sup>。目前已有大量研究利用木质素制成多孔碳进行碳捕捉<sup>[14]</sup>、材料负载<sup>[15]</sup>、吸附废水<sup>[16]</sup>等领域。本文主要介绍木质素制备碳气凝胶的方法, 论证了其结构上能够成为碳气凝胶前驱体材料的必备条件。此外, 还介绍了木质素碳气凝胶在电容器、催化剂与催化载体、气体存储与分离以及水处理方面的应用前景。

## 1 木质素碳气凝胶的制备方法

绝大多数的碳气凝胶制备包括 3 个阶段, 即凝胶、凝胶后干燥以及碳化, 如图 1 所示。形成凝胶的前驱体溶液因为加入的引发剂、交联剂不同等原因, 形成的水凝胶结构亦不相同。有些生物质<sup>[17]</sup>由于其本身特性, 并不需要加入交联剂或引发剂来促

收稿日期: 2024-12-03。 修订日期: 2024-12-23。

基金项目: 上海自然科学基金(21ZR426200); 上海高校特聘教授计划(东方学者); 先进染整技术国家创新中心科学基金(2022GCJJ22); 国家自然科学基金(51703123)。

第一作者: 张 锐(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 潘 虹(1984—), 女, 博士, 讲师。

Received date: 2024-12-03. Revised date: 2024-12-23.

First author: ZHANG Rui (2000—), male, Master candidate.

E-mail: 2476095292@qq.com

Correspondent author: PAN Hong (1984—), female, Lecturer.

E-mail: panhong@sues.edu.cn

使前驱体溶液成胶，例如纤维素基气凝胶<sup>[18]</sup>在凝胶化过程中，只需要溶解纤维素后便可自动成凝胶状。壳聚糖类气凝胶<sup>[19]</sup>将原料通过化学试剂溶解即可形成凝胶态。木质素<sup>[20]</sup>在合成凝胶前驱体

材料时，其侧链大量的酚羟基和脂肪族羟基通过与甲醛和环氧氯丙烷反应进行羟甲基化和环氧化，从而实现化学反应形成交联结构生成聚合物凝胶。

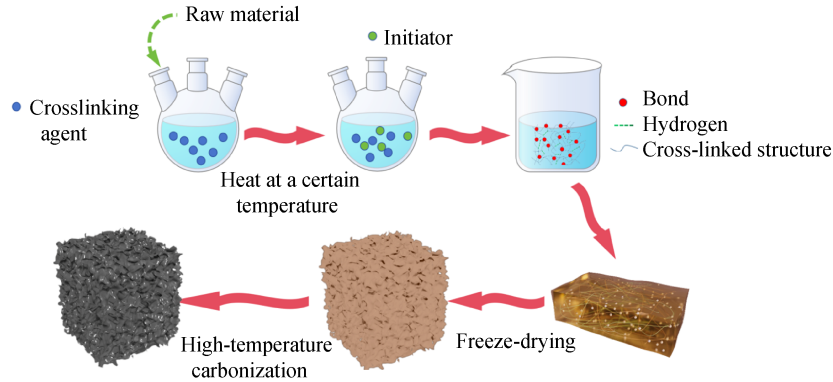


图 1 碳气凝胶的制备流程图  
Fig. 1 Preparation flowchart of carbon aerogels

木质素不同的反应活性是由木质素中不同含量的苯基丙烷单体单位所提供的，不同性质的木质素的活性位点也不相同。木质素的 3 个单体<sup>[21]</sup>分别为愈创木基木质素单体 G (Guaiacyl monomers)、紫丁香基木质素单体 S (Syringyl monomers)、对羟基苯基木质素单体 H (p-Hydroxyphenyl monomers)，单体之间主要通过  $\beta-O-4$  和 C—C 进行交联，如图 2 所示。G 型单位中 1 个邻位被甲氧基占据，S 型单位中 2 个邻位都被占据不存在活性位点，而 H 型单元具有不止 1 个的活性位点，这就决定了其具有高度交联结构的潜力。因此，H 和 G 型单元能够与甲醛反应生成木质素基类凝胶物。碱木质素<sup>[22]</sup>具有较高的 G 型单位，成为木质素基树脂的优异候选物之一。因此在木质素基有机气凝胶的合成过程中，木质素结构尤为重要。Wu 等<sup>[23]</sup>通过利用碱木质素中较多的 G 型单位与多孔氧化石墨烯共同作用，制备出了具有发达三维网络结构以及优异机械强度的复合气凝胶，对亚甲基蓝的吸附容量达到 1185.98 mg/g。Hwang 等<sup>[24]</sup>对硫酸盐木质素中的 S 单位进行改性处理，提高了羧酸基团含量并与丙烯酰胺交联形成水凝胶，所得的木质素水凝胶吸水率高达 96%，膨胀率高达 2400%。

木质素聚合物凝胶形成后，经干燥形成气凝胶，再高温碳化，脱去表面的 N、O 等杂质元素转化为一种具有高比表面积和开放多孔结构的多孔碳材料—木质素基碳气凝胶。

干燥过程对碳气凝胶结构性能有着显著影响，

在此过程中水凝胶中的水被除去，只留下固体骨架。不同的干燥方法、变量的选择，都会影响碳气凝胶最终的孔隙结构、机械性能。因此，干燥碳气凝胶而不破坏其多孔结构是获得良好结构性能的关键。碳气凝胶的干燥方法主要分为 3 类：冷冻干燥、超临界干燥和环境干燥。

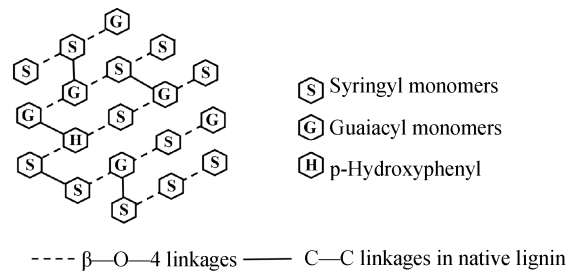


图 2 不同木质素单体的分布连接示意图  
Fig. 2 Schematic diagram of the distribution and connection of different lignin monomers

冷冻干燥方法是通过快速降温引起表面张力的剧烈变化，使得凝胶结构破坏，保存气凝胶的原始孔隙，方法简单、经济、环保常用于凝胶干燥<sup>[25]</sup>。干燥过程中，冷冻速率、冷冻时间、冷冻温度会对气凝胶的形成产生影响。Yan 等<sup>[26]</sup>通过真空辅助吸附、冷冻干燥和热退火制备出木质素基碳气凝胶/泡沫镍双网络结构的相变复合材料，具有强大的热稳定性和良好的电磁屏蔽性，其熔融焓为 145.95 J/g，在 8.2~12.4 GHz 频段，电磁干扰屏蔽效率高达 69.9 dB。冷冻干燥过程避免了高温和高压，很好的保留了气

凝胶的纳米孔结构。升华过程在没有液相存在的情况下去除溶剂, 减少了结构坍塌的风险, 能够保持较为均匀的孔隙结构, 进而有助于形成具有高孔隙度和优异比表面积的碳气凝胶。冷冻干燥还可以通过调整温度和真空度来精确控制干燥速率, 避免了快速干燥可能引起的材料应力和结构破坏。但是冷冻干燥的时间长、能耗高、成本较贵, 因此只适合小规模、高价值的生产需求。

超临界干燥法能够有效地去除溶剂而不会导致气凝胶的收缩或者坍塌, 并且能够保持气凝胶的纳米孔结构, 这对于气凝胶的低密度、低热导性至关重要。Chen 等<sup>[27]</sup>采用木质素与间苯二酚甲醛进行缩聚, 凝胶后超临界干燥制备出有机气凝胶, 存在大量中孔和大孔, 同时具有孔隙度连续的开孔结构和均匀的球形颗粒。Karaaslan 等<sup>[28]</sup>以工业软木硫酸盐木质素为原料, 同环氧树脂交联成木质素凝胶, 经超临界干燥、碳化等步骤制备出碳气凝胶, 随木质素含量的增加, 碳气凝胶的堆积密度逐渐上升, 在高性能电容器电极中有良好的应用前景。与其他干燥技术相比, 超临界<sup>[29]</sup>可使凝胶具有更高的多孔性和均匀结构, 但是不完全的溶剂置换会严重影响最终产品的性能, 而且超临界干燥工艺复杂耗时, 溶剂浪费较大, 操作难度高, 成本大, 阻碍了大规模生产。

相比前 2 种干燥方式, 环境干燥<sup>[30]</sup>更加安全且低成本, 成为大规模生产青睐的方法。Bakierska 等<sup>[31]</sup>通过利用常压干燥法从马铃薯、玉米和大米中获得了碳气凝胶, 3 种碳气凝胶在常压干燥下具有不同的形貌和导电性, 其中马铃薯植被的碳气凝胶具有最佳的电性能。环境干燥法操作简单, 无需复杂的设备或者高温条件, 依赖于自然蒸发, 成本较低。但是环境干燥可能会出现表面先干燥而内部水分尚未蒸发的情况, 容易导致干燥不均匀, 引起裂纹或者体积收缩, 破坏凝胶的孔隙结构。另外, 干燥过程中界面间易产生严重的毛细张力, 也会导致气凝胶结构收缩, 影响碳气凝胶的机械稳定性。经过干燥处理后, 在惰性气体下对气凝胶进行热解, 会提高气凝胶的机械稳定性。

碳气凝胶的中孔和大孔更多受初始制备或干燥条件的影响, 微孔性质则主要受碳化过程的影响。H、O 基团在碳化过程中分解成气体, 形成多孔的含碳三维网络。不同碳化条件下的碳气凝胶物理性质差异很大, 热解温度、热解速率、热解时间甚至木质素的种类等都会对产品产生影响, 这种影响主

要体现在碳气凝胶的比表面积、孔状结构等。Brovko 等<sup>[32]</sup>在木质素中引入磺酸基制备出水溶性木质素磺酸盐, 通过快热解(30 min 升温至 1000 °C)的方法制备出的碳气凝胶具有管状结构, 通过慢热解(15~16 h 升温至 1000 °C)制备出的气凝胶具有圆洞结构, 所制备出的微孔尺寸在 0.7~10.0 nm 之间。Wu 等<sup>[33]</sup>采用溶胶凝胶法-冷冻干燥-碳化得到了 6 种木质素碳气凝胶, 其中硫酸盐木质素碳气凝胶中可以明显看出中孔占比较多; 有机溶剂木质素碳气凝胶的孔呈蜂窝状, 大小不一, 比表面积较大; 酶解木质素碳气凝胶颗粒类球形, 颗粒之间存在黏附现象, 有利于形成相互连接的多孔网络。

碳化过程中, 高温(800~1000 °C)有助于提高碳化程度, 提升碳气凝胶的比表面积, 获得更小且均匀的孔径, 但是高温也可能会导致孔隙过度收缩, 造成孔隙结构的坍塌。适中的碳化速率会使得碳气凝胶的孔隙的均匀性和比表面积较好, 结构稳定, 孔道孔径较大。碳化时间影响着碳气凝胶中有机成分的彻底分解以及碳化程度, 较长的碳化时间可以进一步提高碳化程度, 形成稳定的碳结构, 获得更小且均匀的孔径。

## 2 木质素碳气凝胶的应用

木质素基碳气凝胶由于其孔的形态不同、孔径大小不一、三维结构差别等, 应用于储能、吸附、导电等诸多领域, 潜力巨大。

### 2.1 电子和能源存储

碳气凝胶具有结构可控性和优异的导电性, 是电子材料的理想材料<sup>[34]</sup>。电容和比表面积或孔隙是成比例关系的, 与大比表面积同样重要的是大的孔隙, 这是确保大的电解质离子可以进入的必要条件。由于结构的可设计性、高电子导电性和可加工性, 碳气凝胶的比电容明显优于传统电容器。Xu 等<sup>[35]</sup>采用微波辅助溶胶凝胶法制备出木质素复合碳气凝胶, 当锰离子与碱木质素和异霉素的混合物的质量分数为 5% 时, 木质素复合碳气凝胶的比表面积为 582 m<sup>2</sup>/g, 总体孔径为 0.35 cm<sup>3</sup>/g, 比未添加锰离子的碳气凝胶提高了 259.3% 和 218.0%, 显著提高了电容。

Xu 等<sup>[36]</sup>采用 KOH 活化木质素基碳气凝胶, 热解合成了层次化多孔木质素基碳气凝胶。木质素基碳气凝胶的比表面积为 779 m<sup>2</sup>/g, 总孔体积为 0.48 cm<sup>3</sup>/g。当电流密度为 0.5 A/g 时, 木质素基碳气凝胶的比电容达到 142.8 F/g。

碳气凝胶具有高比表面积、良好的导电性、轻质,在电子和能源存储领域具有显著优势。然而,其低能量密度、较高的生产成本和潜在的稳定性问题也限制了它的广泛应用。为了提高碳气凝胶在这些领域的表现,可以考虑在材料设计、制造工艺和应用环境等方面进行进一步的优化和改进。

## 2.2 催化剂和催化载体

粉末状活性物质通常被用作多相催化剂,但是纳米颗粒易于聚集这一特点,严重损害了作为催化剂的性能。木质素碳气凝胶的大比表面积以及三维空间网络的宏观形态使得粉末状活性材料在基底上均匀固定,大尺度孔隙网络有利于活性物质的存储以及通过并且不会堵塞孔隙。Zeng 等<sup>[37]</sup>制备了具有排列微孔和细胞壁的超轻高弹性还原氧化石墨烯/木质素衍生碳(LDC)复合气凝胶。少量的 LDC 在细胞壁中的存在增强了界面极化效应,同时保持了细胞壁的载流子数量和电导率。张国强等<sup>[38]</sup>利用甘蔗渣作为碳气凝胶的生物基前驱体,将  $\text{ZnCl}_2$  颗粒均匀负载于骨架上,内部存在丰富的微孔,对甲基橙染料(MO)具有优异的光催化活性降解性能。在重复使用 4 次之后,对 MO 的降解率仍然维持在 99%。

碳气凝胶的高比表面积、优异的孔隙结构和其对酸碱等多数化合物的较强稳定性,使其在催化反应中表现突出。但是,碳气凝胶的高成本、耐高温性能有限等缺点也需要在实际应用中加以克服。通过合适的改性或者与其他材料的复合,碳气凝胶的催化性能和稳定性可以得到进一步的提升。

## 2.3 气体存储与分离

气体分子体积较小,木质素碳气凝胶孔道丰富,孔径分布较窄且均匀,因此木质素碳气凝胶在气体的存储与分离方面具有很大的应用前景。功能化和杂原子的引入也会增强对  $\text{CO}_2$  的捕捉能力。因此,由于易于控制的多孔结构和分子水平设计,木质素碳气凝胶是很有前途的气体储存吸附剂。

Geng 等<sup>[39]</sup>证明了基于木质素和纤维素纳米纤维制成的碳气凝胶具有各向异性以及分层的多孔结构,结合冰模板和碳化的简单方法成功制备出了碳气凝胶。通过调整纤维素纳米纤维的浓度、固含量和碳化时间,产生不同的吸附能力。在 298 K 和 100 kPa 的条件下,含木质素的碳气凝胶  $\text{CO}_2$  吸附量达到 4.49 mmol/g,同时还具备了优异的机械性能。

碳气凝胶的高比表面积和大孔容可以存储大量的气体分子,使其在气体吸附和存储方面具有显著优势。通过控制合成条件,可以调节碳气凝胶的孔

隙结构,如孔径、孔隙分布等,使其适合不同气体的吸附和分离。但是碳气凝胶在加工过程中可能遇到吸湿、操作难度高以及使用过程稳定性差等问题,随着合成技术的进步和成本的降低等,可以拓宽碳气凝胶在这些领域的应用前景。

## 2.4 水处理

碳气凝胶,由于其简便、快捷、选择性和可回收性,对污染物与水的分离具有重要意义。高孔隙率的碳气凝胶提高了水污染分离的效率和选择性。通过对碳气凝胶表面官能团的裁剪以及掺杂杂原子等方法,可以控制其对吸附剂的亲和力。

Lv 等<sup>[40]</sup>利用木质素磺酸钠冷冻干燥、炭化得到的碳气凝胶具有 594.6  $\text{m}^2/\text{g}$  的高比表面积,平均孔径达到 2.211 8 nm,对亚甲基蓝的吸附量达到 421.94 mg/g,能够有效解决染料废水的循环利用问题。Yuan 等<sup>[41]</sup>以丰富的竹浆纤维为原料,利用热解法制备一种新型的碳气凝胶,其具有超低密度(5.56  $\text{mg}/\text{cm}^3$ )、高疏水性(接触角为 135.9°),大比表面积(379.39  $\text{m}^2/\text{g}$ ),对有机溶剂和油的吸附能力达到了 50~150 g/g,在有机溶剂上的吸收率优于其他生物基碳气凝胶。

碳气凝胶的高比表面积使得其在水处理过程中提供大量的吸附位点,从而有效去除水中的有害物质,如重金属、染料、油污等。可调的孔隙结构也让碳气凝胶可以满足不同的水处理需求,并且碳气凝胶的原料一般来自于天然有机物或者废弃物,对环境友好。但是较高的生产成本、机械强度不足以及循环利用操作困难等问题,限制了其在大规模水处理中的普及应用。

## 3 结论

木质素作为生产过程中的一种废弃物,价格低廉,获取方式容易,含碳量高,本文概述了木质素基碳气凝胶的制备方法及应用。在凝胶过程中,溶胶-凝胶法是现在常用的成胶方法之一,有机溶剂残留问题的解决会大大促进凝胶进展。干燥技术中,冷冻干燥技术简单、经济、环保,坍塌风险小,容易促成均匀孔隙结构生成。碳化工艺中,碳化条件对木质素基碳气凝胶的结构形貌有着显著的影响,控制碳化工艺可以调节孔道结构,形成稳定的碳气凝胶结构。

木质素制备碳气凝胶凝胶化时间长,同时还存在碳化工艺复杂,结构难控制应用受限等问题。因此,未来的研究可以集中在以下方面:1)对木质素

进行改性获得较多的活性基团参与反应, 提高木质素的交联程度促进其凝胶化; 2) 碳化过程中添加复合模板剂, 对其进行造孔, 控制孔道结构等; 3) 通过对木质素大分子引入功能基团, 设计碳材料结构等拓展其在电池电极、传感器方面的应用。

#### 参考文献:

- [1] GANESAN K, BUDTOVA T, RATKE L, et al. Review on the production of polysaccharide aerogel particles[J]. *Materials (Basel)*, 2018, 11(11): E2144.
- [2] GUO F, JIANG Y, XU Z, et al. Highly stretchable carbon aerogels[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 881.
- [3] REN J F, FENG J Y, WANG L B, et al. High specific surface area hybrid silica aerogel containing POSS[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2021, 310: 110456.
- [4] CAI B, EYCHMÜLLER A. Promoting electrocatalysis upon aerogels[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(31): 1804881.
- [5] MANDIĆ V, BAFTI A, PANŽIĆ I, et al. Bio-based aerogels in energy storage systems[J]. *Gels*, 2024, 10(7): 438.
- [6] CHENG H L, GU B W, PENNEFATHER M P, et al. Cotton aerogels and cotton-cellulose aerogels from environmental waste for oil spillage cleanup[J]. *Mater Des*, 2017, 130: 452–458.
- [7] ZHENG L, ZHANG S, YING Z, et al. Engineering of aerogel-based biomaterials for biomedical applications[J]. *Int J Nanomedicine*, 2020, 15: 2363–2378.
- [8] S S S, RAI N, CHAUHAN I. Multifunctional Aerogels: A comprehensive review on types, synthesis and applications of aerogels[J]. *J Sol Gel Sci Technol*, 2023, 105(2): 324–336.
- [9] HU L, HE R., LEI H, et al. Carbon aerogel for insulation applications: A review[J]. *Int J Thermophys*, 2019, 40, (39): 1–25.
- [10] KARTHÄUSER J, BIZIKS V, MAI C, et al. Lignin and lignin-derived compounds for wood applications—a review[J]. *Molecules*, 2021, 26(9): 2533.
- [11] FEOFILOVA E P, MYSYAKINA I S. Lignin: Chemical structure, biodegradation, and practical application[J]. *Prikl Biokhim Mikrobiol*, 2016, 52(6): 559–569.
- [12] BALK M, SOFIA P, NEFFE A T, et al. Lignin, the lignification process, and advanced, lignin-based materials[J]. *Int J Mol Sci*, 2023, 24(14): 11668.
- [13] LEE D W, JIN M H, PARK J H, et al. Flexible synthetic strategies for lignin-derived hierarchically porous carbon materials[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, 6(8): 10454–10462.
- [14] ZHAO B, BORGHEI M, ZOU T, et al. Lignin-based porous supraparticles for carbon capture[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(4): 6774–6786.
- [15] LIU X H, ZONG E M, HU W J, et al. A lignin-derived porous carbon loaded with La(OH)<sub>3</sub> nanorods for highly efficient removal of phosphate[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, 7(1): 758–68.
- [16] 张婷. 改性木质素基多孔碳对重金属和多环芳烃的吸附降解性能研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2021.
- ZHANG Ting. Study on adsorption and degradation of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons by modified lignin-based porous carbon[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2021.
- [17] NITA L E, GHILAN A, RUSU A G, et al. New trends in bio-based aerogels[J]. *Pharmaceutics*, 2020, 12(5): E449.
- [18] GONG C, NI J P, TIAN C, et al. Research in porous structure of cellulose aerogel made from cellulose nanofibrils[J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 172: 573–579.
- [19] FANG X, HAO P, SONG B, et al. Form-stable phase change material embedded with chitosan-derived carbon aerogel[J]. *Materials Letters*, 2017, 15(195): 79–81.
- [20] DIANA R G, LEIRE R R, LEYRE P A, et al. Lignin-based hydrogels: Synthesis and applications[J]. *Polymers*, 2020, 12(1): 81.
- [21] JÖUL P, JÄRVIK O, LEES H, et al. Preparation and characterization of lignin-derived carbon aerogels[J]. *Front Chem*, 2023, 11: 1326454.
- [22] WANG H, EBERHARDT T L, WANG C, et al. Demethylation of alkali lignin with halogen acids and its application to phenolic resins[J]. *Polymers (Basel)*, 2019, 11(11): E1771.
- [23] WU Z, HUANG W, SHAN X, et al. Preparation of a porous graphene oxide/alkali lignin aerogel composite and its adsorption properties for methylene blue[J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 143: 325–333.
- [24] HWANG J H, MARTINEZ D V, MARTINEZ E J, et al. Highly swellable hydrogels prepared from extensively oxidized lignin[J]. *Giant* 2022, 10: 100106.
- [25] HU L, HE R, LU Z, et al. Step-freeze-drying method for carbon aerogels: A study of the effects on microstructure and mechanical property[J]. *RSC Adv*, 2019, 9(18): 9931–9936.
- [26] YAN R, HUANG Z, CHEN Y, et al. Phase change composite based on lignin carbon aerogel/nickel foam dual-network for multisource energy harvesting and superb EMI shielding[J]. *Int J Biol Macromol*, 2024, 277(2): 134233.
- [27] CHEN F, XU M, WANG L, et al. Preparation and characterization of organic aerogels from a lignin-resorcinol-formaldehyde copolymer[J]. *BioResources*, 2011, 6(2): 1262–1272.
- [28] KARAASLAN M A, LIN L T, KO F, et al. Carbon aerogels from softwood kraft lignin for high performance supercapacitor electrodes[J]. *Front Mater*, 2022, 9: 894061.
- [29] FU R W, ZHENG B, LIU J, et al. Studies of the chemical and pore structures of the carbon aerogels synthesized by gelation and supercritical drying in isopropanol[J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, 91(5): 3060–3067.
- [30] GAN G Q, LI X Y, FAN S Y, et al. Carbon aerogels for environmental clean-up[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2019, 2019(27): 3126–3141.
- [31] BAKIERSKA M, CHOJNACKA A, ŚWIĘTOSŁAWSKI M, et al. Multifunctional carbon aerogels derived by Sol-gel process of natural polysaccharides of different botanical origin[J]. *Materials (Basel)*, 2017, 10(11): E1336.
- [32] BROVKO O, PALAMARCHUK I, BOGOLITSYN K, et al. Morphological features of aerogels and carbogels based on lignosulfonates[J]. *Holzforschung*, 2017, 71(7–8): 583–590.
- [33] WU C W, LI P H, WEI Y M, et al. Review on the preparation and application of lignin-based carbon aerogels[J]. *RSC Adv*, 2022, 12(17):

- 10755–10765.
- [34] DONG X X, XU Y L, WANG S S, et al. Design of high specific surface area N-doped carbon aerogels *via* a microwave reduction method[J]. *J Mater Sci*, 2013, 54: 1580–1592.
- [35] XU J, ZHOU X Y, CHEN M Z. Pore structure improvement of lignin composite carbon aerogels by introducing manganese ion and its application in supercapacitors[J]. *Mater Res Express*, 2019, 6(6): 065036.
- [36] XU J, ZHOU X Y, CHEN M Z, et al. Preparing hierarchical porous carbon aerogels based on enzymatic hydrolysis lignin through ambient drying for supercapacitor electrodes[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2018, 265: 258–265.
- [37] ZENG Z, WANG C, ZHANG Y, et al. Ultralight and highly elastic graphene/lignin-derived carbon nanocomposite aerogels with ultrahigh electromagnetic interference shielding performance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(9): 8205–8213.
- [38] 张国强, 戎西林, 肖振芳, 等. 甘蔗渣碳气凝胶负载纳米氧化锌的制备及其光催化性能研究[J]. *无机盐工业*, 2024, 56(8): 131–138.
- ZHANG Guoqiang, RONG Xilin, XIAO Zhenfang, et al. *Inorg Chem Ind*, 2024, 56(8): 131–138.
- [39] GENG S Y, MAENNLEIN A, YU L, et al. Monolithic carbon aerogels from bioresources and their application for CO<sub>2</sub> adsorption[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2021, 323: 111236.
- [40] LV D, LI Y, WANG L. Carbon aerogels derived from sodium lignin sulfonate embedded in carrageenan skeleton for methylene-blue removal[J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 148: 979–987.
- [41] YUAN W, ZHANG X F, ZHAO J Q, et al. Ultra-lightweight and highly porous carbon aerogels from bamboo pulp fibers as an effective sorbent for water treatment[J]. *Results Phys*, 2017, 7: 2919–2924.

## Preparation and Application of Lignin-based Carbon Aerogels

ZHANG Rui<sup>1</sup>, PAN Hong<sup>1,2</sup>, XU Lihui<sup>1,2</sup>, FU Xueqiang<sup>1</sup>, DOU Meiran<sup>1</sup>, WANG Meng<sup>1</sup>,  
ZHANG Yingxiu<sup>1</sup>, LI Qian<sup>1</sup>, ZHANG Weijun<sup>3,4</sup>, LE Jun<sup>3</sup>

(1. School of Textiles and Fashion, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China; 2. National Advanced Printing and Dyeing Technology Innovation Center, Tai'an 271000, Shandong, China; 3. Zhejiang Helihua Industry Co., Ltd., Lishui 325024, Zhejiang, China; 4. LishuiHelihua New Materials Co., Ltd, Lishui 325024, Zhejiang, China.)

### Extended Abstract

Carbon aerogels can be used as exceptional carrier materials in many applications like energy storage, wastewater treatment, and electronics due to their large specific surface area and high porosity. However, some challenges such as high production costs, complex manufacturing processes and the use of toxic precursors hinder their applications. Lignin as a naturally abundant, environmentally friendly, and cost-effective aromatic polymer presents a promising solution, which can be used as a precursor for carbon aerogels. Recent studies focus on harnessing the unique chemical structure and reactive groups of lignin to develop high-performance and lignin-based carbon aerogels.

However, the widespread adoption of carbon aerogels is hindered by several challenges. The high costs for conventional preparation methods restrict their large-scale production mainly due to expensive precursors and complex manufacturing processes. Also, controlling the pore structure and morphology during synthesis remains a significant hurdle, affecting the consistency of their performance. To address these issues, some researchers turn their attention to lignin as a natural and abundant polymer. Lignin is cost-effective and environmentally friendly and features a complex chemical structure with numerous reactive functional groups, making it an ideal precursor for carbon aerogels. Significant progress has been achieved in the preparation techniques for lignin-based carbon aerogels. In the gelation process, some research efforts focus on optimizing reaction conditions to improve the degree of cross-linking in lignin. Researchers can tailor gel structures that serve as a foundation for the subsequent formation of the aerogel network *via* adjusting the types and quantities of initiators and cross-linkers. In the drying phase, multiple methods are explored. Freeze-drying is widely used due to its ability to largely preserve the original pore structure of gel, yielding carbon aerogels with a high porosity and a uniform pore distribution. Supercritical drying also offers some benefits in maintaining nanostructure though it requires specialized equipment and expensive solvents. Meanwhile, ambient drying is simple and great cost-effective ratio, which still has some challenges like uneven drying and structural shrinkage that need to be addressed. For carbonization, the temperature, rate and duration of this process significantly affect the final properties of the carbon aerogel. High-temperature carbonization can enhance carbon content and specific surface area. However, it also leads to pore collapse. A judicious combination of these parameters can yield carbon aerogels with optimized pore structures and improved mechanical properties.

In applications, lignin-based carbon aerogels have superior performance. In energy storage, they can enhance the capacitance and cycling stability of supercapacitors. Their extensive specific surface area provides more active sites for charge storage, and the porous structure facilitates rapid ion diffusion. As catalysts or catalyst supports, the high surface area and porous nature of lignin-based carbon aerogels effectively disperse active components, thereby improving catalytic activity and selectivity. In gas storage and

separation, their well-defined pore structures enable the selective adsorption of specific gas molecules. In wastewater treatment, they efficiently remove various pollutants, including heavy metals, dyes, and organic contaminants, based on the physical and chemical adsorption mechanisms.

This review represents the preparation and application of lignin-based carbon aerogels. The gelation, drying, and carbonization processes are critical steps that determine the final properties of the carbon aerogel. Freeze-drying is a preferred drying method, and some efforts in this method should direct towards further reducing its energy consumption and costs. Precise control of the carbonization process is essential for achieving carbon aerogels with the desired pore structures and properties.

**Summary and Prospects** The gelation of lignin often requires considerable time, which hampers production efficiency. Also, the carbonization process is complex and difficult to control with precision, leading to inconsistencies in product quality. A future research should focus on modifying lignin to enhance its reactivity, thereby reducing gelation time. The development of more advanced composite templates for carbonization should facilitate a better control for pore structure. In addition, investigating novel methods to introduce functional groups into lignin-based carbon aerogels can broaden their applications in emerging fields like flexible electronics and biosensors.

**Key words** carbon aerogels; lignin; gelation; drying; carbonization