



天津科技大学学报

Journal of Tianjin University of Science & Technology

ISSN 1672-6510,CN 12-1355/N

《天津科技大学学报》网络首发论文

题目: 光催化降解聚木质素及其高值化应用研究进展
作者: 辛钰, 刘哲秀, 霍丹, 侯庆喜, 杨秋林, 张凤山
DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20240158
收稿日期: 2024-08-01
网络首发日期: 2025-06-23
引用格式: 辛钰, 刘哲秀, 霍丹, 侯庆喜, 杨秋林, 张凤山. 光催化降解聚木质素及其高值化应用研究进展[J/OL]. 天津科技大学学报.
<https://doi.org/10.13364/j.issn.1672-6510.20240158>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。



DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20240158

光催化解聚木质素及其高值化应用研究进展

辛 钰¹, 刘哲秀¹, 霍 丹^{1,3}, 侯庆喜¹, 杨秋林^{1,2}, 张凤山^{3,4}

(1. 天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457;

2. 生物源纤维制造技术国家重点实验室, 天津科技大学, 天津 300457;

3. 山东华泰纸业股份有限公司, 东营 257335; 4. 山东黄三角产业技术研究院有限公司, 东营 257335)

摘 要: 木质素是自然界中含量最丰富的可再生芳香族化合物, 其解聚产物的异质性和复杂性导致其高值化利用一直面临巨大挑战。近年来, 光催化技术因其绿色、高效、可再生等特性, 成为一种理想的木质解聚方式, 引起了研究者的广泛关注。本文总结了光催化剂种类和制备方法, 分析了不同光催化剂在木质素解聚过程中的作用机理, 论述了解聚木质素的高值化转化和应用, 最后对光催化木质素当前研究中面临的挑战以及未来发展方向进行总结和展望。本文可为木质素解聚和光催化相关领域的后续研究提供参考。

关键词: 木质素; 光催化技术; 解聚机理; 高值化产品

中图分类号: TS79

文献标志码: A

Research Progress on the Photocatalytic Depolymerization of Lignin and Its High Value Application

XIN Yu¹, LIU Zhexiu¹, HUO Dan^{1,3}, HOU Qingxi¹,
YANG Qiulin^{1,2}, ZHANG Fengshan^{3,4}

(1. Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. State Key Laboratory of Bio-Derived Fiber Manufacturing Technology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 3. Shandong Huatai Paper Co., Ltd., Dongying 257335, China; 4. Shandong Huangtriangle Industrial Technology Research Institute Co., Ltd., Dongying 257335, China)

Abstract: Lignin is the most abundant renewable aromatic compound in nature, and its high value utilization constantly faces challenges due to the heterogeneity and complexity of its depolymerization products. In recent years, photocatalytic technology has become an ideal way for the lignin depolymerization, which has green, efficient and renewable properties and has attracted extensive attention from researchers. In this paper, the types and preparation methods of the photocatalysts are summarized, the action mechanism of the photocatalysts in the lignin depolymerization processes are analyzed, then the high value conversion and application of the depolymerized lignin are reviewed, finally, the challenges faced by the photocatalyzed lignin in the current research and its future development direction are summarized and prospected. The present work can provide reference for the research in related fields such as lignin depolymerization, photocatalysis, etc.

Key words: lignin; photocatalytic technology; depolymerization mechanism; high-value products

光催化技术是利用光照条件下光催化剂具有的氧化还原能力促进化学反应过程的一种技术, 该技

术广泛应用于能源转换、物质合成、环境保护等领域。通常情况下, 光催化氧化反应以半导体为催化

收稿日期: 2024-08-01; 修回日期: 2025-05-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(22178273); 中国博士后基金项目(2023M731166)

作者简介: 辛 钰(1999—), 女, 山西长治人, 硕士研究生; 通信作者: 杨秋林, 高级工程师, qiulinyang@tust.edu.cn

剂、以光为能量,将有机物降解为二氧化碳和水^[1]。光催化技术作为一种高效、安全、环保的催化技术,是未来解决环境问题和能源挑战的可持续战略之一^[2]。

木质素是自然界中储量仅次于纤维素的第二大天然高分子材料,也是自然界中唯一含芳香基团的可再生生物质资源^[3]。目前,全球范围内制浆造纸工业每年产生 5000~7000 万吨木质素^[4],这是木质素的主要来源之一,其在工业应用和能源转化领域具有巨大的潜力。然而,大多数木质素随废水排出,每年仅约 191 万吨木质素被分离并用于生产絮凝剂、吸附剂、分散剂和表面活性剂等化工产品。大量的木质素仍采取直接燃烧等低值化利用方式,利用效率极低,无法充分发挥木质素的潜能和价值。木质素经过解聚后制备高附加值的芳香族化合物单体和高品质燃料已经成为全球共识^[5],尽管现阶段已开发出一些木质素解聚的方法,但是受木质素分子结构的复杂性和顽固性影响,其木质素解聚过程的选择性和效率依然偏低。

木质素解聚方法一般包括快速热解、催化氢解、酸/碱催化、催化氧化和离子液体解聚等多种技术。其中,光催化解聚因具有环境友好、成本低、产率高等优点,在近些年受到越来越多的关注。因此人们开始尝试利用光催化技术将木质素解聚为有价值的产品。由于光催化技术能够有效地降低木质素解聚反应的活化能,实现在相对温和的条件下断裂其连接键,因此该技术受到越来越多的关注^[6]。

1 光催化剂种类及催化机理

在木质素解聚过程中发挥作用的光催化剂按类型可分为均相和非均相两类。在早期研究中,均相光催化剂因其催化活性高、选择性好而被广泛应用。然而,均相催化剂不利于产物的纯化和催化剂的回收,导致其应用受到限制。相比之下,非均相光催化剂具有稳定性好、易于分离和可循环使用等优点,在木质素催化转化中占据主导地位。

1.1 均相光催化剂

在催化过程中均相光催化剂和反应物处于同一相态,没有相界面存在。均相光催化剂的制备方法主要包括配位化学法^[7]、有机合成法^[8]、金属配合物合成法^[9]等,而用于木质素解聚的均相光催化剂包括有机金属配合物(如铱、钌的多吡啶配合物)和有机光氧化还原剂(如茚酮亚胺、偶氮染料等)两类。

Magallanes 等^[10]采用两步氧化法对木质素的降

解性能进行了研究。首先,木质素经钯(pd)催化转化为茚基酮。在第二步反应中,使用有机金属铱基配合物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ 作为催化剂, N,N-二异丙基乙胺(DIPEA)作为电子供体,甲酸作为氢源,在 455 nm 光照射下引发金属到配体之间的电荷转移,从而产生激发态 $\text{Ir}(\text{III})^*$ 。激发态 $\text{Ir}(\text{III})^*$ 接受来自 DIPEA 的电子,生成强还原性的 $\text{Ir}(\text{II})$ 。随后, $\text{Ir}(\text{II})$ 通过单电子转移(SET)机制诱导茚基酮生成自由基阴离子。该自由基阴离子进一步断裂 C-O 键,生成烷氧基阴离子和相应的 C_α 自由基。最终,经过氢原子转移(HAT)和质子化过程,获得所需的酮和苯酚。尽管该研究具有非常好的创新性和高效性,但需要昂贵的 Ir 基光催化剂和过多的添加剂(如 DIPEA 和甲酸),导致其在成本和环境友好性等方面存在一些不足。针对这些问题, Li 等^[11]开发了一种低成本的花二酰亚胺(PDI)作为无金属有机催化剂,用于选择性解聚木质素模型物和有机溶剂木质素。在可见光照射下,该催化剂可以在室温下高选择性地将氧化木质素模型物完全分解为酚类和酮类分子,且反应时间可以控制在 1 h 以内。当采用有机溶剂木质素时,约 86% 的木质素可以被降解为单芳烃或二芳化合物。木质素优异的反应性能是通过单电子转移将光激发产生的强还原性 PDI⁻阴离子转移到与 $\beta\text{-O-4}$ 结构相连的酮羰基实现的。此外,本研究中采用连续流动反应模式有效提升了体系传质效率,显著提高了木质素转化率及单体产物收率。由此可见,通过流体反应器优化均相光催化解聚过程的反应效率将成为该领域未来发展的重要研究方向。

1.2 非均相光催化剂

在催化过程中非均相光催化剂和反应物处于不同相态,非均相光催化剂的制备方法包括沉淀法^[12]、溶胶-凝胶法^[13]、水热/溶剂热法^[14]、化学气相沉积法^[15]等。参与木质素解聚的非均相光催化剂主要包括金属氧化物^[16-18]、碳基材料和异质结材料(两种或两种以上具有不同能带结构和电子性质的材料界面结合而形成的复合材料)等类型。

金属氧化物凭借其优异的半导体特性和光生载流子能力,在光催化领域表现出巨大的应用潜力^[19]。其中, TiO_2 具有环境友好、稳定性强和催化效率高等优点,是目前备受关注的光催化材料之一^[20]。1989 年, Kobayakawa 等^[16]利用 TiO_2 光催化解聚废水中的硫酸盐木质素,使其完全分解成了二氧化碳和水。随后,在 2013 年, Prado 等^[17]以 TiO_2 作为非均相光催化剂,将其置于木质素溶液中在紫外线照射下进

行反应, 探究了不同来源的木质素在光催化条件下的解聚行为。结果发现经紫外线辐射 1 h 后得到木质素解聚衍生化合物收率最高, 获得的主要产品包括丁香醛、邻苯二酚和树莓酮, 且对有机溶剂制浆黑液获取的木质素解聚效果最好, 这可能与黑液的 pH 有关。与光解前相比, 丁香醛和香草醛的浓度分别提高了 20% 和 30%。但由于太阳光中只有 5% 是紫外线, 而作为传统金属氧化物催化剂的 TiO_2 具有较宽的能量带隙值, 难以有效吸收太阳光。因此, 提高光催化剂的可见光利用率和催化活性成为亟待解决的问题。Zhang 等^[18]采用煅烧法制备了类石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$), 然后通过 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片上水热生长 TiO_2 微球制备 TCN-x (x 表示 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的含量) 复合光催化剂。在模拟阳光照射下, TCN-10 的解聚效果最好, 木质素解聚率高达 75%, 是纯 TiO_2 的 2 倍, 其解聚产物为甲苯、香草醛等简单的芳香族化合物(图 1^[18])。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 TiO_2 形成了紧密的界面连接, 将光响应范围扩展到可见光区域, 异质结的形成、电荷分离效率的提高和有效波长范围的扩大提高了光催化活性, TCN-x 可以有效分离载流子, 其中活性氧物质(ROS)在木质素解聚中起关键作用。该过程能够有效地利用木质素, 选择性的解聚成功能化芳香族产品, 有助于实现可持续发展和绿色化学目标。除 TiO_2 外, 常用的金属氧化物光催化剂还包括 ZnO 、 CuO 、 MoO_3 等, 它们均表现出良好的光催化性能。但是这类金属氧化物普遍存在较宽的光学带隙和较高的电子-空穴重组率, 导致其用于木质素及其模型化合物的解聚时存在一定的局限性。

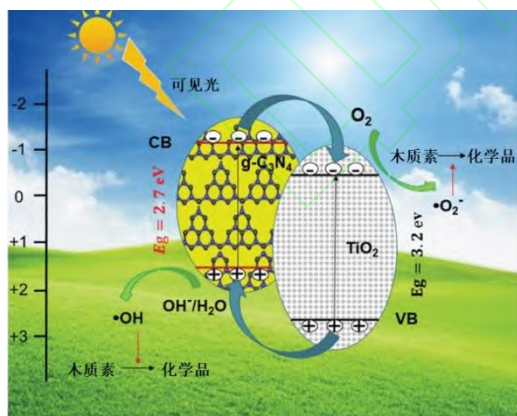


图 1 TCN-x 光催化降解木质素的机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of lignin degradation catalyzed by TCN-x

与单一金属基光催化剂相比, 碳纳米材料在光催化过程中可以作为高效的助催化剂, 它们可以形成异质结构来优化电荷分布与转移, 从而提高光催化活性和量子效率^[21]。碳纳米材料的引入能够通过

改变电荷传递路径减少电子-空穴复合, 进而提升催化剂的整体性能。Xu 等^[22]采用水热法将 Zn 的复合光催化剂 $\text{Zn}_4\text{In}_2\text{S}_7$ (ZIS) 与氧化石墨烯(GO)向结合, 制备了 ZIS-x 光催化剂(x 为 GO 添加量), 并将其用于有机溶剂木质素的解聚, 生产酚类和酮类等高值化学品。在光照 7 h 以后, ZIS-100 可使 1, 4-二氧六环(二恶烷)溶剂中的木质素的脱色率达到 56.7%, 化学品的产量较对照样(未使用光催化剂)提高了 2.5 倍, 苯酚、苯乙酮的收率分别达到 70.01% 和 50.87%。ZIS-100 表面的硫醇基团会被光生空穴氧化形成硫醇自由基, 这些自由基能够选择性地抽取邻位 $\text{C}_\alpha\text{-H}$ 并产生中间体自由基, 同时光生电子还原性地断裂相邻的 C-O 键, 最终生成酮和酚等小分子物质。Wu 等^[23]采用热注入法合成了 CdS 量子点(CdS QDs)用于催化木质素模型物中 $\beta\text{-O-4}$ 键的裂解, 通过单电子-空穴耦合光氧化还原, 苯酚产率高达 90% 以上。在后续的研究中, Wu 等^[24]使用 3-巯基丙酸配体锚定 CdS QDs, 该催化剂对 $\beta\text{-O-4}$ 键的裂解具有高选择性, 而有机配体对光催化剂的活性具有促进作用。光生空穴通过配体从 CdS QDs 的核心转移到反应物 2-苯氧基-1-苯乙醇(PP-ol)上, 并通过氧化脱氢作用裂解 $\text{C}_\alpha\text{-H}$ 键, 形成 C_α 自由基和质子。光生电子通过电子隧穿机制从 CdS 中心转移到 C_α 自由基上, 然后 $\beta\text{-O-4}$ 键通过接受电子进行裂解, 形成苯氧阴离子和苯乙酮, 最后苯氧阴离子通过接受质子转化为苯酚。然而, 碳纳米材料在实际应用中存在一些显著的限制, 如稳定性较差、易于团聚以及对光照条件要求高等问题, 这些都极大地限制了它们的广泛应用。因此, 寻找性能更优越、稳定性更高的光催化剂仍然是一个重要的研究方向。

近年来, 为了增强光催化剂的活性, 异质结光催化剂的设计和开发引起了研究者的重视。这些半导体材料在异质结界面处形成能带结构, 使光生电子和空穴能够有效分离, 从而提高光催化效率。异质结光催化剂主要包括半导体/半导体、半导体/金属、半导体/碳基团, 以及由多种半导体组成的多组分异质结^[25]。Dai 等^[26]通过在富含碘空位的 BiOI 球上紧密分布 CdS 纳米点, 在可见光下实现了对木质素磺酸钠(SLS)的光催化活化。当 CdS 与 BiOI 的质量比为 0.75 时, 香草醛的产量可达 10.95 mg/g(相对 SLS 的质量), 相对 CdS、BiOI 以及无缺陷 CdS/BiOI 复合材料有显著的提高, 其原因是 BiOI 的碘空位、BiOI 与 CdS 之间的密切界面接触和异质结构的共同作用, 有效地促进了电荷的转移和分离。为了进一步明确解聚机理, Wang 等^[27]通过将不同质量数的

CdS 光沉积在 C_3N_4 表面, 成功合成了异质结光催化剂 CdS- C_3N_4 , 用于催化解聚木质素模型物 2-苯氧基-1-苯乙醇。这种催化剂能够有效地破坏木质素模型物中的 β -O-4 键, 生成的产物主要为苯酚和苯乙酮(图 2^[27])。并且, 在最佳条件下照射 1.5 h 后, 苯酚和苯乙酮的产率分别达到 86.5% 和 74.3%。该光催化剂之所以具有优异的光催化性能, 主要是由于快速的光生电子-空穴分离能力和 CdS 在 C_3N_4 上的良好的分散性。但异质结界面稳定性差以及催化剂回收困难等情况, 会导致催化剂的成本增加。

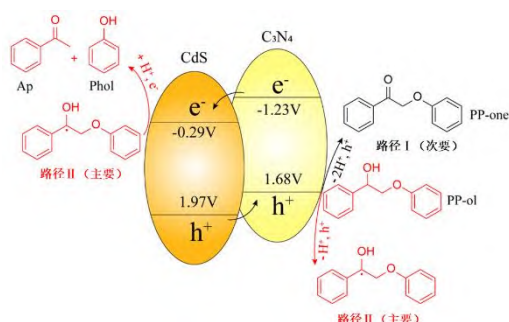
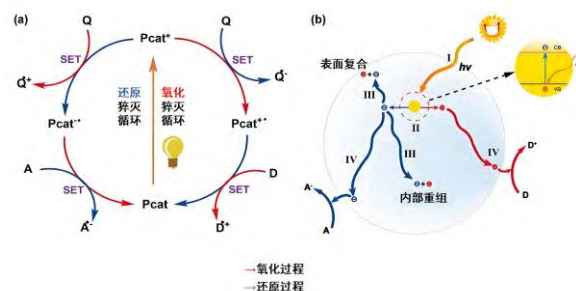


图 2 光催化剂 CdS- C_3N_4 -5 转化 PP-ol 的机理说明

Fig. 2 Mechanism of conversion of PP-ol by photocatalyst CdS- C_3N_4 -5

1.3 光催化机理

光催化反应可以通过分子作催化剂在均相中发生。目前广泛采用的均相分子光催化剂是过渡金属基配合物, 这类光催化剂通常由过渡金属离子和有机配体组成^[28]。均相光催化机理示意图如图 3(a)^[29]所示, 在光照条件下, 电子自低能量轨道跃迁至高能量轨道时, 其结合能降低, 更容易被移除, 导致激发态的电离势显著低于基态。此外, 激发态在最高占据分子轨道(HOMO)中形成可接受电子的空位, 表现出更强的电子捕获能力^[30]。因此, 在光激发态下, 金属配合物具有更强的化学活性, 可同时作为强氧化剂和强还原剂。此外, 光激发态还会经历能量转移和电子转移等化学“失活”过程, 导致反应性的光激发态通过单电子转移过程经历还原或氧化猝灭循环。这对各种类型的光催化反应起着关键作用^[31]。



(a) 均相光催化

(b) 非均相光催化

Pcat. 光催化剂; Q. 猝灭剂; D. 供体; A. 受体。

图 3 均相光催化和非均相光催化机理示意图

Fig. 3 Schematic diagram of heterogeneous photocatalysis and homogeneous photocatalysis

非均相光催化机理示意图如图 3(b)^[29]所示。该催化过程可分为 4 步: (1)吸收能量等于或超过半导体带隙能量的光子, 产生光生电子-空穴对; (2)光生载流子(电子和空穴)发生分离; (3)电子和空穴在催化剂表面复合, 或被催化剂表面和内部缺陷束缚在催化剂中发生复合; (4)电子和空穴分别作为强还原剂和强氧化剂与底物直接反应, 或通过诱导 ROS 的产生来间接参与反应^[15]。需要特别指出的是, 只有当价带顶(VBM)和导带底(CBM)的能级与所涉及的氧化还原反应的电位匹配时, 才能实现有效的整体光催化反应。ROS 因其显著的氧化还原电位而具有极高的反应活性, 能够氧化大多数有机底物。

2 光催化解聚木质素的高值化应用

木质素分子结构中富含芳香环和多种官能团, 这些结构对紫外和可见光均具有良好的吸收能力, 为光催化解聚木质素的高值化转化利用提供了有利条件^[29]。现阶段, 经光催化解聚的木质素主要用于生产高附加值的芳香醛类、羧酸、酚类化合物等木质素衍生物和生物柴油、生物醇、生物天然气等生物燃料^[32]。

2.1 芳香醛类化学品

芳香醛是一类高价值的精细化学品, 广泛应用于医药、香料等工业。作为全球需求量最大的香料之一, 香草醛不仅是香草调味料的主要成分, 也是许多精细化学品和聚合物的关键中间体^[33]。Deng 等^[34]通过将钌单原子负载在介孔 C_3N_4 上制备了非均相光催化剂 Ru_1/MCN , 用于可见光照射和室温下对木质素 β -O-4 模型物进行高效氧化, 促进 C—C 键的断裂。在此策略下, β -O-4 模型物的转化率高达 99%,

苯甲醛的收率达到 92%。Wu 等^[35]采用共沉淀法制备了一种非均相光催化剂($\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合材料), 用于在模拟太阳光下解聚木质素模型化合物, 芳香醛化合物的产率高达 66%~95%。Wang 等^[36]开发了一种基于非均相光催化剂 CeCl_3 的一步光催化法, 这种方法不仅可以实现 $\text{C}_\alpha\text{—C}_\beta$ 键的高选择性裂解, 而且可以在室温下从 $\beta\text{-1}$ 和 $\beta\text{-O-4}$ 木质素模型物中产生功能化芳烃(图 4^[36])。此法不需要任何预处理, 催化剂在连续循环使用 10 次之后仍能保持出色的催化活性, 可通过打开或关闭外部光源刺激实现对反应的精确调控, 可在保留 C—O 键和 $\gamma\text{-CH}_2\text{OH}$ 基团的条件下生成醛, 其中 3, 4, 5-三甲氧基苯甲醛的产率高达 97.0%。这些研究表明, 非均相光催化剂为将木质素转化为高值化芳香醛化合物提供了一条可持续且有效的途径。

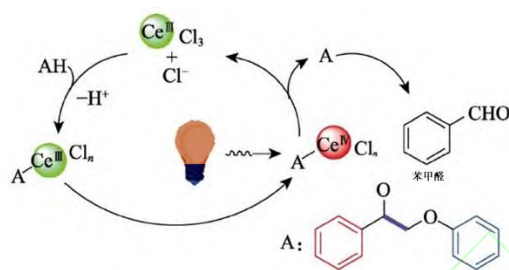


图 4 CeCl_3 促进木质素模型物中 $\text{C}_\alpha\text{—C}_\beta$ 键光催化裂解的机理图

Fig. 4 Mechanism diagram of CeCl_3 -promoted photocatalytic cleavage of $\text{C}_\alpha\text{—C}_\beta$ bond in lignin model

2.2 有机羧酸化学品

相较于芳香醛, 某些羧酸(如柠檬酸、乳酸)在生物炼制领域独具优势, 这些羧酸不仅可作为平台化合物, 还可直接用于生产生物基聚合物、燃料和精细化学品^[37]。Sharma 等^[38]通过水热法制备了 CQDs 修饰的 TiO_2/CQDs 纳米复合光催化剂, 并成功应用于太阳光照射的水相碱木质素解聚过程(图 5^[38])。得益于 CQDs 良好的导电能力, 该催化剂显著促进了光生电子的转移, 碱木质素转化率高达 99%, 并通过可能的氧化机制生成选择性分别为 20%和 16.25%的 3-甲氧基苯甲酸和对羟基苯甲酸(PHBA)等多种具有市场价值的木质素衍生物。此外, 该非均相催化剂可对硫酸盐木质素进行有效解聚, 在光催化 6 h 内转化率为 80%。

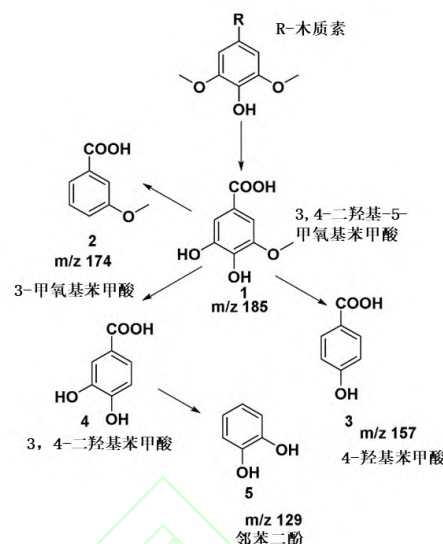


图 5 光催化解聚木质素的氧化途径

Fig. 5 Photocatalytic oxidation pathway for resolving poly(lignin)

Zhao 等^[39]同样采用水热法制备了具有核壳结构的 $\text{TiO}_2\text{-NiO}$ 超微异质结非均相光催化剂, 并将其应用于硫酸盐木质素的光催化解聚。在可见光照射下木质素转化为脂肪酸类高值产物, 包括棕榈酸(35%)、硬脂酸(25%)、丁二酸(7%)等, 并伴有 H_2 和 CH_4 生成。Xu 等^[40]通过水热反应合成了具有氧空位的 Ni 掺杂 ZnO , 在光照条件下解聚 SLS。由于 ZnO 掺杂 Ni 引起的氧空位浓度适宜, 促进了 $\cdot\text{O}_2^-$ 的形成, 随着氧空位的增加, 空穴和 $\cdot\text{OH}$ 的浓度也会增加, 从而将 SLS 分解成 CO_2 和 H_2O 。结果表明, SLS 的最佳解聚率为 94%, 香草酸的最佳收率为 9.3%。上述研究展示了非均相光催化剂在木质素解聚中的高效应用, 为生物炼制领域开辟了新的道路和方法。

2.3 酚类化学品

酚类化合物具有抗氧化、抗肿瘤、抗菌等多种生理活性, 广泛应用于合成材料、农药、染料以及生物燃料的制备^[41]。Liu 等^[42]通过热解法制备了 CQD 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 然后采用简单的低温水热法构建了具有 Z 型异质结的新型非均相光催化剂 CN/CQD/CZS , 并将其应用于木质素和 $\beta\text{-O-4}$ 模型物的 C—O 键的选择性断裂。研究表明, $\beta\text{-O-4}$ 键的选择性断裂主要与光生电子-空穴耦合氧化还原机制有关, $\text{C}_\alpha\text{-H}$ 首先被空穴和 $\cdot\text{OH}$ 氧化为 C_α 自由基中间体, 随后相邻的 $\text{C}_\beta\text{-O}$ 键被电子还原裂解为相应的芳香族化合物。在可见光照射下, CN/CQD/CZS 可将 $\beta\text{-O-4}$ 模型物转化为酚类单体, 转化率为 84%, C—O 键裂解选择性为 100%。且当质量分数为 0.08%的十二烷基硫酸钠

溶液与甲酸的体积比为 4:1 时, 加入 10% 的 CN/5CQDs/CZS 时, 解聚可以得到香草醛和香草酸, 总产率(相对木质素质量)达到 36.3 mg/g (图 6^[42])。

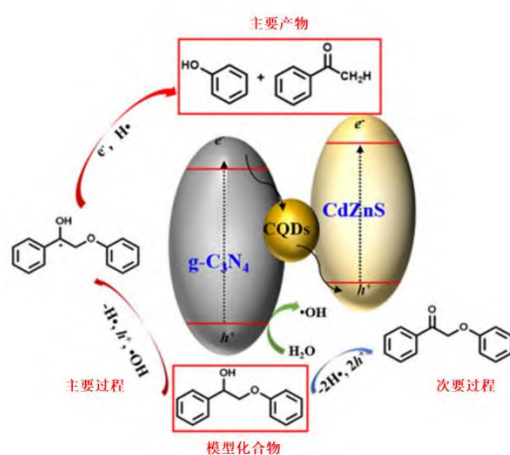


图 6 CN/CQDs/CZS 光催化解聚木质素的机理示意图

Fig. 6 Schematic diagram of CN/CQDs/CZS photocatalytic degradation of polyphenol

Kausar 等^[43]利用新型软模板微乳液合成了铋掺杂 ZnO 的纳米复合材料($\text{Zn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{O}$)。该系列非均相催化剂具有良好的催化性能, 在日光照射下 $\text{Zn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{O}$ 解聚木质素的反应活化能仅为 11 kJ/mol, 远低于传统木质素解聚过程的活化能(59.57 kJ/mol), 并且主要生成物苯酚和 2-甲氧基-4-甲基苯酚的产率分别为 21%和 16%。不同的催化体系在木质素解聚中表现出高效的选择性和转化率, 为生物质资源的高值化利用提供了一条新途径。

2.4 酮类化学品

众所周知, 芳香酮类化合物是重要的化工产品和中间体, 广泛用于农药、医疗、染料等领域^[44]。Usman 等^[45]使用负载钯的金属有机框架(MOF)作为非均相光催化剂, 在氧化还原中性条件下, 选择性地解聚木质素模型物的 C—O 键。其解聚机制为先对苯甲醇进行部分脱氢, 再对醚键进行氢解, 因此这种主动反应不需要外部氢源。

木质素模型物所在的溶剂体系会对光催化反应的选择性产生很大影响, 在二恶烷或乙醇溶剂中的主要产物为芳基酮(产率大于 99%), 而在乙醇水溶液中则可以生成苯酚(产率大于 99%)和芳基酮(产率小于 1%)。Luo 等^[46]提出在可见光下用非均相光催化剂 ZnIn_2S_4 进行转移氢解的方法。在此过程中, 木质素中的 $\text{C}_\alpha\text{H—OH}$ 基团在 ZnIn_2S_4 上首先脱氢形成“氢池”, 相邻的 $\text{C}_\beta\text{—O}$ 键随后被“氢池”氢解, 裂解成两个单体。通过这种方法, 2-苯氧基-1-苯

基乙醇可以转化为苯乙酮和苯酚, 两者产率分别为 83%和 90%。此外, 2-苯氧基-1-苯乙酮作为副产物也会出现, 产率为 6%。Zhang 等^[47]报道了一种使用含 Ni 的多金属氧酸盐催化剂和硫化镉量子点对木质素 $\beta\text{—O—4}$ 模型物进行解聚的光催化体系(图 7^[47]), 该非均相光催化体系具有温和、高效、高选择性等特点。在蓝光 LED 光照射下, 该催化体系可有效地将各种 $\beta\text{—O—4}$ 模型物转化为相应的氢解产物(酚类和酮类), 转化率大于 95%, 产物选择性也在 93%以上。上述研究表明不同非均相光催化剂在生产芳香酮类化合物及其高值化学品中具有独特的作用机理。

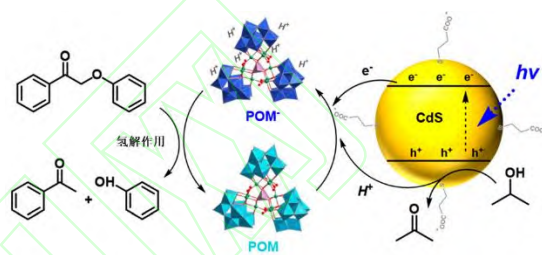


图 7 POM 和 CdS 光催化解聚木质素 $\beta\text{—O—4}$ 模型物

Fig. 7 Photocatalytic depolymerization of lignin $\beta\text{—O—4}$ model compound by POM and CdS

2.5 生物燃料

除上述精细化学品外, 光催化还可以将木质素降解为醇类^[48]、酯类^[49]、不饱和烃类^[50]等小分子化合物。这些物质不仅具有成为高值化学品的潜力, 还可作为生物燃料的重要前驱体。目前已有大量的研究致力于将木质素解聚成酚类混合物(木质素油), 然后依次将其升级为有用的化学品和液体燃料, 其中氢脱氧催化剂已被广泛应用于将酚类化合物转化为木质素油^[51]。Dou 等^[51]通过将 Au 纳米颗粒负载在 CdS 上制备了 Au/CdS 非均相光催化剂, 用于在室温和可见光下催化柴油前驱体的二聚化反应。在 Au/CdS 催化下二聚体和 H_2 的每小时产量(相对催化剂质量)分别为 2.4 mmol/g 和 1.6 mmol/g, 分别是 CdS 的 12 倍和 6.5 倍。随后, 柴油前驱体在 Pd/C 催化下通过加氢脱氧反应, 获得含有环烷烃的混合物, 而在 CoMoS-P 催化下则生成芳烃。这些复杂混合物可作为柴油使用。Jiang 等^[52]采用静电自组装法合成了纳米复合非均相光催化剂 CdSe 量子点/B-SiO₂。木质素油首先在该催化剂上进行 C—C 键脱氢偶联, 共产柴油前驱体和 H_2 。在无贵金属条件下, 各种木质素衍生的酚类和醚类化合物在水中可以得到 71%~96%的柴油前驱体和 6.0~7.3 mmol/g(相对催化剂质量)的 H_2 。更重要的是, 木质素油和 CO_2 可同时转化

为柴油前驱体和合成气, 其中二聚体产率为 64%~87%, H_2 和 CO 产量分别为 5.1~6.7 mmol/g 和 5.2~5.6 mmol/g(相对催化剂质量)。这些研究为木质素资源的高效利用和可持续发展提供了新的思路。

3 展 望

利用太阳能推动生物质转化生产高值化产品, 是解决全球能源和环境问题的一种创新策略和可持续发展的新途径。目前, 光催化解聚木质素已在制浆造纸和污水处理行业进行相关的研究, 而将木质素光催化转化为高值化学品和生物燃料也将会越来越受到人们的重视。尽管这种策略已在研究中证实其可行性, 但其工业化过程仍面临挑战。多领域的研究人员应共同努力解决如下关键问题。

(1) 受木质素的复杂结构影响, 光催化解聚木质素所得高值化学品的产率和选择性较低, 导致后续分离纯化工作困难。因此, 提高解聚产物的分离提纯效率成为未来研究的重点。

(2) 尽管光催化可以将木质素解聚为各种芳香族化合物, 但这些化合物仍需要与特定试剂进一步反应, 才能实现其功能化利用。因此, 可以考虑将光催化解聚解聚与功能化处理同步进行。

(3) 尽管光催化剂可以在温和条件下将木质素分解为高值化学品, 但在工业应用中, 仍需要进一步提高光催化剂的催化效率和稳定性。

参考文献:

- [1] 张发荣. 光催化技术在新污染物废水中的应用[J]. 中国高科技, 2023(20): 87-89.
- [2] MISHRA A, BÄUERLE P. Small molecule organic semiconductors on the move: promises for future solar energy technology[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2012, 51(9): 2020-2067.
- [3] 赵思语, 耿利敏. 我国生物质能源的空间分布及利用潜力分析[J]. 中国林业经济, 2019(5): 75-79.
- [4] 赵铭月, 惠岚峰, 高洋, 等. 木质素改性化学品及高值化利用[J]. 中国造纸, 2023, 42(4): 113-122.
- [5] BAGHEL S, ANANDKUMAR J. Biodepolymerization of kraft lignin for production and optimization of vanillin using mixed bacterial culture[J]. *Bioresource technology reports*, 2019, 8: 100335.
- [6] WU X J, LUO N C, XIE S J, et al. Photocatalytic transformations of lignocellulosic biomass into chemicals[J]. *Chemical society reviews*, 2020, 49(17): 6198-6223.
- [7] DENG X Y, QIN Y H, HAO M M, et al. MOF-253-supported Ru complex for photocatalytic CO_2 reduction by coupling with semidehydrogenation of 1, 2, 3, 4-tetrahydroisoquinoline (THIQ)[J]. *Inorganic chemistry*, 2019, 58(24): 16574-16580.
- [8] IQBAL M F, TOMINAKA S, PENG W Q, et al. Iron aquo complex as an efficient and selective homogeneous photocatalyst for organic synthetic reactions[J]. *Chemcatchem*, 2018, 10(20): 4509-4513.
- [9] LIU H M, LANG X Y, ZHU C, et al. Efficient electrochemical nitrate reduction to ammonia with copper-supported rhodium cluster and single-atom catalysts[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2022, 61(23): e202202556.
- [10] MAGALLANES G, KARKAS M D, BOSQUE I, et al. Selective C-O bond cleavage of lignin systems and polymers enabled by sequential palladium-catalyzed aerobic oxidation and visible-light photoredox catalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(3): 2252-2260.
- [11] LI S Y, HAO Z K, WANG K X, et al. Visible light-enabled selective depolymerization of oxidized lignin by an organic photocatalyst[J]. *Chemical communications*, 2020, 56(76): 11243-11246.
- [12] LI H F, LEI Z F, LIU C G, et al. Photocatalytic degradation of lignin on synthesized Ag-AgCl/ZnO nanorods under solar light and preliminary trials for methane fermentation[J]. *Bioresource technology*, 2015, 175: 494-501.
- [13] WANG G L, SHAN L W, WU Z, et al. Enhanced photocatalytic properties of molybdenum-doped BiVO_4 prepared by sol-gel method[J]. *Rare metals*, 2017, 36: 129-133.
- [14] AL-RASHEEDI A, SALWATI A, ANSARI A R, et al. Photocatalysis activity of ZnO nanorods arrays prepared via hydrothermal[J]. *Inorganic chemistry communications*, 2023, 158: 111568.
- [15] LI S H, LIU S Q, COLMENARES J C, et al. A sustainable approach for lignin valorization by heterogeneous photocatalysis[J]. *Green chemistry*, 2016, 18(3): 594-607.
- [16] KOBAYAKAWA K, SATO Y, NAKAMURA S, et al. Photodecomposition of kraft lignin catalyzed by titanium dioxide[J]. *Bulletin of the chemical society of Japan*, 1989, 62(11): 3433-3436.

- [17] PRADO R, ERDOCIA X, LABIDI J. Effect of the photocatalytic activity of TiO_2 on lignin depolymerization[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(9): 1355-1361.
- [18] ZHANG M P, XU H T, WU L, et al. Photocatalytic degradation of lignin by low content g- C_3N_4 modified TiO_2 under visible light[J]. *New journal of chemistry*, 2022, 46(18): 8644-8652.
- [19] LEE D E, KIM M K, DANISH M, et al. State-of-the-art review on photocatalysis for efficient wastewater treatment: attractive approach in photocatalyst design and parameters affecting the photocatalytic degradation[J]. *Catalysis communications*, 2023, 183: 106764.
- [20] 徐雪雯,李鹏辉,童国林. 光催化降解木质素机理与影响因素的研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2023, 39(2): 169-176.
- [21] 赵锡润,王丽云龙,刘月,等. 木质素光催化解聚研究进展[J]. *现代化工*, 2024, 44(2): 42-46.
- [22] XU J, LI M, QIU J H, et al. Photocatalytic depolymerization of organosolv lignin into valuable chemicals[J]. *International journal of biological macromolecules*, 2021, 180: 403-410.
- [23] WU X J, FAN X T, XIE S J, et al. Solar energy-driven lignin-first approach to full utilization of lignocellulosic biomass under mild conditions[J]. *Nature catalysis*, 2018, 1(10): 772-780.
- [24] WU X J, XIE S J, LIU C X, et al. Ligand-controlled photocatalysis of CdS quantum dots for lignin valorization under visible light[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(9): 8443-8451.
- [25] ZHANG K Y, LI Y F, YUAN S D, et al. Review of S-scheme heterojunction photocatalyst for H_2O_2 production[J]. *Acta physico-chimica sinica*, 2023, 39 (6): 2212010.
- [26] DAI D L, QIU J H, XIA G L, et al. Interspersing CdS nanodots into iodine vacancy-rich BiOI sphere for photocatalytic lignin valorization[J]. *International journal of biological macromolecules*, 2023, 227: 1317-1324.
- [27] WANG J Y, HU Z Z, SUN X T, et al. Highly dispersed CdS on C_3N_4 for selective cleavage of $\text{C}_\beta\text{-O-4}$ bonds in lignin model compound under blue light[J]. *Surfaces and interfaces*, 2023, 36: 102505.
- [28] PRIER C K, RANKIC D A, MACMILLAN D W C. Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: applications in organic synthesis[J]. *Chemical reviews*, 2013, 113(7): 5322-5363.
- [29] CHEN H, WAN K, ZHENG F J, et al. Mechanism insight into photocatalytic conversion of lignin for valuable chemicals and fuels production: a state-of-the-art review[J]. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2021, 147: 111217.
- [30] BALZANI V, BERGAMINI G, CERONI P. Photochemistry and photocatalysis[J]. *Rendiconti lincei*, 2017, 28: 125-142.
- [31] ZEITLER K. Photoredox catalysis with visible light[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2009, 48(52): 9785-9789.
- [32] 周姚红,张晓华,熊万明. 木质素催化氧化制备芳香醛研究进展[J]. *精细化工*, 2022, 39(3): 442-453.
- [33] 王凯晴,袁硕,徐王东,等. ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶的制备及其吸附性能研究[J]. *化学学报*, 2023, 81(6): 604-612.
- [34] DENG J, ZHOU C, YANG Y, et al. Visible-light-driven selective cleavage of C—C bonds in lignin model substrates using carbon nitride-supported ruthenium single-atom catalyst[J]. *Chemical engineering journal*, 2023, 462: 142282.
- [35] WU X J, LIN J C, ZHANG H Z, et al. Z-Scheme nanocomposite with high redox ability for efficient cleavage of lignin C—C bonds under simulated solar light[J]. *Green chemistry*, 2021, 23(24): 10071-10078.
- [36] WANG Y L, HE J H, ZHANG Y T. CeCl_3 -promoted simultaneous photocatalytic cleavage and amination of $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ bond in lignin model compounds and native lignin[J]. *CCS chemistry*, 2020, 2(3): 107-117.
- [37] 陈爽,韩莹,金茜. 有机羧酸在工业清洗剂中的应用[J]. *清洗世界*, 2023, 39(5): 24-26.
- [38] SHARMA S, KUMAR S, ARUMUGAM S M, et al. Promising photocatalytic degradation of lignin over carbon quantum dots decorated TiO_2 nanocomposite in aqueous condition[J]. *Applied catalysis A: general*, 2020, 602: 117730.
- [39] ZHAO H, LI C F, LIU L Y, et al. n-p Heterojunction of $\text{TiO}_2\text{-NiO}$ core-shell structure for efficient hydrogen generation and lignin photoreforming[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2021, 585: 694-704.
- [40] XU J, LI M, YANG L Y, et al. Synergy of Ni dopant and oxygen vacancies in ZnO for efficient photocatalytic depolymerization of sodium lignosulfonate[J]. *Chemical engineering journal*, 2020, 394: 125050.
- [41] 舒日洋,黄凯越,蔡伟通,等. 木质素衍生酚类化合物催化

- 加氢脱氧制备液体燃料研究进展[J]. 新能源进展, 2024, 12(2): 151-159.
- [42] LIU X T, JIANG Z J, CAO X R, et al. Z-scheme heterojunction g-C₃N₄/CQD/CdZnS with high redox capability for enhancing visible light-driven photocatalytic depolymerization of lignin into aromatic monomers[J]. Green chemistry, 2024, 26(4): 1935-1948.
- [43] KAUSAR S, ALTAF A A, HAMAYUN M, et al. Soft template-based bismuth doped zinc oxide nanocomposites for photocatalytic depolymerization of lignin[J]. Inorganica chimica acta, 2020, 502: 119390.
- [44] 白国义, 窦海洋, 李新娟, 等. 芳香酮类化合物的合成研究进展[J]. 精细化工中间体, 2009, 39(3): 1-6.
- [45] USMAN M A, NAEEM M, SAEED M, et al. Catalytic C—O bond cleavage in a β -O-4 lignin model through intermolecular hydrogen transfer[J]. Inorganica chimica acta, 2021, 521: 120305.
- [46] LUO N C, WANG M, LI H J, et al. Visible-light-driven self-hydrogen transfer hydrogenolysis of lignin models and extracts into phenolic products[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(7): 4571-4580.
- [47] ZHANG M, LI Z, FENG Y Q, et al. Highly selective hydrogenolysis of lignin β -O-4 models by a coupled polyoxometalate/CdS photocatalytic system[J]. Green chemistry, 2023, 25(23): 10091-10100.
- [48] XU J, GONG T Z, ZHANG X, et al. Photocatalytic lignin C—C bonds cleavage in lignin models via Fe-doped graphene carbon nitride in micellar aqueous medium[J]. Surfaces and interfaces, 2023, 41: 103210.
- [49] LIU H F, LI H J, LU J M, et al. Photocatalytic cleavage of C—C bond in lignin models under visible light on mesoporous graphitic carbon nitride through π - π stacking interaction[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(6): 4761-4771.
- [50] WU K J, LIANG J R, LIU S J, et al. Selective photocatalytic aerobic oxidative cleavage of lignin C—O bonds over sodium lignosulfonate modified Fe₃O₄/TiO₂[J]. Journal of energy chemistry, 2023, 84: 89-100.
- [51] DOU Z L, ZHANG Z, ZHOU H R, et al. Photocatalytic upgrading of lignin oil to diesel precursors and hydrogen[J]. Angewandte chemie international edition, 2021, 60(30): 16399-16403.
- [52] JIANG H Y, HU Z J, ZHOU Q, et al. Photocatalytic lignin oils and CO₂ upgradation to diesel precursors and syngas over engineered CdSe quantum dots[J]. Chemical engineering journal, 2023, 471: 144452.